

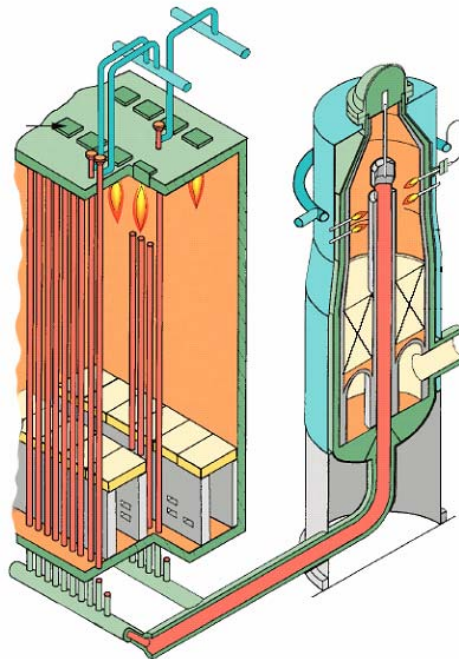
Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU)

Merkblatt über die besten verfügbaren Techniken
für die Herstellung

Anorganischer Grundchemikalien: Ammoniak, Säuren und Düngemittel

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 „Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken für die Herstellung von anorganischen Grundchemikalien: Ammoniak, Säuren und Düngemittel“, in denen die Besten Verfügbaren Techniken beschrieben sind (Kapitel X.4 und X.5) sowie das Inhaltsverzeichnis und das Glossar sind im Rahmen dieser Verwaltungsvereinbarung in Auftrag des Umweltbundesamtes übersetzt worden.

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

Die deutsche Fassung der „Zusammenfassung“ basiert auf der offiziellen Übersetzung des Sprachendienstes der Europäischen Kommission. Bei der eingehenden Revision des Textes im Zuge der Übersetzungsarbeiten ins Deutsche wurden jedoch einige Übersetzungsfehler entdeckt und korrigiert. Dabei wurden keine inhaltlichen Änderungen des Originaltextes vorgenommen. Es handelt sich vielmehr um eine sprachliche Bereinigung der Übersetzung ins Deutsche. Die aktualisierte deutsche Fassung ist zwischen Deutschland, Luxemburg und Österreich abgestimmt und wurde der Europäischen Kommission vorgelegt, mit der Bitte die Änderungen in die offizielle Fassung zu übernehmen.

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:

Dr. Bernd Serr
Hauptstrasse 17
79183 Waldkirch
Tel.: +49 (0)173 1511 839
E-Mail: info@bernd-serr.de

Dr. Dieter Kaltenmeier
Heimatstrasse 14
79199 Kirchzarten
Tel.: +49 (0)7661 4380
E-Mail: d.kaltenmeier@t-online.de

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

Reference Document on Best Available Techniques . . .	Code
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
Large Volume Inorganic Chemicals - Solid and Others industry	LVIC-S
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
Reference Document . . .	
General Principles of Monitoring	MON
Economics and Cross-Media Effects	ECM
Energy Efficiency Techniques	ENE

ZUSAMMENFASSUNG

Das vorliegende BVT-Merkblatt (Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken) für die Herstellung anorganischer Grundchemikalien: Ammoniak, Säuren und Düngemittel (*Large Volume Inorganic Chemicals. Ammonia, Acids and Fertilisers* = LVIC-AAF) 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 BVT-assoziierten 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 Vielschichtigkeit der vollständigen Textfassung des Referenzdokuments widerspiegelt. Daher stellt sie keinen Ersatz für die vollständige Textversion des Dokuments dar, bei dem es sich um ein Hilfsmittel zur Bestimmung der BVT handelt.

Anwendungsbereich des Dokuments

Gegenstand dieses Dokuments sind die folgenden Abschnitte aus Anhang I der IVU-Richtlinie:

4.2 (a) Ammoniak, Fluorwasserstoff;

4.2 (b) Flusssäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Oleum;

4.3 Phosphor-, stickstoff- und kaliumhaltige Düngemittel (Einnährstoff oder Mehrnährstoff).

In erster Linie werden Ammoniak, Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure in den nachgelagerten Stufen der Düngemittelherstellung eingesetzt. Der Anwendungsbereich dieses Dokuments beschränkt sich jedoch nicht auf die Produktion von Erzeugnissen für die Düngemittelherstellung. Im Zusammenhang mit den o. a. Stoffen wird auch die Erzeugung von Synthesegas für die Ammoniakherstellung und die Herstellung von Schwefelsäure unter Verwendung von SO₂-Gasen aus verschiedenen Prozessen, z. B. aus der Produktion von Nichteisenmetallen oder der Aufbereitung von Abfallsäuren berücksichtigt. Spezifische und ausführliche Informationen über die Erzeugung von NE-Metallen können dem BVT-Merkblatt zur Nichteisenmetallindustrie entnommen werden.

I. Übersicht

Die Düngemittelindustrie benötigt vor allem drei wichtige Pflanzennährstoffe - Stickstoff, Phosphor, Kalium - in pflanzenverfügbarer Form. Stickstoff wird in elementarer Form (N), Phosphor und Kalium werden als Oxid (P₂O₅, K₂O) oder ebenfalls als Element (P, K) dargestellt. Auch Schwefel wird in großen Mengen bezogen, teilweise in Form der in Produkten wie Superphosphat und Ammoniumsulfat vorhandenen Sulfate. Sekundärnährstoffe (Calcium, Magnesium, Natrium, Schwefel) können beim Produktionsprozess und seinen Grundstoffen als Nebenprodukte anfallen. Mikronährstoffe (Bor, Kobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän, Zink) können in den üblichen Düngemitteln enthalten sein oder als Spezialprodukte angeboten werden. 97 % der Stickstoffdünger werden auf der Basis von Ammoniak und 70 % der Phosphatdünger auf der Basis von Phosphorsäure hergestellt. NH₃, HNO₃, H₂SO₄ und H₃PO₄ zählen mengenmäßig zu den wichtigsten Industriechemikalien. Sie werden vorwiegend zur Herstellung von Düngemitteln eingesetzt, aber auch für andere Prozesse u. a. in der chemischen Industrie. HF (Fluorwasserstoff) wird in der Regel nicht zur Düngemittelproduktion verwendet. Es ist vor allem Rohstoff für die Herstellung von Fluorkohlenwasserstoffen und für die Stahl-, Glas- und Chemieindustrie.

Abbildung I gibt einen Überblick über Grenzen und Verbindungen zwischen den verschiedenen Bereichen der LVIC-AAF-Industrie. Demnach überrascht es nicht, dass häufig verschiedene Produktionen (auch nicht nur Düngemittelherstellung) in einer integrierten Anlage kombiniert werden, wobei in der Regel entweder die Herstellung von Stickstoff- oder von Phosphatdüngern im Vordergrund steht.

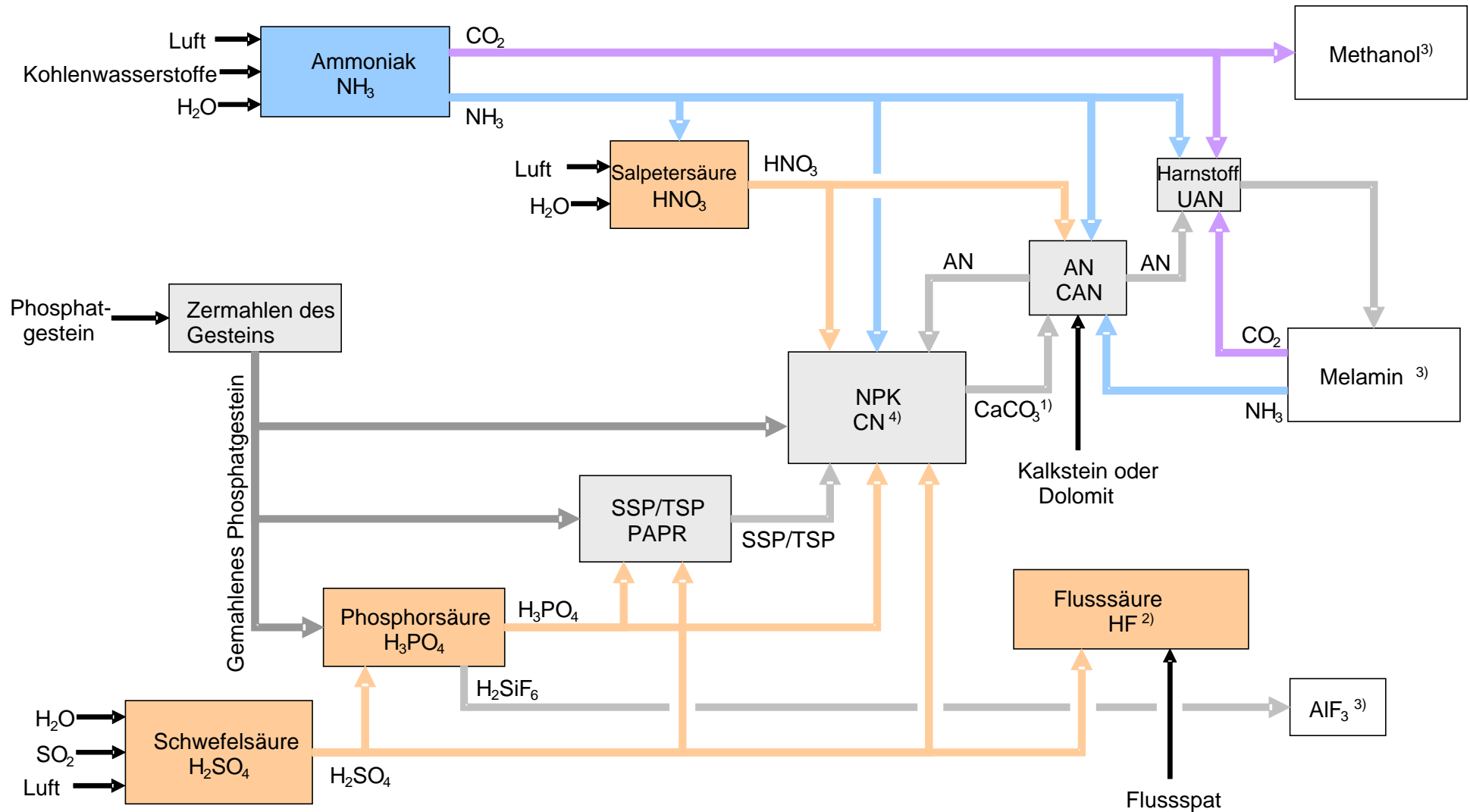


Abbildung I: Grenzen und Verbindungen zwischen den Bereichen der LVIC-AAF-Industrie im Überblick

¹⁾ Nur bei der Herstellung von NPK im Nitrophosphat-Prozess.

²⁾ In Düngemittelanlagen gewöhnlich nicht hergestellt.

³⁾ In diesem Dokument nicht beschrieben.

⁴⁾ CN ist Ca(NO₃)₂, wird alternativ durch Neutralisation von HNO₃ mit Kalk hergestellt (in diesem Dokument nicht beschrieben).

II. Produktions- und umweltbezogene Aspekte

Im Allgemeinen erfolgt die Herstellung von LVIC-AAF in Monoanlagen und spezifischen Prozessen, die über Jahrzehnte entwickelt worden sind. NPK-, AN-/CAN- und Phosphatdünger können jedoch in der gleichen Anlagenlinie mit dem gleichen Emissionsminderungssystem produziert werden. Die Produktionskapazitäten bewegen sich im Allgemeinen zwischen einigen Hundert bis über 3000 t pro Tag. Anlagen zur Herstellung von Stickstoffdünger haben einen besonders hohen Energiebedarf zu Heizzwecken und als mechanische Energie zum Antrieb von Aggregaten wie Kompressoren, Pumpen und Gebläse. Größere Aggregate werden häufig von Dampfturbinen, kleinere von Elektromotoren angetrieben. Strom wird aus dem öffentlichen Netz bezogen oder am Standort erzeugt. Der benötigte Dampf wird in Dampfkesselanlagen, durch Kraft-Wärme-Kopplung oder in Abwärmekesseln mit Energie aus der Ammoniak-, Salpetersäure- oder Schwefelsäureproduktion erzeugt.

Auf die Düngemittelproduktion entfallen heute etwa 2-3 % des gesamten weltweiten Energieverbrauchs. In Westeuropa liegt der entsprechende Anteil bei etwa 1 %. Besonders großen Anteil an diesem Energieverbrauch hat die Produktion von Stickstoffdünger, und dabei vor allem die Fixierung von Luftstickstoff zur Ammoniakherstellung. Auch die Umsetzung von Ammoniak in Harnstoff ist energieaufwändig. Die Branchen der LVIC-AAF-Industrie, in denen Schwefelsäure und Salpetersäure erzeugt werden, können Energie in Form von Hoch-, Mittel- und Niederdruckdampf oder Warmwasser abgeben.

An Luftschadstoffen werden vor allem NO_x , SO_2 , HF, NH_3 und Staub - je nach Quelle bei großen Emissionsvolumenströmen - freigesetzt. Bei der HNO_3 -Produktion entstehen beträchtliche Mengen des Treibhausgases N_2O .

Einige Nebenprodukte wie Phosphogips fallen in großen Mengen an. Diese Nebenprodukte ließen sich durchaus wirtschaftlich verwerten. Transportkosten, Produktverunreinigungen und die Konkurrenz u. a. der natürlichen Ressourcen schränken die Möglichkeiten einer erfolgreichen Vermarktung jedoch ein. Deshalb müssen überschüssige Mengen entsorgt werden.

III. Beste verfügbare Techniken

Gemeinsame Aspekte

BVT sind die Durchführung von regelmäßigen Energieaudits für den gesamten Produktionsstandort, die Überwachung wichtiger Leitparameter und das Erstellen und Führen von Massenbilanzen für Stickstoff, P_2O_5 , Dampf, Wasser und CO_2 . Energieverluste werden minimiert, indem bei jeder Dampfdruckminderung die verfügbare Energie genutzt oder durch Abstimmung des Dampfsystems die Entstehung von überschüssigem Dampf verringert wird. Überschüssige Wärmeenergie sollte innerhalb des Standortes oder außerhalb genutzt werden. Wenn das aufgrund der örtlichen Gegebenheiten nicht möglich ist, kommt als letzte Möglichkeit die Nutzung des Dampfes ausschließlich zur Stromerzeugung in Betracht.

BVT ist die Verbesserung der Umweltbilanz der Anlage durch eine Kombination aus dem Recycling von Masseströmen, der effizienten gemeinsamen Nutzung von Aggregaten, stärkerer Wärmeintegration, Vorwärmen von Verbrennungsluft, Aufrechterhaltung der Effizienz von Wärmetauschern, Reduzierung der Abwassermengen und des Schadstoffgehalts durch Recycling von Kondensaten, Prozess- und Waschwasser und durch moderne Prozesskontrollsysteme und durch Wartung.

Ammoniakherstellung

BVT in Neuanlagen sind konventionelles Reforming oder reduziertes Primärreforming oder Autothermreforming mit Wärmetauscher. Um die in Tabelle I aufgeführten NO_x -Emissionswerte einzuhalten, sollten Techniken wie das SNCR-Verfahren im Primärreformer (sofern der Ofen für die erforderliche Temperatur/Verweildauer ausgelegt ist), NO_x -arme Brenner, Ammoniakentfernung aus Spül- und Entspannungsgasen oder Niedertemperatur-Entschwefelung beim Autothermreforming eingesetzt werden.

BVT ist die routinemäßige Durchführung von Energieaudits. Um die in Tabelle II aufgeführten Energieverbrauchswerte einzuhalten, sollten Techniken angewandt werden, wie längeres Vorwärmen des Kohlenwasserstofffeeds, Vorwärmen der Verbrennungsluft, Einbau einer Gasturbine der zweiten Generation, Modifikationen an den Ofenbrennern (für eine adäquate

Verteilung der Gasturbinenabluft auf die Brenner), Neuordnung der Konvektionsheizschlangen und Vergrößerung der Oberfläche, Prereforming in Kombination mit einem geeigneten Konzept zur Dampfeinsparung. Weitere Optionen sind eine verbesserte CO₂-Entfernung, Niedertemperatur-Entschwefelung, Isothermkonvertierung (vor allem bei neuen Anlagen), Verwendung kleinerer Katalysatorpartikel in Ammoniakkonvertern, Niederdruck-Katalysatoren für die Ammoniak-Synthese, Einsatz von schwefelresistenten Katalysatoren zur Konversionsreaktion bei Synthesegas aus der partiellen Oxidation, Flüssigstickstoffwäsche zur abschließenden Reinigung von Synthesegas, indirekte Kühlung des Ammoniak-Synthese-Reaktors, Wasserstoffrückgewinnung aus dem Spülgas der Ammoniaksynthese oder Einführung eines modernen Prozessleitsystems. Bei der partiellen Oxidation wird Schwefel aus Rauchgasen zurückgewonnen, z. B. durch eine Kombination aus Claus-Anlage und Abgasbehandlung, um die im BVT-Merkblatt „Raffinerien“ angegebenen BVT-assoziierten Emissionswerte und Wirkungsgrade zu erreichen. BVT ist das Entfernen von NH₃ aus Prozesskondensaten, z. B. durch Stripping. NH₃ wird in einem geschlossenen Kreislauf aus Spül- und Entspannungsgasen zurückgewonnen. Der Volltext enthält Hinweise zum Anfahren/Herunterfahren und anderen vom Normalbetrieb abweichenden Betriebsbedingungen.

Salpetersäureherstellung

BVT ist die Verwendung rückgewinnbarer Energie: kombinierte Dampf- und/oder Stromerzeugung. BVT ist die Reduktion von N₂O-Emissionen. Die in Tabelle III aufgeführten Emissionsfaktoren oder Emissionswerte sind durch Anwendung einer Kombination der folgenden Techniken einzuhalten:

- Optimierung der Filtration der Ausgangsmaterialien,
- Optimierung der Durchmischung der Ausgangsmaterialien,
- Optimierung der Gasverteilung über den Katalysator,
- Überwachung der Katalysatorleistung und Anpassung der Kampagnendauer,
- Optimierung des NH₃/Luft-Verhältnisses,
- Optimierung von Druck und Temperatur der Oxidationsstufe,
- N₂O-Zersetzung durch Erweiterung der Reaktorkammer in neuen Anlagen,
- katalytische N₂O-Zersetzung in der Reaktorkammer,
- kombinierte NO_x- und N₂O-Minderung in Abgasen.

Abweichende Meinung: Die Industrie und ein Mitgliedstaat stimmen den mit der Anwendung von BVT für *bestehende Anlagen* assoziierten N₂O-Emissionswerten nicht zu, da mit den in Abschnitt 3.4.6 und Abschnitt 3.4.7 beschriebenen De-N₂O-Techniken noch zu wenige Erfahrungen vorlägen, in vorausgewählten Testanlagen unterschiedliche Ergebnisse erzielt worden seien und der Anwendung dieser Techniken in den in Europa in Betrieb befindlichen Salpetersäureanlagen zahlreiche technische und betriebliche Hindernisse im Wege stünden. Ihrer Meinung nach befinden sich die eingesetzten Katalysatoren noch in der Entwicklung, auch wenn sie bereits auf dem Markt sind. Die Industrie ist zudem der Auffassung, dass die während der Lebensdauer des De-N₂O-Katalysators erreichten Durchschnittswerte zugrunde gelegt werden müssten, diese Lebensdauer sei jedoch noch nicht bekannt. Die Industrie und ein Mitgliedstaat sind der Auffassung, dass für bestehende Anlagen die Spanne der BVT-Werte 2,5 kg N₂O/t 100 %ige HNO₃ einschließen sollte.

BVT ist die Reduzierung der Emissionen beim Anfahren und Herunterfahren. BVT ist die Reduktion von NO_x-Emissionen. Die in Tabelle IV aufgeführten Emissionswerte sind mit einer oder mehreren der folgenden Techniken einzuhalten:

- Optimierung der Absorptionsstufe,
- kombinierte NO_x- und N₂O-Minderung in Abgasen,
- SCR-Verfahren,
- Zufuhr von H₂O₂ zur letzten Absorptionsstufe.

Schwefelsäureherstellung

BVT ist die Verwendung rückgewinnbarer Energie: kombinierte Dampf-, Strom- und Warmwasserzeugung. Die in Tabelle V aufgeführten Umsatzraten und Emissionswerte sind einzuhalten durch Doppelkontakt / Doppelabsorption, Einfachkontakt / Einfachabsorption, Erweiterung durch ein 5. Katalysatorbett, einen Cs-dotierten Katalysator in Bett 4 oder 5, durch den Wechsel von Einfach- zu Doppelabsorption, durch Nass- oder kombinierte Nass-/Trockenverfahren, Screening und Austausch des Katalysators (vor allem in Bett 1) in regelmäßigen Abständen, durch Austausch von gemauerten gegen Edelstahlkonverter, verbesserte Rohgasreinigung (metallurgische Anlagen), Verbesserung der Luftfiltration, z. B. durch Zweistufenfiltration (Schwefelverbrennung), durch verbesserte Schwefelfiltration, z. B. mit Feinfiltern (Schwefelverbrennung), durch Aufrechterhaltung der Effizienz der Wärmetauscher oder durch Abgaswäsche (sofern ein Recycling der Nebenprodukte vor Ort möglich ist).

BVT ist die kontinuierliche Überwachung der für die Bestimmung der SO_2 -Umsatzrate und des SO_2 -Emissionswertes erforderlichen SO_2 -Werte. Die Emissionswerte von SO_3 /Schwefelsäurenebel (siehe Tabelle VI) sind durch die Verwendung von Schwefel mit geringer Verunreinigung (bei Schwefelverbrennung), Trocknung von Rohgas und Verbrennungsluft (nur bei Trockenkontaktverfahren), eine größere Kondensationsfläche (nur bei Nasskatalyse), adäquate Säureverteilung und -zirkulation, durch Hochleistungskerzenfilter nach der Absorption, durch Kontrolle der Konzentration und Temperatur der Absorbersäure oder durch Rückgewinnungs- / Minderungsmaßnahmen in Nassverfahren wie ESP, WESP oder Nasswäsche einzuhalten. BVT ist die Minimierung oder Minderung von NO_x -Emissionen. BVT ist die Rückführung der Abgase beim Strippen des H_2SO_4 -Produkts in das Kontaktverfahren.

Mahlen von Phosphatgestein und Gesteinsstaubeindämmung

BVT ist die Reduktion von Staubemissionen beim Mahlen von Gestein, z. B. durch Gewebe- oder Keramikfilter, um Staubemissionswerte von 2,5-10 mg/Nm³ zu erreichen. BVT ist die Eindämmung von Gesteinsstaub durch geschlossene Förderbänder, eingehauste Lagerung und häufiges Reinigen/Kehren der Böden in der Anlage und des Kais.

Phosphorsäureherstellung

BVT für bestehende Anlagen mit Nassverfahren ist die Einhaltung eines P_2O_5 -Wirkungsgrades von 94,0-98,5 %, z. B. mit einer oder mehreren der folgenden Techniken:

- Dihydratverfahren oder verbessertes Dihydratverfahren,
- Erhöhung der Verweildauer,
- Rekristallisationsverfahren,
- nochmaliges Aufschlännen,
- Zweistufenfiltration,
- Recycling des anfallenden Wassers aus der Phosphorgipshalde,
- Auswahl des Rohphosphates.

BVT für neue Anlagen ist ein P_2O_5 -Wirkungsgrad von mindestens 98 %, z. B. durch ein Hemihydrat-Rekristallisationsverfahren mit Zweistufenfiltration. BVT für Nassverfahren ist die Minimierung der P_2O_5 -Emissionen durch Techniken wie Tröpfchenabscheider (wenn Vakuümkühler und/oder Vakuümeindampfer verwendet werden), Flüssigkeitsringpumpen (mit Rückführung der Ringflüssigkeit in den Prozess) oder Wäsche mit Recycling der Waschflüssigkeit.

BVT ist die Reduktion von Fluoridemissionen durch Einsatz von Wäschern mit geeigneten Waschflüssigkeiten, um Fluoridemissionswerte von 1-5 mg/Nm³, dargestellt als HF, einzuhalten. BVT für Nassverfahren ist die Vermarktung von anfallendem Phosphorgips und entstehender Hexafluorkieselsäure oder, wenn kein Markt dafür besteht, ihre Entsorgung. Bezüglich der Phosphorgipshalde sind vorbeugende Maßnahmen zu treffen und das aus den Halden austretende Wasser dem Recycling zuzuführen. BVT für Nassverfahren ist der Schutz der Gewässer vor Fluoridemissionen, z. B. durch ein indirektes Kondensationssystem oder durch Wäsche mit anschließendem Recycling oder Vermarktung der Waschflüssigkeit. BVT ist die Behandlung von Abwasser durch eine Kombination der folgenden Techniken:

Zusammenfassung

- Neutralisation mit Kalk,
- Filtration und optional Sedimentation,
- Recycling von Feststoffen und Lagerung auf der Phosphorgipshalde.

Anlagenkonzept	NO _x -Emission als NO ₂
	mg/Nm ³
Moderne konventionelle Reformingverfahren und Verfahren mit reduziertem Primärreforming	90 – 230 ^x
Autothermreforming mit Wärmetauscher	a) 80 b) 20
a) Prozessluftherhitzer b) Zusatzkessel	
^x Unterer Wertebereich: die besten bestehenden Anlagen sowie Neuanlagen	
Zwischen Konzentrationswerten und Emissionsfaktoren konnte keine direkte Korrelation hergestellt werden. Dennoch gelten Emissionsfaktoren von 0,29-0,32 kg/t NH ₃ als Benchmark für konventionelle Reformingverfahren und Verfahren mit reduziertem Primärreforming. Für Autothermreforming mit Wärmetauscher gilt ein Emissionsfaktor von 0,175 kg/t NH ₃ als Benchmark.	

Tabelle I: Mit BVT für die Ammoniakherstellung assoziierte NO_x-Emissionswerte

Anlagenkonzept	Nettoenergieverbrauch ^x
	GJ(LHV)/t NH ₃
Konventionelle Reformingverfahren, Verfahren mit reduziertem Primärreforming oder Autothermreforming mit Wärmetauscher	27,6 – 31,8
^x Zur Interpretation der angegebenen Energieverbrauchswerte wird auf den Volltext verwiesen. Als Folge können die Werte eventuell um bis zu ± 1,5 GJ variieren. Im Allgemeinen gelten die Werte für den stationären Betriebszustand, wie er üblicherweise bei einem Leistungstest unmittelbar nach einer Erneuerung oder Überholung der Anlage bei vorgesehener Kapazität ablaufen würde.	

Tabelle II: Mit BVT für die Ammoniakherstellung assoziierte Energieverbrauchswerte

		N ₂ O-Emissionswert ^x	
		kg/t HNO ₃ (100 %)	ppmv
M/M, M/H und H/H	Neue Anlagen	0,12 – 0,6	20 – 100
	Bestehende Anlagen	0,12 – 1,85	20 – 300
L/M-Anlagen		Keine Schlussfolgerung	
^x Es handelt sich um durchschnittliche Emissionswerte, die während einer Kampagne des Oxidationskatalysators erreicht werden.			

Tabelle III: Mit BVT für die HNO₃-Herstellung assoziierte N₂O-Emissionswerte

Anm.: Zu den Emissionswerten für bestehende Anlagen gibt es eine abweichende Meinung (siehe Text).

	NO _x -Emission als NO ₂	
	kg/t HNO ₃ (100 %)	ppmv
Neue Anlagen	--	5 – 75
Bestehende Anlagen	--	5 – 90 ^x
NH ₃ -Schlupf im SCR-Verfahren	--	<5
^x Bis zu 150 ppmv, wenn Sicherheitsaspekte im Zusammenhang mit AN-Ablagerungen die Wirkung der SCR einschränken, oder durch Zugabe von H ₂ O ₂ anstelle der SCR		

Tabelle IV: Mit BVT für die HNO₃-Herstellung assoziierte NO_x-Emissionswerte

Konversionsverfahren		Tagesmittelwerte	
		Umsatzrate ^x	SO ₂ in mg/Nm ³ ^{xx}
Schwefelverbrennung, Doppelkontakt/Doppelabsorption	Bestehende Anlagen	99,8 – 99,92 %	30 – 680
	Neue Anlagen	99,9 – 99,92 %	30 – 340
Andere Anlagen mit Doppelkontakt/Doppelabsorption		99,7 – 99,92 %	200 – 680
Einfachkontakt/Einfachabsorption			100 – 450
Andere			15 – 170
^x Diese Umsatzraten gelten für den Umsatz einschließlich Absorptionsturm; die Wirkung von Abgaswäschen ist nicht berücksichtigt.			
^{xx} Diese Werte können die Wirkung einer Abgaswäsche einschließen.			

Tabelle V: Mit BVT für die H₂SO₄-Herstellung assoziierte Konversionsraten und SO₂-Emissionswerte

	Emissionswert als H ₂ SO ₄
Alle Prozesse	10 – 35 mg/Nm ³
Jahresmittelwerte	

Tabelle VI: Mit BVT für die H₂SO₄-Herstellung assoziierte SO₃/H₂SO₄-Emissionswerte

	GJ/t HF	Anmerkung
Ofenbrennstoff	4 – 6,8	Bestehende Anlagen
	4 – 5	Neue Anlagen, Produktion von wasserfreier HF
	4,5 – 6	Neue Anlagen, Produktion von wasserfreier HF und HF-Lösungen

Tabelle VII: Mit BVT für die HF-Herstellung assoziierte erreichbare Verbrauchswerte

	kg/t HF	mg/Nm ³	Anmerkung
SO ₂	0,001 – 0,01		Jahresmittelwerte
Fluoride als HF		0,6 – 5	

Tabelle VIII: Mit BVT für die HF-Herstellung assoziierte erreichbare Emissionswerte

	Parameter	Wert	Abscheidegrad in %
		mg/Nm ³	
Aufschluss von Rohphosphat, Sandwäsche, CNTH-Filtration	NO _x als NO ₂	100 – 425	
	Fluorid als HF	0,3 – 5	
Neutralisation, Granulation, Trocknen, Coaten, Kühlen	NH ₃	5 – 30 ^x	
	Fluorid als HF	1 – 5 ^{xx}	
	Staub	10 – 25	>80
	HCl	4 – 23	
^x Werte im unteren Bereich werden mit Salpetersäure, Werte im oberen Bereich mit anderen Säuren als Waschmedium erzielt. Je nach Qualität des produzierten NPK (z. B. DAP) muss auch bei mehrstufiger Wäsche mit höheren Emissionswerten gerechnet werden.			
^{xx} Bei DAP-Produktion mit mehrstufiger Wäsche mit H ₃ PO ₄ ist mit Werten bis zu 10 mg/Nm ³ zu rechnen.			

Tabelle IX: Mit BVT für die NPK-Herstellung assoziierte Luftemissionswerte

Flusssäure

Die Brennstoffverbrauchswerte innerhalb der in Tabelle VII angegebenen Spannen können durch Vorwärmen der eingesetzten H_2SO_4 , optimierten Ofenaufbau, optimierte Temperaturprofilkontrolle für den Drehrohrofen, ein vorgeschaltetes Reaktorsystem, Energierückgewinnung aus der Ofenbeheizung oder Calcinierung des Flussspat eingehalten werden.

BVT für die Behandlung von Abgasen aus dem Flussspatprozess ist ein Verfahren, wie Wäsche mit Wasser und/oder alkalischer Lösung, um die in Tabelle VIII angegebenen Emissionswerte zu erreichen. BVT ist die Minderung von Staubemissionen beim Trocknen, Transportieren und Lagern von Flussspat, um Staubemissionswerte von 3-19 mg/Nm³ einzuhalten.

Abweichende Meinung: Ein Teil der Industrie ist der Auffassung, dass die Staubemissionswerte nicht zu erreichen seien, da ein Austausch des Filtermaterials in den Gewebefiltern mehr als einmal jährlich wirtschaftlich nicht vertretbar sei.

Abwässer aus der Nasswäsche werden z. B. durch Neutralisation mit Kalk, Zugabe von Koagulationsmitteln, Filtration und optional Sedimentation behandelt. BVT für das Flussspat-Verfahren ist die Vermarktung des anfallenden Anhydrits und der Fluorkieselsäure bzw., wenn kein Markt dafür vorhanden ist, die Entsorgung, z. B. auf einer Deponie.

Herstellung von NPK-Düngemitteln

BVT ist die Verbesserung der Umweltbilanz der Endbearbeitungsstufe, z. B. durch den Einsatz von Plattenwärmetauschern, Rückführung von Warmluft, Auswahl der richtigen Größe für Siebe und Mühlen, z.B. Walzen- oder Kettenmühlen, Befülltrichter zur Steuerung des Granulatkreislaufs oder Online-Messung der Produktgrößenverteilung zur Steuerung des Granulatkreislaufs. BVT ist die Minimierung des NO_x-Gehalts in Abgasen, die beim Aufschluss von Rohphosphat entstehen, durch präzise Temperaturkontrolle, ein geeignetes Rohphosphat-/Säure-Verhältnis, Rohphosphatauswahl oder die Kontrolle anderer relevanter Prozessparameter.

BVT ist die Reduktion von Luftemissionen, die beim Aufschluss von Rohphosphat, bei der Sandwäsche und der CNTH-Filtration entstehen, z. B. durch mehrstufige Wäsche, um die in Tabelle IX aufgeführten Emissionswerte einzuhalten. BVT ist die Minderung von Luftemissionen, die beim Neutralisieren, Granulieren, Trocknen, Coating und Kühlen freigesetzt werden, mit den nachfolgend genannten Techniken, um die in Tabelle IX angegebenen Emissionswerte oder Abscheidegrade einzuhalten:

- Entstaubung, wie Zyklone und/oder Gewebefilter,
- Nasswäsche, z. B. gemeinsame Wäsche.

BVT ist die Minimierung der Abwassermengen durch Recycling von Wasch- und Spülwasser und Waschflüssigkeiten und Rückführung in den Prozess, z.B. durch Nutzung von Abwärme zur Abwassereindampfung. BVT ist die Behandlung der restlichen Abwassermengen.

Harnstoff- und HAN-Herstellung

BVT ist die Verbesserung der Umweltbilanz der Endbearbeitungsstufe, z. B. durch den Einsatz von Plattenwärmetauschern, Rückführung des Harnstoffabriebs in die konzentrierte Harnstofflösung, Auswahl der richtigen Größe für Siebe und Mühlen wie Walzen- oder Kettenmühlen, Befülltrichter zur Steuerung des Granulatkreislaufs oder Messung und Steuerung der Produktgrößenverteilung. BVT ist die Optimierung des Gesamtenergieverbrauchs für die Harnstoffproduktion durch eine oder mehrere der folgenden Techniken:

- in bestehenden Stripping-Anlagen, weitere Anwendung der Stripping-Technologie,
- in neuen Anlagen Kreislauf-Stripping-Verfahren einsetzen,
- in bestehenden konventionellen Lösungs-Kreislaufanlagen, im Fall von erheblicher Kapazitätssteigerung der Harnstoffanlage, Umstellung auf Stripping-Technologie,
- Steigerung der Wärmeintegration von Stripping-Anlagen,
- kombinierte Kondensations- und Reaktionstechnologie.

BVT ist die Behandlung aller Abgase aus dem Nassteil durch Wäsche unter Berücksichtigung des unteren Explosionswertes und die Rückführung der entstehenden Ammoniaklösungen in den Prozess.

BVT ist die Minderung von Ammoniak- und Staubemissionen beim Prillen oder Granulieren, um Ammoniakemissionswerte von 3-35 mg/Nm³ einzuhalten, z. B. durch Waschen oder Optimierung der Betriebsbedingungen von Prilltürmen, sowie die Wiederverwendung von Waschflüssigkeiten am Standort. Wenn die Waschflüssigkeit wiederverwendet werden kann, soll vorzugsweise eine saure Wäsche und andernfalls eine Wasserwäsche eingesetzt werden. Im Hinblick auf die Optimierung der Emissionswerte wird angenommen, dass auch mit Wasserwäsche Staubemissionswerte von 15-55 mg/Nm³ eingehalten werden können.

Wenn behandeltes oder unbehandeltes Prozesswasser nicht wiederverwendet wird, ist BVT die Behandlung von Prozesswasser, z. B. durch Desorption und Hydrolyse, um die in Tabelle X angegebenen Werte zu erreichen. Wenn in bestehenden Anlagen die Werte nicht erreicht werden können, ist eine nachgeschaltete biologische Abwasserbehandlung BVT. Auch die Überwachung der wichtigsten Leitparameter, die im Volltext beschrieben werden, ist BVT.

		NH ₃	Harnstoff	
Nach Behandlung des Prozesswassers	Neue Anlagen	1	1	ppm (Gew-%)
	Bestehende Anlagen	<10	<5	

Tabelle X: BVT-Werte für die Behandlung von Prozesswasser aus der Harnstoffproduktion

AN-/KAN-Herstellung

BVT ist die Optimierung der Neutralisations-/Eindampfstufe durch eine Kombination der folgenden Techniken:

- Nutzung von Reaktionswärme zum Vorwärmen von HNO₃ und/oder Verdampfen von NH₃,
- Neutralisation unter erhöhtem Druck und Export von Dampf,
- Nutzung der erzeugten Dampfes zur Eindampfung der Ammoniumnitratlösung,
- Nutzung der Abwärme zum Kühlen des Prozesswassers,
- Nutzung des erzeugten Dampfes zur Behandlung von Prozesskondensaten,
- Nutzung der Reaktionswärme für weitere Wassereindampfung.

BVT ist die wirksame und zuverlässige Kontrolle von pH-Wert, Durchfluss und Temperatur. Die Verbesserung der Umweltbilanz der Endbearbeitungsstufe ist durch Plattenwärmetauscher, Rückführung von Warmluft, Auswahl der richtigen Größe für Siebe und Mühlen wie Walzen- oder Kettenmühlen, Befülltrichter zur Steuerung des Granulatkreislaufs oder Messung und Steuerung der Produktgrößenverteilung einzuhalten.

BVT ist die Minderung von Staubemissionen beim Mahlen von Dolomit auf Werte <10 mg/Nm³ beispielsweise durch Gewebefilter. Da nur unzureichende Daten vorliegen, konnte keine Schlussfolgerung hinsichtlich der beim Neutralisieren, Eindampfen, Granulieren, Prillen, Trocknen, Kühlen und Konditionieren in die Luft abgegebenen Emissionen gezogen werden.

BVT ist die Wiederverwendung von Prozesswasser innerhalb oder außerhalb des Standortes sowie die Behandlung des restlichen Abwassers in einer biologischen Abwasserbehandlungsanlage oder mit einer anderen Technik mit vergleichbarem Eliminationsgrad.

SSP-/TSP-Herstellung

BVT für die Abwasserbehandlung sind die im BVT-Merkblatt „Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie“ angegebenen Verfahren. BVT ist die Verbesserung der Umweltbilanz der Endbearbeitungsstufe durch eine oder mehrere der folgenden Techniken:

- Einsatz von Plattenwärmetauschern zur Produktkühlung,
- Wiederverwendung von Warmluft,
- Auswahl der richtigen Größe von Sieben und Mühlen, wie Walzenmühlen oder Kettenmühlen,
- Befülltrichter zur Steuerung des Granulatkreislaufs,
- Online-Messung der Produktgrößenverteilung zur Steuerung des Granulatkreislaufs.

BVT ist die Reduktion von Fluoridemissionen durch Wäscher mit geeigneten Waschflüssigkeiten, um Fluoridemissionswerte von 0,5-5 mg/Nm³, angegeben als HF, zu erreichen. BVT ist die Reduzierung des Abwasservolumens durch Recycling von Waschflüssigkeiten, wenn neben der Herstellung von SSP oder TSP auch teilaufgeschlossenes Rohphosphat (PAPR) produziert wird. BVT für die Produktion von SSP/TSP und Mehrzweckproduktion ist die Reduzierung von Luftemissionen beim Neutralisieren, Granulieren, Trocknen, Coating und Kühlen durch die folgenden Techniken, um die in Tabelle XI aufgeführten Emissionswerte oder Eliminationsgrade einzuhalten:

- Zyklone und/oder Gewebefilter,
- Nasswäsche, z. B. kombinierte Wäsche.

	Parameter	Wert	Eliminations-effizienz in %
		mg/Nm ³	
Neutralisation, Granulation, Trocknen, Coating, Kühlen	NH ₃	5 – 30 ^x	
	Fluorid als HF	1 – 5 ^{xx}	
	Staub	10 – 25	> 80
	HCl	4 – 23	

^x Werte im unteren Bereich werden mit Salpetersäure, Werte im oberen Bereich mit anderen Säuren als Waschmedium erzielt. Je nach Qualität des produzierten NPK (z. B. DAP) muss auch bei mehrstufiger Wäsche mit höheren Emissionswerten gerechnet werden.

^{xx} Bei DAP-Produktion mit mehrstufiger Wäsche mit H₃PO₄ ist mit Werten bis zu 10 mg/Nm³ zu rechnen.

Tabelle XI: Mit BVT für die SSP-/TSP-Herstellung assoziierte Luftemissionswerte

IV. Abschließende Bemerkungen

Der Informationsaustausch über die besten verfügbaren Techniken für die Herstellung anorganischer Grundchemikalien: Ammoniak, Säuren und Düngemittel fand zwischen 2001 und 2006 statt. Dieses Dokument ist auf der Grundlage von etwa 600 Kommentaren zum ersten Entwurf und etwa 1100 Kommentaren zum zweiten Entwurf und einer Reihe weiterer Sitzungen zum Abschluss der Arbeiten entstanden. Schließlich wurde in der Arbeitsgruppe ein hohes Maß an Übereinstimmung erzielt. Zwei abweichende Meinungen wurden verzeichnet.

Die Europäische Gemeinschaft initiiert und fördert durch ihre FTE-Programme eine Reihe von Vorhaben, die saubere Techniken, neue Abwasseraufbereitungstechniken, Recycling-Technologien und Managementstrategien betreffen. Diese Vorhaben können einen wichtigen Beitrag zu künftigen Überarbeitungen der BVT-Merkblätter 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 dieses Dokuments

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Hinweise auf „die Richtlinie“ im vorliegenden Dokument auf die Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung. Wie die Richtlinie berührt auch dieses Dokument nicht die Vorschriften der Gemeinschaft über die Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz.

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 und Definition der BVT gemäß der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung

Um dem Leser das Verständnis des rechtlichen Rahmens zu erleichtern, in dem das vorliegende Dokument ausgearbeitet wurde, werden im Vorwort die wichtigsten Bestimmungen der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung beschrieben und eine Definition des Begriffs „beste verfügbare Techniken“ gegeben. Diese Beschreibung muss zwangsläufig unvollständig sein und dient ausschließlich der Information. Sie hat keine rechtlichen Konsequenzen und ändert oder berührt in keiner Weise die Bestimmungen der Richtlinie.

Die Richtlinie dient der integrierten Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung, die durch die im Anhang I aufgeführten Tätigkeiten verursacht wird, damit insgesamt ein hoher Umweltschutz erreicht wird. Die Rechtsgrundlage der Richtlinie bezieht sich auf den Umweltschutz. Bei ihrer Anwendung 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 Durchführungsbehörden und sonstigen Einrichtungen eine integrierte, ganzheitliche Betrachtung 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 hoher Schutz der gesamten Umwelt gewährleistet ist. Von zentraler Bedeutung für dieses Konzept ist das in Artikel 3 verankerte allgemeine Prinzip, nach dem die Betreiber alle geeigneten Vorsorgemaßnahmen gegen Umweltverschmutzungen zu treffen haben, insbesondere durch den Einsatz der besten verfügbaren Techniken, mit deren Hilfe sie ihre Umweltschutzleistungen verbessern können.

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

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

Als „verfügbar“ werden jene Techniken bezeichnet, die in einem Maßstab entwickelt sind, der unter Berücksichtigung des Kosten/Nutzen-Verhältnisses die Anwendung unter in dem betreffenden industriellen Sektor wirtschaftlich und technisch vertretbaren Verhältnissen ermöglicht, gleich, ob diese Techniken innerhalb des betreffenden Mitgliedstaats verwendet

oder hergestellt werden, sofern sie zu vertretbaren Bedingungen für den Betreiber zugänglich sind.

Als „beste“ gelten jene Techniken, die am wirksamsten zur Erreichung eines allgemein hohen Schutzes für die Umwelt als Ganzes 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 verankerten allgemeinen Prinzipien zu berücksichtigen. Diese Genehmigungsaufgaben müssen Emissionsgrenzwerte enthalten, die gegebenenfalls durch äquivalente Parameter oder technische Maßnahmen erweitert oder ersetzt werden. Entsprechend Artikel 9 Absatz 4 der Richtlinie müssen sich diese Emissionsgrenzwerte, äquivalenten Parameter und technischen Maßnahmen unbeschadet der Einhaltung der Umweltqualitätsnormen auf die besten verfügbaren Techniken stützen, ohne dass die Anwendung einer bestimmten Technik oder Technologie vorgeschrieben wird. Hierbei sind die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr Standort und die jeweiligen örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. In jedem Fall haben die Genehmigungsaufgaben Vorkehrungen zur weitestgehenden Verminderung weiträumiger oder grenzüberschreitender Umweltverschmutzungen vorzusehen und einen hohen Schutz für die Umwelt als Ganzes sicherzustellen.

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. Ziel 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 der 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, unter dessen Schirmherrschaft mehrere technische Arbeitsgruppen eingesetzt wurden. Bei diesem Forum und in den technischen Arbeitsgruppen sind, wie in Artikel 16 Absatz 2 verlangt, sowohl die Mitgliedstaaten als auch die Industrie vertreten.

In dieser Dokumentenreihe werden der Informationsaustausch, wie er gemäß Artikel 16 Absatz 2 stattgefunden hat, genau wiedergegeben und der Genehmigungsbehörde Referenzinformationen für die Genehmigungsaufgaben zur Verfügung gestellt. Mit ihren Informationen über die besten verfügbaren Techniken sollen diese Dokumente als ein wertvolles Mittel zur Verbesserung der Umweltschutzleistung dienen.

4. Informationsquellen

Dieses Dokument enthält eine Zusammenfassung von Informationen, die aus verschiedenen Quellen, einschließlich sachkundiger Angaben der zur Unterstützung der Kommission geschaffenen Arbeitsgruppen, stammen und von den Dienststellen der Kommission geprüft wurden. Alle Beiträge werden dankbar anerkannt.

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 bei den auf BVT basierenden Genehmigungsaufgaben ist stets vom Gesamtziel, d. h. einem hohen Schutz für die Umwelt als Ganzes, auszugehen.

Der verbleibende Teil dieses Abschnitts beschreibt, welche Art von Informationen die einzelnen Kapitel des Dokuments enthalten.

Kapitel 1 und 2 geben allgemeine Informationen über die Branche und über die in der Branche angewandten industriellen Verfahren. Kapitel 3 enthält Daten und Angaben über die Emissions- und Verbrauchswerte bestehender Anlagen. Sie zeigen den Stand zum Zeitpunkt der Erarbeitung des Dokuments.

In Kapitel 4 werden eingehender die Verfahren zur Emissionsverminderung und andere Methoden beschrieben, 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.

In Kapitel 5 werden die Verfahren und die Emissions- und Verbrauchswerte aufgeführt, die allgemein den Anforderungen an die besten verfügbaren Techniken entsprechen. Dabei geht es darum, allgemeine Angaben über die Emissions- und Verbrauchswerte bereitzustellen, die für die auf BVT basierenden Genehmigungsaufgaben oder für allgemein verbindliche Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8 als Bezug gelten können. Jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass es sich in diesem Dokument nicht um Vorschläge für Emissionsgrenzwerte handelt. Bei den Genehmigungsaufgaben sind lokale, standortspezifische Faktoren wie die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr Standort und die örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. Ferner ist bei bestehenden Anlagen die wirtschaftliche und technische Vertretbarkeit einer Modernisierung zu beachten. Allein die angestrebte Sicherung eines hohen Schutzes für die Umwelt als Ganzes erfordert nicht selten ein Abwägen der einzelnen Umweltauswirkungen, das wiederum oft von lokalen Erwägungen beeinflusst wird.

Obgleich im vorliegenden Dokument der Versuch unternommen wird, einige dieser Aspekte aufzugreifen, ist eine umfassende Behandlung in diesem Rahmen nicht möglich. Somit sind die in Kapitel 5 aufgeführten Verfahren und Zahlenwerte nicht notwendigerweise auf alle Anlagen anwendbar. Andererseits verlangt die Pflicht zur Sicherung eines hohen Umweltschutzes einschließlich einer weitestgehenden Verminderung der weiträumigen oder grenzüberschreitenden Umweltverschmutzung, dass Genehmigungsaufgaben nicht aus rein lokalen Erwägungen festgesetzt werden. Daher 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 bei Bedarf überprüft und aktualisiert. Stellungnahmen und Vorschläge sind an das Europäische IPPC-Büro beim Institut für technologische Zukunftsforschung zu senden:

Edificio Expo, c/ Inca Garcilaso s/n, E-41092 Sevilla, Spanien

Telefon: +34 95 4488 284

Fax: +34 95 4488 426

E-Mail: eippcb@jrc.es

Internet: <http://eippcb.jrc.es>

Merkblatt über die besten verfügbaren Techniken für die Herstellung Anorganischer Grundchemikalien: Ammoniak, Säuren und Düngemittel

<p>EXECUTIVE SUMMARY1</p> <p>PREFACE XI</p> <p>SCOPE XXV</p> <p>1 OVERVIEW TO THE PRODUCTION OF LVIC-AAF1</p> <p>1.1 General information1</p> <p>1.1.1 Overview1</p> <p>1.1.2 Environmental issues3</p> <p>1.1.2.1 Energy consumption and emission of greenhouse gases3</p> <p>1.1.2.2 Energy export3</p> <p>1.1.2.3 High exhaust gas volume flows4</p> <p>1.1.2.4 Large volume by-products4</p> <p>1.1.2.5 Issues arising from impurities in raw materials5</p> <p>1.1.2.6 Safety issues5</p> <p>1.2 Integrated production sites7</p> <p>1.2.1 Overview7</p> <p>1.2.2 Some examples7</p> <p>1.2.3 Supply of steam and electricity10</p> <p>1.2.3.1 Steam turbines and steam grid10</p> <p>1.2.3.2 Exporters and consumers on an integrated production site11</p> <p>1.3 Overview of emissions and consumption levels...12</p> <p>1.4 Common techniques to consider in the determination of BAT12</p> <p>1.4.1 Increase process integration (1)13</p> <p>1.4.2 Increase process integration (2)15</p> <p>1.4.3 Handling excess steam16</p> <p>1.4.4 Replacing old PRDS valves17</p> <p>1.4.5 Optimisation/maintenance of vacuum pumps18</p> <p>1.4.6 Mass balances19</p> <p>1.4.7 Recovery of NO_x from exhaust gases21</p> <p>1.4.8 Techniques described elsewhere in this document23</p> <p>1.4.9 Environmental management tools24</p> <p>1.5 Common BAT32</p> <p>1.5.1 Common BAT for the LVIC-AAF industries33</p> <p>1.5.2 BAT for environmental management34</p> <p>2 AMMONIA35</p> <p>2.1 General information35</p> <p>2.2 Applied processes and techniques37</p> <p>2.2.1 Overview37</p> <p>2.2.2 Output from ammonia production38</p> <p>2.2.2.1 Ammonia38</p> <p>2.2.2.2 Carbon dioxide38</p> <p>2.2.2.3 Sulphur38</p> <p>2.2.2.4 Steam38</p> <p>2.2.3 Conventional steam reforming39</p> <p>2.2.3.1 Desulphurisation39</p> <p>2.2.3.2 Primary reforming40</p> <p>2.2.3.3 Secondary reforming41</p> <p>2.2.3.4 Shift conversion41</p> <p>2.2.3.5 CO₂ removal41</p> <p>2.2.3.6 Methanation42</p> <p>2.2.3.7 Compression42</p> <p>2.2.3.8 NH₃ synthesis43</p> <p>2.2.3.9 Steam and energy system43</p>	<p>ZUSAMMENFASSUNGI</p> <p>VORWORT XI</p> <p>GELTUNGSBEREICH XXV</p> <p>1 ÜBERSICHT ZUR PRODUKTION VON LVIC-AAF 1</p> <p>1.1 Allgemeine Informationen 1</p> <p>1.1.1 Übersicht 1</p> <p>1.1.2 Umweltaspekte 3</p> <p>1.1.2.1 Energieverbrauch und Emission von Treibhausgasen 3</p> <p>1.1.2.2 Energieexport 3</p> <p>1.1.2.3 Große Abgasvolumenströme 4</p> <p>1.1.2.4 Massennebenprodukte 4</p> <p>1.1.2.5 Aspekte die aus der Verunreinigung der Rohmaterialien herrühren 5</p> <p>1.1.2.6 Sicherheitsaspekte 5</p> <p>1.2 Integrierte Produktionsstandorte 7</p> <p>1.2.1 Übersicht 7</p> <p>1.2.2 Einige Beispiele 7</p> <p>1.2.3 Versorgung mit Dampf und Strom 10</p> <p>1.2.3.1 Dampfturbinen und -netz 10</p> <p>1.2.3.2 Exporteure und Verbraucher an einem integrierten Produktionsstandort 11</p> <p>1.3 Übersicht zu Emissions- und Verbrauchswerten 12</p> <p>1.4 Allgemeine Techniken, die bei der Bestimmung der BVT berücksichtigt werden 12</p> <p>1.4.1 Steigerung der Prozessintegration (1) 13</p> <p>1.4.2 Steigerung der Prozessintegration (2) 15</p> <p>1.4.3 Umgang mit Überschussdampf 16</p> <p>1.4.4 Ersatz alter PRDS-Ventile 17</p> <p>1.4.5 Optimierung/Instandhaltung von Vakuumpumpen 18</p> <p>1.4.6 Massenbilanzen 19</p> <p>1.4.7 Rückgewinnung von NO_x aus Abgasen 21</p> <p>1.4.8 Techniken, die an anderer Stelle in diesem Dokument beschrieben sind 23</p> <p>1.4.9 Umweltmanagement-Instrumente 24</p> <p>1.5 Allgemeine BVT 32</p> <p>1.5.1 Allgemeine BVT in der LVIC-AAF-Industrie 33</p> <p>1.5.2 BVT für das Umweltmanagement 34</p> <p>2 AMMONIAK 35</p> <p>2.1 Allgemeine Informationen 35</p> <p>2.2 Angewandte Verfahren und Techniken 37</p> <p>2.2.1 Übersicht 37</p> <p>2.2.2 Output der Ammoniakherstellung 38</p> <p>2.2.2.1 Ammoniak 38</p> <p>2.2.2.2 Kohlendioxid 38</p> <p>2.2.2.3 Schwefel 38</p> <p>2.2.2.4 Dampf 38</p> <p>2.2.3 Konventionelles Dampfreformung 39</p> <p>2.2.3.1 Entschwefelung 39</p> <p>2.2.3.2 Primärreformung 40</p> <p>2.2.3.3 Sekundärreformung 41</p> <p>2.2.3.4 CO-Konvertierung 41</p> <p>2.2.3.5 Entfernung von CO₂ 41</p> <p>2.2.3.6 Methanierung 42</p> <p>2.2.3.7 Kompression 42</p> <p>2.2.3.8 NH₃-Synthese 43</p> <p>2.2.3.9 Dampf- und Energiesystem 43</p>
--	---

2.2.4	Partial oxidation	44	2.2.4	Partielle Oxidation.....	44
2.2.4.1	Air separation plant	44	2.2.4.1	Luftspaltanlage.....	44
2.2.4.2	Gasification of heavy hydrocarbons	45	2.2.4.2	Vergasung von schweren KWs.....	45
2.2.4.3	Soot removal	45	2.2.4.3	Abscheidung von Teer.....	45
2.2.4.4	Gasification of coal	45	2.2.4.4	Kohlevergasung.....	45
2.2.4.5	Sulphur removal	46	2.2.4.5	Entfernung von Schwefel.....	46
2.2.4.6	Shift conversion	46	2.2.4.6	CO-Konvertierung.....	46
2.2.4.7	CO₂ removal	46	2.2.4.7	Entfernung von CO ₂	46
2.2.4.8	Liquid nitrogen wash	47	2.2.4.8	Wäsche mit flüssigem Stickstoff.....	47
2.2.4.9	Ammonia synthesis	47	2.2.4.9	Ammoniaksynthese.....	47
2.2.4.10	Compression, steam and energy system	47	2.2.4.10	Kompression, Dampf- und Energiesystem.....	47
2.2.5	Startup/shutdown and catalyst replacement	47	2.2.5	Anfahren/Herunterfahren und Austausch des Katalysators.....	47
2.2.6	Storage and transfer equipment	48	2.2.6	Ausrüstung zum Lagern und Fördern.....	48
2.3	Current emission and consumption levels	49	2.3	Emissions- und Verbrauchswerte.....	49
2.3.1	Energy consumption	49	2.3.1	Energieverbrauch.....	49
2.3.1.1	Comparison of energy consumption figures	49	2.3.1.1	Vergleich von Energieverbrauchswerten.....	49
2.3.2	NO_x emissions	52	2.3.2	NO _x -Emissionen.....	52
2.3.3	Other consumption levels	54	2.3.3	Andere Verbrauchswerte.....	54
2.3.4	Other emission levels	55	2.3.4	Andere Emissionswerte.....	55
2.4	Techniques to consider in the determination of BAT	58	2.4	Techniken, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind	58
2.4.1	Advanced conventional processes.....	58	2.4.1	Fortschrittliches konventionelles Verfahren	58
2.4.2	Processes with reduced primary reforming and increased process air.....	60	2.4.2	Verfahren mit reduziertem Primärreformierung und erhöhter Prozessluftmenge	60
2.4.3	Heat exchange autothermal reforming.....	62	2.4.3	Autothermreformierung mit Wärmetauscher	62
2.4.4	Revamp: increase capacity and energy efficiency.....	64	2.4.4	Nachrüstung: Steigerung der Kapazität und der Energieeffizienz	64
2.4.5	Pre-reforming.....	66	2.4.5	Pre-reforming	66
2.4.6	Energy audits.....	67	2.4.6	Energieaudits	67
2.4.7	Advanced process control.....	70	2.4.7	Weiterentwickelte Prozesssteuerung	70
2.4.8	Use of gas turbine to drive the process air compressor.....	71	2.4.8	Einsatz einer Gasturbine zum Antrieb des Prozessluftverdichters	71
2.4.9	Combined Claus unit and tail gas treatment.....	72	2.4.9	Kombinierte Claus-Anlage und Abgasbehandlung	72
2.4.10	SNCR at the primary reformer.....	73	2.4.10	SNCR beim Primärreformier	73
2.4.11	Improved CO ₂ removal systems.....	75	2.4.11	Verbesserte Systeme zur CO₂-Entfernung	75
2.4.12	Preheating of combustion air.....	76	2.4.12	Vorwärmen der Verbrennungsluft	76
2.4.13	Low temperature desulphurisation.....	77	2.4.13	Niedertemperaturschwefelung	77
2.4.14	Isothermal shift conversion.....	78	2.4.14	Isotherme CO-Konvertierung	78
2.4.15	Use of smaller catalyst particles in ammonia converters.....	79	2.4.15	Einsatz kleinteiliger Katalysatorteilchen in Ammoniakkonvertern	79
2.4.16	Stripping and recycling of process condensates.....	80	2.4.16	Strippung und Rückführung des Prozesskondensats	80
2.4.17	Low pressure catalyst for ammonia synthesis.....	81	2.4.17	Niederdruck-Katalysator für die Ammoniak-Synthese	81
2.4.18	Use of sulphur resistant catalysts for shift reaction of syngas from partial oxidation.....	82	2.4.18	Einsatz von Schwefel-unempfindlichen Katalysatoren für die Konversionsreaktion von Synthesegas aus der partiellen Oxidation	82
2.4.19	Liquid nitrogen wash for final purification of the synthesis gas.....	84	2.4.19	Abschließende Reinigung des Synthesegases durch Wäsche mit flüssigem Stickstoff	83
2.4.20	Indirect cooling of the ammonia synthesis reactor.....	84	2.4.20	Indirekte Kühlung des Reaktors der Ammoniak-Synthese	84
2.4.21	Hydrogen recovery from the purge gas of the ammonia synthesis loop.....	85	2.4.21	Rückgewinnung von Wasserstoff aus dem Spülgas des Ammoniak-Synthesekreislaufs	85
2.4.22	Ammonia removal from purge and flash gases in a closed loop.....	86	2.4.22	Entfernung von Ammoniak aus Spül- und Entspannungsgasen im geschlossenen Kreislauf	86
2.4.23	Low NO _x burners.....	87	2.4.23	NO_x-arme Brenner	87
2.4.24	Metal recovery and controlled disposal of spent catalysts.....	88	2.4.24	Rückgewinnung von Metallen und ordnungsgemäße Entsorgung verbrauchter Katalysatoren	88
2.4.25	Handling of startup, shutdown and abnormal operating conditions.....	89	2.4.25	Umgang mit Bedingungen beim Anfahren und Abschalten sowie außergewöhnlichen Betriebsbedingungen	89
2.4.26	Ammonia production using hydrogen from water electrolysis.....	91	2.4.26	Herstellung von Ammoniak mit Wasserstoff aus der Elektrolyse von Wasser	91
2.5	BAT for ammonia	92	2.5	BVT für Ammoniak	92
3	NITRIC ACID	95	3	SALPETERSÄURE	95
3.1	General information	95	3.1	Allgemeine Informationen	95

3.2 Applied processes and techniques.....	96	3.2 Angewandte Verfahren und Techniken	96
3.2.1 Overview	96	3.2.1 Übersicht	96
3.2.2 Raw material preparation	96	3.2.2 Vorbereitung des Rohmaterials	96
3.2.3 Oxidation of NH₃.....	96	3.2.3 Oxidation von NH ₃	96
3.2.4 Oxidation of NO and absorption in H₂O.....	97	3.2.4 Oxidation von NO und Absorption in H ₂ O.....	97
3.2.5 Tail gas properties and emission reduction.....	99	3.2.5 Abgaseigenschaften und Emissionsminderung...	99
3.2.6 Energy export.....	99	3.2.6 Energieexport	99
3.2.7 Production of concentrated nitric acid.....	100	3.2.7 Herstellung konzentrierter Salpetersäure.....	100
3.3 Current emission and consumption levels.....	101	3.3 Emissions- und Verbrauchswerte	101
3.4 Techniques to consider in the determination of BAT	110	3.4 Techniken, die bei der Bestimmung der BVT berücksichtigt werden.....	110
3.4.1 Oxidation catalyst performance and campaign length	110	3.4.1 Leistungsfähigkeit des Oxidationskatalysators und Kampagnenlänge	110
3.4.2 Optimisation of the oxidation step	113	3.4.2 Optimierung der Oxidationsstufe	113
3.4.3 Alternative oxidation catalysts	115	3.4.3 Alternative Oxidationskatalysatoren	115
3.4.4 Optimisation of the absorption stage.....	117	3.4.4 Optimierung der Absorptionsstufe	117
3.4.5 N ₂ O decomposition by extension of the reactor chamber.....	121	3.4.5 N₂O-Zersetzung durch Erweiterung der Reaktorkammer.....	121
3.4.6 Catalytic N ₂ O decomposition in the oxidation reactor	123	3.4.6 Katalytische N₂O-Zersetzung im Oxidationsreaktor	123
3.4.7 Combined NO _x and N ₂ O abatement in tail gases.....	127	3.4.7 Kombinierte Emissionsminderung von NO_x und N₂O in Abgasen	127
3.4.8 Non-selective catalytic reduction of NO _x and N ₂ O in tail gases.....	130	3.4.8 NSCR von NO_x und N₂O in Abgasen.....	130
3.4.9 Selective catalytic reduction of NO _x (SCR)	132	3.4.9 Selektive katalyt. Reduktion von NO_x (SCR)132	
3.4.10 Addition of H ₂ O ₂ to the last absorption stage ...	135	3.4.10 Zugabe von H₂O₂ zur letzten Absorptionsstufe13	
3.4.11 NO _x reduction during startup/shutdown	137	3.4.11 NO_x-Minderung während des Anfahrens/Herunterfahrens.....	137
3.5 BAT for nitric acid.....	140	3.5 BVT für die Herstellung von Salpetersäure. 140	
3.6 Emerging techniques for nitric acid	142	3.6 In der Entwicklung befindliche Techniken.....	142
3.6.1 Combined NO_x and N₂O abatement with addition of hydrocarbons	142	3.6.1 Kombinierte Minderung von NO _x und N ₂ O unter Zugabe von Kohlenwasserstoffen.....	142
4 SULPHURIC ACID.....	145	4 SCHWEFELSAURE.....	145
4.1 General information	145	4.1 Allgemeine Informationen.....	145
4.2 Applied processes and techniques.....	151	4.2 Angewandte Verfahren und Techniken	151
4.2.1 Overview.....	151	4.2.1 Übersicht	151
4.2.2 Catalysts.....	155	4.2.2 Katalysatoren.....	155
4.2.3 Sulphur sources and SO₂ production	156	4.2.3 Schwefelquellen und Herstellung von SO ₂	156
4.2.3.1 Sulphur combustion	156	4.2.3.1 Schwefelverbrennung	156
4.2.3.2 Regeneration of spent acids.....	156	4.2.3.2 Regeneration von Abfallsäuren	156
4.2.3.3 Pyrite roasting	157	4.2.3.3 Rösten von Pyrite	157
4.2.3.4 Spent acid from TiO₂ production and roasting of metal sulphates.....	157	4.2.3.4 Abfallsäure aus der Herstellung von TiO ₂ und Rösten von Metallsulfaten.....	157
4.2.3.5 Non-ferrous metal production.....	158	4.2.3.5 Herstellung von Nichteisenmetallen.....	158
4.2.3.6 Other raw gas sources.....	159	4.2.3.6 Andere Rohgasquellen.....	159
4.2.4 Product H₂SO₄ treatment.....	161	4.2.4 Behandlung der Produkt-H ₂ SO ₄	161
4.3 Current emission and consumption levels.....	162	4.3 Emissions- und Verbrauchswerte	162
4.4 Techniques to consider in the determination of BAT	171	4.4 Techniken, die bei der Bestimmung der BVT berücksichtigt werden	171
4.4.1 Single contact/single absorption process.....	171	4.4.1 Einfachkontaktverfahren.....	171
4.4.2 Double contact/double absorption process.....	173	4.4.2 Doppelkontaktverfahren.....	173
4.4.3 Addition of a 5 th bed to a double contact process.....	176	4.4.3 Nachrüstung des Doppelkontaktverfahrens mit einer 5. Horde.....	176
4.4.4 Application of a Cs-promoted catalyst	178	4.4.4 Anwendung eines Cs-dotierten Katalysators	178
4.4.5 Change over from single to double absorption	181	4.4.5 Wechsel vom Einfach- zum Doppelkontaktverfahren.....	181
4.4.6 Replacement of brick-arch converters.....	182	4.4.6 Ersatz von Kontaktfürmen mit Mauerbögen182	
4.4.7 Increasing the O ₂ /SO ₂ ratio of the inlet gas.....	183	4.4.7 Erhöhung des O₂/SO₂-Verhältnisses im Rohgas	183
4.4.8 Wet catalysis process	185	4.4.8 Nasskatalyse.....	185
4.4.9 Combined wet/dry catalysis processes	187	4.4.9 Kombinierte Nass-/ Trockenkatalyse.....	187
4.4.10 Combination of SCR and wet catalysis	188	4.4.10 Kombination von SCR und Nasskatalyse.....	188
4.4.11 Raw gas purification	189	4.4.11 Reinigung des Rohgases	189
4.4.12 Prevention of catalyst activity loss	191	4.4.12 Erhalt der Katalysatoraktivität.....	191
4.4.13 Maintaining heat exchanger efficiency	193	4.4.13 Instandhaltung von Wärmetauschern	193
4.4.14 Monitoring of SO ₂ levels	194	4.4.14 Überwachung von SO₂-Werten	194
4.4.15 Energy recovery and export	195	4.4.15 Rückgewinnung und Export von Energie	195
4.4.16 Minimisation and abatement of SO ₃ emissions.....	200	4.4.16 Minimierung und Minderung von SO₃- Emissionen	200

4.4.17	Minimisation of NO _x emissions	202	4.4.17	Minimierung von NO _x -Emissionen	202
4.4.18	Treatment of waste waters.....	203	4.4.18	Abwasserbehandlung	203
4.4.19	Tail gas scrubbing with NH ₃	204	4.4.19	Abgaswäsche mit NH ₃	204
4.4.20	Tail gas scrubbing with ZnO	205	4.4.20	Abgaswäsche mit ZnO	205
4.4.21	Tail gas treatment: Sulfazide process	206	4.4.21	Abgasbehandlung: Sulfazidverfahren	206
4.4.22	Tail gas scrubbing with H ₂ O ₂	207	4.4.22	Abgaswäsche mit H ₂ O ₂	207
4.4.23	Removal of Hg from process gases	209	4.4.23	Abscheidung von Hg aus Prozessgasen	209
4.5	BAT for sulphuric acid.....	211	4.5	BVT für die Herstellung von Schwefelsäure	211
5	PHOSPHORIC ACID	213	5	PHOSPHORSÄURE	213
5.1	General information.....	213	5.1	Allgemeine Informationen.....	213
5.2	Applied processes and techniques.....	214	5.2	Angewandte Verfahren und Techniken	214
5.2.1	Overview	214	5.2.1	Übersicht	214
5.2.2	Wet process.....	214	5.2.2	Nassverfahren	214
5.2.2.1	Raw materials	216	5.2.2.1	Rohmaterialien	216
5.2.2.2	Grinding	220	5.2.2.2	Mahlen	220
5.2.2.3	Recrystallisation	220	5.2.2.3	Umkristallisation	220
5.2.2.4	Evaporation	220	5.2.2.4	Verdampfung	220
5.2.2.5	Co-product phosphogypsum	221	5.2.2.5	Nebenprodukt Phosphogips	221
5.2.2.6	Co-product fluosilicic acid.....	221	5.2.2.6	Nebenprodukt Fluorokieselsäure	221
5.3	Current emission and consumption levels.....	222	5.3	Emissions- und Verbrauchswerte	222
5.4	Techniques to consider in the determination of BAT	226	5.4	Techniken, die bei der Bestimmung der BVT berücksichtigt werden	226
5.4.1	Dihydrate process (DH)	226	5.4.1	Dihydratverfahren (DH)	226
5.4.2	Hemihydrate process (HH).....	228	5.4.2	Hemihydratverfahren (HH).....	228
5.4.3	Hemi-dihydrate recrystallisation process, single- stage filtration	230	5.4.3	Hemi-dihydrat Umkristallisationsverfahren, einstufige Filtration	230
5.4.4	Hemi-dihydrate recrystallisation process, double- stage filtration	232	5.4.4	Hemi-dihydrat Umkristallisationsverfahren, zweistufige Filtration	232
5.4.5	Di-hemihydrate recrystallisation process, double- stage filtration	234	5.4.5	Di-hemihydrate Umkristallisationsverfahren, 2-stufige Filtration	234
5.4.6	Repulping.....	236	5.4.6	Aufschlämmen	236
5.4.7	Fluoride recovery and abatement	238	5.4.7	Rückgewinnung und Minderung von Fluorid ²³⁸	238
5.4.8	Recovery and abatement of dust from rock grinding	240	5.4.8	Rückgewinnung und Minderung von Staub aus dem Mahlen des Gesteins	240
5.4.9	Phosphate rock selection (1).....	241	5.4.9	Auswahl des Rohphosphats (1).....	241
5.4.10	Phosphate rock selection (2).....	243	5.4.10	Auswahl des Rohphosphats (2).....	243
5.4.11	Decadmation of H ₃ PO ₄ by reactive extraction.....	244	5.4.11	Decadmierung von H ₃ PO ₄ durch reaktive Extraktion	244
5.4.12	Use of entrainment separators	246	5.4.12	Einsatz von Tröpfchenabscheidern	246
5.4.13	Disposal and valorisation options for phosphogypsum	247	5.4.13	Entsorgungs- und Verwertungsoptionen für Phosphogips	247
5.4.14	Upgrading of phosphogypsum	249	5.4.14	Aufwertung von Phosphogips.....	249
5.4.15	Thermal process	251	5.4.15	Thermisches Verfahren.....	251
5.5	BAT for phosphoric acid.....	255	5.5	BVT für Phosphorsäure.....	255
6	HYDROFLUORIC ACID	257	6	FLUSSSÄURE	257
6.1	General information.....	257	6.1	Allgemeine Informationen.....	257
6.2	Applied processes and techniques.....	258	6.2	Angewandte Verfahren und Techniken	258
6.2.1	Overview	258	6.2.1	Übersicht	258
6.2.2	Fluorspar	258	6.2.2	Flussspat	258
6.2.3	Reaction stage and options for increasing the capacity	259	6.2.3	Reaktor und Optionen zur Erhöhung der Kapazität.....	259
6.2.4	Process gas treatment	261	6.2.4	Behandlung von Prozessgasen.....	261
6.2.5	Tail gas treatment	262	6.2.5	Abgasbehandlung	262
6.2.6	Co-product anhydrite	262	6.2.6	Nebenprodukt Anhydrit.....	262
6.2.7	Product storage and handling	262	6.2.7	Handhabung und Lagerung des Produktes.....	262
6.3	Current emission and consumption levels.....	263	6.3	Emissions- und Verbrauchswerte	263
6.3.1	Consumption levels	263	6.3.1	Verbrauchswerte.....	263
6.3.2	Emission levels to air.....	264	6.3.2	Emissionswerte in die Luft	264
6.3.3	Liquid effluents and solid wastes	266	6.3.3	Abwässer und feste Abfälle	266
6.4	Techniques to consider in the determination of BAT	267	6.4	Techniken, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind	267
6.4.1	Heat transfer design.....	267	6.4.1	Konstruktion der Wärmeübertragung	267
6.4.2	Energy recovery from kiln heating.....	269	6.4.2	Rückgewinnung der Energie aus dem Aufheizen des Drehrohrofens	269
6.4.3	Valorisation of anhydrite.....	270	6.4.3	Verwertung des Anhydrits.....	270
6.4.4	Valorisation of fluosilicic acid	271	6.4.4	Verwertung der Fluorkieselsäure.....	271
6.4.5	Spar calcination.....	272	6.4.5	Calcinieren des Flussspats	272
6.4.6	Scrubbing of tail gases: fluorides	273	6.4.6	Abgaswäsche: Fluoride	273
6.4.7	Scrubbing of tail gases: fluorides along with SO ₂	273	6.4.7	Gemeinsame Abgaswäsche von Fluoriden, SO ₂	273

	and CO ₂	275		SO₂ und CO₂	275
6.4.8	Abatement of dust emissions from drying, transfer and storage.....	277	6.4.8	Minderung der Staubemissionen aus Trocknung, Umschlag und Lagerung.....	277
6.4.9	Waste water treatment.....	279	6.4.9	Abwasserbehandlung.....	279
6.4.10	Fluosilicic acid process.....	280	6.4.10	Fluorkieselsäure-Verfahren.....	280
6.5	BAT for hydrofluoric acid.....	282	6.5	BVT für Flußsäure.....	282
7	NPK AND CN.....	283	7	NPK UND CN.....	283
7.1	General information.....	283	7.1	Allgemeine Informationen.....	283
7.2	Applied processes and techniques.....	285	7.2	Angewandte Verfahren und Techniken.....	285
7.2.1	Overview.....	285	7.2.1	Übersicht.....	285
7.2.2	Phosphate rock digestion.....	286	7.2.2	Aufschluss des Phosphatgesteins.....	286
7.2.2.1	Nitrophosphate route.....	286	7.2.2.1	Nitrophosphatverfahren.....	286
7.2.3	Direct neutralisation (pipe reactor).....	287	7.2.3	Direkte Neutralisation (Röhrenreaktor).....	287
7.2.4	Pre-neutralisation.....	287	7.2.4	Vorneutralisation.....	287
7.2.5	Drum granulation with ammoniation.....	287	7.2.5	Trommelgranulierung mit Neutralisation.....	287
7.2.6	Particle formation and conditioning.....	287	7.2.6	Partikelbildung und Konditionierung.....	287
7.2.7	Conversion of Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O into AN and lime.....	288	7.2.7	Umsetzung von Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O zu AN und Kalk.....	288
7.2.8	Ammonium phosphates production.....	288	7.2.8	Herstellung von Ammoniumphosphaten.....	288
7.2.9	Emission sources into air and exhaust gas treatment.....	288	7.2.9	Emissionsquellen in die Luft und Abgasbehandlung.....	288
7.3	Current emission and consumption levels.....	290	7.3	Emissions- und Verbrauchswerte.....	290
7.4	Techniques to consider in the determination of BAT.....	297	7.4	Techniken, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind.....	297
7.4.1	Minimisation of NO_x formation.....	297	7.4.1	Minimierung der NO_x-Bildung.....	297
7.4.2	Particle formation (1): spherodiser.....	298	7.4.2	Formgebung (1): Spherodizer (beschaufelte Granuliertrommel).....	298
7.4.3	Particle formation (2): drum granulation.....	300	7.4.3	Formgebung (2): Trommelgranulierung.....	300
7.4.4	Particle formation (3): prill tower.....	302	7.4.4	Formgebung (3): Prillturm.....	302
7.4.5	Plate bank product cooler.....	304	7.4.5	Produktkühlung mittels Plattenwärmetauscher.....	304
7.4.6	Recycling warm air.....	307	7.4.6	Warmluftrückführung.....	307
7.4.7	Optimising the recycle ratio to granulation.....	309	7.4.7	Optimierung der Rückführrate zur Granulierung.....	309
7.4.8	Conversion of Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O into CN.....	310	7.4.8	Umsetzung von Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O zu CN.....	310
7.4.9	Multistage scrubbing of gas containing NO_x.....	312	7.4.9	Mehrstufige Wäsche NO_x-haltiger Abgase.....	312
7.4.10	Combined treatment of exhaust gases from neutralisation/ evaporation and granulation.....	314	7.4.10	Gemeinsame Behandlung der Abgase aus Neutralisation/ Eindampfung und Granulierung.....	314
7.4.11	Recycling of scrubbing and washing liquors.....	317	7.4.11	Rückführung von Wäscher- und Waschflüssigkeiten.....	317
7.4.12	Waste water treatment.....	319	7.4.12	Abwasserbehandlung.....	319
7.5	BAT for NPK fertilisers.....	320	7.5	BVT für NPK-Düngemittel.....	320
8	UREA AND UAN.....	323	8	HARNSTOFF UND HAN.....	323
8.1	General information.....	323	8.1	Allgemeine Informationen.....	323
8.2	Applied processes and techniques.....	324	8.2	Angewandte Verfahren und Techniken.....	324
8.2.1	Urea.....	324	8.2.1	Harnstoff.....	324
8.2.1.1	Particle formation.....	326	8.2.1.1	Formgebung.....	326
8.2.2	UAN.....	326	8.2.2	HAN.....	326
8.3	Current emission and consumption levels.....	327	8.3	Emissions- und Verbrauchswerte.....	327
8.4	Techniques to consider in the determination of BAT.....	337	8.4	Techniken, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind.....	337
8.4.1	Conventional total recycling process.....	337	8.4.1	Konventionelles Lösungs-Kreislauf-Verfahren.....	337
8.4.2	CO₂ stripping process.....	339	8.4.2	CO₂-Stripping-Verfahren.....	339
8.4.3	NH₃ stripping process.....	341	8.4.3	NH₃-Stripping-Verfahren.....	341
8.4.4	Isobaric double recycling process (IDR).....	343	8.4.4	Verfahren mit isobarer doppelter Rückführung (IDR).....	343
8.4.5	Safe NH₃ washing from inerts.....	345	8.4.5	Sicheres Auswaschen von NH₃ aus Inertstoffen.....	345
8.4.6	Redirecting fines to the concentrated urea solution.....	346	8.4.6	Rückführen der Feinstoffe in die konzentrierte Harnstoff-Lösung.....	346
8.4.7	Revamping conventional plants with stripping technology.....	347	8.4.7	Nachrüstung konventioneller Anlagen mit Stripping-Technologie.....	347
8.4.8	Heat integration in stripping plants.....	350	8.4.8	Wärmeintegration in Stripping-Anlagen.....	350
8.4.9	Combined condensation and reaction in one vessel.....	352	8.4.9	Gemeinsame Kondensation und Reaktion in einem Behälter.....	352
8.4.10	Minimisation of NH₃ emissions from granulation.....	354	8.4.10	Minimierung der NH₃-Emissionen aus der Granulation.....	354
8.4.11	Treatment of exhaust gas from prilling/granulation.....	355	8.4.11	Behandlung der Abgase aus Prilling/Granulierung.....	355

8.4.12	Process water treatment.....	357	8.4.12	Prozesswasserbehandlung.....	357
8.4.13	Monitoring of key performance parameters.....	359	8.4.13	Überwachung von Leitparametern für die Anlagenleistung.....	359
8.4.14	UAN: partial recycle CO ₂ stripping	361	8.4.14	Harnstoffammoniumnitrat (HAN): CO₂-Stripping mit partiellem Recycling	361
8.5	BAT for Urea and UAN.....	362	8.5	BVT für Harnstoff und HAN.....	362
9	AN AND CAN.....	363	9	AN UND KAN.....	363
9.1	General information.....	363	9.1	Allgemeine Informationen.....	363
9.2	Applied processes and techniques.....	365	9.2	Angewandte Verfahren und Techniken	365
9.2.1	Overview	365	9.2.1	Übersicht	365
9.2.2	Neutralisation	366	9.2.2	Neutralisation	366
9.2.3	Evaporation	367	9.2.3	Verdampfung.....	367
9.2.4	Process steam purification.....	367	9.2.4	Reinigung des Prozessdampfes.....	367
9.2.5	Prilling and granulation.....	368	9.2.5	Prilling und Granulierung.....	368
9.2.5.1	Prilling.....	368	9.2.5.1	Prilling.....	368
9.2.5.2	Granulation.....	368	9.2.5.2	Granulierung	368
9.2.6	Cooling.....	369	9.2.6	Kühlung.....	369
9.2.7	Conditioning	369	9.2.7	Konditionierung.....	369
9.3	Current emission and consumption levels.....	370	9.3	Emissions- und Verbrauchswerte	370
9.4	Techniques to consider in the determination of BAT	374	9.4	Techniken, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind.....	374
9.4.1	Optimisation of the neutralisation section	374	9.4.1	Optimierung der Neutralisation	374
9.4.2	Recovery of residual heat for chilling process water.....	376	9.4.2	Rückgewinnung von Abwärme zum Kühlen von Prozesswasser	376
9.4.3	Energy considerations and steam export	378	9.4.3	Überlegungen zu Energie- und Dampfexport.....	378
9.4.4	Steam purification and treatment/recycling of condensates	380	9.4.4	Reinigung des Dampfes und Behandlung/Rückführung von Kondensaten.....	380
9.4.5	Autothermal granulation	382	9.4.5	Autotherme Granulierung	382
9.4.6	Exhaust gas treatment	383	9.4.6	Abgasbehandlung	383
9.5	BAT for AN/CAN.....	385	9.5	BVT für AN/CAN.....	385
10	SUPERPHOSPHATES.....	387	10	SUPERPHOSPHATE	387
10.1	General information.....	387	10.1	Allgemeine Informationen.....	387
10.2	Applied processes and techniques.....	388	10.2	Angewandte Verfahren und Techniken	388
10.2.1	Overview	388	10.2.1	Übersicht	388
10.2.2	Raw materials.....	388	10.2.2	Rohmaterialien	388
10.3	Current emission and consumption levels.....	390	10.3	Emissions- und Verbrauchswerte	390
10.4	Techniques to consider in the determination of BAT	394	10.4	Techniken, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind.....	394
10.4.1	Avoiding diffuse emissions from curing.....	394	10.4.1	Vermeidung diffuser Emissionen aus der Reifung	394
10.4.2	Recovery and abatement of dust from rock grinding.....	395	10.4.2	Rückgewinnung und Vermeidung von Stäuben aus der Mahlung des Rohphosphates.....	395
10.4.3	Fluoride recovery and abatement	396	10.4.3	Rückgewinnung und Minderung von Fluoriden.....	396
10.4.4	Recycling of scrubbing liquids back into the process	397	10.4.4	Rückführung von Wäscherflüssigkeiten in den Prozess	397
10.5	BAT for superphosphates.....	398	10.5	BVT für Superphosphate.....	398
11	CONCLUDING REMARKS.....	399	11	ABSCHLIEßENDE BEMERKUNGEN	399
11.1	Quality of the information exchange	399	11.1	Qualität des Informationsaustauschs.....	399
11.2	Recommendations for future work.....	400	11.2	Empfehlungen für zukünftige Arbeiten	400
12	REFERENCES.....	403	12	REFERENZEN.....	403
13	GLOSSARY.....	409	13	GLOSSAR.....	409
14	ANNEXES	417	14	ANHÄNGE.....	417
14.1.1	Cost calculations for retrofitting H₂SO₄ plants	417	14.1.1	Kostenberechnungen für die Nachrüstung von H ₂ SO ₄ -Anlagen.....	417

Abbildungsverzeichnis / List of figures

Abbildung 1.1: Example A for portfolio and relative capacities of a nitrogen-based fertiliser site.....	8
Abbildung 1.2: Two examples for portfolio and relative capacities of phosphate-based fertiliser sites.....	8
Abbildung 1.3: Example B for portfolio and relative capacities of a nitrogen-based fertiliser site.....	8
Abbildung 1.4: Overview of boundaries and links between the LVIC-AAF industries	9
Abbildung 1.5: Example for a steam system (or steam grid) on a fertiliser plant.....	10
Abbildung 1.6: Aufheizen von KSW mit Dampf aus der AN-Anlage.....	13
Abbildung 1.7: Rückgewinnung von NO _x aus Abgasen mittels einer Wäscherkaskade	21
Abbildung 2.1: NH ₃ production by conventional steam reforming	39
Abbildung 2.2: Example of a reformer radiant section and a secondary reformer	40
Abbildung 2.3: NH ₃ production by partial oxidation.....	44
Abbildung 3.1: HNO ₃ production levels in some European countries in 1997 and 2003.....	95
Abbildung 3.2: Overview of the production of HNO ₃	98
Abbildung 3.3: Empirical correlation between specific N ₂ O emission levels and N ₂ O concentrations in tail gases.....	102
Abbildung 3.4: N ₂ O-Entstehung in Abhängigkeit vom Fortschritt einer Kampagne	111
Abbildung 3.5: Näherungsweise Beziehung zwischen dem Wirkungsgrad des Brenners und der Temperatur bei 1 und 4 Bar.....	113
Abbildung 3.6: Eingesetzte Absorptionsdrücke und damit verbundene NO _x -Werte in Abgasen	118
Abbildung 3.7: N ₂ O-Zersetzung durch Erweiterung der Reaktorkammer.....	121
Abbildung 3.8: Erzielte N ₂ O-Emissionswerte der Beispielanlage.....	122
Abbildung 3.9: Katalytische N ₂ O-Zersetzung im Oxidationsreaktor	123
Abbildung 3.10: Kombinierte Emissionsminderung von NO _x und N ₂ O.....	127
Abbildung 3.11: N ₂ O-Emission vor und nach Inbetriebnahme der kombinierten Abgasbehandlung	128
Abbildung 3.12: NO _x -Minderungsgrade von SCR-Einheiten in Salpetersäureanlagen	133
Abbildung 3.13: Overview of the combined treatment of NO _x and N ₂ O with hydrocarbons	142
Abbildung 4.1: Plant size distribution in the EU-25 in 2004.....	145
Abbildung 4.2: Overview of the main feedstock, consumers and cycles of the H ₂ SO ₄ economy	150
Abbildung 4.3: Overview of the production of H ₂ SO ₄	151
Abbildung 4.4: Schematic of a brick-arch converter (left) and a core tube converter (right).....	152
Abbildung 4.5: Example for a final absorber.....	153
Abbildung 4.6: Example for a sulphuric acid plant (top view).....	154
Abbildung 4.7: Conversion rates of 99.5 to 99.9 % and tail gas SO ₂ levels in relation to the SO ₂ content before bed 1.....	162
Abbildung 4.8: Conversion rates of 98.7 to 99.5 % and tail gas SO ₂ levels in relation to the SO ₂ content before bed 1.....	163
Abbildung 4.9: Correlation between SO ₂ conversion rates and specific SO ₂ loads in tail gases.....	164
Abbildung 4.10: Beispiel für ein Einfachkontaktverfahren	171
Abbildung 4.11: Beispiel für ein 2+2 Doppelkontaktverfahren.....	173
Abbildung 4.12: SO ₂ -Rohgaskonzentration und Umsatzrate für eine auf Schwefelverbrennung basierende Produktion.....	174
Abbildung 4.13: SO ₂ -Rohgaskonzentration und Umsatzrate für eine auf Zinkröstung basierende Produktion.....	174
Abbildung 4.14: Beispiel für ein nasskatalytisches Verfahren	185
Abbildung 5.1: Overview of the production of H ₃ PO ₄ (wet process with H ₂ SO ₄)	215
Abbildung 5.2: Forced circulation evaporator for the concentration of H ₃ PO ₄	220
Abbildung 5.3: Übersicht zum Dihydratverfahren	226
Abbildung 5.4: Überblick zum Hemihydratverfahren	228
Abbildung 5.5: Überblick zum Hemi-dihydrat Umkristallisationsverfahren.....	230
Abbildung 5.6: Überblick zum Hemi-dihydrat Umkristallisationsverfahren mit zweistufiger Filtration.....	232
Abbildung 5.7: Di-hemihydrate Umkristallisationsverfahren mit 2-stufiger Filtration	234
Abbildung 5.8: Überblick zum Aufschlammverfahren.....	236
Abbildung 6.1: Overview of the production of HF.....	259
Abbildung 6.2: Increasing the production capacity for a given kiln and energy supply/recovery.....	260
Abbildung 6.3: Process gas treatment options	261
Abbildung 6.4: Überblick über das Fluorkieselsäure-Verfahren	280
Abbildung 7.1: Overview of the production of NPK fertilisers from phosphate rock or SSP/TSP	285
Abbildung 7.2: Overview of the nitrophosphoric acid process.....	286
Abbildung 7.3: Beispiel eines Plattenwärmetauschers zur Kühlung	304

Abbildung 7.4: Überblick über die Rückführung von Warmluft	307
Abbildung 7.5: Mehrstufige Wäsche NO _x -haltiger Abgase	312
Abbildung 7.6: Gemeinsame Behandlung der Abgase aus der Herstellung von NPK	314
Abbildung 8.1: Overview of the production of urea by total recycling processes	325
Abbildung 8.2: Overview of the production of UAN solution.....	326
Abbildung 8.3: Beispiel einer Wärmeintegration bei einer Kreislauf-Stripping-Anlage	350
Abbildung 8.4: Beispiel einer Prozesswasserbehandlung	357
Abbildung 9.1: Overview of the production of AN and related products	365
Abbildung 10.1: Overview of the production of superphosphates including an example for an exhaust gas abatement system.....	389

Verzeichnis der Tabellen / List of tables

Tabelle 1.1: Overview of products, raw materials and the major environmental issues.....	1
Tabelle 1.2: Examples for non fertiliser related applications of some LVIC-AAF products.....	2
Tabelle 1.3: Considerations on energy export	3
Tabelle 1.4: Examples for emission volume flows	4
Tabelle 1.5: Overview of net exporters and net consumers of energy on an integrated site.....	11
Tabelle 1.6: Information breakdown for each technique described in this section.....	12
Tabelle 1.7: Beispiel einer CO ₂ -Bilanz.....	19
Tabelle 2.1: Ammonia production plants in the European Union	36
Tabelle 2.2: Applied processes and feed stocks in the production of ammonia	37
Tabelle 2.3: Cost differences and total energy demands for ammonia production.....	37
Tabelle 2.4: Overview of some CO ₂ removal processes.....	42
Tabelle 2.5: Example for energy flows in an ammonia production plant.....	49
Tabelle 2.6: Reported energy consumption levels for the production of ammonia	51
Tabelle 2.7: Reported NO _x emission levels for the production of ammonia	53
Tabelle 2.8: Other reported consumption levels for the production of ammonia	54
Tabelle 2.9: Other emission levels reported for the production of ammonia.....	57
Tabelle 2.10: Merkmale des Verfahrens mit verringertem primären Reforming.....	60
Tabelle 2.11: Einige durchgeführte Maßnahmen zur Nachrüstung der 20 Jahr alten Anlage.....	64
Tabelle 2.12: Beispiel einer täglichen Energie-Checkliste für eine Ammoniak-Anlage	68
Tabelle 2.13: Mit der Anwendung von BVT erreichbare NO _x -Emissionswerte.....	92
Tabelle 2.14: Mit mit der Anwendung von BVT erreichbare Energieverbrauchswerte	93
Tabelle 3.1: Different plant types for the production of HNO ₃	96
Tabelle 3.2: NO dependence on pressure and temperature.....	97
Tabelle 3.3: Tail gas properties after the absorption stage.....	99
Tabelle 3.4: Overview of energy export from HNO ₃ production	99
Tabelle 3.5: Examples for consumption levels for steam turbine-driven HNO ₃ plants and tail gas containing <50 ppm NO _x	101
Tabelle 3.6: Examples for energy consumption and steam production for a M/H and a L/M plant.....	101
Tabelle 3.7: Reported N ₂ O emission levels from the production of HNO ₃	105
Tabelle 3.8: Reported NO _x emission levels from the production of HNO ₃	109
Tabelle 3.9: Parameter der Ammoniak-Oxidation in Bezug auf die eingesetzten Drücke.....	111
Tabelle 3.10: Parameter der Absorptionsstufen einer M/H- und einer N/M-Anlage	117
Tabelle 3.11: Theoretische Studie zur Optimierung der Auslegung der Absorptionsstufe bei ZAK, Tarnow [88, infoMil, 1999].....	120
Tabelle 3.12: Beispielanlagen für die katalytische N ₂ O-Zersetzung im Oxidationsreaktor.....	126
Tabelle 3.13: Übersicht zu den zwei Salpetersäurelinien der Beispielanlage.....	135
Tabelle 3.14: N ₂ O-Emissionswerte die bei der Anwendung der BVT für die Herstellung von HNO ₃ erreicht werden.....	140
Tabelle 3.15: NO _x -Emissionswerte die bei der Anwendung der BVT für die Herstellung von HNO ₃ erreicht werden.....	141
Tabelle 4.1: H ₂ SO ₄ production levels for some European countries	145
Tabelle 4.2: Sulphuric acid producers organised in ESA	149
Tabelle 4.3: Distribution of the H ₂ SO ₄ production 2005 according to the SO ₂ source.....	150
Tabelle 4.4: Some characteristics of metallurgical processes and their effect on H ₂ SO ₄ production	158
Tabelle 4.5: Major sulphur sources and their features	160
Tabelle 4.6: Overview of potential treatment of the product H ₂ SO ₄	161
Tabelle 4.7: Achieved SO ₂ conversion rates and SO ₂ emission levels to air for the manufacture of H ₂ SO ₄	168
Tabelle 4.8: Achieved SO ₃ emission levels to air for the manufacture of H ₂ SO ₄	169
Tabelle 4.9: Examples for waste waters from H ₂ SO ₄ production before waste water treatment	170
Tabelle 4.10: Solid wastes from production of H ₂ SO ₄	170
Tabelle 4.11: Kostenschätzung für die Nachrüstung einer Doppelkontakthanlage mit einer fünften Katalysatorhorde	177
Tabelle 4.12: Kosten für den Einsatz eines Cs-dotierten Katalysators in der vierten Horde einer Doppelkontakthanlage.....	179
Tabelle 4.13: Kostenschätzung für die Nachrüstung einer Einfachkontakthanlage mit einem Cs-dotierten Katalysator	180
Tabelle 4.14: Kostenschätzung für die Erhöhung des O ₂ /SO ₂ -Verhältnisses	184
Tabelle 4.15: Beispiele für die Anwendung von nasskatalytischen Verfahren.....	186
Tabelle 4.16: Überblick zu den Verunreinigungen in Rohgasen	189

Tabelle 4.17: Energiebilanz für eine auf Schwefelverbrennung basierende Doppelkontakanlage.....	196
Tabelle 4.18: Erwägungen zur Energiebilanz von Doppelkontakanlagen mit verschiedener Anlagenauslegung im Vergleich mit einer Einfachkontakanlage.....	197
Tabelle 4.19: Energiebilanz für eine auf Schwefelverbrennung basierende Doppelkontakanlage.....	198
Tabelle 4.20: Energiebilanz für eine auf einem metallurgischen Verfahren basierende Doppelkontakanlage.....	199
Tabelle 4.21: Übersicht zu Techniken zur Rückgewinnung/Minderung von SO ₃ /H ₂ SO ₄	200
Tabelle 4.22: Mit H ₂ O ₂ -Wäsche erzielte SO ₂ -Werte.....	207
Tabelle 4.23: Übersicht zur Entfernung von Hg aus Prozessgasen.....	209
Tabelle 4.24: Mit den BVT verbundene Umsatzraten und SO ₂ -Emissionswerte.....	211
Tabelle 4.25: Mit den BVT verbundene SO ₃ /H ₂ SO ₄ -Emissionswerte.....	212
Tabelle 5.1: Overview of the European phosphoric acid plants.....	213
Tabelle 5.2: Origin and typical composition of different phosphate rocks (P ₂ O ₅ content is highlighted) based on past analysis.....	217
Tabelle 5.3: Trace elements in phosphate rock of different origin (Cd is highlighted).....	218
Tabelle 5.4: Radioactivity of different phosphate rocks.....	219
Tabelle 5.5: Reported consumption levels for the production of phosphoric acid.....	222
Tabelle 5.6: Reported emissions to air from the production of phosphoric acid.....	223
Tabelle 5.7: Reported emissions to water from the production of phosphoric acid.....	224
Tabelle 5.8: Reported emission levels for the disposal of phosphogypsum to water from the production of phosphoric acid.....	225
Tabelle 5.9: Typische Fluoridverteilung beim DH- und HH-Verfahren.....	238
Tabelle 5.10: Überblick zu den Anwendungen von Phosphogips.....	247
Tabelle 5.11: Emissionswerte und Nebenprodukt bei der Herstellung von thermischer H ₃ PO ₄	253
Tabelle 5.12: Typische Verbrauchswerte für die Herstellung von thermischer H ₃ PO ₄	253
Tabelle 6.1: HF production plants in Europe.....	257
Tabelle 6.2: Components in acid spar.....	259
Tabelle 6.3: Options to achieve a higher production capacity for a given kiln.....	260
Tabelle 6.4: Reported consumption levels for the production of HF.....	263
Tabelle 6.5: Reported dust emission levels for the production of HF.....	264
Tabelle 6.6: Reported emissions of SO ₂ and fluorides.....	265
Tabelle 6.7: Reported emission levels in liquid effluents from the production of HF.....	266
Tabelle 6.8: Reported emission levels for solid waste from the production of HF.....	266
Tabelle 6.9: Möglichkeiten, die Energieübertragung auf die Hauptreaktion zu verbessern.....	268
Tabelle 6.10: Erreichbare Fluorid-Emissionswerte bei verschiedenen Wäscheranordnungen.....	274
Tabelle 6.11: Erreichbare SO ₂ -Emissionswerte bei verschiedenen Wäscheranordnungen.....	275
Tabelle 6.12: Erreichte HF- und SO ₂ -Emissionswerte.....	276
Tabelle 6.13: Ausgewählte Minderungstechniken und damit erreichbare Staubemissionswerte.....	277
Tabelle 6.14: Mit der Anwendung von BVT erreichbare Verbrauchswerte bei der Herstellung von HF.....	282
Tabelle 6.15: Mit der Anwendung von BVT erreichbare Emissionswerte bei der Herstellung von HF.....	282
Tabelle 7.1: Consumption of the most frequently used compound fertiliser types in Western Europe.....	283
Tabelle 7.2: Overview of major NPK plants in the EU-25 with a capacity bigger than 150000 tonnes per year as of February 2006.....	284
Tabelle 7.3: Energy consumption levels for the production of NPK fertilisers.....	291
Tabelle 7.4: Water consumption levels for the production of NPK fertilisers.....	292
Tabelle 7.5: Emissions to air from the production of NPK fertilisers.....	295
Tabelle 7.6: Emissions to water from the production of NPK fertilisers.....	296
Tabelle 7.7: Kenngrößen von Rohgas aus dem Spherodizer.....	298
Tabelle 7.8: Emissionswerte von Prilltürmen bei der Herstellung von NPK und CN.....	302
Tabelle 7.9: Vergleich des Energiebedarfs verschiedener Produktkühlsysteme.....	305
Tabelle 7.10: Umsetzung von CNTH zum CN.....	310
Tabelle 7.11: Durchschnittlich erreichte Emissionswerte und Wirkungsgrade bei mehrstufiger Wäsche.....	313
Tabelle 7.12: Durchschnittlich erreichte Emissionswerte und Wirkungsgrade bei der gemeinsamen Wäsche [9, Austrian UBA, 2002, 78, German UBA, 2001].....	315
Tabelle 7.13: Erreichbare Emissionen bei der Rückführung von Wäscher- und Waschflüssigkeiten.....	317
Tabelle 7.14: Mit der Anwendung von BVT erreichbare Emissionswerte in die Luft.....	321
Tabelle 8.1: Urea production plants in the European Union as of July 2006.....	323
Tabelle 8.2: Typical urea production parameters.....	324
Tabelle 8.3: Reported raw material consumption levels for the production of urea.....	327
Tabelle 8.4: Reported cooling water consumption levels for the production of urea.....	328
Tabelle 8.5: Reported steam consumption levels for the production of urea.....	329
Tabelle 8.6: Reported electrical power consumption levels for the production of urea.....	330

Tabelle 8.7: Reported total energy consumption levels for the production of urea (sum of steam and electricity import and exports)	331
Tabelle 8.8: Reported specific waste water levels expressed per tonne of urea	332
Tabelle 8.9: Reported concentration levels in treated process condensates	333
Tabelle 8.10: Reported emission levels to air for the production of urea	335
Tabelle 8.11: Diffuse emissions to atmosphere from Dutch plants	336
Tabelle 8.12: Raw material and utility consumption for the production of UAN.....	336
Tabelle 8.13: Beispiel eines konventionellen Lösungs-Kreislauf-Verfahrens.....	337
Tabelle 8.14: Beispiel eines Kreislauf-CO ₂ -Stripping-Verfahrens	339
Tabelle 8.15: Beispiel eines Kreislauf-NH ₃ -Stripping-Verfahrens.....	341
Tabelle 8.16: Beispiele von Nachrüstungen konventioneller Anlagen mit Stripping-Technologie.....	347
Tabelle 8.17: Untersuchungen des Dampf- und Stromverbrauchs eines Nachrüstungsprojektes.....	348
Tabelle 8.18: Überblick über die Behandlung der Abgase aus der Weiterverarbeitung von Harnstoff zum Endprodukt.....	355
Tabelle 8.19: Beispiel einer Reihe von Leitparametern für die Anlagenleistung bei der Herstellung von Harnstoff.....	359
Tabelle 8.20: BVT-Werte bei der Behandlung von Prozesswasser aus der Harnstoff-Herstellung.....	362
Tabelle 9.1: CAN production plants in the European Union as of July 2006.....	363
Tabelle 9.2: AN/CAN production plants in the European Union as of July 2006.....	364
Tabelle 9.3: Energy and cooling water consumption for the production of CAN/AN.....	370
Tabelle 9.4: Emissions to air from the production of CAN fertilisers	372
Tabelle 9.5: Waste water emission levels from the AN pressure neutralisation at AMI, Linz	373
Tabelle 9.6: Emissions to water of DSM Geleen and Kemira Rozenburg for the production of AN-based fertilisers.....	373
Tabelle 9.7: Parameter, welche die Umweltbilanz der Neutralisationsanlage beeinflussen	374
Tabelle 9.8: Vergleich voraussichtlicher Verbrauchswerte bei neuen Anlagen	378
Tabelle 9.9: Beispiel einer Reinigung von Prozessdampf und einer Kondensatbehandlung	380
Tabelle 9.10: Überblick über die Abbehandlung in den Beispielanlagen.....	383
Tabelle 10.1: Overview of superphosphates	387
Tabelle 10.2: Overview of the European superphosphate plants as of July 2006.....	387
Tabelle 10.3: Consumption levels for the production of superphosphates	390
Tabelle 10.4: Comparison of some input requirements of direct and indirect granulation of TSP.....	391
Tabelle 10.5: Emissions to air from the production of superphosphates	392
Tabelle 10.6: Example for emissions to water from the production of superphosphates with downstream production of NP/NPK.....	393
Tabelle 10.7: Mit der Anwendung der BVT erreichbare Emissionswerte in die Luft	398
Tabelle 11.1: Timing of the work on the BREF LVIC-AAF	399
Tabelle 11.2: Some recommendations for future data collection.....	400
Tabelle 14.1: Cost calculation for retrofitting H ₂ SO ₄ plants.....	418

GELTUNGSBEREICH

Das Dokument „Anorganische Grundchemikalien: Ammoniak, Säuren und Düngemittel“ (LVIC-AAF) hebt insbesondere auf die folgenden Abschnitte des Anhangs 1 der IVU-Richtlinie ab:

4.2 (a) *Ammoniak, Fluorwasserstoff*

4.2 (b) *Flusssäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Oleum*

4.3 *Phosphor-, stickstoff- oder kaliumhaltige Düngemittel (Einnährstoff- oder Mehrnährstoffdünger).*

Obwohl die hauptsächliche Verwendung von Ammoniak, Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure die nachgeschaltete Herstellung von Düngemitteln ist, ist der Anwendungsbereich dieses Dokumentes nicht auf die Herstellung von Produktqualitäten für Düngemitteln beschränkt.

Zur Klarstellung wird festgestellt, dass der Geltungsbereich dieses Dokumentes durch die Behandlung der o.g. Themen Folgendes einschließt:

- Die Herstellung von Synthesegas für die Herstellung von Ammoniak
- Die Herstellung von Schwefelsäure auf der Grundlage von SO₂-Gasen aus verschiedenen Prozessen, z.B. SO₂-Gase aus der Herstellung von NE-Metallen oder der Regeneration von Abfallsäuren.

Gleichwohl sind spezifische und detaillierte Informationen über die Herstellung von NE-Metallen im BVT-Merkblatt Nichteisenmetallindustrie [61, European Commission, 2003] zu finden.

Der Anwendungsbereich dieses Dokumentes beinhaltet nicht das Folgende:

- Aufkonzentrierung oder Reinigung von Abfallschwefelsäuren
- Herstellung von Phosphaten für Nahrungsmittel.

1 OVERVIEW TO THE PRODUCTION OF LVIC-AAF

1.1 General information

1.1.1 Overview

The fertiliser industry is essentially concerned with the provision of three major plant nutrients – nitrogen, phosphorus and potassium – in plant available forms. Nitrogen is expressed in the elemental form, N, but phosphorus and potash may be expressed either as the oxide (P_2O_5 , K_2O) or as the element (P, K). Sulphur is also supplied in large amounts, partly through the sulphates present in such products as superphosphate and ammonium sulphate. Secondary nutrients may be supplied incidentally as a result of the production process and its raw materials. Micro-nutrients (trace elements) can be incorporated into the major fertilisers or supplied as speciality products [27, UNEP, 1998]. Tabelle 1.1 gives an overview of production of ammonia, acids and fertilisers, raw materials and the major environmental issues. HF production is not typically associated with fertiliser production.

Raw material	Production of	Major issues
Hydrocarbon feed, water, air	NH₃	Energy consumption Air: NO _x Waste water
NH ₃ , CO ₂	Urea, UAN	Energy consumption Air: NH ₃ , dust Waste water: NH ₃ , urea
Air, NH ₃	HNO₃	Energy export Air: N ₂ O, NO _x
SO ₂ Air	H₂SO₄	Energy export Air: SO ₂ , SO ₃ /H ₂ SO ₄ mist
Phosphate rock, H ₂ SO ₄	H₃PO₄	Air: HF, H ₂ SiF ₆ Phosphogypsum Waste water
Fluorspar, H ₂ SO ₄	HF	Air: HF, dust Anhydrite Waste water
Phosphate rock, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄	TSP/SSP	Air: HF, dust Waste water
NH ₃ , HNO ₃	AN	Air: NH ₃ , dust Waste water
AN, CaCO ₃	CAN	Air: NH ₃ , dust Waste water
Phosphate rock, SSP/TSP NH ₃ H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , HNO ₃ Various other	NPK^x	Air: NH ₃ , NO _x , HF, HCl, dust Waste water
CNTH, NH ₃	CN	Air: NO _x , dust
^x raw materials and emissions depend on the particular NPK produced		

Tabelle 1.1: Overview of products, raw materials and the major environmental issues
This table has been based on the other chapters of this document

97 % of nitrogen fertilisers are derived from ammonia and 70 % of phosphate fertilisers are derived from phosphoric acid. During the past 30 years, a very large proportion of additional production has been of phosphoric acid based fertilisers. Potash is used as such. As a consequence, these three materials, ammonia, phosphoric acid and potash, give a very good picture of the progression of the fertiliser industry. The energy required for nitrogen fertiliser production (see also Section 1.1.2.1) is fairly evenly distributed around the planet, although there has been a trend towards production in locations where cheap natural gas is available. There has also been a trend towards the production of nitrogen fertilisers in high-demand developing countries. The location of nitrogen production in developing countries therefore reflects partly the relocation nearer to sources of low-cost gas, as in the Near East and the Caribbean, but also towards the main consuming regions, such as South Asia and China. In future, it will be these regions where the new capacities will be realised. In 1974, the developing countries accounted for 27 % of ammonia capacity. By 1998, their share had increased to 51 % (see also Section 2.1). West Europe's share fell from 13 % in 1988 to 9 % in 2000 [2, IFA, 2005].

Phosphoric acid is obtained by a reaction between phosphate rock and an acid, mostly sulphuric acid (see Section 5.2). Over the past two decades there has been a distinct trend towards the processing of phosphate rock in countries with substantial natural resources of this material, especially in North Africa and the US, but also in the Middle East, South and West Africa and China. This trend is expected to continue. In Western Europe, phosphoric acid capacity and output have fallen by 52 % since 1988. The main producers of phosphate rock and phosphate fertilisers are the US, the former USSR, China, the Maghreb countries, Egypt, Senegal, Togo and South Africa, and the Middle East. Several of these countries are developing countries and the phosphate industry makes an important contribution to their economies [2, IFA, 2005].

Potash is produced in the few countries where the ores are located. Russia and Belarus account for about 33 % of the world's production capacity, North America – mostly Canada – for 40 %, Western Europe for 17 % and Israel and Jordan for 8 %, these few regions thus accounting for a total of 98 % of world capacities [2, IFA, 2005].

With the exception of HF, the main application of the products addressed in Tabelle 1.1 is as fertiliser or in the fertiliser industry. Tabelle 1.2 gives examples for non fertiliser related applications of some LVIC-AAF products.

Product	Application, non fertiliser related
HNO ₃	Nitrating agent in the preparation of explosives and organic intermediates, chemical in metallurgy
H ₂ SO ₄	Acidic dehydrating reaction medium in organic chemical and petrochemical processes, production of TiO ₂ pigments, hydrochloric acid, and hydrofluoric acid, pickling and descaling steel, for leaching copper, uranium, and vanadium ores in hydrometallurgical ore processing, and in the preparation of electrolytic baths for non-ferrous metal purification and plating
HF	see Section 6.1
AN	Porous ammonium nitrate prills are still an important component of explosives
Urea	Production of melamine, preparation of urea-formaldehyde resins, feed for cattle and other ruminants (mainly in the US), for DeNO _x -processes

Tabelle 1.2: Examples for non fertiliser related applications of some LVIC-AAF products [15, Ullmanns, 2001]

1.1.2 Environmental issues

1.1.2.1 Energy consumption and emission of greenhouse gases

For emissions of N₂O from the production of nitric acid, see Section 3.1 and Tabelle 3.7.

Energy consumption has become an environmental issue because of the ecological impact of energy production and transport, and because of the emission of greenhouse gases from fuel burning. Fertiliser production currently accounts for about 2 – 3 % of the total global energy consumption. For Western Europe, the corresponding figure is about 1 %. Nitrogen fertilisers account for a large majority of this consumption. Most of the energy for fertiliser production is required by the fixation of atmospheric nitrogen to **manufacture ammonia**. Considerable energy is also required for the **conversion of ammonia to urea**. For the manufacture of ammonium nitrate, the conversion of ammonia to nitric acid provides a net energy gain which can be used, for example, to produce electrical energy via a steam turbine. The neutralisation of ammonia with nitric acid to produce ammonium nitrate also releases energy. In the case of phosphate fertilisers, energy is required for the mining of the ore, for the production of phosphoric acid, for the further processing into finished products and for pollution control [27, UNEP, 1998].

Although fertiliser production will always consume large amounts of energy in processes requiring high temperatures and pressures, the industry has become more energy efficient through improved design. Ammonia factories built in 1990 used some 30 per cent less energy per tonne of nitrogen than those designed around 1970. Energy use in a new plant, using natural gas in a reforming process, including raw materials, can now be lower than 30 GJ/tonne NH₃, compared with 75 GJ/tonne for the processes prevalent in the early 1960s. Partial oxidation processes use considerably more energy than reforming processes. In 1995, the average for all plants in the US fertiliser industry was about 40 GJ/tonne [27, UNEP, 1998].

1.1.2.2 Energy export

Amongst the AAF industries the production of **sulphuric acid** and **nitric acid** are candidates for exporting energy as high, medium, or low pressure steam or as hot water. If all thermal energy is converted to electrical power via a steam turbine, the net energy export will be reduced by approximately 65 %.

See also Sections 2.3.1.1, 3.2.6 and 4.4.15, Tabelle 4.17, Tabelle 4.18, Tabelle 4.19 and Tabelle 4.20.

Production of	Export as	Remarks
HNO ₃	HP steam	Plants optimised for maximum energy export tend to have low temperatures in tail gases. 1. This might entail a safety issue, due to the potential for formation of AN in the expander turbine and the stack, see Section 3.4.10 2. This might interfere with the selection and Anwendbarkeit of tail gas treatment systems, see Section 3.4.10 and 3.4.6
H ₂ SO ₄	HP steam LP steam Hot water	The potential for energy export depends on the combination of the SO ₂ source, the SO ₂ level in the inlet gas and the applied conversion process. The energy export can be increased significantly, if the waste heat from the acid cooling can be recovered and used
NH ₃	HP steam	Ammonia plants can be designed to export energy and at the same time improving the net energy consumption

Tabelle 1.3: Considerations on energy export
 This table is based on the referenced sections

1.1.2.3 High exhaust gas volume flows

The main pollutants emitted to air are NO_x, SO₂, HF and dust (see again Tabelle 1.1). However, the assessment of emissions from various sources needs to take into account the actual emission volume flow, which can differ significantly from source to source. To give an impression, Tabelle 1.4 shows some examples for emission volume flows.

Source	Volume flow	Unit
Prilling, various productions	90000 – 2000000 ^x	Nm ³ /hour
Other finishing sections, various productions	92000 – 340000	
Tail gas from nitric acid plants	20000 – 300000 ^x	
Tail gas from sulphuric acid plants	25000 – 125000 ^x	
Phosphate rock digestion	8000 – 25000	
Den, crusher, and enclosed conveyor belt (SSP/TSP)	25000	
Vent from urea synthesis section	420	
^x [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]		

Tabelle 1.4: Examples for emission volume flows
The examples are taken from this document

1.1.2.4 Large volume by-products

The following large volume by-products are generated:

- **phosphogypsum** from the production of H₃PO₄
- **fluosilicic acid** from scrubbing of exhaust gases containing HF or SiF₄, relevant in all activities which include phosphate rock digestion and the production of HF
- **anhydrite** from the production of HF.

For example, 4 – 5 tonnes of phosphogypsum are generated per tonne P₂O₅ manufactured in the production of H₃PO₄. Hence, if Europe's production capacity (2.25 Mtonnes per year according to Tabelle 5.1) for the wet process was fully used, about 9 – 11 Mtonnes per year of phosphogypsum would be generated.

All these large volume by-products show the potential for valorisation, but transport costs, contamination with impurities and the competition with, e.g. natural resources, restrict the successful marketing. Hence, excess volumes are disposed of, e.g. by landfilling.

Concerning disposal and valorisation of phosphogypsum, see Section 5.4.13.

Concerning recovery and valorisation of fluosilicic acid, see Sections 5.4.7, 6.4.4 and 10.4.3.

Concerning valorisation of anhydrite, see Section 6.4.3.

1.1.2.5 Issues arising from impurities in raw materials

Raw materials with the potential for importing undesired compounds into the LVIC-AAF plant are:

- phosphate rock (see Section 5.2.2.1.1)
- fluorspar (see Section 6.2.2)
- H₂SO₄, e.g. technical quality from non-ferrous metal industries, also known as “fatal acid” (see Sections 5.2.2.1.2 and 10.2.2).

The impurities affect the quality of products and by-products, increase pollutant concentrations in raw gases (e.g. NO_x and HF) or might cause odour nuisance.

One issue is the radioactivity in different phosphate rocks (see also Tabelle 5.4 and Tabelle 5.8) and health and safety aspects arising from such radioactivity. Phosphate rock is the feedstock for the production of H₃PO₄, SSP, TSP and phosphate present in multinutrient fertilisers. It has a natural radioactivity. However, the radioactivity levels measured are considered to be lower than the background levels [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Concerning phosphate rock selection, see Sections 5.4.9 and 5.4.10.

1.1.2.6 Safety issues

Special attention needs to be given to safety issues rising from the production of fertilisers, which might, in turn, lead to considerable environmental effects.

Hazardous situations may result from the improper storage, loading and use of some raw materials, especially compounds containing nitrogen (such as ammonia and nitric acid). For more information related to storage and loading, see [5, European Commission, 2005].

Urea

Typical ammonia emission sources in the synthesis phase are non-condensable vent streams from the ammonia recovery sections and separators. These process vent streams are the result of inerts present in the CO₂, and passivation air added to prevent corrosion. These process vent streams consist of hydrogen (H₂), oxygen (O₂), nitrogen (N₂) and in most cases ammonia (NH₃) and carbon dioxide (CO₂). Particular amounts of H₂, O₂ and NH₃ may lead to the formation of an explosive gas mixture. The risk can be reduced by catalytic combustion of H₂ present in the CO₂ feedstock to values below 300 ppm or by diluting the vent streams with CO₂ or N₂ [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

See Section 8.4.5 for the Sicheres Auswaschen von .

AN or AN based NPK fertilisers

Self-sustaining decomposition (SSD) is the phenomenon that a fertiliser containing nitrate locally starts to decompose and this decomposition propagates through the total mass without further external heating (however, in most cases it starts with some external source of heat). The SSD of AN at atmospheric pressure requires a fixed matrix, on which the reaction of molten AN takes place, and a catalyst. AN does not show SSD by itself. A number of materials have a strong catalytic effect on the SSD of AN or materials containing AN, including acids, chlorides, organic materials, chromates, dichromates, certain metals (such as zinc, copper and lead) and salts of manganese, copper and nickel. Some AN based NPK fertilisers also meet both requirements (fixed matrix and catalyst), making the SSD of these fertilisers possible. However,

the SSD of NPK does not lead to detonation. SSD might lead to the release of large amounts of toxic gases and vapour (such as NO_x up to 300 times the volume of the solid fertiliser). This could theoretically lead to a physical explosion when the gases cannot escape from a closed object.

After solidification of the fresh fertiliser, heat development in some cases is still rather high. A few days after solidification, some of the fertilisers (e.g. SSP and TSP) are still curing. Some of the processes taking place during curing are exothermic (e.g. neutralisation). Generally, the temperature rises less than 10 °C [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

See Section 9.2.2 about the safety issues of AN production.

Deposits of AN in HNO_3 plants

For safety concerns related to deposits of AN in HNO_3 plants, see Sections 3.4.1, 3.4.10, 3.4.11 and 3.5.

1.2 Integrated production sites

1.2.1 Overview

Abbildung 1.4 gives an overview of the boundaries and links between the LVIC-AAF industries. Accordingly, it is no surprise that often a suitable combination of productions (and not only fertiliser production) is carried out on one integrated site.

Besides economic driving force, integration offers various environmental benefits:

- more options to efficiently recycle material streams
- efficient share of equipment, e.g. the NH_3 vaporiser
- efficient generation and use of utilities
- increased heat integration
- efficient share of treatment facilities, e.g. neutralisation or biological treatment of waste waters
- reduced bulk storage and, hence, less emissions from storage
- reduced loading/unloading of raw materials and, hence, less emissions from loading /unloading
- more options for recycling condensates, process and scrubbing waters, which in turn can enable the use of more efficient scrubbing liquids, e.g. acidic instead of water
- less transport, reducing emissions to air and risk of major accidents.

However, these advantages are partially offset by the following considerations:

- integration might decrease the operational flexibility
- problems in one plant might affect other plants
- shutdown for maintenance might cause shutdown of dependent processes
- integration increases management, control and logistical requirements.

1.2.2 Some examples

Only very large sites include production of the whole range of fertilisers. Typically, an integrated site is focused on the production of nitrogen (or AN) based fertilisers or phosphate fertilisers. Abbildung 1.1, Abbildung 1.2 and Abbildung 1.3 give typical examples for portfolios and relative production capacities of nitrogen-based and phosphate-based plants.

Urea is produced only when integrated with an **ammonia** plant. The ammonia plant provides the required feed (NH_3 and CO_2 , even in the required molar ratio) and might also, if designed for energy export, contribute to the steam requirements of the urea plant. For more details on the production of urea, see Section 8.2. For an example of integration of **HNO_3 with AN** production, see Section 1.4.1. An advanced example for integrated production is the operation of an “**ODDA**” plant for the manufacture of NPK by the nitrophosphate route (see Section 7.2.2.1). Because of the required starting materials and the generation of co-products, the nitrophosphate route is usually realised when integrated with ammonia, HNO_3 and CAN production. The liquid ammonia is also used to economically cool the nitrophosphoric acid section. For more details on the nitrophosphate route, see Section 7.2.

Another typical combination is the production of **H_2SO_4 and H_3PO_4** . The produced H_2SO_4 is used as a raw material for H_3PO_4 and, additionally, the energy available from the sulphuric acid plant is used to generate electricity in steam turbines and to concentrate weak H_3PO_4 to intermediate concentrations in a vacuum evaporation section. The production of H_2SO_4 can also be integrated with the production of **non-ferrous metals (copper, lead or zinc)**, the production of **TiO_2** or with **organic chemical industries** through the recovery of spent acids, e.g. from nitrations and sulfonation.

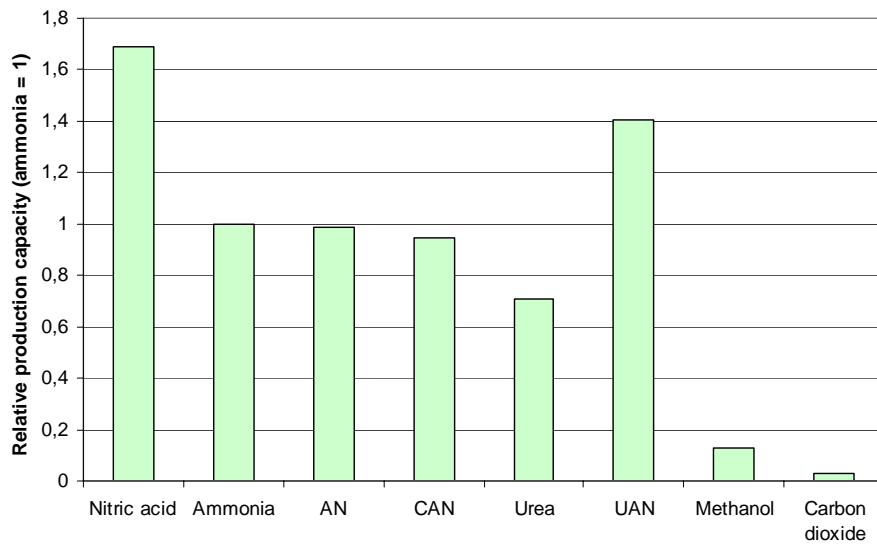


Abbildung 1.1: Example A for portfolio and relative capacities of a nitrogen-based fertiliser site
 The example plant also produces other chemicals, such as urea formaldehyde, formalin and aluminium sulphate

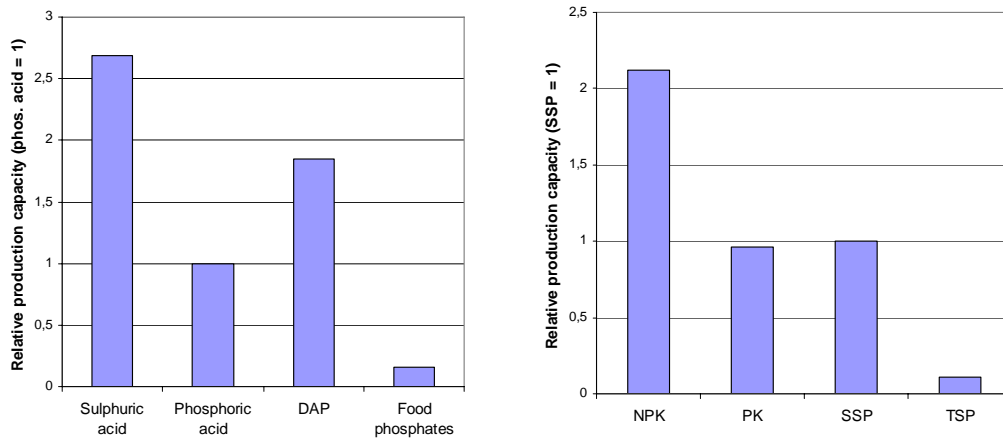


Abbildung 1.2: Two examples for portfolio and relative capacities of phosphate-based fertiliser sites
 The example plant on the left also produces AlF_3

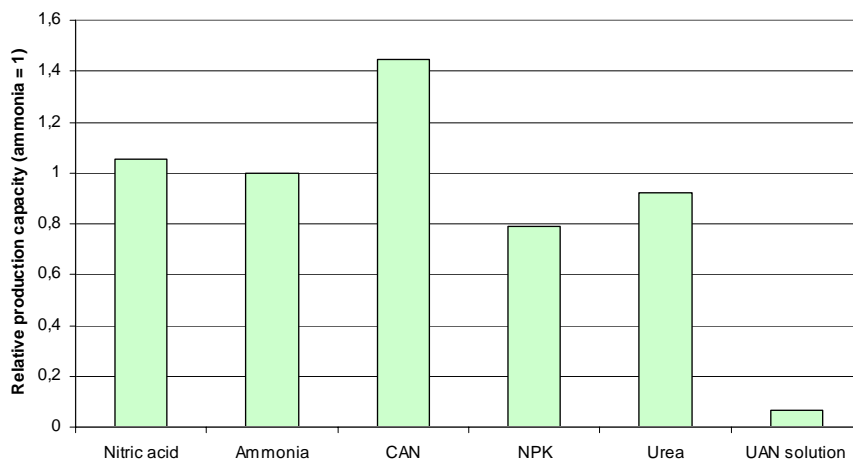


Abbildung 1.3: Example B for portfolio and relative capacities of a nitrogen-based fertiliser site
 The example plant produces melamine and CO_2 on the same site

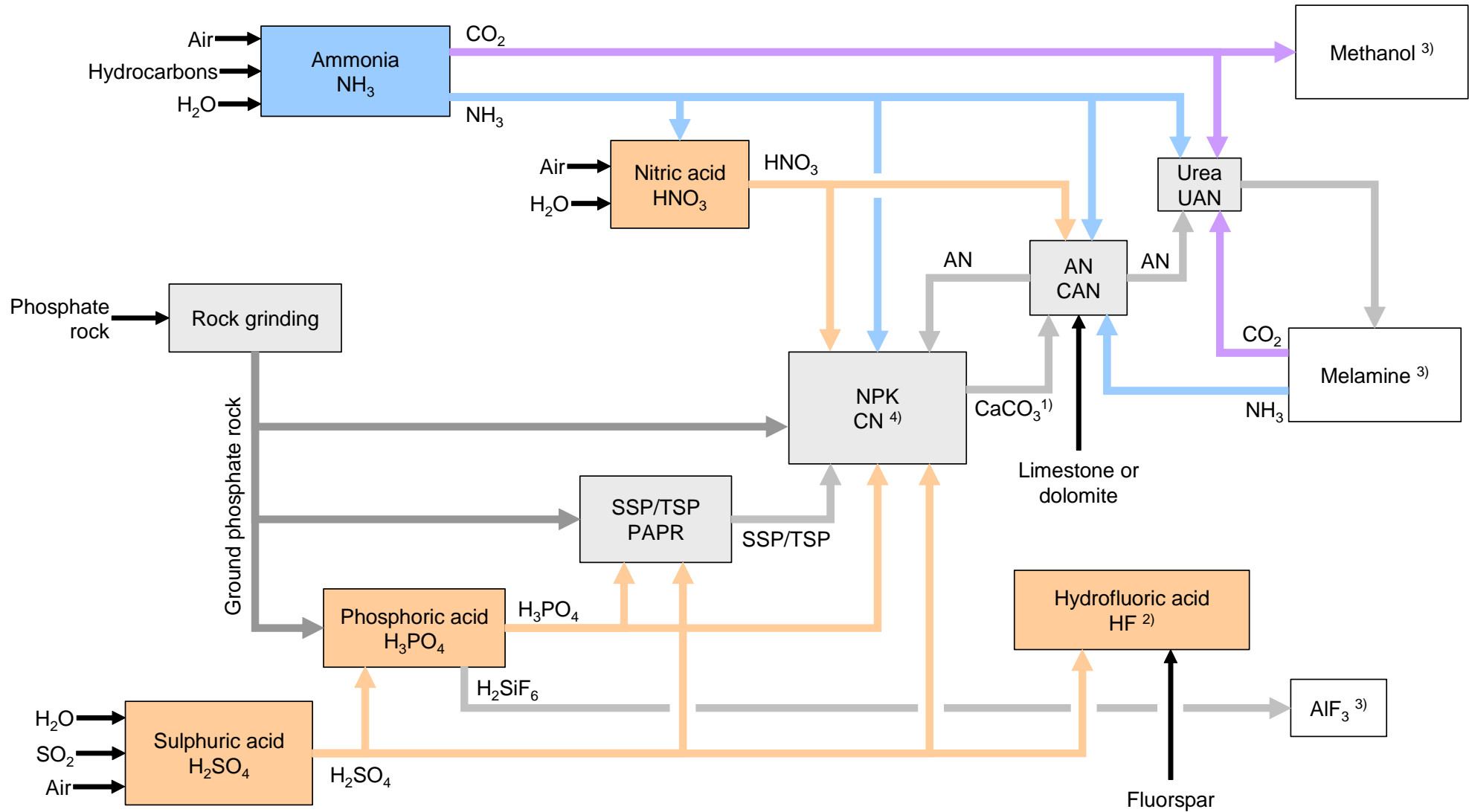


Abbildung 1.4: Overview of boundaries and links between the LVIC-AAF industries

The figure is based on [9, Austrian UBA, 2002, 107, Kongshaug, 1998]. For an explanation of the abbreviations, see Section 13 “Glossary”.

¹⁾ only with NPK production using the nitrophosphate route

²⁾ not typically produced on fertiliser sites

³⁾ not described in this document

⁴⁾ CN is Ca(NO₃)₂, and is alternatively produced by neutralisation of HNO₃ with lime (not described in this document)

1.2.3 Supply of steam and electricity

The nitrogenous fertiliser plant is especially a major consumer of energy for meeting various heating requirements and mechanical energy for driving different equipment, such as compressors, pumps and fans. Often, the bigger equipment is driven by steam turbines and the smaller one by electrical motors.

Electrical power is taken from the public grid or generated on-site.

The steam is supplied by boiler plants, cogeneration plants or is produced in waste heat boilers using energy from ammonia, nitric acid or sulphuric acid production.

For detailed information on generation of steam and electrical power, see [10, European Commission, 2005].

1.2.3.1 Steam turbines and steam grid

Abbildung 1.5 shows an example for a steam system (or steam grid) on a fertiliser plant. The steam extracted from the turbines is used to provide process steam at required pressures. Major examples for steam turbine driven equipment are:

- the synthesis gas compressor of the ammonia plant
- refrigeration compressors
- the CO₂ compressor of the urea plant
- the air compressors of the sulphur burner in sulphuric acid plants.

Condensing turbines (in Abbildung 1.5 marked with a cross) are used to balance the load on the different steam headers. Reduction of pressure without generating power is generally avoided, however, to take care of power/steam mismatches, startup conditions and emergencies, a system for pressure reduction and de-superheating (“PRDS valve”) is installed.

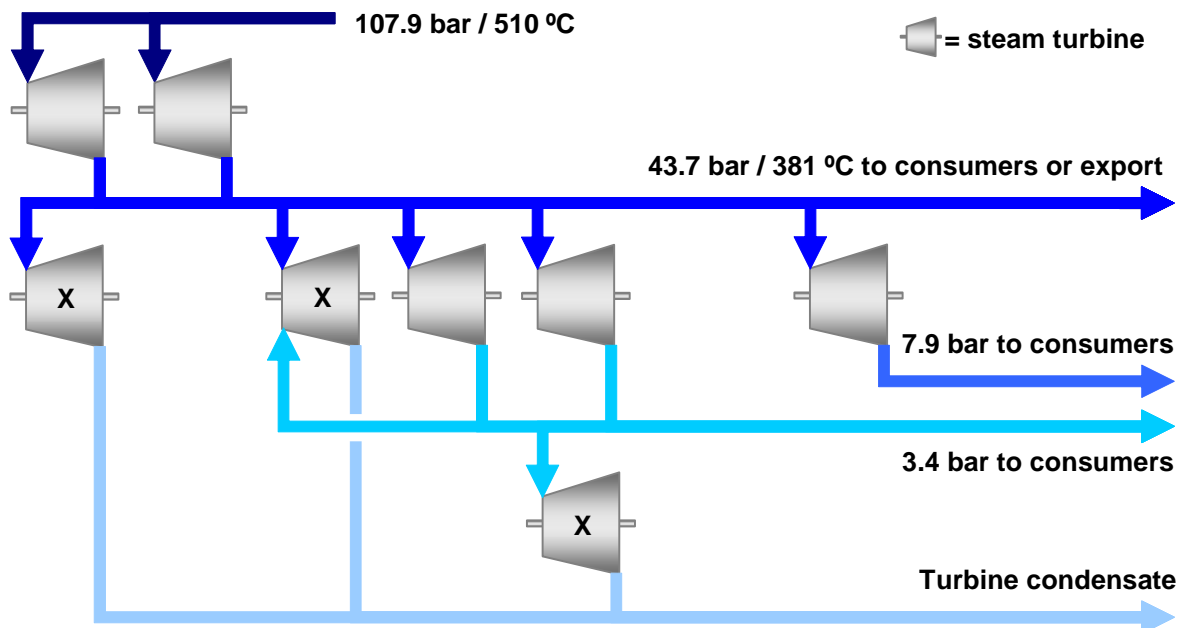


Abbildung 1.5: Example for a steam system (or steam grid) on a fertiliser plant
 In this example, 360 tonnes/hour steam are provided by the ammonia plant.
 The figure is based on [163, Haldor Topsoe, 2001]

1.2.3.2 Exporters and consumers on an integrated production site

Tabelle 1.5 gives an overview of net exporters and consumers of energy in an integrated production site.

Exporters	Potential for export, depending on design	Potential for autothermal operation	Consumers
H ₂ SO ₄ HNO ₃	NH ₃ AN neutralisation/ evaporation	Phosphate rock digestion (for H ₃ PO ₄ , SSP/TSP, NPK) AN granulation	NH ₃ Urea H ₃ PO ₄ evaporation AN evaporation HF Rock grinding Finishing sections (granulation, prilling, drying, cooling)

Tabelle 1.5: Overview of net exporters and net consumers of energy on an integrated site

1.3 Overview of emissions and consumption levels

For emissions from specific production, please see Sections X.3 of this document.

1.4 ALLGEMEINE TECHNIKEN, DIE BEI DER BESTIMMUNG DER 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, Verminderung 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 eine oder mehrere dieser Überlegungen eingegangen. So weit möglich, wird zur Beschreibung der Techniken eine Standardstruktur benutzt. Dies ermöglicht ein 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 1.6 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 Minde-rungs-) Technik anzusprechende Umweltauswirkungen, einschließlich erreichter Emissionswerte und Wirkungsgrade. Nutzen der Technik für die Umwelt im Vergleich zu 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.
Medienübergreifende Effekte	Jegliche Nebenwirkungen und Nachteile, die durch die Anwendung der Technik verursacht werden. Detaillierte Informationen über Umweltprobleme der Technik im Vergleich mit anderen.
Anwendbarkeit	Abwägung der Faktoren, die mit der Anwendung und Nachrüstung der Technik verbunden sein können (z. B. Platzbedarf, prozess-spezifische Aspekte). Wurden keine Informationen über Ein-schränkungen vorgelegt, wird die Technik als "allgemein anwend-bar" charakterisiert.
Wirtschaftliche Aspekte	Informationen zu (Investitions- und Betriebs-) Kosten und mögli-che Einsparungen (z. B. verringerter Rohstoffverbrauch, Abfallge-bühren), auch bezogen auf das Leistungsvermögen der Technik
Anlass für die Umsetzung	Gründe für die Anwendung der Technik (z. B. andere Gesetze, Verbesserung der Produktqualität)
Referenzliteratur und Beispielanlagen	Literatur mit genaueren Informationen zur Technik und Verweisen auf Anlagen, bei denen der Einsatz der Technik berichtet wird

Tabelle 1.6: Information breakdown for each technique described in this section

1.4.1 Steigerung der Prozessintegration (1)

Beschreibung

In der Beispielanlage wurde die Integration der Salpetersäure- und der AN-Anlage gesteigert (hinsichtlich eines Überblicks über die Salpetersäure-Herstellung siehe Abschnitt 3.2; hinsichtlich eines Überblicks über die Herstellung von AN siehe Abschnitt 9.2). Es wurden folgende Maßnahmen verwirklicht:

- gasförmiger (überhitzter) NH_3 ist ein gemeinsamer Rohstoff. Beide Anlagen können einen NH_3 -Verdampfer, der mit Prozessdampf aus der AN-Anlage betrieben wird, gemeinsam nutzen
- in der AN-Anlage verfügbarer ND-Dampf kann mittels zweier Wärmeaustauscher zum Aufheizen des Kesselspeisewassers (KSW) von 43 °C auf etwa 100 °C genutzt werden (siehe Abbildung 1.6)
- das heiße KSW kann dann auch genutzt werden, um das Abgas der Salpetersäure-Anlage vorzuwärmen
- Prozesskondensat aus der AN-Anlage wird in die Absorptionskolonne der Salpetersäure-Anlage rückgeführt.

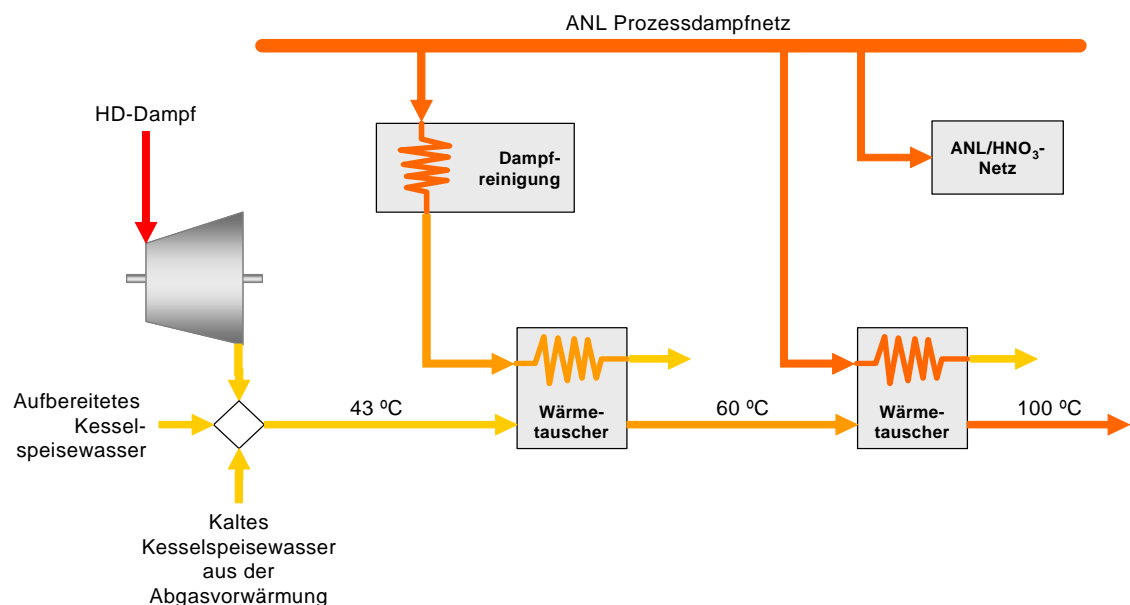


Abbildung 1.6: Aufheizen von KSW mit Dampf aus der AN-Anlage [140, Peudpièce, 2006]

Erzielte Umweltvorteile

- Verbesserte Energieeffizienz
- Verringerte Abwasseremissionen
- Einsparungen von entmineralisiertem Wasser.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Insbesondere dort anwendbar, wo Prozesse ohnehin voneinander abhängig sind. Die Verbesserungsmöglichkeiten werden jedoch vom Einzelfall abhängig sein.

An einem integrierten Standort ist zu berücksichtigen, dass Änderungen in einer Anlage Einfluss auf Parameter anderer Anlagen haben können. Das gilt auch für Änderungen, die aus umweltbedingtem Anlass durchgeführt werden [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile aufgrund:

- verbesserter Energieeffizienz
- geringerem Verbrauch von entmineralisiertem Wasser
- geringere Investitionen durch Nutzung eines gemeinsamen Ammoniak-Verdampfers.

Im Beispielfall werden bei den Betriebskosten Einsparungen von mehr als 1000000 EUR /Jahr erreicht.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile und verringerte Emissionen ins Wasser.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[140, Peudpièce, 2006], Grande Paroisse, Rouen

1.4.2 Steigerung der Prozessintegration (2)

Beschreibung

Die Abgase aus dem Primär- und Sekundär-Zersetzer der Harnstoff-Anlage im Beispiel eines Düngemittel-Standorts enthalten NH_3 und CO_2 . *Bei der früheren Anordnung*:

- wurde NH_3 nach Entfernung von CO_2 in einer MEA-Lösung in den Prozess rückgeführt. Zur Rückführung wurden die NH_3 -Dämpfe mittels eines wassergekühlten Kondensators gekühlt und mittels zweier Kolbenverdichter auf 18,6 Bar verdichtet.
- gleichzeitig wurde in der NPK-Anlage NH_3 bei 0 °C aus dem Lagerbehälter abgezogen und mittels ND-Dampf auf 5,9 Bar verdampft und zur Neutralisation von H_3PO_4 verwendet.

Bei der neuen Anordnung wird NH_3 nur im Harnstoffsektor auf 5,9 Bar verdichtet and dann aus dem Harnstoff- dem NPK-Bereich zugeführt.

Erzielte Umweltvorteile

- verringerter Verbrauch von elektrischem Strom für die Verdichtung
- ND-Einsparungen.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Die Verbesserungsmöglichkeiten werden jedoch vom Einzelfall abhängig sein.

An einem integrierten Standort ist zu berücksichtigen, dass Änderungen in einer Anlage Einfluss auf Parameter anderer Anlagen haben können. Das gilt auch für Änderungen, die aus umweltbedingtem Anlass durchgeführt werden [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile. Amortisationszeit: 2 Monate.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[173, GreenBusinessCentre, 2002]

1.4.3 Umgang mit Überschussdampf

Beschreibung

An einem integrierten Produktionsstandort wird Dampf verschiedener Drücke zu Heizzwecken und zum Antreiben verschiedener mechanischer Aggregate eingesetzt und erzeugt. Abhängig von den Besonderheiten des Produktionsstandorts kann Überschussdampf erzeugt werden. Dabei wird entsprechend folgender Prioritäten vorgegangen:

1. Druckverminderungen ohne Nutzung der verfügbaren Energie allgemein vermeiden
2. Optimierung (*try und adjust*) des gesamten Dampfsystems dahingehend, dass die Entstehung von Überschussdampf durch Minimierung des Gesamtverbrauches minimiert wird
3. Verwendung des Überschussdampfes am oder außerhalb des Standortes
4. Dampf nur als letzte Möglichkeit zur Erzeugung elektrischen Stroms einsetzen, wenn örtliche Gegebenheiten den Einsatz überschüssiger thermischer Energie am Standort oder außerhalb des Standortes verhindern.

Als Beispiel für den Einsatz von ND-Dampf zur Kühlung siehe Abschnitt 9.4.2 "Rückgewinnung von Abwärme zum Kühlen von Prozesswasser".

Erzielte Umweltvorteile

- verringerter Energieverbrauch.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor, von Kostenvorteilen kann jedoch ausgegangen werden.

Anlass für die Umsetzung

Verringerter Energieverbrauch and Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

1.4.4 Ersatz alter PRDS-Ventile

Beschreibung

Dampfdruckminderungen ohne Strom zu erzeugen werden allgemein vermieden. Um jedoch Strom/Dampf-Fehlanpassungen, Anfahrbedingungen und Notfällen zu begegnen, wurde ein System zur Druckminderung und zum Schutz gegen Überhitzung ("PRDS-Ventil") eingebaut.

Das bisherige PRDS-Ventil musste mit einem Mindestdurchfluss von 150 kg/Stunde betrieben werden, damit das Ventil erforderlichenfalls sofort öffnet. Dieser Durchfluss verursachte Erosion der Ventilinnenseiten und führte sogar zu noch einem höherem Dampfstrom, was schließlich zu einer kontinuierlichen Entlüftung von Dampf führte.

Das neue PRDS-System mit pneumatischen Ventilen erfordert zur Sicherstellung schnellen Öffnens einen Durchfluss von nur 20 kg/Stunde. Die Erosion wurde drastisch verringert.

Erzielte Umweltvorteile

- verringerter Energieverbrauch.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile. Amortisationszeit: 8 Monate.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[173, GreenBusinessCentre, 2002]

1.4.5 Optimierung/Instandhaltung von Vakuumpumpen

Beschreibung

An einem Produktionsstandort für Düngemittel werden verschiedene Vakuumpumpen eingesetzt. Um einen effizienten Betrieb zu erreichen, sind Wahl der richtigen Größe und die Instandhaltung wesentlich.

In der Beispielanlage sind zwei Vakuumpumpen mit einer Kapazität von 500 m³/Stunde und 0,3 Bar Vakuum im Einsatz, eine davon mit Ventildrosselung. Die Kapazität sank aufgrund ungleicher Abnutzung. Bei den Vakuumanschlüssen wurden Undichtigkeiten gefunden. Nach Instandhaltung wird das Vakuum mit nur einer Pumpe erzeugt.

Erzielte Umweltvorteile

- verringerter Energieverbrauch
- im einfachen Beispiel wurden Einsparungen von 15 kW erreicht.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile können angenommen werden.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[173, GreenBusinessCentre, 2002]

1.4.6 Massenbilanzen

Beschreibung

Massenbilanzen stellen wichtige Werkzeuge für das Verständnis eines komplexen Produktionsstandorts und für die Entwicklung von Prioritäten für Verbesserungsstrategien dar. Für folgende Parameter werden Massenbilanzen berücksichtigt:

- Nährstoffe: Stickstoff (z. B. Rohstoffe, Produkte, NH₃-Emissionen, Wäscherflüssigkeiten)
- Nährstoffe: P₂O₅ (z. B. Rohstoffe, Produkte, Staubemissionen, Phosphatgips)
- Dampf (einschließlich Drücken and Temperaturen)
- Wasser (z. B. KSW, Kühlwasser, Prozesswasser, Kondensate, Wäscherflüssigkeiten)
- CO₂ (hinsichtlich eines Beispiels siehe Tabelle 1.7)
- Rohstoff-Input (z. B. Einsatz von Kalk aus der Umsetzung des CNTH bei der CAN-Herstellung).

	Input ^x	Output ^x		
		Zum Wiedereinsatz	Freisetzung	
Ammoniak-Anlage 1			203,9	Durch Aufheizen
		348,8		
Ammoniak-Anlage 2			72,9	Durch Aufheizen
			75,8	Durch CO ₂ -Desorption
		97,2		
CO ₂ -Anlage	57,1			
ODDA-Anlage	63,1		5,7	
Harnstoff-Anlage	279,1			
Melamin-Anlage		66,9	25,1	
Insgesamt freigesetzt			383,4	
^x Angaben in 1000 Tonnen CO ₂ pro Jahr				

Tabelle 1.7: Beispiel einer CO₂-Bilanz

Diese Tabelle basiert auf Abb. 4 von [9, Austrian UBA, 2002]

In [9, Austrian UBA, 2002] ist ein Beispiel einer Wasser-Bilanz für die Herstellung von NPK-Düngemitteln dargestellt.

Erzielte Umweltvorteile

- ermöglicht die Entwicklung von Verbesserungsstrategien.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Zusätzliche Kosten für Überwachung und Einführung/Pflege von Datensätzen. Kostenvorteile aufgrund der durchgeführten Verbesserungen.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

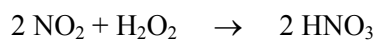
Referenzliteratur und Beispielanlagen

[9, Austrian UBA, 2002]

1.4.7 Rückgewinnung von NO_x aus Abgasen

Beschreibung

In der Beispielanlage (Herstellung von Explosivstoffen) wird aus den Abgasen der Reaktion, den Vorlagebehältern, der Zentrifugation und den Pufferbehältern mittels Wäsche NO_x zurückgewonnen (siehe Abbildung 1.7). Die ersten drei Absorptionstürme werden mit Wasser betrieben, der letzte mit H₂O₂. H₂O₂ wird zur Oxidation von NO eingesetzt:



Dies führt zu einer massiven Verbesserung des Wirkungsgrades der Absorption. Das emittierte NO_x besteht zu >98 % aus NO₂.

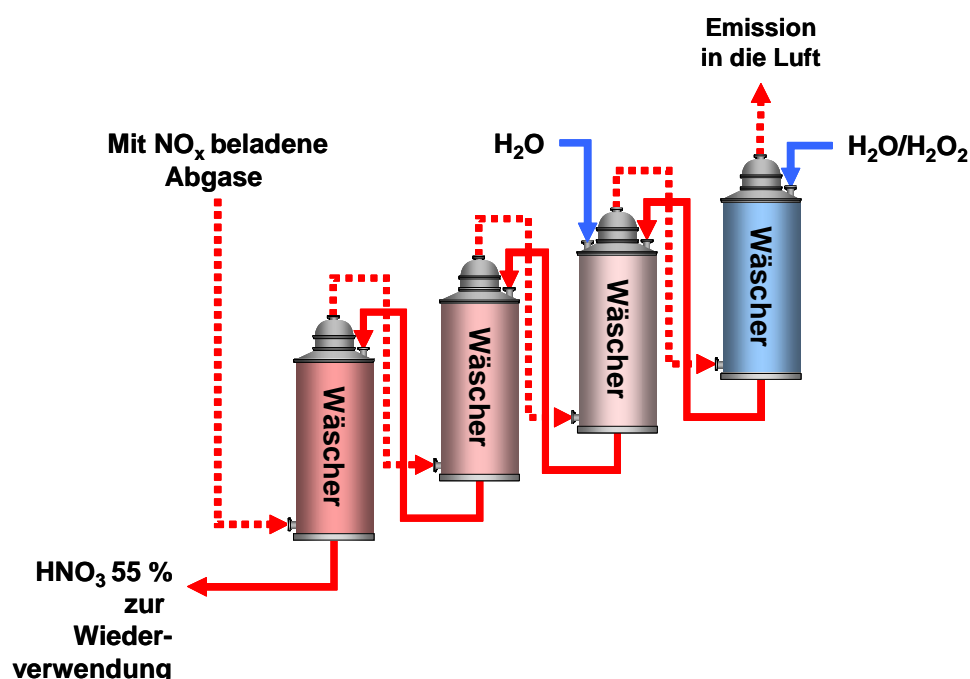


Abbildung 1.7: Rückgewinnung von NO_x aus Abgasen mittels einer Wäscherkaskade

Erzielte Umweltvorteile

- wirksame Rückgewinnung von NO_x aus Abgasen
- es wurden Emissionswerte von 113 – 220 mg/Nm³ erreicht.

Medienübergreifende Effekte

Energie und H₂O₂-Verbrauch.

Betriebsdaten

Betriebsdaten des Beispiels:

- Durchfluss der Wäscherkaskade: 7700 m³/Stunde
- Wäschermedium im letzten Wäscher: 15 % H₂O₂

Anwendbarkeit

Insbesondere anwendbar in Fällen, wo selbst mit technisch ausgereiften Wäschersystemen keine vergleichbaren Emissionswerte erreicht werden. Die einzige Information, die über die Anwendung von H_2O_2 zur NO_x -Rückgewinnung in der LVIC-AAF-Industrie geliefert wurde, bezieht sich jedoch auf die Herstellung von Salpetersäure, siehe Abschnitt 3.4.10.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor. Zusätzliche Kosten für H_2O_2 , Vorteile durch die Rückgewinnung von N-Verbindungen.

Anlass für die Umsetzung

Siehe "Erzielte Umweltvorteile".

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[15, Ullmanns, 2001, 153, European Commission, 2006]. In zwei Beispielanlagen (Herstellung von Explosivstoffen) wird diese Technik zur Rückgewinnung von NO_x aus verschiedenen Abgasen eingesetzt.

1.4.8 Techniken, die an anderer Stelle in diesem Dokument beschrieben sind

Beschreibung

Eine Reihe von Techniken, die für die Bestimmung produktspezifischer BVT berücksichtigt wurden, sind möglicherweise innerhalb der LVIC-AAF-Industrie breiter einsetzbar:

- Abschnitt 2.4.6 “Energieaudits”
- Abschnitt 2.4.7 “Weiterentwickelte Prozesssteuerung”
- Abschnitt 2.4.10 “SNCR beim Primärreformer”
- Abschnitt 2.4.12 “Vorwärmen der Verbrennungsluft”
- Abschnitt 2.4.23 “NO_x-arme Brenner”
- Abschnitt 3.4.9 “Selektive katalytische Reduktion von NO_x (SCR)”
- Abschnitt 4.4.13 “Instandhaltung von Wärmetauschern”
- Abschnitt 8.4.13 “Überwachung von Leitparameter”.

Erzielte Umweltvorteile

Siehe die in Bezug genommenen Abschnitte.

Medienübergreifende Effekte

Siehe die in Bezug genommenen Abschnitte.

Betriebsdaten

Siehe die in Bezug genommenen Abschnitte.

Anwendbarkeit

Siehe die in Bezug genommenen Abschnitte.

Wirtschaftliche Aspekte

Siehe die in Bezug genommenen Abschnitte.

Anlass für die Umsetzung

Siehe die in Bezug genommenen Abschnitte.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

Siehe die in Bezug genommenen Abschnitte.

1.4.9 Umweltmanagement-Instrumente

Beschreibung

In der Regel werden die besten Umweltleistungen durch die Einführung der besten Technologie und deren möglichst effektiven und effizienten Betrieb erzielt. Dieser Tatsache wird in der Definition von „Techniken“ in der IVU-Richtlinie Rechnung getragen, die darunter „sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, errichtet, unterhalten, betrieben und außer Betrieb genommen wird“ versteht.

In IVU-Anlagen stellen Umweltmanagementsysteme (UMS) ein Werkzeug dar, das Betreiber benutzen können, um die Fragen der Auslegung, Errichtung, Wartung, des Betriebs und Stilllegung auf systematische und nachvollziehbare Weise bearbeiten zu können. Ein UMS umfasst die Organisationsstruktur, Zuständigkeiten, Verfahrensweisen, Prozeduren, Abläufe und Ressourcen für die Entwicklung, Umsetzung, Erhaltung, Überprüfung und Kontrolle der Umweltpolitik. Am effektivsten und effizientesten sind Umweltmanagementsysteme, wenn sie integraler Bestandteil des Gesamtmanagements und des Betriebes einer Anlage sind.

Innerhalb der Europäischen Union haben sich viele Organisationen entschieden, freiwillig ein Umweltmanagementsystem nach EN ISO 14001:1996 oder dem EU-Umwelt-Audit-System EMAS einzuführen. EMAS beinhaltet die Anforderungen an das Managementsystem nach EN ISO 14001, legt darüber hinaus jedoch Wert auf die Einhaltung von Rechtsvorschriften, erreichte Umweltleistung und die Einbeziehung der Mitarbeiter. Außerdem fordert es die externe Verifizierung des Managementsystems und die Validierung einer öffentlichen Umweltschutzerklärung (nach EN ISO 14001 ist die Eigenerklärung eine Alternative zur externen Verifizierung). Außerdem gibt es auch viele Organisationen, die sich für nicht standardisierte UMS, die auf ihre Bedürfnisse zugeschnitten sind, entschieden haben.

Während die zwei genormten Systeme (EN ISO 14001:1996 und EMAS) und auch die nicht genormten („benutzerdefinierten“) Systeme grundsätzlich die *Organisation* als die betrachtete Einheit sehen, legt das vorliegende Dokument eine engere Begriffsdeutung an: Z.B werden nicht alle Faktoren des Unternehmens mit einbezogen, wie beispielsweise seine Produkte und Leistungen, da die durch die IVU-Richtlinie regulierte Einheit die *Anlage* (gemäß Definition in Artikel 2) ist.

Umweltmanagementsysteme (UMS) für IVU-Anlagen können die folgenden Bestandteile haben:

- (a) Definition einer Umweltpolitik
- (b) Planung und Festlegung von Aufgaben und Zielen
- (c) Einrichtung und Durchführung von definierten Verfahrensabläufen
- (d) Überprüfung und Korrekturmaßnahmen
- (e) Überprüfung durch die Betriebsleitung/das Management
- (f) Erstellung einer regelmäßigen Umwelterklärung
- (g) Validierung durch eine akkreditierte Zertifizierungsstelle oder einen externen UMS-Prüfer
- (h) Konstruktive Aspekte für die Außerbetriebnahme der Anlage im Falle der Stilllegung
- (i) Entwicklung sauberer Technologien
- (j) Vergleich betrieblicher Leistung mittels Kennzahlen (Benchmarking).

Diese Bestandteile werden im Folgenden ausführlicher erläutert. Detaillierte Informationen zu den Bestandteilen (a) bis (g), die alle im EMAS enthalten sind, finden sich in der unten angegebenen Literatur.

(a) Definition einer Umweltpolitik

Die Unternehmensleitung ist verantwortlich für die Festlegung einer Umweltpolitik für die Anlage und hat dafür Sorge zutragen, dass diese:

- der Art, dem Umfang und den Umweltauswirkungen der Tätigkeiten gerecht wird,
- eine Verpflichtung zur Vermeidung und Kontrolle von Umweltverschmutzungen enthält,
- eine Verpflichtung zur Einhaltung sämtlicher relevanter anwendbarer Umweltgesetze und -bestimmungen sowie anderer Anforderungen enthält, denen die Organisation verpflichtet ist,
- den Rahmen für die Festlegung und Prüfung von Aufgaben und Zielen setzt,
- dokumentiert ist und an allen Mitarbeitern bekannt gemacht wird,
- der Öffentlichkeit und sämtlichen interessierten Parteien zugänglich ist.

(b) Planung, d.h.:

- Verfahren zur Bestimmung von Umweltaspekten der Anlage, damit diejenigen Tätigkeiten erkannt werden können, die eine wesentliche Auswirkung auf die Umwelt haben oder haben können, sowie aktualisiert halten dieser Informationen
- Verfahren zur Bestimmung des Zugriffs auf rechtliche und andere Vorschriften, denen die Organisation unterliegt und die auf die Umweltaspekte ihrer Tätigkeiten anwendbar sind
- Festlegung und kontinuierliche Überprüfung dokumentierter Umweltschutzaufgaben und -ziele, wobei die rechtlichen und anderen Vorschriften sowie die Standpunkte interessierter Parteien berücksichtigt werden
- Einrichten und regelmäßige Aktualisierung eines Umweltmanagementprogramms, das die Festlegung von Verantwortlichkeiten für das Erreichen von Zielsetzungen und Einzelzielen für jede relevante Funktion und Ebene ebenso einschließt, wie Mittel und Wege und den Zeitraum zu ihrer Erreichung.

(c) Einrichtung und Durchführung von definierten Verfahrensabläufen

Es ist wichtig, Systeme eingerichtet zu haben, mit denen gewährleistet ist, dass Prozeduren bekannt sind, verstanden und eingehalten werden; ein wirksames Umweltmanagement beinhaltet deshalb:

(i) Struktur und Zuständigkeiten

- Festlegung, Dokumentation und Mitteilung von Rollen, Zuständigkeiten und Befugnissen, wozu auch die Benennung eines speziell für das Management Verantwortlichen gehört.
- Bereitstellung von ausreichenden Mitteln, die für die Umsetzung und Steuerung des Umweltmanagementsystems unabdingbar sind, wozu Mitarbeiter, spezielle Fähigkeiten sowie technologische und finanzielle Mittel zählen.

(ii) Schulung, Problembewußtsein und Kompetenz

- Identifizierung des Schulungsbedarfs, damit sichergestellt ist, dass sämtliche Mitarbeiter, deren Arbeit wesentlichen Einfluss auf die Umweltauswirkungen einer Aktivität haben, entsprechend geschult wurden.

(iii) Kommunikation

- Einrichtung und Pflege von Verfahren für die interne Kommunikation zwischen den verschiedenen Ebenen und Funktionen des Betriebs einerseits und von Verfahren zur Förderung des Dialogs mit externen interessierten Parteien andererseits, sowie von Verfahren zur Entgegennahme, Dokumentation und ggf. Bearbeitung von relevanten Kommunikation mit externen interessierten Parteien.

(iv) Einbeziehung von Mitarbeitern

- Einbeziehung der Mitarbeiter in den Prozess zur Erreichung einer hohen Umweltschutzleistung durch angemessene Beteiligung, wie z.B. Vorschlagsystem, projektbasierte Gruppenarbeiten oder Umweltausschüsse.

(v) Dokumentation

- Erstellung und Pflege von aktuellen Informationen in elektronischer oder Papierform, mit denen die Kernelemente des Managementsystems und ihre Wechselwirkungen beschrieben und Hinweise auf damit in Verbindung stehende Dokumentation gegeben werden.

(vi) Effiziente Prozesssteuerung

- Angemessene Steuerung der Prozesse in allen Betriebsweisen, d.h., während der Vorbereitungs- und Startphase, im Routinebetrieb, beim Herunterfahren und unter Ausnahmebedingungen.
- Bestimmung der Schlüsselindikatoren für die Leistung und der Methoden zur Messung und Steuerung dieser Parameter (z. B. Durchfluss, Druck, Temperatur, Zusammensetzung und Menge).
- Dokumentation und Untersuchung von betrieblichen Ausnahmebedingungen zur Identifizierung und anschließenden Behebung der Grundursachen zwecks Vermeidung ihres wiederholten Auftretens (dies lässt sich durch eine Arbeitsatmosphäre ohne Schuldzuweisungen erzielen, in der es wichtiger ist, Ursachen zu erkennen, als Einzelnen Schuld zuzuweisen).

(vii) Wartungsprogramm

- Erstellung eines strukturierten Programms für die Wartung auf Grundlage der technischen Beschreibungen der Geräte, Normen etc., sowie für das Versagen von Geräten und der sich daraus ergebenden Folgen.
- Unterstützung des Wartungsprogramms durch geeignete Dokumentationssysteme und Tests.
- Eindeutige Zuweisung der Zuständigkeiten für die Planung und Durchführung von Wartungsarbeiten.

(viii) Vorbereitung auf Notfälle und Reaktionen im Notfall

- Erstellung und Pflege von Verfahren zur Identifizierung von möglichen Unfall- und Notfallsituationen, sowie zur Festlegung der Reaktionen darauf und zur Vermeidung und Verminderung etwaiger damit verbundener Umweltauswirkungen.

(d) Überprüfung und Korrekturmaßnahmen, d. h.:

(i) Überwachung und Messungen

- Erstellung und Pflege dokumentierter Verfahrensabläufe zur regelmäßigen Überwachung und Messung der wichtigsten Charakteristika von Prozessen und Aktivitäten, die wesentliche Auswirkungen auf die Umwelt haben können. Dazu gehören die Aufzeichnung von Informationen zur Verfolgung der erzielten Ergebnisse, relevante betriebliche Kontrollen und die Einhaltung der für die Anlage festgelegten Umweltzielsetzungen und -einzelziele (*siehe auch BVT-Merkblatt zur Emissionsüberwachung*).
- Festlegung und Pflege eines dokumentierten Verfahrensablaufs zur regelmäßigen Bewertung der Einhaltung relevanter Umweltgesetze und -bestimmungen.

(ii) Korrektur- und Vorbeugemaßnahmen

- Erstellung und Pflege von Verfahrensabläufen zur Festlegung von Verantwortlichkeiten und Befugnissen für den Umgang mit und für notwendige Untersuchung im Falle von Nichteinhaltungen von Genehmigungsaufgaben, anderen rechtlichen Vorschriften, Zielsetzungen und Einzelzielen; Ergreifen von Maßnahmen zur Minderung etwaiger Auswirkungen und zur Initiierung und Durchführung von Korrektur- und Vorbeugemaßnahmen, die der Größenordnung des Problems angemessen sind und im richtigen Verhältnis zur aufgetretenen Umweltauswirkung stehen.

(iii) Berichte

- Festlegung und Pflege von Verfahrensweisen zur Identifizierung, Pflege und Vorlage von verständlichen, identifizierbaren und nachverfolgbaren Umweltberichten, einschließlich Schulungsunterlagen und Berichten zu Audit- und Überprüfungsergebnissen.

(iv) Audit

- Erstellung und Pflege eines oder mehrerer Programme und Verfahren für regelmäßige Audits des Umweltmanagementsystems, die Besprechungen mit dem Personal, Inspektionen der Betriebsbedingungen und Anlagenteile sowie die Prüfung von Unterlagen und Dokumentationen beinhalten und in die Abfassung eines schriftlichen Berichts münden. Diese Audits müssen neutral und objektiv von Mitarbeitern (interne Prüfung) oder externen Parteien (externe Prüfung) durchgeführt werden. Die Programme und Verfahren müssen Umfang, Häufigkeit und Methoden für die Audits sowie die Zuständigkeiten und Anforderungen für die Durchführung von Audits und für die Ergebnisberichterstattung festlegen, damit festgestellt werden kann, ob das Umweltmanagementsystem planmäßig funktioniert und ordnungsgemäß umgesetzt und gepflegt wird.
- Abschluss des Audits bzw. des Prüfungszyklus in Intervallen von nicht mehr als drei Jahren, je nach Art, Umfang und Komplexität der Aktivitäten, der Bedeutung der damit einhergehenden Umweltauswirkungen, der Bedeutung und Dringlichkeit der in früheren Prüfungen festgestellten Probleme und der Vorgeschichte der Umweltproblemen. Komplexere Aktivitäten mit bedeutenderen Umweltauswirkungen werden häufiger einer Auditierung unterzogen.
- Es müssen angemessene Mechanismen vorhanden sein, mit denen sichergestellt werden kann, dass die Ergebnisse der Prüfungen nachverfolgt werden.

(v) Regelmäßige Bewertung der Einhaltung rechtlicher Bestimmungen

- Überprüfung der Einhaltung des geltenden Umweltrechts und des Status der Umweltgenehmigungsbedingungen oder -auflagen der Anlage.
- Dokumentation dieser Auswertung.

(e) Überprüfung durch die Betriebsleitung/das Management, d.h.:

- Überprüfung des Umweltmanagementsystems durch die oberste Leitungsebene in von dieser festgesetzten Zeitabständen, damit kontinuierlich die Eignung, Angemessenheit und Effektivität des Systems sichergestellt ist.
- Sicherstellung der Erhebung und Zusammenstellung der notwendigen Information, um der Leitung diese Bewertung zu ermöglichen.
- Dokumentation dieser Überprüfung.

(f) Erstellung einer regelmäßigen Umwelterklärung:

- Erstellung einer Umwelterklärung, in der besonderes Augenmerk auf die mit der Anlage erzielten Ergebnisse im Vergleich zu den jeweiligen Umweltober- und -einzelzielen gelegt wird. Die Umwelterklärung wird regelmäßig erstellt – einmal jährlich oder weniger häufig, je nach Bedeutung der Emissionen, Abfallerzeugung usw. In der Erklärung wird der Informationsbedarf relevanter interessierter Parteien berücksichtigt und sie ist öffentlich zugänglich (z. B. als elektronische Veröffentlichung, in Büchereien usw.).

Bei der Erstellung der Erklärung kann der Betreiber bestehende relevante Umweltindikatoren verwenden, muss dabei aber sicherstellen, dass die gewählten Indikatoren:

- i. die Leistung der Anlage genau einschätzen,
- ii. verständlich und nicht mehrdeutig sind,

- iii. einen Vergleich von Jahr zu Jahr erlauben, damit die Entwicklung der Umweltleistung der Anlage möglich ist,
- iv. einen Vergleich mit den nationalen, regionalen oder branchenbezogenen Kennzahlen – soweit sinnvoll und zweckmäßig – erlauben („benchmarking“),
- v. einen Vergleich mit den zutreffenden behördlichen Anforderungen erlauben.

(g) Validierung durch eine akkreditierte Zertifizierungsstelle oder einen externen UMS-Prüfer:

- Die Überprüfung und Validierung von Managementsystem, Prüfungsverfahren und Umwelterklärung durch eine akkreditierte Zertifizierungsstelle oder einen externen UMS-Prüfer kann bei ordnungsgemäßer Durchführung die Glaubwürdigkeit des Systems erhöhen.

(h) Konstruktive Aspekte zur Außerbetriebnahme der Anlage im Falle der Stilllegung

- Im Planungsstadium für eine neue Anlage sind die Umweltauswirkungen zu berücksichtigen, die von der endgültigen Außerbetriebnahme der Anlage ausgehen, da die Außerbetriebnahme durch vorausschauendes Denken einfacher, sauberer und kostengünstiger wird.
- Die Außerbetriebnahme erzeugt Umweltrisiken für die Kontamination des Bodens (und des Grundwassers) dar und erzeugt große Mengen festen Abfalls. Vorbeugende Techniken sind prozessspezifisch, aber allgemeine Erwägungen können folgende Punkte umfassen:
 - i. Vermeidung von unterirdischer Anlagenteile
 - ii. Ausstattung mit Eigenschaften, die den Abbruch erleichtern
 - iii. Auswahl leicht zu dekontaminierender Oberflächenstrukturen
 - iv. Verwendung von Gerätekonfigurationen, durch die das Einschließen von Chemikalien minimiert wird, und die das Abfließen lassen oder Endreinigung der Anlagenteile erleichtern.
 - v. Planung flexibler, eigenständiger Einheiten, durch die es möglich wird, die Anlage phasenweise zu schließen.
 - vi. falls möglich, Verwendung biologisch abbaubarer und wieder verwertbarer Materialien.

(i) Entwicklung saubererer Technologien:

- Der Umweltschutz sollte inhärenter Bestandteil sämtlicher Aktivitäten zum Anlagendesign des Betreibers sein, da Techniken sowohl effektiver als auch kostengünstiger sind, wenn sie zum frühest möglichen Zeitpunkt eingeplant werden. Die Absicht sauberere Technologien zu entwickeln kann beispielsweise durch F&E-Maßnahmen oder Einzelstudien realisiert werden. Alternativ zu internen Aktivitäten kann durch externe Vergabe von Aufträgen sichergestellt werden, auf dem Stand der Entwicklung zu bleiben, beispielsweise durch Kontakt halten oder Beauftragung anderer auf dem Gebiet tätiger Betreiber oder Forschungsinstitute.

(j) Vergleich betrieblicher Leistung mittels Kennzahlen (Benchmarking), d.h.:

- Durchführung systematischer und regelmäßiger Vergleiche mit nationalen, regionalen oder auf Branchen bezogenen Kennzahlen, auch für Aktivitäten im Bereich Energieeffizienz und Energiesparmaßnahmen, für die Wahl der eingesetzten Rohstoffe, Emissionen in die Luft und Einleitungen in das Wasser (beispielsweise unter Verwendung des Europäischen Schadstoffemissionsregisters, EPER), Wasserverbrauch und Abfallerzeugung.

Genormte und nicht genormte Umwelt-Management-Systeme (UMS)

Ein UMS kann ein genormtes oder nicht genormtes („benutzerdefinierter“) System sein. Die Implementierung und Befolgung eines international anerkannten genormten Systems wie EN ISO 14001:1996 kann dem UMS eine höhere Glaubwürdigkeit verleihen, insbesondere, wenn es einer ordnungsgemäß durchgeführten externen Überprüfung unterzogen wird. Die Beteiligung der Öffentlichkeit durch die Umwelterklärung und die Verpflichtung und Sicherstellung geltende umweltrechtliche Bestimmungen einzuhalten, kann EMAS zusätzliche Glaubwürdigkeit verleihen. Prinzipiell können jedoch auch nicht genormte System genauso effektiv sein, sofern sie ordnungsgemäß geplant und umgesetzt werden.

Erzielte Umweltvorteile

Bei der Einrichtung und Einhaltung eines UMS konzentriert liegt das Hauptaugenmerk des Betreibers auf der Umweltleistung der Anlage. Insbesondere die Pflege und Einhaltung eindeutiger Arbeitsanweisungen sowohl für den Normalbetrieb als auch für Ausnahmesituationen und die damit verbundenen Verantwortlichkeitsstrukturen sollten sicherstellen, dass die Einhaltung der Genehmigungsaufgaben und anderer Umweltzielsetzungen und -einzelziele für die Anlage jederzeit gewährleistet sind.

Umweltmanagementsysteme gewährleisten normalerweise die laufende Verbesserung der Umweltleistung der Anlage. Je schlechter der Ausgangslage ist, desto signifikantere kurzfristige Verbesserungen können erwartet werden. Wenn die Anlage bereits eine gute Umweltleistung aufweist, hilft das System dem Betreiber, das hohe Leistungsniveau zu halten.

Medienübergreifende Effekte

Umweltmanagementsysteme sind darauf ausgelegt, sich mit den Umweltauswirkungen insgesamt einer Anlage zu befassen, was dem integrierten Ansatz der IVU-Richtlinie entspricht.

Betriebsdaten

Dazu liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Die oben beschriebenen Bestandteile lassen sich normalerweise auf alle IVU-Anlagen anwenden. Der Umfang (z. B. die gewählte Detailebene) und die Art des UMS (z. B. genormt oder nicht genormt) hängen im Allgemeinen von der Art, Dimension und Komplexität der Anlage und der Bandbreite ihrer möglichen Umweltauswirkungen ab.

Wirtschaftliche Aspekte

Die genaue Ermittlung der Kosten und des wirtschaftlichen Nutzens der Einführung und Pflege eines guten UMS ist schwierig. Im Folgenden werden einige Studien vorgestellt, die jedoch nur Beispiele darstellen, und deren Ergebnisse nicht immer kohärent sind. Sie sind möglicherweise nicht für alle Branchen in der gesamten EU repräsentativ und sollten daher mit Vorsicht behandelt werden.

In einer schwedischen Studie von 1999 wurden alle 360 ISO-zertifizierten und EMAS-registrierten Unternehmen in Schweden befragt. Die Rücklaufquote betrug 50 %; die Studie kam unter anderem zu dem Schluss, dass:

- der Aufwand für die Einführung und den Betrieb eines UMS hoch, aber - außer im Falle von sehr kleinen Unternehmen - nicht übermäßig hoch ist; für die Zukunft ist ein Rückgang des Aufwands zu erwarten
- eine bessere Koordination und Integration des UMS mit anderen Managementsystemen eine Möglichkeit zur Kostensenkung ist

- die Hälfte aller Umweltzielsetzungen und -einzelziele innerhalb eines Jahres zu Kosteneinsparungen und/oder höheren Erträgen führen
- die größten Kosteneinsparungen durch niedrigere Ausgaben für Energie, Abfallbehandlung und Rohstoffe erzielt wurden
- die meisten Unternehmen der Ansicht sind, dass ihre Marktposition durch das UMS gestärkt wurde; ein Drittel der Unternehmen hat durch das UMS bedingte Ertragszuwächse gemeldet.

In manchen Mitgliedsstaaten werden ermäßigte Gebühren für die Umweltüberwachung verlangt, wenn die Anlage über ein zertifiziertes UMS verfügt.

Eine Reihe von Studien ¹ zeigt, dass das Verhältnis zwischen Unternehmensgröße und den Kosten der Implementierung eines UMS umgekehrt proportional ist. Ein ähnliches umgekehrt proportionales Verhältnis besteht für den Amortisationsdauer des investierten Kapitals. Beide Faktoren bedeuten für die Implementierung eines UMS in kleinen und mittelständischen Unternehmen - im Vergleich zu größeren Unternehmen - ein ungünstigeres Kosten-Nutzen-Verhältnis.

Einer Schweizer Studie zufolge können sich die durchschnittlichen Kosten für den Aufbau und die Durchführung von ISO 14001 unterscheiden:

- bei Unternehmen mit 1 bis 49 Mitarbeitern: 64000 CHF (44000 EUR) für den Aufbau des EMS und 16000 CHF (11000 EUR) pro Jahr für dessen Betrieb
- bei Industriestandorten mit über 250 Mitarbeitern: 367000 CHF (252000 EUR) für den Aufbau des EMS und 155000 CHF (106000 EUR) pro Jahr für dessen Betrieb.

Diese Durchschnittszahlen sind nicht unbedingt repräsentativ für die tatsächlichen Kosten eines UMS für einen bestimmten Industriestandort, da diese sehr stark abhängig sind von der Anzahl der bedeutsamen Einflussfaktoren (Schadstoffe, Energieverbrauch, ...) und der Komplexität der zu untersuchenden Umweltprobleme.

Eine neuere deutsche Studie (Schaltegger, Stefan und Wagner, Marcus, *Umweltmanagement in deutschen Unternehmen - der aktuelle Stand der Praxis*, Februar 2002, S. 106) gibt die folgenden EMAS-Kosten für verschiedene Industriezweige an. Es ist auffällig, dass diese Zahlen deutlich niedriger liegen als die oben genannten Angaben aus der Schweizer Studie liegen; das zeigt, wie schwierig es ist, die Kosten eines UMS zu beziffern.

Kosten für den Aufbau (EUR):

Mindestens - 18750
Höchstens - 75000
Durchschnitt - 50000

Kosten für die Validierung (EUR):

Mindestens - 5000
Höchstens - 12500
Durchschnitt - 6000

Eine Studie des Unternehmerinstituts/Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI/ASU von 1997 (*Umweltmanagementbefragung - Öko-Audit in der mittelständischen Praxis - Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigerung von Umweltmanagementsystemen in der Praxis*, Bonn) enthält Angaben zu den durchschnittlichen Einsparungen durch EMAS pro Jahr und der durchschnittlichen Amortisationsdauer. Darin wurden beispielsweise bei

¹ (Z. B. Dyllick and Hamschmidt (2000, 73) zitiert in Klemisch H. und R. Holger, *Umweltmanagementsysteme in kleinen und mittleren Unternehmen – Befunde bisheriger Umsetzung*, KNI Papers 01/02, Januar 2002, S. 15; Clausen J., M. Keil und M. Jungwirth, *The State of EMAS in the EU. Eco-Management as a Tool for Sustainable Development – Literature Study*, Institut für ökologische Wirtschaftsforschung (Berlin) und Ecologic – Institut für Internationale und Europäische Umweltpolitik (Berlin), 2002, S. 15.)

Implementierungskosten von 80000 EUR durchschnittliche Einsparungen von 50000 EUR pro Jahr festgestellt, was einer Amortisationszeit von etwa anderthalb Jahren entspricht.

Externe Kosten im Zusammenhang mit der Validierung des Umweltmanagementsystems lassen sich anhand der Richtwerte des Internationalen Akkreditierungsforums (<http://www.iaf.nu>) schätzen.

Anlass für die Umsetzung

Umweltmanagementsysteme können eine Vielzahl von Vorteilen bieten, z. B.:

- verbesserte Einsicht in Umweltaspekte des Unternehmens
 - verbesserte Entscheidungsgrundlagen
 - höhere Motivation des Personals
 - zusätzliche Möglichkeiten zur Betriebskostenreduzierung und Produktqualitätsverbesserung
 - verbesserte Umweltleistungen
 - verbessertes Unternehmensimage
 - geringere Haftungs-, Versicherungs- und Nichteinhaltungskosten
 - größere Attraktivität für Mitarbeiter, Kunden und Investoren
 - größeres Vertrauen der Aufsichtsbehörden und damit möglicherweise weniger Reglementierungsaufwand
- verbessertes Verhältnis zu Umweltorganisationen.

Beispielanlagen

Die oben unter (a) bis (e) beschriebenen Punkte sind Bestandteile von EN ISO 14001:1996 und dem EU-Umwelt-Audit-System (EMAS), wogegen die Punkte (f) und (g) nur im EMAS enthalten sind. Diese zwei genormten Systeme werden in einer Reihe von IVU-Anlagen eingesetzt. Beispielsweise gibt es 2 EMAS-registrierte Fischmehl- und Fischölanlagen in Dänemark sowie eine EMAS-registrierte Putenschlacht- und -verarbeitungsanlage im Vereinigten Königreich.

Im Vereinigten Königreich führte das Umweltamt für England und Wales (Environment Agency of England and Wales) 2001 eine Umfrage bei IVU-regulierten Anlagen durch. Diese ergab, dass von den antwortenden Betrieben 32 % ein ISO-14001-Zertifikat besaßen (was 21 % aller IVU-Anlagen entsprach) und 7 % EMAS-registriert waren. Alle Zementwerke im Vereinigten Königreich (etwa 20) sind ISO-14001-zertifiziert, und die Mehrzahl von ihnen ist EMAS-registriert. In Irland, wo die Einrichtung eines UMS (nicht notwendigerweise in genormter Form) für IVU-Genehmigungen gefordert wird, ist bei schätzungsweise 100 von etwa 500 genehmigten Anlagen ein UMS nach ISO 14001 im Einsatz, wobei in den übrigen 400 Anlagen ein nicht genormtes UMS benutzt wird.

Referenzliteratur

Verordnung (EG) Nr. 761/2001 des europäischen Parlaments und des Rates vom 19. März 2001 über die freiwillige Beteiligung von Organisationen an einem Gemeinschaftssystem für das Umweltmanagement und die Umweltbetriebsprüfung (EMAS), Amtsblatt L 114 der Europäischen Union vom 24. April 2001, 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>

1.5 Common BAT

In understanding this section and its contents, the attention of the reader is drawn back to the preface of this document and in particular the fifth section of the preface: “How to understand and use this document”. The techniques and associated emission and/or consumption levels, or ranges of levels, presented in this chapter have been assessed through an iterative process involving the following steps:

- identification of the key environmental issues for the sector
- examination of the techniques most relevant to address these key issues
- identification of the best environmental performance levels, on the basis of the available data in the European Union and worldwide
- examination of the conditions under which these performance levels were achieved; such as costs, Medienübergreifende Effekte, and the main driving forces involved in implementation of the techniques
- selection of the best available techniques (BAT) and the associated emission and/or consumption levels for this sector in a general sense, all according to Article 2(11) and Annex IV of the Directive.

Expert judgement by the European IPPC Bureau and the relevant Technical Working Group (TWG) has played a key role in each of these steps and in the way in which the information is presented here.

On the basis of this assessment, techniques, and as far as possible emission and consumption levels associated with the use of BAT, are presented in this chapter that are considered to be appropriate to the sector as a whole and in many cases reflect the current performance of some installations within the sector. Where emission or consumption levels “associated with best available techniques” are presented, this is to be understood as meaning that those levels represent the environmental performance that could be anticipated as a result of the application, in this sector, of the techniques described, bearing in mind the balance of costs and advantages inherent within the definition of BAT. However, they are neither emission nor consumption limit values and should not be understood as such. In some cases it may be technically possible to achieve better emission or consumption levels but due to the costs involved or cross media considerations, they are not considered to be appropriate as BAT for the sector as a whole. However, such levels may be considered to be justified in more specific cases where there are special driving forces.

The emission and consumption levels associated with the use of BAT have to be seen together with any specified reference conditions (e.g. averaging periods).

The concept of “levels associated with BAT” described above is to be distinguished from the term “achievable level” used elsewhere in this document. Where a level is described as “achievable” using a particular technique or combination of techniques, this should be understood to mean that the level may be expected to be achieved over a substantial period of time in a well maintained and operated installation or process using those techniques.

Where available, data concerning costs have been given together with the description of the techniques presented in the previous chapter. These give a rough indication about the magnitude of the costs involved. However, the actual cost of applying a technique will depend strongly on the specific situation regarding, for example, taxes, fees, and the technical characteristics of the installation concerned. It is not possible to evaluate such site-specific factors fully in this document. In the absence of data concerning costs, conclusions on economic viability of techniques are drawn from observations on existing installations.

It is intended that the general BAT in this chapter are a reference point against which to judge the current performance of an existing installation or to judge a proposal for a new installation. In this way they will assist in the determination of appropriate "BAT-based" conditions for the

installation or in the establishment of general binding rules under Article 9(8). It is foreseen that new installations can be designed to perform at or even better than the general BAT levels presented here. It is also considered that existing installations could move towards the general BAT levels or do better, subject to the technical and economic Anwendbarkeit of the techniques in each case.

While the BAT reference documents do not set legally binding standards, they are meant to give information for the guidance of industry, Member States and the public on achievable emission and consumption levels when using specified techniques. The appropriate limit values for any specific case will need to be determined taking into account the objectives of the IPPC Directive and the local considerations.

1.5.1 Allgemeine BVT in der LVIC-AAF-Industrie

Für eine spezifische Produktion ist es BVT, die in den spezifischen Abschnitten X.5 beschriebenen spezifischen BVT anzuwenden.

Es ist BVT, für den gesamten Produktionsstandort regelmäßige Energieaudits durchzuführen (siehe Abschnitte 1.4.8).

Es ist BVT, Leitparameter für die Anlagenleistung zu überwachen und Massenbilanzen zu erstellen und zu führen (siehe Abschnitte 1.4.6 und 1.4.8) für:

- Stickstoff
- P₂O₅
- Dampf
- Wasser
- CO₂.

Es ist BVT, Energieverluste zu minimieren (siehe Abschnitt 1.4.3),

- Druckminderungen ohne Nutzung der verfügbaren Energie allgemein vermeiden
- das gesamte Dampfsystem so anzupassen, dass die Entstehung von Überschusdampf minimiert wird
- überschüssige Wärmeenergie am Standort oder außerhalb des Standorts zu nutzen
- nur als letzte Möglichkeit Dampf zum Erzeugen elektrischen Stromes zu nutzen, wenn örtliche Gegenheiten die Nutzung überschüssiger Wärmeenergie am Standort oder außerhalb des Standorts verhindern.

Es ist BVT, die Umweltbilanz des Produktionsstandorts durch eine Kombination der folgenden Techniken zu verbessern:

- Recycling oder Rückführen von Massenströmen (hinsichtlich Beispiele siehe Abschnitte 1.4.1 und 1.4.2)
- wirksame gemeinsame Nutzung von Aggregaten (hinsichtlich eines Beispiels siehe Abschnitt 1.4.1)
- Steigerung der Wärmeintegration (hinsichtlich eines Beispiels siehe Abschnitt 1.4.1)
- Vorwärmen von Verbrennungsluft (siehe Abschnitt 1.4.8)
- Aufrechterhalten des Wirkungsgrades der Wärmeaustauscher (siehe Abschnitt 1.4.8)

- Vermindern von Abwassermengen und -frachten durch Rückführung von Kondensaten, Prozess- und Wäscherwasser (hinsichtlich eines Beispiels siehe Abschnitt 1.4.1)
- fortschrittliche Prozessleitsysteme einsetzen (siehe Abschnitt 1.4.8)
- Instandhaltung (hinsichtlich Beispiele siehe Abschnitte 1.4.4 und 1.4.5).

1.5.2 BVT für Umweltmanagement

Auch eine Reihe von Umweltmanagementmaßnahmen wurden als BVT festgelegt. Der Umfang (z. B. Detaillierungsgrad) und die Art des Umweltmanagementsystems (z. B. standardisiert oder nicht standardisiert) wird im Allgemeinen von Art, Größenordnung und Komplexität sowie den möglichen Umweltauswirkungen der Anlage abhängig gemacht werden.

Es ist BVT, ein Umweltmanagementsystem (UMS) einzurichten und zu befolgen, das entsprechend den Gegebenheiten im Einzelfall folgende Elemente beinhaltet (siehe Abschnitt 1.4.9)

- Die Definition einer Umweltpolitik für die Anlage durch die Geschäftsführung (die Selbstverpflichtung der Geschäftsführung wird als Vorbedingung für die erfolgreiche Anwendung anderer Elemente des UMS angesehen)
- Planung und Umsetzung der notwendigen Verfahrensabläufe
- Implementierung der Verfahrensabläufe unter besonderer Beachtung von
 - Organisationsstruktur und Zuständigkeiten
 - Schulung, Bewusstseinsbildung und Kompetenz
 - Kommunikation
 - Einbindung der Beschäftigten
 - Dokumentation
 - Effiziente Steuerung der Prozesse
 - Wartungsprogramme
 - Bereitschaft und Reaktion bei Notfällen
 - Absicherung der Einhaltung der umweltrechtlichen Bestimmungen
- Überprüfung der Leistungsfähigkeit und Durchführung von Abhilfemaßnahmen unter besonderer Beachtung folgender Punkte:
 - Überwachung und Messwesen (siehe auch Referenzdokument zur Überwachung von Emissionen)
 - Abhilfe- und Vorbeugungsmaßnahmen
 - Aufbewahrung von Aufzeichnungen
 - (wo machbar) unabhängige interne Auditierung, um festzustellen, ob das Umweltmanagementsystem den geplanten Regelungen entspricht und richtig eingerichtet und beibehalten wurde.
- Überprüfung durch die Geschäftsführung .

Drei weitere Elemente, welche die oben genannten schrittweise ergänzen können, werden als unterstützende Maßnahmen angesehen. Es ist jedoch vereinbar mit den BVT, wenn sie fehlen. Diese drei zusätzlichen Stufen sind:

- Prüfung und Validierung des Managementsystems und des Auditierungsverfahrens durch eine akkreditierte Zertifizierungsstelle oder einen externen UMS-Gutachter
- Erstellen und Veröffentlichung (und möglichst externe Validierung) einer regelmäßigen Umwelterklärung. Diese beschreibt alle wesentlichen Umweltaspekte der Anlage und vergleicht jahresweise die verfolgten Umweltzielen mit den gesetzten Planzielen. Sie ermöglicht auch einen Vergleich mit sektorspezifischen Benchmarks, soweit dies zweckmäßig ist.
- Einführung und Befolgen eines international anerkannten freiwilligen Systems wie EMAS und EN ISO 14001:1996. Dieser freiwillige Schritt könnte dem UMS höhere Glaubwürdigkeit verleihen. Insbesondere EMAS, das alle oben erwähnten Elemente beinhaltet, erhöht die Glaubwürdigkeit. Vorausgesetzt, sie werden richtig konzipiert und umgesetzt, können jedoch grundsätzlich auch nicht standardisierte Systeme ebenso effektiv sein.

2 AMMONIA

2.1 General information

About 80 % of the ammonia is currently used as the nitrogen source in fertilisers, with the other 20 % being used in several industrial applications, such as the manufacture of plastics, fibres, explosives, hydrazine, amines, amides, nitriles and other organic nitrogen compounds which serve as intermediates in dyes and pharmaceuticals manufacturing. Among the important inorganic products manufactured from ammonia are nitric acid, urea and sodium cyanide. Ammonia is also used for environmental protection measures, e.g. in the removal of NO_x from flue-gases. Liquid ammonia is an important solvent and is also used as a refrigerant.

In 2003, the world production capacity was 109 million tonnes ammonia. Most of the production capacity was located in the following regions [2, IFA, 2005]:

- Asia (46 % of world capacity)
- East Europe and central Asia (14 %)
- North America (11 %)
- West Europe (9 %), with this share falling from a level of 13 % in 1988
- Middle East (7 %)
- Latin America (6 %)
- Central Europe (4 %)
- Africa (1 %)
- Oceania (1 %).

In 1974, the developing countries accounted for 27 % of ammonia capacity. By 1998, their share had increased to 51 %. In these countries, ammonia is used to produce urea for rice growing.

A modern ammonia plant has a typical capacity of 1000 – 2000 tonnes/day and new plants are commonly designed for up to 2200 tonnes/day. The European Union's ammonia industry produces approximately 11 million tonnes ammonia per year (2001), from around 50 plants. Data on the location of these plants, their capacity, age and the type of feedstock used, are given in Tabelle 2.1.

With rising feedstock prices and hard competition in the market, many producers have looked for possibilities to "revamp" or modernise their older, less efficient plants so that they can stay competitive. Most revamp projects have been combined with a moderate capacity increase because some of the original equipment was oversized and only specific bottlenecks had to be eliminated, not entailing excessive cost. As the market possibilities for a company do not increase in steps of 1000 or 1500 t/day but slowly and continuously, such a moderate capacity addition involves less risk and is more economical than building a new plant.

For integration of ammonia production with other production, see Chapter 1.

	Location	Company	Capacity (t/d)	First commissioned	Status	Feedstock
AT	Linz	AMI	1000 520	1974 1967	Rev. 1987 – 1990	NG NG
BE	Antwerp	BASF	1800	1991		
	Tertre	Kemira GrowHow	1200	1968	Rev. 1996/04	NG
CZ	Litvinov	Chemopetrol	1150	1972		NG
EE	Kothla-Jarve	Nitrofert	500	1979		NG
FR	Grandpuits	Grande Paroisse	1150	1970		NG
	Rouen	Grande Paroisse	1150	1969	Rev.	NG
	Gonfreville	Yara	1000	1969		NG
	Pardies	Yara	450	1961		NG/Hydrogen
	Ottmarsheim	Pec Rhin-BASF	650	1967 – 1968	Rev. 1996	NG
DE	Ludwigshafen	BASF	1200/1360	1971/1982		NG
	Köln	Innovene	900	1969 – 1970	Rev.	NG
	Brunsbüttel	Yara	2000	1978	Rev. 1989	Vacuum residues
	Lutherstadt Wittenberg	SKW Piesteritz	2 x 1650	1974 – 75	Rev.	NG
	Gelsenkirchen	Ruhr Öl GmbH	1250	1973		Vacuum residues
EL	Thessaloniki	EKO Chemicals A.E.	400	1966/1976		Naphtha
	Nea Karvali	Phosphoric Fert Industry	400	1986		NG
HU	Pétfürdo	Nitrogénművek Rt.	1070	1975		NG
IT	Ferrara	Yara	1500	1977		NG
	Nera Montoro	Yara	400	1970		NG
LT	Jonava	Achema	1400	1978		NG
LV	Krievu sala	Gazprom	1770			
NL	Geleen	DSM Agro BV	1360/1360	1971/1984		NG
	Sluiskil	Yara	C: 900	1971	Rev.	NG
			D: 1500	1984		NG
			E: 1750	1987		NG
PL	Pulawy	Zakłady Azotowe Pulawy	2 x 1340	1966		NG
	Police	POLICE	2 x 750	1985		NG
	Kedzierzyn	ZAK	500	1954		NG
	Wloclawek	ANWIL	750	1972		NG
	Tarnów	ZAK	530	1964		NG
PT	Barreiro	Quimigal Adubos S.A.	900	1984	Rev. planned	Residues ^(a)
ES	Sabinanigo	Energía e Industrias Aragonesas	40	1925	Rev. 1980/95	H ₂ and N ₂ ^(b)
	Palos	Fertiberia S.A.	1130	1976	Rev. 1986/89	NG
	Puertollano	Fertiberia S.A.	600	1970	Rev. 1988/92	NG
SK	Sala Nad Vahom	Duslo	1070	1990		NG
UK	Billingham, Cleveland	TERRA Nitrogen	1150 ^(c)	1977		NG
	Severnside	TERRA Nitrogen	2 x 400	1988		NG
	Ince, Cheshire	Kemira GrowHow	1050	1970	Rev.	NG
	Hull	Kemira GrowHow	815	1989		H ₂ and N ₂ ^(b)

NG Natural gas
 Rev. Revamped
^(a) visbreaker residues, vacuum residues
^(b) from other plant
^(c) name plate capacity, current ~1500

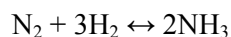
Tabelle 2.1: Ammonia production plants in the European Union
 Based on [3, European Commission, 1997]

2.2 Applied processes and techniques

Note: process parameters presented in the following sections, such as temperatures and pressures, might deviate in specific cases.

2.2.1 Overview

Ammonia is synthesised from nitrogen and hydrogen by the following reaction:



The best available source of nitrogen is from atmospheric air. The hydrogen required can be produced from various feedstocks but currently it is derived mostly from fossil fuels. Depending of the type of fossil fuel, two different methods are mainly applied to produce the hydrogen for ammonia production: steam reforming or partial oxidation.

For a detailed description of conventional steam reforming, see Section 2.2.3.

For a detailed description of partial oxidation, see Section 2.2.4.

About advanced conventional steam reforming, processes with reduced primary reforming, and heat exchange autothermal reforming, see Sections 2.4.1, 2.4.2, 2.4.3.

For a description of ammonia production using water electrolysis, see Section 2.4.26.

As it can be seen from Tabelle 2.2, currently, about 80 % of the ammonia production capacity worldwide is provided by the well-developed steam reforming process. High level process integration, innovative equipment design and improved catalysts are the main characteristics of ammonia plants today.

Feedstock	Process	% of world capacity
Natural gas	Steam reforming	77
Naphtha, LPG, refinery gas	Steam reforming	6
Heavy hydrocarbon fractions	Partial oxidation	3
Coke, coal	Partial oxidation	13.5
Water	Water electrolysis	0.5

Tabelle 2.2: Applied processes and feed stocks in the production of ammonia
The third column shows the related share of world capacity (1990)
[3, European Commission, 1997]

There has been limited development work of the partial oxidation process in integrated plant concepts. At present, a typical plant is a blend of techniques offered by different licensors assembled by the selected contractor. The achieved energy consumptions reported in Tabelle 2.3 suggest that, compared to the steam reforming process, there is a potential for improvement of the energy efficiency of partial oxidation processes.

Feedstock	Process	Net primary energy consumption GJ/t NH ₃ (LHV)	Relative investment
Natural gas	Steam reforming	28 ^x	1
Heavy hydrocarbons	Partial oxidation	38	1.5
Coal	Partial oxidation	48	2 – 3
^x Best achieved data			

Tabelle 2.3: Cost differences and total energy demands for ammonia production
[3, European Commission, 1997]

2.2.2 Output from ammonia production

2.2.2.1 Ammonia

A typical size for a single stream ammonia production plant is 1000 – 1500 tonnes/day (300000 – 500000 tonnes/year) [1, EFMA, 2000]. The product is stored if not utilised.

Commercial anhydrous ammonia has two grades of purity:

- anhydrous ammonia min. 99.7 wt-%, water content approximately 0.2 wt-%
- anhydrous ammonia min. 99.9 wt-%.

2.2.2.2 Carbon dioxide

Carbon dioxide is produced in accordance with stoichiometric conversion and can be recovered for further use as feedstock in a urea plant, for use in fertiliser production (ODDA process) and/or methanol production or liquefaction, in the beverage industry or as a coolant gas in nuclear reactors. There is, however, an inevitable excess of CO₂ which is released as an emission from the process.

The carbon dioxide production in the *steam/air reforming* of natural gas is 1.15 – 1.40 kg/kg NH₃, dependent on the degree of air reforming (the figures do not include carbon dioxide in the combustion gases). A CO₂/NH₃ mole ratio of 0.5 (weight ratio 1.29), the stoichiometric ratio for urea production, is obtainable in the heat exchange reformer concepts.

In *partial oxidation* of residual oils, CO₂ production is 2 – 2.6 kg/kg NH₃, dependent on the feedstock C/H ratio [1, EFMA, 2000].

2.2.2.3 Sulphur

In partial oxidation, 87 – 95 % of the sulphur content of the gasifier feed is recovered in a Claus unit.

2.2.2.4 Steam

Modern steam reforming processes can be designed with no steam export or with some export if this is favourable for the site energy balance of low/medium pressure steam. Surplus steam is usually produced in reforming processes where the process air compressor is driven by a gas turbine and in cases when electric power is used for the main compressors and can be used as export.

Processes with gas heated primary reforming may be designed for zero steam export even though some power import or gas turbine drive steam input is needed.

The partial oxidation process will have a steam deficit if all of the compressors are driven by steam.

2.2.3 Conventional steam reforming

Abbildung 2.1 gives an overview of conventional steam reforming. The individual process stages are described in the following subsections.

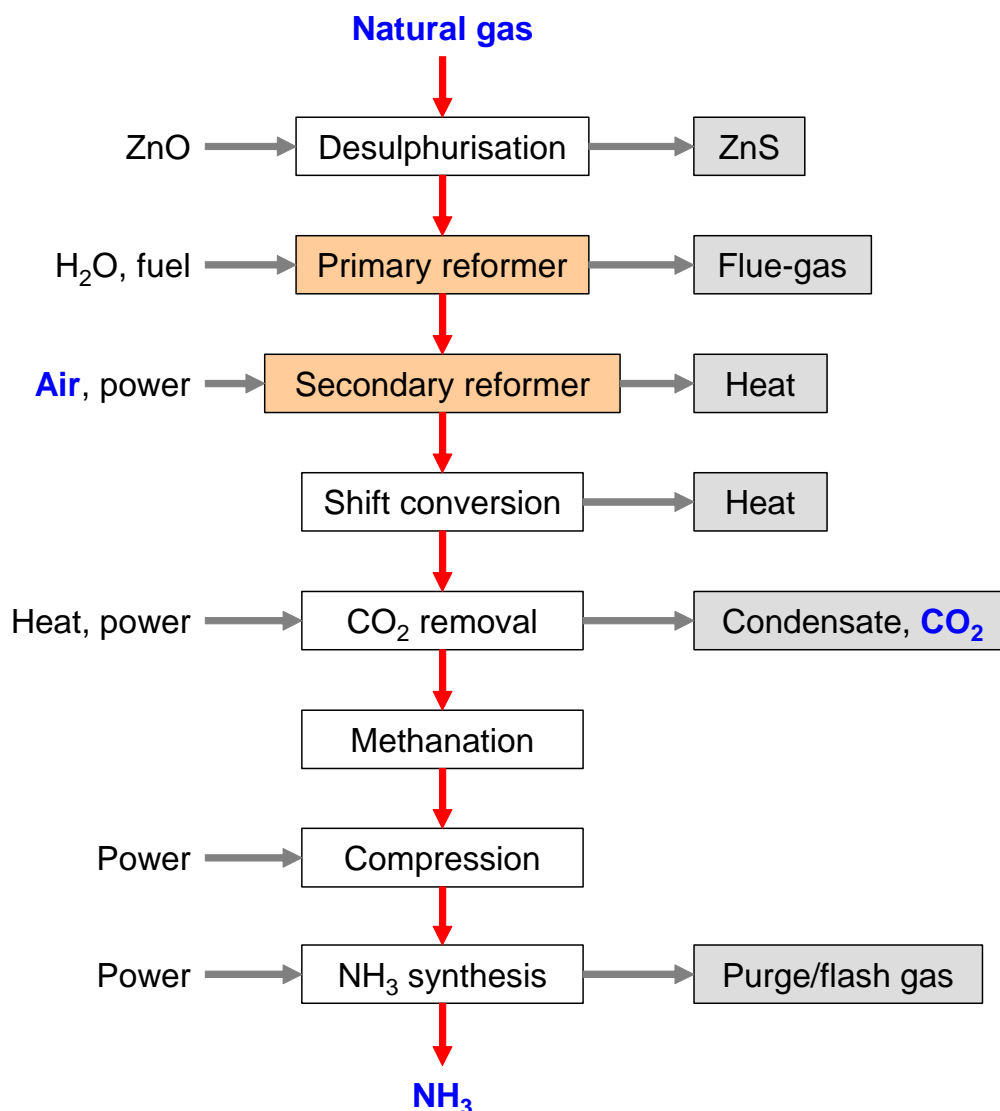
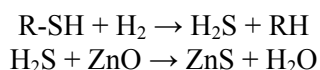


Abbildung 2.1: NH₃ production by conventional steam reforming [1, EFMA, 2000]

2.2.3.1 Desulphurisation

The catalyst used in the steam reforming process is highly sensitive to any sulphur compounds, therefore these compounds need to be reduced to a concentration of less than 0.15 mg S/Nm³ feed gas. To achieve this, the feed gas is preheated up to 350 – 400 °C. Thereafter, the sulphur compounds are hydrogenated to H₂S, typically using a cobalt molybdenum catalyst, and then finally adsorbed on pelletised zinc oxide (R = alkyl group):



The hydrogen required for the reaction is usually recycled from the synthesis section of the plant.

2.2.3.2 Primary reforming

The hydrocarbon conversion rate in the primary reformer in the conventional steam reforming plant is about 60 %. The overall reaction is highly endothermic:



Gas from the desulphuriser is mixed with steam and the preheated mixture enters the primary reformer at a temperature in the range of 400 – 600 °C.

The primary reformer consists of a large number of catalyst filled tubes. In some new or revamped plants, the preheated steam/gas mixture is passed through an adiabatic pre-reformer and then reheated in the convection section.

The applied steam to carbon molar ratio (S/C ratio) is typically around 3.0; although the actual optimum ratio depends on several factors, such as the feedstock quality, purge gas recovery, primary reformer capacity, shift operation, and the plant steam balance. In new plants, the optimum S/C ratio may be lower than 3.0.

The heat for the primary reforming process is supplied by burning natural gas or other gaseous fuel, in the burners of a radiant box containing the catalyst filled tubes.

About half of the heat is utilised for the reforming reaction, the rest remains in the flue-gas and is utilised in the convection section of the reformer to preheat several process streams.

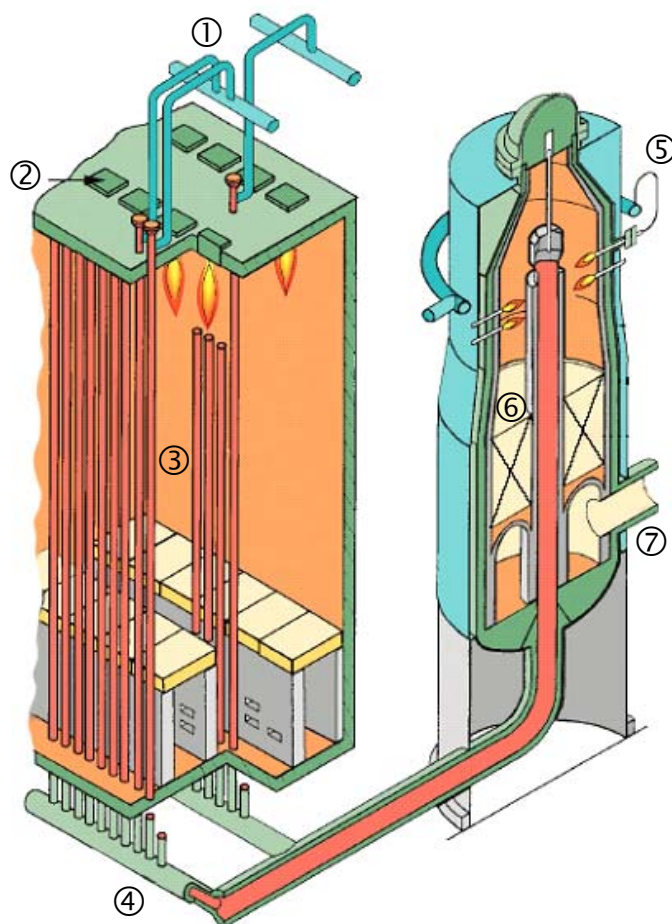


Abbildung 2.2: Example of a reformer radiant section and a secondary reformer
 ① inlet manifold, ② burners, ③ reformer tubes, ④ outlet manifold, ⑤ process air inlet,
 ⑥ catalyst bed, ⑦ gas outlet
 [12, Uhde, 2004]

2.2.3.3 Secondary reforming

The main objective of secondary reforming is to add the nitrogen required for the synthesis and to complete the conversion of the hydrocarbon feed. For this purpose, the reaction heat and the required temperature are achieved by an internal combustion of part of the reaction gas before it is passed over the catalysts containing nickel.

The process air is compressed and heated in the primary reformer convection section to around 500 – 600 °C, with the result that the methane is converted down to a residual content of around 0.2 – 0.3 %. The reaction proceeds adiabatically, resulting in a gas outlet temperature of approximately 1000 °C. Heat is removed in a waste heat steam boiler, a superheater/boiler or a boiler/preheater, cooling the gas to approximately 330 – 380 °C.

2.2.3.4 Shift conversion

The process gas from the secondary reformer contains 12 – 15 % CO (dry gas base). Most of this CO will be converted in the shift section to CO₂ and H₂, according to the reaction:



This reaction is carried out in two steps with intermediate heat removal. Initially, the process gas is passed through a bed of iron oxide/chromium oxide catalyst at 350 – 380 °C and then over a copper oxide/zinc oxide catalyst at approximately 200 – 220 °C. The final residual CO content of the gas is 0.2 – 0.4 %. New developments can enable an isothermal shift one-step conversion to take place, applying an internal cooling of the process gas with cooling tubes running through the catalyst layers.

Process condensates. The gas exiting the low temperature shift reactor is cooled and after most of the excess steam is condensed and removed it passes into the CO₂ removal system. This is needed to prevent dilution of the CO₂ removal solvent and to maintain the correct equilibrium balance. Condensates normally containing 1500 – 2000 ppm of ammonia and 800 – 1200 ppm of methanol can be recycled to the process in various ways. The heat released during cooling and condensation can be used for several purposes, e.g. to regenerate the CO₂ scrubbing solution, to drive an absorption refrigeration unit, or to preheat the boiler feed-water.

2.2.3.5 CO₂ removal

This process step removes the CO₂ from the reaction gas and the quantity corresponds to nearly all the carbon introduced as feed gas into the overall process. The residual CO₂ content is usually in the range of 50 – 3000 ppmv. The CO₂ is removed in a chemical or physical absorption process. The solvents used in chemical absorption processes are mainly aqueous amine solutions, e.g. mono ethanolamine (MEA) activated methyl diethanolamine (aMDEA) or hot potassium carbonate solutions. Two typically used physical absorption solvents are glycol dimethylethers (Selexol) and propylene carbonate. The MEA process requires a high regeneration energy. Tabelle 2.4 gives an overview.

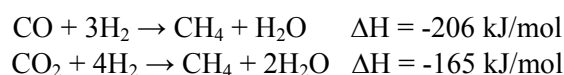
Another emerging process is pressure swing adsorption (PSA). This process has the potential to combine in one step both the classical CO₂ removal and the methanation (next process step). This is valid for all cases where the CO₂ purity is unimportant. However, if pure CO₂ is needed as a product, then a classical solvent scrubbing of the low pressure off-gas of the PSA can be used to recover CO₂.

Process name	Solvent/reagent + additives	CO ₂ in treated gas (ppm)
Physical absorption systems		
Purisol (NMP)	N-methyl-2-pyrrolidone	Less than 50
Rectisol	Methanol	Less than 10
Fluorsolv	Propylene carbonate	Function of pressure
Selexol	Polyethylene glycol dimethyl ether	Function of pressure
Processes with chemical reagents		
MEA	Water/monoethanolamine (20 %)	Less than 50
Promoted MEA	Water/MEA (25 – 30 %) + amine guard	Less than 50
Benfield	Water/K ₂ CO ₃ (25 – 30 %) + DEA, etc.	500 – 1000
Vetrocoke	Water/K ₂ CO ₃ + As ₂ O ₃ + glycine	500 – 1000
Catacarb	Water/K ₂ CO ₃ (25 – 30 %) + additives	500 – 1000
Lurgi	Water/K ₂ CO ₃ (25 – 30 %) + additives	500 – 1000
Carsol	Water/K ₂ CO ₃ + additives	500 – 1000
Flexsorb HP	Water/K ₂ CO ₃ amine promoted	500 – 1000
Alkazid	Water/K ₂ -methylaminopropionate	To suit
DGA	Water/diglycolamine (60 %)	Less than 100
MDEA	Water/methyl diethanolamine (40 %) + additives	100 – 500
Hybrid systems		
Sulfinol	Sulphones/DIPA	Less than 100
TEA-MEA	Triethanolamine/monoethanolamine water/sulpholane/MDEA	Less than 50

Tabelle 2.4: Overview of some CO₂ removal processes [4, European Commission, 2000]

2.2.3.6 Methanation

The small amounts of CO and CO₂, remaining in the synthesis gas, can poison the ammonia synthesis catalyst and must be removed usually by conversion to CH₄ by hydrogenation in the methanator:



These reactions take place at a temperature of around 300 °C in a reactor filled with a nickel based catalyst. The residual concentration of these carbon oxides is usually less than 10 ppmv. Methane is not involved in the synthesis reaction, but the water formed must be removed before entering the converter. This is achieved by cooling, followed by condensation downstream of the methanator and finally by condensation/absorption in the product ammonia either in the loop or in a make-up gas drying unit.

2.2.3.7 Compression

Modern ammonia plants use centrifugal compressors to pressurise the synthesis gas to the required level (100 – 250 bar, 350 – 550 °C) for ammonia synthesis. Molecular sieves are sometimes used after the first compressor stage to remove the last traces of H₂O, CO and CO₂ from the synthesis gas. These compressors are usually driven by steam turbines, utilising steam produced from the excess process heat. A small quantity of condensates is removed from the synthesis gas during compression. These condensates still contain ammonia. Lubricating oils from mechanical equipment, which are typically removed in oil/water separators, can contaminate them.

2.2.3.8 NH₃ synthesis

The synthesis of ammonia takes place on an iron catalyst at pressures usually in the range of 100 – 250 bar and at temperatures of between 350 and 550 °C:



Only 20 – 30 % of the synthesis gas is converted per pass to ammonia, due to unfavourable equilibrium conditions. The unreacted gas is recycled after removing the ammonia formed. Fresh synthesis gas is supplemented in the loop.

As the exothermic synthesis reaction proceeds, there is a reduction in volume and so a higher pressure and lower temperature favours the reaction. The temperature of the catalyst needs to be controlled, as the heat of reaction at the necessary equilibrium and reaction rate produces a rise in temperature. Subdividing the catalyst into several layers is one technique which can achieve this temperature control. In this technique, between the layers, the gases are cooled either directly by adding cooled synthesis gas or indirectly by generating steam. Various converter designs can be utilised for this purpose.

For ammonia condensation from the loop, cooling with just water or air is insufficient to achieve low ammonia concentration at the inlet. For this reason, vaporising ammonia is used to chill the gas. The ammonia vapours are liquefied by means of a refrigeration compressor. The various synthesis configurations may differ with respect to the point where the make-up gas is added or where liquefied ammonia and purge gas is withdrawn. New developments refer to the use of more active catalysts such as cobalt-promoted iron and ruthenium. These catalysts allow a lower synthesis pressure and a lower energy consumption to be achieved (see Section 2.4.17).

Conventional reforming with methanation as the final purification step produces a synthesis gas containing unreacted gases and inerts (methane and argon). In order to prevent the accumulation of these inerts, a continuous purge gas stream has to be applied. Purge gas basically contains ammonia, nitrogen, hydrogen, inerts and unreacted gases. The size of this purge stream controls the level of inerts in the loop, keeping these to approximately 10 – 15 %. The purge gas is scrubbed with water to remove ammonia, before then being used as fuel or before being sent for hydrogen recovery.

2.2.3.9 Steam and energy system

The high amount of surplus heat available from the flue-gas of the primary reformer, secondary reformer, shift conversion and the ammonia synthesis requires the design of an efficient overall steam system in which high pressure steam, usually in excess of 100 bar, is generated. Generally, all the high pressure steam will be fed to steam turbines driving the synthesis gas compressor. At an intermediate pressure level, a part of the steam is extracted from this turbine to supply the process steam for the reforming reaction and to drive other compressors, pumps and fans. The rest of the steam in the main turbine is condensed. Modern ammonia plants do not import energy to drive mechanical equipment, but in fact in most cases energy is exported to other consumers either as steam or as electricity. A way to improve the plant efficiency is to use a gas turbine to drive the air compressor and to use the hot exhaust gases as preheated combustion air for the reformer. In this case, the energy loss encountered by steam condensation in the usually employed steam turbine is avoided.

The same approach is also applied for the refrigeration compressor, which is needed for condensation of the ammonia product, and for the compressor used for pressurising process air in the secondary reforming step. A special advantage of these machines is that they can be driven directly by steam turbines, using steam generated in the plant mainly from waste heat. This allows an efficient integration into the energy system of the whole plant. In addition, the high degree of reliability and the lower investment and maintenance costs, compared to reciprocating compressors, improve the plant Wirtschaftliche Aspekte.

2.2.4 Partial oxidation

The partial oxidation process is used for the gasification of heavy feedstocks such as residual oils and coal. Abbildung 2.3 gives an overview of the process steps. The process is very flexible and can handle the full range of hydrocarbon feedstock, from natural gas up to the heaviest asphalt including waste materials such as plastics. Ammonia plants which incinerate waste require compliance with the waste incineration Directive 76/2000/EC and the emissions of dioxins may be a concern.

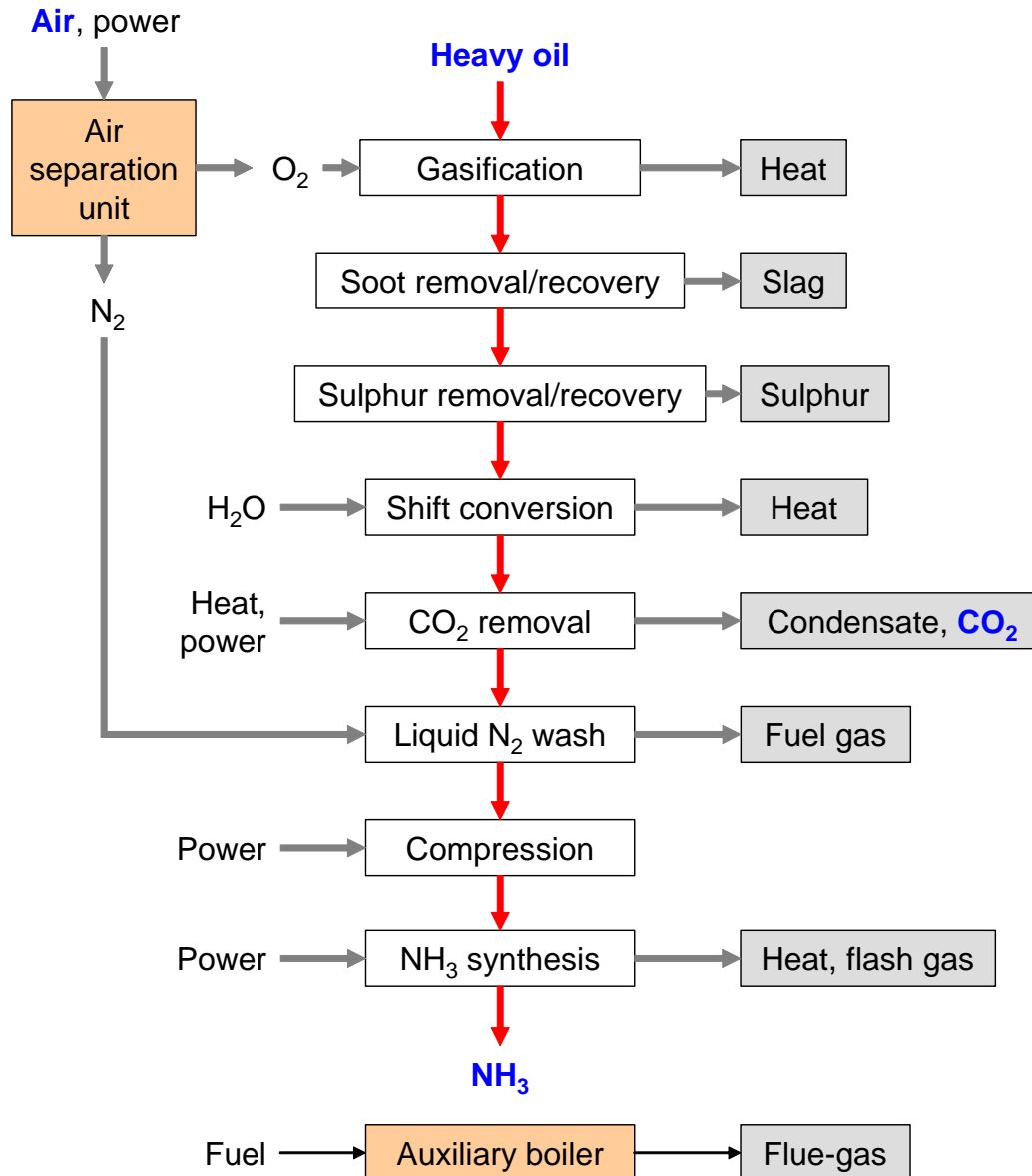


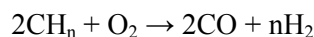
Abbildung 2.3: NH₃ production by partial oxidation [1, EFMA, 2000]

2.2.4.1 Air separation plant

The air separation plant produces the oxygen required for the partial oxidation step. This unit also supplies pure nitrogen for the stoichiometric demand in the ammonia synthesis reaction and for the liquid nitrogen wash applied for the final purification of the synthesis gas.

2.2.4.2 Gasification of heavy hydrocarbons

The gasifier consists of an empty pressure vessel lined with heat resistant alumina bricks. Hydrocarbons, oxygen and steam are introduced through nozzles and react non-catalytically to yield carbon monoxide and hydrogen at elevated pressures up to 80 bar:



Apart from CO and H₂, the reaction gas (raw gas) contains approximately 3 – 5 % CO₂, approximately 0.2 % CH₄ and 0.5 % soot depending on the quality of the feedstock. The CO/H₂ ratio depends on the feedstock composition and the quantity of steam added to atomise the feedstock and to moderate the reaction, which raises the temperature in the gasifier up to 1400 °C.

The hot raw gas containing soot is cooled either by water quench or in a waste heat boiler. The carbon is subsequently removed by water scrubbing in a packed tower.

2.2.4.3 Soot removal

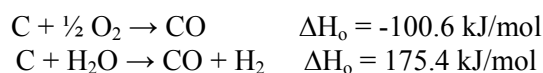
Different methods can be applied for recovering and recycling the soot. In one process, it is extracted with naphtha. After separation from the water, the soot-naphtha suspension is mixed with the hydrocarbon feedstock and the naphtha is topped off in a distillation column. The topped naphtha is recycled to the extraction section. The resulting carbon/heavy hydrocarbon mixture is recycled to the partial oxidation reaction. Another variant extracts the soot with light gas oil in the form of carbon pebbles. These are screened off and recycled to the heavy hydrocarbon feed. The extracted water is returned to the soot scrubbing section. Heavy metals such as nickel and vanadium (introduced with the feedstock) are suspended as oxides and are partially also present as salts in the soot water circuit. To prevent an accumulation of these compounds in the water circuit, some of the extracted water has to be drained. The drained water is cleaned by flocculation, applying settlers and/or filters, and disposed of after a biological treatment. A paste containing vanadium and nickel is recovered and sold to the metallurgical industry.

2.2.4.4 Gasification of coal

For ammonia production, there are presently two gasifier types commercially used, the “entrained flow gasification” and the “moving bed gasification”. The applied pressures range from 30 to 80 bar.

The *entrained flow gasification* corresponds basically to the partial oxidation concept of heavy hydrocarbons and takes place in an empty pressure vessel. The differences from the partial oxidation route are mainly in the method of introduction of the feedstock into the gasifier. The coal is fed to the gas generator either as dry dust via lock hoppers and rotary feeders or introduced as concentrated water/coal slurry by means of a reciprocating pump. Flow direction and use of waste heat boilers or quench and their degree of process integration may differ in the individual processes as well as the provisions to collect and remove the slag at the bottom of the gasifier. The separation of entrained coal dust from the raw gas, containing some fly ash, is very similar to carbon removal in the gasification of heavy hydrocarbons. Reaction temperatures are around 1500 °C. The raw gas has a low methane content (0.4 %), a moderate CO₂ content and CO/H₂ ratios larger than 1.

In the *moving bed process*, coarse grained coal (4 to 30 mm) enters at the top of the gasifier via a lock hopper and is evenly distributed over the cross-section of the surface of the coal bed. The coal moves very slowly downward, and the gas leaves at the top of the gasifier at flowrates smaller than the minimum fluidising velocity. Ash is removed at the bottom of the gasifier using a revolving grid with slots through which the gasifying agents, oxygen and steam, are introduced. The temperatures are lower than in the entrained flow gasification: 1000 °C in the lower section of the bed and around 600 °C at the top where the gas leaves. Compared to the entrained flow gasification, the raw gas contains a higher amount of CH₄ and CO₂ and a lower CO/H₂ ratio because of the higher amount of steam, which causes the water gas reaction to proceed parallel to the partial oxidation reaction:



The hot reaction gas (raw gas) is first quenched with recycled gas condensates from the subsequent waste heat boiler. Because of the lower gasification temperature (a feature which saves oxygen) the raw gas contains a higher amount of impurities, e.g. tars, phenols and some higher hydrocarbons, which are normally recovered from the gas condensates. Additional adsorptive pre-cleaning is necessary before the gas can be fed to subsequent process steps such as sulphur removal.

2.2.4.5 Sulphur removal

Sulphur originating from the feedstock (up to 7 %) is present in the raw gas, mainly as H₂S. Depending on the process configuration, the raw gas is cooled further under waste heat recovery and scrubbed with a solvent, usually chilled methanol at -30 °C, whereby a CO₂/H₂S fraction is separated and fed to a Claus plant. In this unit, H₂S is converted to elemental sulphur by combustion with air using alumina catalysts. Claus plants need an abatement system to reduce SO₂ emissions.

In an alternative process, the raw gas is sent directly to the subsequent shift conversion without prior sulphur removal. In this case, H₂S is removed after the shift conversion together with the total CO₂ formed there.

2.2.4.6 Shift conversion

Depending on the gasification design, i.e. waste heat boiler or quench, additional steam has to be supplied ahead of the shift conversion by saturation and direct injection. The conversion takes place step-wise over iron-chromium oxide shift catalysts with intermediate heat removal. A residual CO content of between 2 and 3 % can be attained. Over the past twenty years, sulphur resistant catalysts containing cobalt-molybdenum have in part replaced iron-chromium oxide catalysts. These catalysts are active at temperatures ranging from 230 to 500 °C and allow shift conversion without prior sulphur removal. In this case, the sulphur is recovered simultaneously with the CO₂ after the shift conversion. For the performance of the cobalt-molybdenum catalyst, the presence of sulphur compounds in the gas is essential.

2.2.4.7 CO₂ removal

After cooling the exit gas from the shift conversion, the process condensate is separated. The gas is chilled and scrubbed with chilled methanol, which absorbs CO₂ and H₂S. Stripping regenerates the loaded methanol. In the process version without sulphur removal ahead of the shift conversion, two fractions are received in the regeneration: one is pure CO₂, which may be used for urea or other purposes, the other contains H₂S/CO₂ and is fed to a Claus plant.

2.2.4.8 Liquid nitrogen wash

For the final purification, normally liquid nitrogen at approximately $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$ is used to remove residual CO , CH_4 , and most of the argon. At the same time, nitrogen is added to the synthesis gas. To prevent blocking of the cryogenic unit, the traces of CO_2 and H_2O are separated from the inlet gas by molecular sieve adsorption. The resulting synthesis gas is very pure and purging in the synthesis loop is minimised. The rejected waste gas fraction serves as a fuel.

2.2.4.9 Ammonia synthesis

The ammonia synthesis loop is identical to the synthesis for steam reforming, see Section 2.2.3.8.

2.2.4.10 Compression, steam and energy system

The degree of energy integration is lower than in the conventional steam reforming process. Separate auxiliary boilers are necessary to provide steam for mechanical energy and power generation, because of the absence of hot reformer flue-gases. The NO_x emitted in this process mainly originates from the flue-gas of the auxiliary boiler and fired preheaters. Centrifugal compressors are used to compress air, oxygen needed in the gasifier, nitrogen used in the liquid nitrogen wash, ammonia used in the refrigeration system, and the make-up gas and recycle gas in the ammonia synthesis loop. Steam turbines and occasionally electrical energy are used to drive these compressors.

2.2.5 Startup/shutdown and catalyst replacement

Startup/shutdown operations, trip-conditions, leaks and fugitive sources cause periodic emissions. The initial startup is usually the most severe because of its duration. The normal vent points are the desulphuriser's outlets, the high temperature shift reactor outlet, the CO_2 absorber inlet, the methanator inlet and outlet, the ammonia converter outlet and the purge from the synthesis loop and refrigeration system. The pollutants comprise NO_x , SO_2 , CO , H_2 , and natural gas. Releases of NO_x during synthesis gas flaring at startup or trips is estimated to be 10 – 20 kg/hour as NO_2 [3, European Commission, 1997]. The ammonia plant is started up in stages. Nitrogen, heated by a primary reformer furnace is circulated and then steam is fed to the reformer from an auxiliary boiler. The feed gas is passed initially through the desulphuriser and then to the reformer. The product gases are vented, subsequent parts of the process are then started-up, with a subsequent venting of each stage. The converter in the synthesis loop is usually brought up to temperature using a fired startup heater. The full startup sequence may take one or two days. Shutdown is a reverse of the startup procedure. Ammonia plants tend to run continuously for extended periods of time with only minor interruptions that require a partial shutdown. Shutdown due to technical failure happens on average 5.7 times per year. These procedures need atmospheric venting of large volumes of gases. The flows are usually less than half the full capacity flowrate. The main pollution control issue is how to dispose of these gases. One practice is to vent at a safe location. If loop purge gas is vented, it is usual to first remove the ammonia by scrubbing or other means. The alternative to venting at a safe location is to flare the vent gases. The vent gases are strongly combustible as they contain hydrogen, carbon monoxide, and methane. If not flared, spontaneous ignition may occur at the top of the vent.

All the *catalysts* in the plant require **replacement** at the end of their useful life. The life of each catalyst varies considerably with plant design [7, UK EA, 1999]. If zinc oxide is used as a desulphurisation guard bed, the resulting zinc sulphide will also need periodic disposal. With essentially sulphur-free natural gas, the zinc oxide charge life may exceed 15 years. These solids are normally removed from the site at a cost by a specialist contractor and taken for valuable metal recovery and controlled final disposal.

2.2.6 Storage and transfer equipment

For more detailed information about storage of bulk and dangerous materials, including specific information on storage of ammonia, see [5, European Commission, 2005] and references within.

Liquefied ammonia from production plants is either used directly in downstream plants or transferred to storage tanks.

Ammonia is usually stored by using one or other of the following methods [1, EFMA, 2000]:

- fully refrigerated storage in large tanks with a typical capacity of 10000 to 30000 tonnes (up to 50000)
- pressurised storage spheres or cylinders up to approximately 3000 tonnes
- partially refrigerated tanks.

A well designed, constructed, operated and maintained installation has a very low probability of an ammonia leak of hazardous proportions. However, even though the residual risk is small, the effect of a major leak on areas of high population density can have a serious consequence. It is sensible practice therefore to build ammonia storage and handling installations at a safe distance from domestic housing, schools, hospitals or any area where substantial numbers of people may be present. It is undesirable for ammonia storage tanks to be sited close to installations where there is a risk of fire or explosion, since these could risk the integrity of the tank and increase the possibility of an accidental release of ammonia into the environment.

2.3 Current emission and consumption levels

2.3.1 Energy consumption

Tabelle 2.6 shows the reported energy consumption levels for the production of ammonia. An example for the breakdown of energy flow is indicated in Tabelle 2.5.

Energy flow	Share %
Product ammonia	71.9
Unrecovered process heat	10.5
Air compressor turbine	7.8
Syngas compressor turbine	5.7
Flue-gas heat	2.4
Refrigeration compressor turbine	1.8
Miscellaneous	0.6
Overall	100

Tabelle 2.5: Example for energy flows in an ammonia production plant (1350 tonnes/day, fired primary reformer)
[13, Barton and Hunns, 2000]

2.3.1.1 Comparison of energy consumption figures

The comparison of energy consumption figures without precise knowledge of design and evaluation criteria can be misleading. First, the state of the ammonia product should be noted. Relative to the delivery of liquid ammonia to battery limits at ambient temperature, the production of 3 bar ammonia vapour at the same temperature would save 0.6 GJ/tonne NH₃, while delivery as liquid at -33 °C would need an extra 0.3 GJ/tonne NH₃. The temperature of the available cooling medium has a considerable influence. Increasing the cooling water temperature from 20 to 30 °C increases energy consumption by 0.7 GJ/tonne NH₃. A detailed energy balance, listing all imports and exports, together with the caloric conversion factors used for steam and power is needed for a fair comparison of plants. Additionally, energy export can have a beneficial effect on the net energy consumption. Gas composition is also of some importance. Nitrogen content is marginally beneficial: 10 mol % nitrogen leads to a saving of about 0.1 GJ/tonne NH₃, whereas a content of 10 mol % carbon dioxide would add 0.2 GJ/tonne NH₃ to the total consumption value [15, Ullmanns, 2001].

Production process	Feedstock	Fuel	Net	Remark	Source
	GJ(LHV)/tonne NH₃				
Steam reforming in general	22 – 25	4 – 9			[6, German UBA, 2000] and references within to [48, EFMA, 1995] (updated in 2000)
			29.3		
			32 – 35		
			28.8 – 31.5		[1, EFMA, 2000]
			33.4	Before energy optimisation (1350 tonnes/day, commissioned in 1993). After implementation of improvement schemes: estimated 29.4 GJ/tonne	[13, Barton and Hunns, 2000]
			30.6	After revamp (1100 tonnes/day, commissioned 1971)	[14, Austrian Energy Agency, 1998]
			27.6 – 30.1	Depending on local conditions, e.g. cooling water temperature	[12, Uhde, 2004]
			31.5	IFFCO Aonla Unit 1	[26, Dipankar Das, 1998]
			31.0	Tata Fertilizers, Babrala	
		32.7	Nagarjuna Fertilizers		
Conventional steam reforming	22.1	7.2 – 9.0			[1, EFMA, 2000]
Advanced conventional processes			29.2	<u>Major characteristics:</u> CO ₂ removal with improved solvents Indirect cooling of the ammonia reactor Use of smaller catalyst particles Preheating of combustion air Hydrogen recovery from purge gas of the ammonia reactor	[3, European Commission, 1997] [7, UK EA, 1999]
Reduced primary reforming	23.4	5.4 – 7.2			[1, EFMA, 2000]
	26	6 – 8			[6, German UBA, 2000]

Production process	Feedstock	Fuel	Net	Remark	Source
	GJ(LHV)/tonne NH₃				
			28.9	<u>Major characteristics:</u> CO ₂ removal with improved solvents Indirect cooling of the ammonia reactor Use of gas turbine to drive process air compressor	[3, European Commission, 1997] [7, UK EA, 1999]
Heat exchange autothermal reforming	24.8	3.6 – 7.2			[1, EFMA, 2000]
	27.5	4 – 8			[6, German UBA, 2000]
			31.8 ^x	<u>Major characteristics:</u> Low temperature desulphurisation Isothermal shift conversion Use of Co-promoted ammonia synthesis gas catalyst CO ₂ removal systems with solid adsorbent Supplying process steam by feed gas saturation with process condensates	[3, European Commission, 1997]
Partial oxidation	28.8	5.4 – 9.0	35.1 – 37.8		[1, EFMA, 2000]
	29 – 34	6 – 20			[6, German UBA, 2000] and references within to [48, EFMA, 1995] (updated in 2000)
			36		
			39 – 42		
			38.7	<u>Major characteristics:</u> Claus unit Liquid nitrogen wash for final purification of synthesis gas from partial oxidation	[3, European Commission, 1997]
^x The net energy consumption level is influenced by the site specific conversion factor for the imported electricity and plant throughput					

Tabelle 2.6: Reported energy consumption levels for the production of ammonia

2.3.2 NO_x emissions

Tabelle 2.7 shows the reported NO_x emission levels for the production of ammonia.

Production process	Emission levels			Remark	Source
	NO _x expressed as NO ₂ , dry gas				
	mg/Nm ³	ppmv	kg/t NH ₃		
Steam reforming with fired primary reformer	200 – 400	98 – 195	0.6 – 1.3		[1, EFMA, 2000]
	142 – 162			Primary reformer equipped with SNCR, reduction efficiency 30 – 50 %, ammonia slip <1 – 5 mg/Nm ³	[9, Austrian UBA, 2002]
	470			Before 1992, without additional measures	DSM, Geleen (AFA-3)
	200			1992 – 2003, with SNCR	
	150 – 160			2003, replacement of all 12 convection burners with low NO _x burners	
	280			Achieved with SNCR	Kemira, Tertre
Steam reforming in general	200 - 400		0.6 – 1.3		[6, German UBA, 2000] and references within
	200		0.45	Estimated 10 – 20 kg NO _x /hour from flaring synthesis gas under startup or trip	
Advanced conventional processes	157		0.32	Ammonia removal from purge and flash gases in the ammonia synthesis section Low NO _x burners	[3, European Commission, 1997]
	155 129		0.315 0.286	Levels of 2000 and 2004. Low NO _x burners.	[33, VITO, 2005]

Production process	Emission levels			Remark	Source
	NO _x expressed as NO ₂ , dry gas				
	mg/Nm ³	ppmv	kg/t NH ₃		
Reduced primary reforming	90		0.27	NO _x emission levels in the range of 0.3 kg/t are achieved only if air ^x preheating is carried out with waste gas from a gas turbine where low oxygen and high CO ₂ concentrations exist. If considerable air preheating is applied and no gas turbine waste gases can be used, the NO _x emission is of the range of 130 mg/Nm ³ or 0.39 kg/tonne NH ₃ Ammonia removal from purge and flash gases in the ammonia synthesis section Low NO _x burners	[3, European Commission, 1997]
Heat exchange autothermal reforming	80 % reduced emission compared to fired primary reforming				[1, EFMA, 2000]
	80		0.175 ^{xx}	Process air heater	Ammonia removal from purge and flash gases in the ammonia synthesis section
	20			Auxiliary boiler	
Partial oxidation	< 700			Auxiliary boiler	[1, EFMA, 2000]
	560		1.04	Auxiliary boiler with low NO _x burner	[3, European Commission, 1997]
	185		0.41	Superheater with low NO _x burner	
	200 – 450			Superheater	
	350		0.056	Thermal post-combustion after Claus unit	
	200 – 450		0.2 – 0.5	Superheater	[6, German UBA, 2000]
	700		1.3	Auxiliary boiler	
	500		0.562	Superheater	[28, Comments on D2, 2004]
900		334	Thermal post-combustion		

^x the source does not specify if process or combustion air is preheated ^{xx} total, including equivalent from electricity import

Tabelle 2.7: Reported NO_x emission levels for the production of ammonia

2.3.3 Other consumption levels

Process			Unit	Remark	Reference
Process steam	Steam reforming	0.6 – 0.7	kg/kg NH ₃	At stoichiometric conversion	[1, EFMA, 2000, 6, German UBA, 2000, 9, Austrian UBA, 2002]
		1.5		Total supply at a S/C ratio of 3.0	
		1.6		For each production line of Agrolinz Melamin	
Partial oxidation	1.2	Total supply			
Process air	Conventional steam reforming	1.1	kg air/kg NH ₃	Equal to 0.85 kg N ₂ /kg NH ₃ . The levels are 50 – 100 % higher for reduced primary reforming	
	Partial oxidation	4		Air fed to the air separation unit	
Boiler feed-water		0.7 – 1.5	kg/kg NH ₃	Only the process steam consumption has to be replenished by outside water, assuming all steam condensates are recycled. The amounts depend on whether the process condensate is recycled or not. Small additional losses and potential import/export of steam have to be allowed for in practice. Air and/or water for cooling will differ from one site to another	
Solvents	CO ₂ removal	0.02 – 0.04	kg/tonne NH ₃	Solvents are mainly losses by leaks. The level equals approx. 2 kg/hour for a typical capacity plant.	
Additives				Standard treatment additives and regeneration agents are used in the boiler feed-water treatment units. Consumption figures should not differ from those of a standard steam boiler plant at the same location	
Catalyst replacement	Hydro-desulphurisation	1	m ³ /year	Approximate consumption figures, based on average filling volumes and normally recommended operating periods, for a gas-based conventional reforming plant. The usage refers to a 1500 t/d capacity. Actual usage in existing and new plants may differ considerably	
	Sulphur removal	5			
	Primary reforming	5			
	Secondary reforming	4			
	High temperature shift	10			
	Low temperature shift	20			
	Methanation	2			
Synthesis	10				

Tabelle 2.8: Other reported consumption levels for the production of ammonia

2.3.4 Other emission levels

Tabelle 2.9 shows other emission levels reported for the production of ammonia.

Parameter	Process	Emission level			Remark	Reference
		mg/Nm ³	kg/t NH ₃	ppmv		
CH ₄	From CO ₂ desorption	10			Selexol process	[9, Austrian UBA, 2002]
CH ₄		72			Benfield process	
CO		125				
CO		0.4			Selexol process	
SO ₂	From primary reformer	<0.1			At sulphur levels of <0.5 mg/Nm ³ in the natural gas. With higher sulphur content in the natural gas, higher SO ₂ levels can be expected	
SO ₂	Gas based conventional primary steam reformer	0.1 – 2	<0.01		Depending on fuel, can be calculated by a mass balance	[1, EFMA, 2000]
CO		<10	<0.03			
CO ₂				500	8 % in the flue-gas	
CO	Partial oxidation			30		
Dust		<50				
H ₂ S				0.3		
Methanol				<100		
CO	Partial oxidation, superheater	95	0.105	100		Yara, Brunsbüttel [28, Comments on D2, 2004]
Methanol		876	1.526			
H ₂ S		0.1				
SO ₂		7				

Parameter	Process	Emission level			Remark	Reference
		mg/Nm ³	kg/t NH ₃	ppmv		
Methanol	Partial oxidation, CO ₂ removal			600		
SO ₂	Partial oxidation, thermal post combustion	4500	1.676			
CO	Partial oxidation, thermal post combustion	100	0.034			Yara, Brunsbüttel
BOD	Partial oxidation, process condensate				80 mg/l, inlet of the treatment plant	[28, Comments on D2, 2004]
Particulates	Partial oxidation, superheater	10				[3, European Commission, 1997]
Methanol		140				
H ₂ S		0.5				
CO	Partial oxidation, superheater	7	0.016			
Methanol		94	0.210			
H ₂ S		0.3	0.001			
CO	Partial oxidation, auxiliary boiler	8	0.016		Low NO _x burners	
Particulates		4.3	0.008			
Hydrocarbons		9	0.017			
SO ₂		1060	1.98			
SO ₂	Partial oxidation, Claus unit				2 % of the S-content in fuel	
SO ₂	Partial oxidation, thermal oxidiser after Claus unit	1340	2.18			
CO		5	0.001			
Particulates		4	0.008			
Hydrocarbons		9	0.001			
NH ₃	Partial oxidation, emission to water		0.130			
Particulates	Primary reformer	5				

Parameter	Process	Emission level			Remark	Reference	
		mg/Nm ³	kg/t NH ₃	ppmv			
NH ₃	Ammonia synthesis, after purge gas washer	75	0.040				
	Fugitive emissions				1 tonne NH ₃ /year		
	Advanced conventional process, emission to water		0.028		Stripping of process condensates and recycling to boiler feed-water	[3, European Commission, 1997]	
	Reduced primary reforming, emission to water				Negligible		
	Heat exchange autothermal reforming, emission to water		0.080		Supplying process steam by feed gas saturation with process condensates		
	Emissions to water before installation of a stripping unit			0.7		25 m ³ /hour	[9, Austrian UBA, 2002]
				0.8		49 m ³ /hour	
	NH ₃ slip from SNCR at primary reformer	1.1 – 5.1			Measured 4 times/year		
	Purge gas from ammonia synthesis				18 kg NH ₃ /year		
	Ammonia synthesis, emissions to air			0.014			[6, German UBA, 2000]
			0.011				
			0.032				
			0.006				
			0.009				
CO							
Hydrocarbons							
Waste	In general		0.2		Catalysts and molecular sieves	[3, European Commission, 1997]	
			0.07		Spent catalysts, 13 tonnes/year	[9, Austrian UBA, 2002]	
			0.09		Spent catalysts, 31 tonnes/year		

Tabelle 2.9: Other emission levels reported for the production of ammonia

2.4 Techniken, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind

Das konventionelle Dampfreforming-Verfahren ist in Abschnitt 2.2.3 beschrieben.

Das Verfahren der partiellen Oxidation ist in Abschnitt 2.2.4 beschrieben.

2.4.1 Fortschrittliches konventionelles Verfahren

Beschreibung

Die verschiedenen Verfahrensschritte des konventionellen Dampfreforming-Verfahrens sind hinsichtlich ihrer Massen- und Energieflüsse integriert. In den zurückliegenden Entwicklungsjahren wurde durch Verbesserung der bestehenden Verfahrenskomponenten eine beträchtliche Minderung des Energieverbrauches erreicht. Zusätzlich erreicht man mit der heutigen Ausrüstung und Maschinenteknik einen beträchtlichen thermodynamischen Wirkungsgrad und ein hohes Maß an Zuverlässigkeit. Anlagenverfügbarkeiten von über 93 % sind in solchen Anlagen nicht unüblich. Die Anlagen nach dem fortschrittlichen konventionellen Verfahren sind üblicherweise durch folgende Besonderheiten charakterisiert:

- Hochleistungs-Primärreformer, die bis zu 40 Bar hohe Drücke verwenden
- mit NO_x-armen Brennern ausgerüstet
- stöchiometrische Luftmenge im Sekundärreformer (stöchiometrisches H/N-Verhältnis)
- Niedrigenergiesystem zur CO₂-Entfernung.

Die durch verschiedene Anlagelieferanten angebotenen Anlagenkonfigurationen unterscheiden sich für gewöhnlich in den verwendeten optimierten Anordnungen sowie den unterschiedlich weit entwickelten Anlagenbauweisen (*equipment designs*). Typische Beispiele einiger angewandter Techniken sind:

- Erhöhung der Temperatur der gemischten Zu- und Prozessluft, soweit dies die derzeitigen metallurgischen Baunormen zulassen. Dies wiederum erlaubt eine verringerte Befeuerung und eine Erhöhung des Betriebsdrucks des Reformers, wodurch bei der Verdichtung des Synthesegases Energie gespart wird.
- Verwerten der Abwärme nach dem Sekundärreformer, um Dampf zu erzeugen und zu überhitzen
- Einsatz verbesserter Bauweisen der Hochtemperatur-CO-Konversionsreaktoren, um geringere Dampf/ Kohlenstoff-Verhältnisse zu erreichen
- Bauweisen des Ammoniak-Konverters verwenden, die zum Erreichen höherer Ausbeuten kleinteilige Katalysatoren einsetzen
- Sicherstellen, dass ein großer Teil der Reaktionswärmeenergie aus der Ammoniak-Synthese effizient genutzt wird. Dies wird erreicht, indem man dem Ammoniak-Synthese-Kreislauf die Wärme entzieht und zur Erzeugung von Hochdruckdampf nutzt.
- Anwenden einer hoch wirksamen Ammoniak-Kondensation und eines Kühlsystems.

Das hohe Niveau der NO_x-Emissionen des konventionellen Verfahrens geht hauptsächlich auf die besonderen Feuerungsbedingungen im Primärreformer zurück. Der Einsatz NO_x-armer Brennertechniken minimiert zwar dieses Niveau, aber es bleiben dennoch relativ hohe NO_x-Emissionen.

Erzielte Umweltvorteile

In Vergleich zu den konventionellen Verfahren werden folgende Verbesserungen beim Umweltschutz erreicht:

- verringerte Befeuerung des Reformers, geringere NO_x-Emissionen
- Energieeinsparung.

Hinsichtlich erreichbarer Emissions- und Verbrauchswerte siehe:

- Tabelle 2.6 hinsichtlich Energieverbrauch
- Tabelle 2.7 hinsichtlich NO_x-Emissionen
- und Tabelle 2.8 sowie Tabelle 2.9 hinsichtlich anderer Werte.

Medienübergreifende Effekte

- noch relativ hohe NO_x-Emissionen.

Betriebsdaten

Siehe Beschreibung.

Anwendbarkeit

In neuen und bestehenden Anlagen anwendbar. Die Anwendbarkeit in bestehenden Anlagen erfordert eine Beurteilung im Einzelfall.

Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile können angenommen werden.

Anlass für die Umsetzung

Optimierung der Anlage und Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]

2.4.2 Verfahren mit reduziertem Primärreforming und erhöhter Prozessluftmenge

Beschreibung

Aufgrund des grenzwertig niedrigen Wirkungsgrades des Primärreformers sind einige Verfahren darauf ausgelegt, das Primärreforming zu verringern, indem ein Teil der Leistung auf den Sekundärreformer übertragen wird. In Tabelle 2.10 sind typische Änderungen im Vergleich zum konventionellen Verfahren angegeben.

Verfahrensschritt	Beschreibung
Verringerte Befeuerung im Primärreformer	Bei dieser Konfiguration wird durch die Übertragung eines Teils der Funktion des Primärreformers auf den Sekundärreformer das Ausmaß des durchgeführten Primär-Reforming verringert. Folge davon ist eine geringere Befeuerung und eine entsprechend geringere NO_x -Bildung. Die Wärmeversorgung im Primärreformer wird verringert, die Prozesstemperatur am Ausgang wird auf etwa 700 °C gesenkt und der Wirkungsgrad der Feuerung ist erhöht. Größe und Kosten des Primärreformers sind geringer. Die sanfteren Betriebsbedingungen verlängern die Standzeit der Katalysatorröhren und des Austrittsammlers. Das Ausmaß des Reforming wird entsprechend der geringeren Wärmeversorgung und der geringeren Temperatur verringert. Verglichen mit dem konventionellen Verfahren kommt es zu einer kleinen Verringerung des Verhältnisses zwischen Dampf und Kohlenstoff.
Höhere Prozessluftversorgung des Sekundärreformers	Eine verringerte Wärmeversorgung im Primärreformer macht eine stärkere interne Befeuerung notwendig, um annähernd die gleiche Gesamtleistung an Reforming zu erreichen. Der bei dieser Art des Verfahrens geringfügig höhere Schlupf an Methan ist akzeptabel, da der größte Teil des Methans in einem Tieftemperaturreinigungsschritt entfernt wird. Der Bedarf an Prozessluft liegt um bis zu 50 % höher als beim konventionellen Verfahren. Dies erfordert eine größere Verdichterkapazität und einen höheren Energieverbrauch. Der Prozessluftverdichter kann durch eine Gasturbine angetrieben werden, wobei die Abluft aus der Turbine als Verbrennungsluft im Primärreformer eingesetzt wird. Falls eine Gasturbine eingesetzt wird, steht etwas Überschussdampf für andere Verbraucher zur Verfügung (Dampfexport).
CO-Konvertierung, CO₂-Entfernung und Methanisierung	Diese Verfahrensschritte unterscheiden sich nicht wesentlich von denen des konventionellen Verfahrens. Siehe Tabelle 2.6.
Abschließender Tieftemperatur-Reinigungsschritt	Im Reinigungsverfahren werden überschüssiger Stickstoff, der größte Teil des Restmethans und ein Teil des Argons durch Kondensation bei einer Temperatur von etwa -180 °C aus dem Synthesegas entfernt. Die abgetrennte Mischung aus Methan und Stickstoff wird im Primärreformer als Brennstoff eingesetzt. Das gereinigte Synthesegas ist dann nahezu frei von Verunreinigungen, mit der Ausnahme kleiner Mengen von Argon, Helium und Methan. Im Vergleich zum konventionellen Verfahren wird durch den hohen Reinheitsgrad ein beträchtlicher Entspannungsgasstrom im Ammoniak-Synthesekreislauf vermieden. Das aus der Entspannung des kondensierten Ammoniaks anfallende Entspannungsgas enthält eine kleine Menge des noch im Kreislauf befindlichen Argons. Die zur Kühlung erforderliche Energie wird durch Entspannung des Hauptgasstroms in einem Turboexpander und durch die Entspannung des methanhaltigen Abgasstroms geliefert.
Ammoniak-Synthese	Die Entfernung von im wesentlichen allen Verunreinigungen aus dem bereitgestellten Synthesegas stellt eine bedeutende Verbesserung im Vergleich zur konventionellen Reinigung dar, die ausschließlich durch Methanisierung erfolgt. Zusammen genommen führen die höhere Umwandlungsrate pro Durchgang und die verringerte Entspannungsgasmenge zu einem effizienteren Ammoniak-Synthesekreislauf.

Tabelle 2.10: Merkmale des Verfahrens mit verringertem primären Reforming

Erzielte Umweltvorteile

Die wichtigsten Verbesserungen sind:

- geringere NO_x-Bildung
- Minimierung des Energieverbrauchs
- erhöhter Wirkungsgrad der Feuerung im Primärreformer
- verlängerte Standzeit der Katalysatorröhren und des Verteilerauslasses
- höhere Umsetzungsrate pro Durchgang und verringerte Entspannungsgasmenge führen zu einem effizienteren Ammoniak-Synthesekreislauf.

Hinsichtlich erreichbarer Emissions- und Verbrauchswerte siehe:

- Tabelle 2.6 hinsichtlich Energieverbrauch
- Tabelle 2.7 hinsichtlich NO_x-Emissionen
- und Tabelle 2.8 sowie Tabelle 2.9 hinsichtlich anderer Werte.

Medienübergreifende Effekte

- erhöhter Energieverbrauch für die Verdichtung aufgrund höherer Anforderungen an die Prozessluft.

Betriebsdaten

Siehe Beschreibung.

Anwendbarkeit

Anwendbar bei neuen Anlagen.

Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile können angenommen werden.

Anlass für die Umsetzung

Anlagenoptimierung und Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]

2.4.3 Autothermreforming mit Wärmetauscher

Beschreibung

Vom thermodynamischen Standpunkt aus stellt es eine Verschwendung dar, das hohe Wärmeniveau der Gase am Ausgang des Sekundärreformers und der Verbrennungsgase des Primärreformers, beide mit Temperaturen von etwa 1000 °C, ausschließlich zur Dampferzeugung zu nutzen. Jüngste Entwicklungen zielen darauf ab, diese Wärme in den Prozess selbst zurückzuführen, indem der Wärmegehalt des Gases aus dem Sekundärreformer in einem jüngst entwickelten Primärreformer (gasbefeuertem Reformer, Wärmeaustausch-Reformer) genutzt wird. Damit erübrigt sich die Notwendigkeit eines befeuerten Reformerofens. Um die Wärmebilanz bei dieser autothermen Bauweise aufrecht zu erhalten, ist im Sekundärreformer Überschussluft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft erforderlich.

Die Wärme für die Reaktion im Reformer wird durch heisses Prozessgas aus dem Sekundärreformer über Reformerröhren zur Verfügung gestellt. Bei einem Wärmeaustausch-Primärreformer muss der Sekundärreformer mit Überschussluft versorgt werden, um die Wärmebilanz zwischen diesen zwei Stufen sicherzustellen. Dies führt zu einer überstöchiometrischen Menge an Stickstoff im Gas. Bei dieser Technik werden außerdem der Hochtemperatur-Konversionsreaktor und der Niedrigtemperatur-Konversionsreaktor durch einen einzigen isothermen Mitteltemperatur-Konversionsreaktor ersetzt, der die Wärme aus der CO-Konvertierung zur Sättigung des Prozessgases mit Dampf und zur Rückführung des Prozesskondensats nutzt. Um Kohlendioxid und Rest-Kohlenmonoxid und -Methan zu entfernen und ein gereinigtes Synthesegas herzustellen, wird ein "Druck-Wechsel-Adsorption" (DWA)-System eingesetzt. Um den überschüssigen Stickstoff zu entfernen, kann es möglicherweise notwendig sein, ein Tieftemperatur-Reinigungssystem in das Verfahren einzubauen. Durch einen modifizierten Synthesekonverter mit einem verbesserten Katalysator wird das Verfahren weiter vereinfacht, was insgesamt zu einem geringeren Gesamtdruck bei der Synthese führt.

Andere Anordnungen nach dem Konzept des Wärmeaustausch-Primärreformers verwenden alternative Verfahrensschritte für Konversionsreaktion, Reinigung des Synthesegases sowie Ammoniak-Synthese. Bei einer dieser Alternativen wird nur ein Drittel des Feeds durch den Austausch-Reformer geführt. Die restliche Menge wird direkt dem (autothermen) Sekundärreformer zugeführt. Dieser verwendet mit Sauerstoff angereicherte Luft (30 % O₂) anstelle von Luft. Die Ammoniak-Synthese erfolgt mit einem neuen Katalysator auf Ruthenium-Basis.

Erzielte Umweltvorteile

- Aufgrund des Wegfalls der Verbrennungsgase des Primärreformers werden Emissionen in die Luft in bedeutendem Umfang gemindert
- im Vergleich zum konventionellen Verfahren des Dampfreforming können, abhängig vom Ausmaß der Stützfeuerung in der Anlage, die NO_x-Emissionen um 50 % oder mehr gemindert werden.

Hinsichtlich erreichbarer Emissions- und Verbrauchswerte siehe:

- Tabelle 2.6 hinsichtlich Energieverbrauch
- Tabelle 2.7 hinsichtlich NO_x-Emissionen
- und Tabelle 2.8 sowie Tabelle 2.9 hinsichtlich anderer Werte.

Medienübergreifende Effekte

- um mechanische Aggregate anzutreiben, kann die Zuführung von Energie erforderlich sein
- im Vergleich zu anderen Konzepten des Dampfreforming höherer Gesamtenergieverbrauch.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Anwendbar bei neuen Anlagen.

Wirtschaftliche Aspekte

Keine spezifischen Informationen zur Verfügung gestellt.

Anlass für die Umsetzung

Diese Anlagenkonzeption ermöglicht den Neubau einer Anlage, die schnell in Betrieb gehen kann.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997], bisher wurden sieben Anlagen mit Kapazitäten von 350 bis 1070 Tonnen pro Tag gebaut und betrieben.

2.4.4 Nachrüstung: Steigerung der Kapazität und der Energieeffizienz

Beschreibung

Ziel der Nachrüstung einer 20 Jahre alten Ammoniak-Anlage nach dem reduzierten Primärreforming-Verfahren (1100 Tonnen/Tag) ist die Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Kombination Ofen/ Gasturbine des Primärreformers. Dies erfolgt durch längeres Vorwärmen der dem Ofen zuzuführenden Feedmischung und durch Einbau einer Hochleistungs-Gasturbine, deren Betriebsbedingungen dem Sauerstoffbedarf des Ofens angepasst werden können. Tabelle 2.11 gibt einen Überblick über die durchgeführten Maßnahmen.

Maßnahme	Beschreibung
Verlängertes Vorwärmen des Kohlenwasserstoff/Dampf-Feeds	Um den Brenngasverbrauch zu verringern, wurde die in der Strahlungszone erforderliche Leistung verringert durch ausgedehntes Vorwärmen des Kohlenwasserstoff/Dampf-Gemisches bevor dies in die Katalysatorröhren gelangt. Dies geschah durch Einbau einer neuen hoch legierten Heizrohrschlange für die Feedmischung in die Konvektionszone des Ofens. Auf diese Weise wird Strahlungswärme durch Wärme ersetzt, welche in der Konvektionszone auf einem ausreichend hohen Temperaturniveau zur Verfügung steht.
Neue Gasturbine	Ein zweiter Schlüsselfaktor zum Erreichen von Einsparungen von Brenngas war der Einbau einer Gasturbine der zweiten Generation. Die in den Abgasen dieser Maschine zur Verfügung stehenden Sauerstoffmengen sind genau auf den Sauerstoffbedarf des Ofens des Primärreformers abgestimmt. Auf diese Weise wird der Volumenstrom durch die Strahlungskammer des Ofens minimiert und damit die in der Brennkammer erforderlichen hohen Temperaturen und ein geringerer Brenngasverbrauch ermöglicht.
Änderungen der Brenner	Um eine angemessene Verteilung der Gasturbinenabgase über die Brenner sicherzustellen, sind aufgrund des geringen Sauerstoffüberschusses an den Brennern des Ofens Veränderungen notwendig. Dies ist wichtig, um eine vollständige Verbrennung des Brennstoffs im Ofen zu erreichen und eine gleichförmige Wärmefreisetzung in der Brennkammer sicherzustellen. Das zuletzt genannte Problem ist für die Standzeit der Katalysatorröhren entscheidend, da örtliche Überhitzungen der Röhren ein vorzeitiges Versagen der Röhren zur Folge haben können. Die Energie der neuen Gasturbine reicht nach der Nachrüstung aus, um den Prozessluftverdichter anzutreiben. Die Hilfsdampfturbine wurde ausgebaut. Die Abgase der Gasturbine haben Temperaturen von etwa 520 °C. Das gesamte Abgas wird durch die Strahlungszone geführt, um bei der Verbrennung im Ofen für ausreichend Sauerstoff zu sorgen.
Neuanordnung der Konvektionsheizschlangen und Ergänzung um zusätzliche Oberflächen	Wegen der verringerten Feuerungsleistung und weil ein größerer Teil der gesamten Wärme im Reforming-Verfahren absorbiert wird (Vorwärmheizrohrschlange für die Feedmischung + Strahlungsrohre), steht für die restliche Konvektionszone eine geringere Wärmefracht zur Verfügung. Aus diesem Grund wurden alle Konvektionsheizschlangen in der Wärmerückgewinnungszone hinsichtlich der Anforderungen des nachgerüsteten Verfahrens überprüft und, falls erforderlich, um zusätzliche Oberflächen erweitert. Die Neuanordnung der Konvektionsheizschlangen stellt einen integralen Teil der vorgeschlagenen Nachrüstung des Ofens dar. Sie dient auch einem anderen Ziel: durch Verringerung der Kaminverluste wird auch die Wärmerückhaltung weiter optimiert.
Instandhaltung	Etwa 50 % der Steigerung des Wirkungsgrades wird dadurch erreicht, dass der ursprüngliche Zustand der Anlage aufrechterhalten wird, z. B. durch Abdichten von Undichtigkeiten.

Tabelle 2.11: Einige durchgeführte Maßnahmen zur Nachrüstung der 20 Jahr alten Anlage

Erzielte Umweltvorteile

- aufgrund des geringen Sauerstoffüberschusses verringerte NO_x-Emissionen <200 mg/Nm³
- Minderung des Energieverbrauchs (vor/ nach der Nachrüstung) von 36,0 auf 31,1 GJ/Tonne (Brennstoff + Feed)
- Nettoenergieverbrauch nach der Nachrüstung: 30,6 GJ/Tonne.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Diese integrierte Technik ist in bestehenden Dampfforming-Anlagen einsetzbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Gesamte Investitionen: 5700000 EUR

Die zu erwartende Amortisationszeit betrug weniger als ein Jahr.

Anlass für die Umsetzung

Umweltschutz- und Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[14, Austrian Energy Agency, 1998], [74, Verstele and Crowley, 1997], Yara ammonia unit C, Sluiskil

2.4.5 Pre-reforming

Beschreibung

Ein dem Primärreformer vorgeschalteter Reformer verringert - in Verbindung mit einem ergänzenden Projekt zu Dampfeinsparungen - den Energieverbrauch und mindert die NO_x-Emissionen geringfügig. Das Pre-Reforming findet beim Durchgang durch ein vor dem Primärreformer adiabatisch betriebenes Katalysatorbett statt. Bevor es dem Primärreformer zugeführt wird, muss das abgekühlte Gas wieder aufgeheizt werden. Aufgrund der dann geringeren notwendigen Befeuerung (weniger NO_x-Emissionen), ist die Leistung des Primärreformers verringert, was gleichzeitig ein niedrigeres S/C-Verhältnis ermöglicht (Energieeinsparung).

Erzielte Umweltvorteile

- bis zu 5 – 10 %ige Minderung der Wärmemenge (verringertes Energieverbrauch)
- verringerte Emissionen in die Luft.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Diese integrierte Technik ist in bestehenden Anlagen nach dem konventionellen Dampfpreforming-Verfahren und in reduzierten Primärreformer-Anlagen einsetzbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Durch die NO_x-Minderung und die Nutzung von Überschussdampf einer angrenzenden Anfallstelle werden Verbesserungen erreicht, die zusammen genommen zu Einsparungen der Gesamtkosten führen.

Anlass für die Umsetzung

Einsparungen von Dampf werden durch Einsparungen von Brenngas ersetzt.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[3, European Commission, 1997], [73, Riezebos, 2000]

2.4.6 Energieaudits

Beschreibung

Das Ziel eines Energieaudits ist, den Energieverbrauch einer großen komplexen Prozessanlage zu beschreiben und Möglichkeiten zur Verbesserung der Energieeffizienz zu identifizieren. Die Durchführung eines detaillierten und vollständigen Energieaudits bedingt einen bedeutenden Zeitbedarf und Aufwand. Es ist deshalb üblich, über einer Reihe strukturierter Abschnitte stufenweise vorzugehen. In diesen Abschnitten werden die Potenziale für Verbesserungen mit minimalem Aufwand identifiziert und eine Reihe von Punkten aufgezeigt, bei denen Entscheidungen getroffen werden können um - abhängig von den identifizierten potenziellen Einsparungen - weitere Untersuchungen durchzuführen. Ein gestuftes Vorgehen bei einem Energieaudit umfasst für gewöhnlich die folgenden Schritte:

Stufe 1 – vorläufiges Benchmarking

Diese liefert eine schnelle anfängliche Beurteilung von Verbesserungspotenzialen beim Energieverbrauch. Dies geschieht, indem einige grundsätzliche Fragen über den Anlagenwirkungsgrad, die historische Abfolge von Änderungen der Anlagen und den Betriebsmittelverbrauch beantwortet werden. Der Vergleich mit Industriestandards gibt einen groben Hinweis auf das Ausmaß möglicher Verbesserungen beim Energieverbrauch der Anlage.

Stufe 2 – Erläuterungsteil des Audits

Dies umfasst ein umfassendes Verständnis des Anlagenbetriebs, einschließlich der Aufstellung der Wärme- und Stoffbilanz der Anlage. Mit diesem Audit sollen eine Reihe einfacher Änderungen identifiziert werden, die wahrscheinlich zu einer schnellen Verbesserung des Anlagenwirkungsgrades führen. Ebenso soll eine Reihe anderer Bereiche identifiziert werden, welche wahrscheinlich weiterer Untersuchungen bedürfen.

Stufe 3 – vertieftes Energieaudit

Die dritte Stufe des Energieaudit-Verfahrens umfasst eine detailliertere Beurteilung des Anlagenbetriebs und des Umfangs möglicher Verbesserungen. Ein vertieftes Audit besteht aus:

- Datensammlung
- Analyse des Ist-Zustands
- Diskussionen am Standort
- Entwicklung und Bewertung relevanter Änderungen
- Überprüfung und Berichterstattung.

Erzielte Umweltvorteile

- liefert die Grundlage für Verbesserungsstrategien.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

[18, J. Pach, 2004]: Die *routinemäßige* Beurteilung der Energieeffizienz umfasst:

- tägliche oder wöchentliche Berechnung des Energieverbrauchs
- monatliche oder vierteljährlicher Abgleich der Ammoniakproduktion
- Routineüberwachung der wesentlichen Betriebseinheiten, um außergewöhnliche Verluste zu identifizieren
- Routineüberprüfung des Dampfangebotes und -bedarfes
- Reparatur und Instandhaltung von Isolierungen
- Identifizierung geeigneter Möglichkeiten einer verbesserten Energieeffizienz.

In einer Beispielanlage wird täglich folgende Energie-Checkliste benutzt:

Energie-Checkliste Ammoniak-Anlage				
		Produktionstag:		
Beschreibung	Einheit	Standard	Tat-sächlich	Anmer-kungen
Reforming-Anlagenteil				
Sauerstoffüberschuss (O ₂ AT11)	%	0,8 – 1,2		
Zustand Brennerflamme		Flach, rauchlos		
CO ₂ -Entfernungssystem /Methanisierung				
Dampf: Soll/ Ist	Tonnen/ Stunde			
Magerlösungsmenge: Soll/ Ist	m ³ /Stunde			
Dampfsystem				
SiO ₂ in Abschlammung gemäß Analyse	ppm			
KS Zustand des Abzugs (visuell)		Kein Dampf		
O ₂ PV302 op	%	0		
KS/HS-Absenkbetrieb	%	<1		
Prozessgasentlüftung, falls vorhanden				
Zustand der Fackel (visuell)		Keine Flamme		
Spezifische Energie				
Spezifische Energie (Feed)	GJ/Tonne	24,33		
Spezifische Energie (Brennstoff)		6,53		
Spezifische Energie (Feed + Brennstoff)		30,86		
Spezifische Energie einschließlich Betriebsmittel, Ziel		32,38		
Geprüft durch:		Überprüft durch:		

Tabelle 2.12: Beispiel einer täglichen Energie-Checkliste für eine Ammoniak-Anlage

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Umweltschutz- und Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[13, Barton and Hunns, 2000, 18, J. Pach, 2004, 71, Maxwell and Wallace, 1993]

2.4.7 Weiterentwickelte Prozesssteuerung

Beschreibung

In der Ammoniak-Anlage wurde im Jahr 2004 erfolgreich ein weiterentwickeltes Prozessleitsystem (PLS) eingeführt. Das PLS basiert auf einem Modell bzw. macht Voraussagen auf Basis des Modells. Die Einführung hatte keine wesentlichen Auswirkungen auf den Betrieb der Anlage. Es wurde auch kein Betriebsstillstand verursacht oder erforderlich. Mit dem on-line betriebenen PLS ist die Produktion in der Beispielanlage auf Rekordniveau stabil.

Das PLS liefert eine *gewichtete und hierarchische* Optimierung. **Hierarchisch** bedeutet, dass es unterschiedliche Gruppen von Optimierungsproblemen gibt. Nur wenn eine Gruppe dieser Probleme gelöst wurde und weitere Freiheitsgrade zur Verfügung stehen, wird die nächste Gruppe von Problemen mit geringerer Priorität gelöst. Dank dieses Charakteristikums ist das PLS in der Lage, an bestimmte Szenarien angepasste Prozesssteuerungsstrategien zu unterstützen, z. B. dort, wo die Anlagensicherheit Priorität vor Qualität hat oder wo Qualität Priorität vor Energieeinsparung hat. **Gewichtet** bedeutet, dass innerhalb eines Optimierungsproblems eine der Variablen wichtiger als eine andere ist (z. B. wegen höherer Kosten).

Erzielte Umweltvorteile

In der beschriebenen Beispielanlage gibt es hinsichtlich der Produktionskapazität und/oder dem Energieverbrauch bedeutende Vorteile.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Für 2005 ist bei der Ammoniak-Anlage D der Firma der Beginn der Einführung des gleichen PLS vorgesehen. Es gibt Planungen für weitere Anlagen.

Wirtschaftliche Aspekte

Bedeutende Kostenvorteile. Die Amortisierung der Beispielanlage begann eigentlich bereits während der Anfangsphase des Projektes, in der die vollständige Steuerungs- und Betriebsstrategie der Anlage einer Revision unterzogen und nochmals überprüft wurde.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile bei der Beispielanlage.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[19, IPCOS, 2004], Yara ammonia unit E, Sluiskil

2.4.8 Einsatz einer Gasturbine zum Antrieb des Prozessluftverdichters

Beschreibung

Beim Einsatz einer Kondensationsdampfturbine zum Antrieb des Prozessluftverdichters wird mehr als die Hälfte der im Dampf enthaltenen Energie auf das Kühlmedium übertragen und geht verloren. Eine Alternative hierzu ist der Einbau einer Gasturbine zum Antrieb des Prozessluftverdichters, sowie die Nutzung der heißen Abgase - welche immer noch genügend Sauerstoff enthalten - als vorgewärmte Verbrennungsluft im Primärreformer. Bei Einsatz dieser Technik kann für die Vorgänge des Antriebs und des Vorwärmens ein Gesamtwirkungsgrad von mehr als 90 % erreicht werden. Das Vorwärmen der Verbrennungsluft bringt Einsparungen beim Brennstoffverbrauch für die Befeuerung des Reformers. Die höhere Flammentemperatur kann jedoch die Bildung von NO_x verstärken.

Erzielte Umweltvorteile

- beträchtliche Energieeinsparung.

Medienübergreifende Effekte

- potenzielle Erhöhung der NO_x -Emissionen.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Diese integrierte Technik ist bei neuen Dampfreforming-Anlagen anwendbar. Sie ist eine typische Technik, die bei Anlagen nach dem Verfahren des reduzierten Primärreforming angewandt wird.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Kosteneinsparungen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[3, European Commission, 1997]

2.4.9 Kombinierte Claus-Anlage und Abgasbehandlung

Beschreibung

In einer Claus-Anlage wird ein Teil des H_2S zu SO_2 verbrannt, welches dann über einem Katalysator mit dem übrigen H_2S zu elementarem Schwefel reagiert, welches dann aus der Gasphase kondensiert. Claus-Verfahren in verschiedenen Ausgestaltungen entsprechen bei der Rückgewinnung von Schwefel aus H_2S -haltigen Strömen dem Stand der Technik. Zur weiteren Schwefel-Rückgewinnung wird eine nachgeschaltete Abgasbehandlung eingesetzt.

Hinsichtlich detaillierterer Information über Claus-Anlagen und nachgeschaltete Abgasbehandlung siehe [8, European Commission, 2002].

Erzielte Umweltvorteile

- Rückgewinnung von Schwefel mit Wirkungsgraden von 98,66 bis 99,99 %, bezogen auf die Kombination von Claus-Anlagen und nachgeschaltete Abgasbehandlung [8, European Commission, 2002].

Medienübergreifende Effekte

Siehe [8, European Commission, 2002].

Betriebsdaten

Siehe [8, European Commission, 2002].

Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar bei neuen und bestehenden Anlagen zur partiellen Oxidation.

Wirtschaftliche Aspekte

Siehe [8, European Commission, 2002].

Anlass für die Umsetzung

Siehe [8, European Commission, 2002].

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[3, European Commission, 1997, 8, European Commission, 2002]

2.4.10 SNCR beim Primärreformer

Beschreibung

Das Verfahren der selektiven nichtkatalytischen Reduktion (SNCR) stellt eine Sekundärmaßnahme zur Minderung von Stickoxiden dar, die sich bereits im Rauchgas einer Verbrennungsanlage gebildet haben. In der SNCR-Anlage findet die Einspritzung des Additivs und die Reaktion der Stickoxide zu Stickstoff und Wasser statt. Sie wird ohne Katalysator bei einer Temperatur von 850 bis 1100 °C betrieben. Bei Ammoniak-Anlagen wird für gewöhnlich Ammoniak als Reduktionsmittel eingesetzt, da es am Standort zur Verfügung steht.

Das Temperaturfenster ist von beträchtlicher Bedeutung. Oberhalb wird Ammoniak oxidiert und es entsteht damit sogar mehr NO_x . Unterhalb ist die Umsetzungsgeschwindigkeit zu niedrig und es wird nicht umgesetzter Ammoniak in die Luft emittiert. Darüber hinaus werden sich bei Änderungen der Menge die Temperaturverhältnisse in der Konvektionszone ändern. Um das erforderliche Temperaturfenster an die Einspritzung von Ammoniak anzupassen sind Einspritzungen auf mehreren Ebenen notwendig.

Die Reaktion von Stickoxiden mit Ammoniak/Harnstoff zu Wasser und Stickstoff ist stark von der Temperatur und der Verweilzeit innerhalb des erforderlichen Temperaturbereichs abhängig, ebenso vom Verhältnis zwischen Ammoniak und Stickoxiden. Wie bereits erwähnt, liegt das Temperaturfenster für Ammoniak und alkalischem Ammoniak zwischen 850 und 1000 °C, die optimale Temperatur bei 870 °C. Bei Einsatz von Harnstoff ist das Temperaturfenster im Vergleich dazu breiter (800 bis 1100 °C), mit einer optimalen Temperatur bei 1000 °C.

Die Verweilzeit innerhalb des Temperaturfensters liegt im Bereich von 0,2 – 0,5 Sekunden. Wiederum ist eine Optimierung hinsichtlich des molaren Verhältnisses zwischen NH_3 und NO_x erforderlich. Die NO_x -Eliminationsgeschwindigkeit wird durch ein höheres Verhältnis begünstigt, aber gleichzeitig erhöht sich auch der Ammoniakschlupf, was zu erhöhten Verunreinigungen der nachgeschalteten Aggregate führt (z. B. Wärmeaustauscher, Abgasleitungen). Um diese zwei gegensätzlichen Effekte auszugleichen, hat sich ein Verhältnis von NH_3 zu NO_x zwischen 1,5 und 2,5 als Optimum herausgestellt.

Erzielte Umweltvorteile

Allgemein ist mit SNCR eine Minderung von 40 – 70 % erreichbar [11, European Commission, 2003].

Mit SNCR ausgerüstete Primärreformer in österreichischen Ammoniak-Anlagen erreichen NO_x -Minderungen von 30 – 50 % und Emissionswerte von 140 – 160 mg/Nm^3 . Die Grenze für den Ammoniakschlupf liegt bei 10 mg/Nm^3 [9, Austrian UBA, 2002].

Der Ammoniakschlupf beträgt 1 – 5 mg/Nm^3 [17, 2nd TWG meeting, 2004].

Medienübergreifende Effekte

Die meisten Probleme bei Anwendungen von SNCR resultieren aus einer nicht gleichförmigen Verteilung des Additives innerhalb der Brennkammer. Deshalb ist eine Optimierung des Verteilersystems erforderlich. Um eine optimale Vermischung von Ammoniak und Rauchgas zu erreichen, werden spezielle Verteilersysteme eingesetzt.

Um eine hohe Minderungsrate und einen geringen NH_3 -Schlupf zu erreichen, müssen Additive und NO_x im Rauchgas ausreichend vermischt werden.

- Potenzial zur Bildung von N_2O
- NH_3 -Verbrauch.

Betriebsdaten

Siehe Beschreibung.

Anwendbarkeit

Im allgemeinen ist SNCR in neuen und bestehenden Ammoniak-Anlagen einsetzbar. SNCR wird insbesondere bei bestehenden Anlagen als wirksame Minderungsmaßnahme angesehen. SNCR stellt eine Möglichkeit der Nachrüstung des Primärreformers dar, da sie in bestehende Anlagen eingebaut werden kann.

Die Nachrüstung wird im Falle von Kellogg-Öfen als zielführend angesehen, bei Foster-Wheeler-Öfen scheint sie weniger geeignet. Einige Öfen liefern nicht die richtigen Temperaturbereiche/ Verweilzeiten [17, 2nd TWG meeting, 2004].

Wirtschaftliche Aspekte

Da das für die Minderungsmaßnahme notwendige Reduktionsmittel am Standort verfügbar ist, sind die Kosten für die Ausrüstung und die Betriebskosten im Vergleich zu anderen Verbrennungsanlagen geringer. Bei Ammoniak-Anlagen sind keine zusätzliche Anlagen zur Lagerung des Additivs notwendig.

Anlass für die Umsetzung

Verringerte NO_x-Emissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

- Die zwei Ammoniak-Produktionslinien der Agrolinz Melamin wurden zwischen 1998 und 2000 mit SNCR ausgerüstet
- DSM, Geleen
- Kemira, Tertre.

[9, Austrian UBA, 2002, 10, European Commission, 2005, 11, European Commission, 2003]

2.4.11 Verbesserte Systeme zur CO₂-Entfernung

Beschreibung

Das im Vergasungsprozess und bei der CO-Konvertierung gebildete CO₂ wird für gewöhnlich mittels Lösemittel-Wäsche entfernt. Bei diesen Verfahren ist für den Umlauf des Lösemittels mechanische Energie erforderlich. Um die Lösung zu regenerieren ist in den meisten Fällen außerdem Wärme notwendig. Auf diese Weise wird nahezu reines CO₂ zurückgewonnen, das, obwohl es in anderen Prozessen, z. B. der Harnstoff-Herstellung eingesetzt werden könnte, üblicherweise abgeblasen wird. Systeme zur Entfernung von CO₂, die bessere Lösemittel einsetzen, verbrauchen wesentlich weniger Energie als die anderen Systeme. Der Energieverbrauch eines Systems zur Entfernung von CO₂ hängt auch davon ab, wie es in die Ammoniak-Anlage integriert ist. Er wird auch von der Reinheit des Synthesegases und des zurückgewonnenen CO₂ beeinflusst.

Die Zugabe spezieller Katalysatoren stellt eine einfache, relativ preiswerte Technik dar, um den Energieverbrauchs des Systems zur Entfernung von CO₂ nach dem "heißen Kaliumcarbonat-Verfahren" zu verbessern.

Erzielte Umweltvorteile

Es sind Energieeinsparung von 30 – 60 MJ/kmol CO₂ (etwa 0,8 – 1,9 GJ/Tonne NH₃) möglich.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Diese integrierte Technik wird bei allen neuen und bestehenden Ammoniak-Anlagen nach dem Dampfreforming-Verfahren eingesetzt.

Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile können angenommen werden.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[3, European Commission, 1997]

2.4.12 Vorwärmen der Verbrennungsluft

Beschreibung

Verbrennungsluft wird normalerweise mit Abwärme aus dem Primärreformer oder den Rauchgasen des Hilfskessels vorgewärmt. Die höhere Flammentemperatur in der vorgewärmten Luft führt zu höheren NO_x -Emissionswerten. Falls die Luft stark vorgewärmt wird und keine Abgase einer Gasturbine verwendet werden können, können die Werte von 90 mg/Nm^3 ; 270 g/Tonne NH_3 auf 130 mg/Nm^3 ; 390 g/Tonne NH_3 ansteigen.

Erzielte Umweltvorteile

- Energieeinsparung.

Medienübergreifende Effekte

Erhöhte NO_x -Emissionen.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Diese integrierte Technik kann bei neuen Anlagen und bestehenden Anlagen nach dem Dampfreforming-Verfahren angewandt werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[3, European Commission, 1997]

2.4.13 Niedertemperaturentschwefelung

Beschreibung

Bei Standard-Entschwefelungsanlagen kommt die für das Aufheizen des Feedgases erforderliche Energie aus dem Rauchgas des befeuerten Reformers. Bei Anlagenkonzepten, bei denen ein durch den Ablauf des Sekundärreformers beheizter Austauschreformer eingesetzt wird, ist jedoch zum Vorwärmen des Feedgases eine unabhängige Energiequelle notwendig. Dies kann ein mit Gas befeuerter Ofen sein, der zusätzliche NO_x -Emissionen bringt. Der Einsatz von Entschwefelungs-Katalysatoren mit einer niedrigeren Betriebstemperatur kann anstelle direkter Befeuerung den Niedrigtemperatur-Dampf zum Aufwärmen des Feedgases nutzbar machen. Auf diese Weise werden NO_x -Emissionen aus der Entschwefelungsanlage vermieden.

Erzielte Umweltvorteile

- Energieeinsparung
- Vermeidung einer zusätzlichen Emissionsquelle.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Diese integrierte Technik ist im Entschwefelungsteil neuer und bestehender Anlagen mit dem Autothermreforming mit Wärmetauscher anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile können angenommen werden.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[3, European Commission, 1997]

2.4.14 Isotherme CO-Konvertierung

Beschreibung

Niedrigere Temperaturen begünstigen die stark exotherme CO-Konvertierung. Um eine geringe Restkonzentration an CO zu erreichen, muss deshalb Wärme abgeführt werden. In konventionellen Anlagen wird dies in zwei Stufen unter Verwendung verschiedener Katalysatortypen durchgeführt: Hochtemperatur-CO-Konvertierung (330 – 440 °C) und Niedrigtemperatur-CO-Konvertierung (200 – 250 °C). Das Gas wird zwischen beiden Schritten abgekühlt.

Alternativ zum zweistufigen Verfahren kann ein einstufiges Verfahren eingesetzt werden. Dabei wird die Konvertierung isotherm durchgeführt, indem die Wärme kontinuierlich unter Verwendung von Kühlschlangen aus dem Katalysatorbett abgeführt wird. Auf diese Weise wird der ansonsten nötige konventionelle chromhaltige Katalysator der Hochtemperatur-Konversion vermieden. Da die Isothermkonvertierung ohne Katalysator auf Chrombasis erfolgt, findet die Fischer-Tropsch-Reaktion im Konversionsreaktor nicht statt. Deshalb ist ein niedrigeres Verhältnis zwischen Dampf und Kohlenstoff möglich. Die Fischer-Tropsch-Synthese besteht in der Reaktion von Wasserstoff mit Kohlenmonoxid, Kohlendioxid oder Mischungen dieser Kohlenoxide (Synthese) und führt zu einer oder mehreren Kohlenstoff-Verbindungen, z. B. Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Estern, Säuren, Ketonen und Aldehyden.

Erzielte Umweltvorteile

- Energieeinsparung
- keine Notwendigkeit der Entsorgung verbrauchter Chrom-Katalysatoren
- geringere Anfahrzeit der einstufigen Isothermkonvertierung im Vergleich zum konventionellen Zweistufen-Verfahren. Dies führt zu geringeren Emissionen.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Diese integrierte Technik ist hauptsächlich bei neuen Anlagen nach dem Autothermreforming mit Wärmetauscher anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Energieeinsparung.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[3, European Commission, 1997]

2.4.15 Einsatz kleinteiliger Katalysatorpartikel in Ammoniakkonvertern

Beschreibung

Die größere Aktivität kleinteiligerer Katalysatorpartikel führt zu einer geringeren Umlaufrate und/oder zu einem geringeren Synthesedruck. Eine weitere Folge ist, dass ein geringeres Katalysatorvolumen notwendig ist. Die Kehrseite davon ist ein höherer Druckverlust, was nachteilige Auswirkungen auf die Energieeinsparung haben kann.

Erzielte Umweltvorteile

- Energieeinsparung.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Diese integrierte Technik kann bei neuen und bestehenden Dampfreforming- und Partialoxidationsanlagen angewandt werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile können angenommen werden.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[3, European Commission, 1997]

2.4.16 Strippung und Rückführung des Prozesskondensats

Beschreibung

Die Kondensation des überschüssigen Dampfes im Gasstrom nach der CO-Konvertierung führt zu Prozesskondensat. Dieses Kondensat enthält als Verunreinigungen NH_3 und CH_3OH , welche durch Strippen mit Prozessdampf entfernt und dann in den Primärreformer rückgeführt werden können. Das gestrippte Kondensat, das immer noch geringe Mengen an Verunreinigungen enthalten kann, kann nach weiterer Reinigung mittels Ionenaustausch in das Kesselspeisewasser rückgeführt werden.

Erzielte Umweltvorteile

Minderung der Abwasseremissionen.

Medienübergreifende Effekte

Energieverbrauch für die Strippung.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Diese integrierte Technik kann bei neuen und bestehenden Dampfreforming- und Partialoxidationsanlagen angewendet werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Kosten für das Nachrüsten bestehender Anlagen mit einer Kapazität von 1500 Tonnen/Tag betragen schätzungsweise 2,9 – 33 Millionen EUR.

Anlass für die Umsetzung

Minderung der Abwasseremissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]

2.4.17 Niederdruck-Katalysator für die Ammoniak-Synthese

Beschreibung

Ein neuer rutheniumhaltiger Katalysator mit alkalischer Dotierung auf einem Träger aus Graphit für die Ammoniak-Synthese besitzt im Vergleich zu den konventionellen Katalysatoren auf der Basis von Eisen eine viel größere volumenspezifische Aktivität. Da mit geringeren Betriebsdrücken gearbeitet und eine höhere Umsetzungsrate pro Durchgang erreicht werden kann, ermöglicht dies Energieeinsparung im Reaktor der Ammoniak-Synthese. Ferner kann das Katalysatorvolumen verringert werden.

Die Aktivität der herkömmlichen Eisen-Katalysatoren für die Synthese wird durch Dotierung mit Kobalt deutlich erhöht. Ferner kann im Reaktor der Ammoniak-Synthese ein geringerer Druck und/oder eine geringere Rückführungsrate erreicht werden.

Erzielte Umweltvorteile

Es kann eine Verringerung des Energieeinsatzes von bis zu 1,2 GJ/Tonne NH_3 erreicht werden. Diese kann aber durch die Notwendigkeit, Energie für die Kühlung des Ammoniaks aufzubringen, aufgehoben werden.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Diese integrierte Technik kann bei neuen und bestehenden Dampfreforming- und Partialoxidationsanlagen angewandt werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor, aber Kostenvorteile können angenommen werden.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[3, European Commission, 1997]

2.4.18 Einsatz von Schwefel-unempfindlichen Katalysatoren für die Konversionsreaktion von Synthesegas aus der partiellen Oxidation

Beschreibung

Diese integrierte Technik kann in neuen Anlagen nach dem Verfahren der partiellen Oxidation angewandt werden. Mit dieser Technik ist es möglich die traditionell in getrennten Stufen erfolgende Entfernung von CO₂ und Schwefelverbindungen in einer Stufe zu kombinieren. Bei einer Ammoniak-Anlage mit partieller Oxidation zur Herstellung von Synthesegas können grundsätzlich zwei Verfahrensordnungen zur Anwendung kommen. Bei einer Anordnung wird das Synthesegas nach der Vergasungsanlage in einem Abwärmekessel abgekühlt. Das H₂S wird nachfolgend aus dem Synthesegas in einem kalten Methanolwäscher zurückgewonnen. Die gereinigten Gase werden mit Dampf gesättigt, bevor sie in den Hochtemperatur-Konversionsreaktor mit einem herkömmlichen Katalysator auf Basis von Eisen eintreten. Nach den Konversionsreaktoren wird CO₂ in einer konventionellen Anlage zur CO₂-Entfernung abgetrennt, zum Beispiel in einer zweiten Stufe eines kalten Methanolwäschers.

Bei einer zweiten Anordnung wird die Kühlung des Synthesegases nach dem Vergasungsprozess mittels direkter Quenche mit Wasser durchgeführt. Dies liefert auch den für die CO-Konvertierung notwendigen Dampf. In diesem Fall ist der kalte Methanolwäscher nach der CO-Konvertierung angeordnet. CO₂ und H₂S werden in zwei getrennten Stufen abgetrennt. Bei dieser Anordnung enthält der Feed der CO-Konvertierung immer noch den gesamten Schwefel im Synthesegas. Deshalb ist ein gegenüber Schwefel unempfindlicher Katalysator für die Konvertierung notwendig. Bei der zweiten Anordnung können Energieeinsparung erreicht werden, da es nicht notwendig ist, das Synthesegas vor dem Hochtemperatur-Konvertierung wieder aufzuheizen.

Erzielte Umweltvorteile

- Energieeinsparung.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Diese integrierte Technik kann bei neuen Partialoxidationsanlagen angewendet werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor, aber Kostenvorteile können angenommen werden.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[3, European Commission, 1997]

2.4.19 Abschließende Reinigung des Synthesegases durch Wäsche mit flüssigem Stickstoff

Beschreibung

Das Synthesegas wird im Gegenstrom mit flüssigem Stickstoff bei einer Temperatur von etwa -185 °C gewaschen. Die Verunreinigungen CO_2 , CO und CH_4 werden im flüssigen Stickstoff gelöst und durch Schnellverdampfung und Destillation zurückgewonnen und nachfolgend als Brennstoff eingesetzt. Bei der Wäsche mit flüssigem Stickstoff wird auch der für die Reaktion bei der Ammoniaksynthese notwendige Stickstoff bereitgestellt. Das Verfahren führt zu einem Synthesegas, das praktisch von Inertstoffen frei ist. Wegen der hohen Reinheit des Synthesegases ist kein Spülgas notwendig und eine hohe Umsetzungsrate pro Durchgang erreichbar.

Erzielte Umweltvorteile

- Verzicht auf Spülgas
- erhöht den Wirkungsgrad des Synthese-Kreislaufs.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Diese integrierte Technik kann bei neuen Anlagen nach dem Verfahren der partiellen Oxidation angewandt werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor, aber Kostenvorteile können angenommen werden.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[3, European Commission, 1997]

2.4.20 Indirekte Kühlung des Reaktors der Ammoniak-Synthese

Beschreibung

Der Katalysator im Reaktor der Ammoniak-Synthese ist in verschiedene Schichten unterteilt. Anstelle durch Einspritzen kalten Synthesegases wird die Wärme mittels Wärmeaustauscher abgeführt. Die Reaktionswärme kann zur Herstellung von Hochdruckdampf oder zum Vorwärmen des Kesselspeisewassers genutzt werden, aber auch um das eintretende Synthesegas auf die für das Katalysatorbett gewünschte Eintrittstemperatur aufzuheizen. Auf diese Weise wird Energie gespart, da eine höhere Umsatzrate des Ammoniaks pro Durchlauf erreichbar ist. Zusätzlich kann das notwendige Katalysatorvolumen verringert werden.

Erzielte Umweltvorteile

- Energieeinsparung
- höhere Umsatzrate des Ammoniaks pro Durchlauf
- geringeres Katalysatorvolumen.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Diese integrierte Technik kann bei neuen und bestehenden Dampfreforming- und Partialoxidationsanlagen angewandt werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Kosteneinsparungen können angenommen werden.

Anlass für die Umsetzung

Kosteneinsparungen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[3, European Commission, 1997]

2.4.21 Rückgewinnung von Wasserstoff aus dem Spülgas des Ammoniak-Synthesekreislaufs

Beschreibung

Um Inertstoffe aus dem Ammoniak-Synthesekreislauf zu entfernen, muss ein kontinuierlicher Entspannungsgasstrom abgezogen werden. Bei älteren Anlagenbauweisen wurde dieses abgezogene Entspannungsgas für gewöhnlich direkt oder nach Wasserwäsche dem Reformerbrennstoff beigemischt. Dadurch wurde zwar der dem Gas innewohnende Heizwert genutzt, aber die zum Erzeugen und Reinigen des Wasserstoff zusätzlich notwendige Energie ging verloren. Bei neueren Anlagenbauweisen wird der Wasserstoff aus diesem Entspannungsgas zurückgewonnen und in den Synthesekreislauf zurückgeführt.

Diese Rückgewinnung von Wasserstoff kann mittels unterschiedlichen Techniken, wie Tiefkältentrennung, Membrantechnik oder Druck-Wechsel-Adsorption (DWA) erfolgen.

Erzielte Umweltvorteile

- Energieeinsparung.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Diese Technik kann bei neuen und bestehenden Dampfreforming-Anlagen mit Hochdruck-Synthesekreislauf angewandt werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile können angenommen werden.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[3, European Commission, 1997]

2.4.22 Entfernung von Ammoniak aus Spül- und Entspannungsgasen im geschlossenen Kreislauf

Beschreibung

Ammoniak wird aus Spül- und Entspannungsgasen mittels Wasserwäsche entfernt. Damit sie einem Wasserwäscher-System zugeführt werden können, erfolgt eine Verdichtung der Entspannungsgase mit geringem Druck mit einem mechanischen Verdichter oder mittels eines Ejektors. Die gewaschenen Gase werden im Reforming-Abschnitt verbrannt. Die erhaltene NH_3 -Lösung wird in andere Prozesse zurückgeführt oder destilliert, um reinen NH_3 zurückzugewinnen.

Erzielte Umweltvorteile

Verringerte NO_x -Emissionen, verringerte NH_3 -Emissionen.

Medienübergreifende Effekte

Zusätzlicher Energieverbrauch.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Diese integrierte Technik ist hauptsächlich bei neuen und bestehenden Anlagen nach dem konventionellen Dampfreforming-Verfahren anwendbar. Sie ist eher nicht anwendbar bei sehr kleinen entspannten Gasströmen, wo die medienübergreifenden Effekte (Energieverbrauch) die Umweltschutzzvorteile (verringerte NO_x -Emissionen) aufwiegen.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Verringerte NO_x -Emissionen, verringerte NH_3 -Emissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]

2.4.23 NO_x-arme Brenner

Beschreibung

Die NO_x-Emissionen der Rauchgase aus dem befeuerten Primärreformer und Hilfskesseln werden durch Veränderungen in der Verbrennungszone gemindert. Die Bildung von NO_x wird durch die Höchsttemperatur der Flamme, die Verfügbarkeit von Sauerstoff und die Verweilzeit in der Verbrennungszone beeinflusst. Durch Steuerung dieser Faktoren über eine stufenweise Zugabe von Verbrennungsluft und/oder Brenngas vermindern NO_x-arme Brenner die Bildung von NO_x. Sie können auch eine teilweise Rückführung des Rauchgas einschließen.

Hinsichtlich einer detaillierteren Beschreibung NO_x-armer Brenner siehe [10, European Commission, 2005].

Erzielte Umweltvorteile

NO_x-Minderungsraten von bis zu 70 % [10, European Commission, 2005].

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Diese integrierte Technik kann bei neuen Anlagen und bestehenden Anlagen nach dem Verfahren des Dampfreforming und der partiellen Oxidation angewandt werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Für die Kosten der Brenner kann geschätzt werden, dass sie die Kosten der Standardanordnung um + 10 % erhöhen oder, falls Abgasrückführung erfolgt, um + 15 bis 30 % [3, European Commission, 1997]. Die Kosten der Nachrüstung können bedeutend sein.

Anlass für die Umsetzung

Minderung der NO_x-Emissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[3, European Commission, 1997, 10, European Commission, 2005], DSM, Gelen

2.4.24 Rückgewinnung von Metallen und ordnungsgemäße Entsorgung verbrauchter Katalysatoren

Beschreibung

Einige Firmen bieten derzeit beim Abholen verbrauchter Katalysatoren als Dienstleistung die korrekte Handhabung von Katalysatoren an, mit nachfolgendem Transport zu umweltgerechten Deponiestandorten oder zu Metallrückgewinnungsanlagen.

Erzielte Umweltvorteile

Erlaubt die Rückgewinnung und den Wiedereinsatz von Stoffen.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Dieses Managementkonzept ist bei allen Ammoniak-Anlagen anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Vorteile aus dem Verkauf verbrauchter Katalysatoren.

Anlass für die Umsetzung

Sichere Entsorgung oder Rückgewinnung.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[3, European Commission, 1997]

2.4.25 Umgang mit Bedingungen beim Anfahren und Abschalten sowie außergewöhnlichen Betriebsbedingungen

Beschreibung

Während des Anfahrens und Abschaltens von Anlagen treten höhere Emissionen als während des Normalbetriebes auf. Wegen seiner Dauer ist das erstmalige Anfahren für gewöhnlich am gravierendsten. Ammoniak-Anlagen werden in kontrollierter Abfolge angefahren oder abgestellt. Dies führt dazu, dass Reformier- und Synthesegase über verschiedene Abzüge der Anlage entlüftet werden. Auch die Entlüftung von Erdgas kann während des Anfahrens der Entschwefelung notwendig sein (siehe auch Abschnitt 2.2.5).

Die Möglichkeiten um Emissionen zu minimieren, umfassen:

- Minimierung der zum Anfahren und Abschalten notwendigen Zeit durch Einsatz von Verriegelungen sowie durch eine logische Betriebsabfolge
- Nutzung rückgeführter Inertgase zum Vorwärmen
- die maximal für Anlagenausrüstung und Katalysatoren zulässige Vorwärmrate vorsichtig anwenden
- Verringerung der Menge des Katalysators der Niedrigtemperatur-Konvertierung mittels eines inerten Trägergases
- Inbetriebnahme des Synthesekreislaufes zum frühestmöglichen Zeitpunkt
- Abfackeln nicht behandelbarer Abgase.

Erhöhte Emissionen können bei Notabschaltungen aufgrund des Versagens von Anlagenausrüstungen, Störungen der Prozessbedingungen, menschlichem Versagen und höherer Gewalt auftreten. Um die notwendige Vorsorge oder die Steuerungsabfolge im Notfall sicherzustellen, wird eine passende Risikoanalyse durchgeführt. Um während eines Notfalls Emissionen zu vermeiden oder zu minimieren, werden Instrumentverriegelungen, Reserveausrüstungen für den Notfall, wie Batterien, Ersatz für Ausrüstungen, Systeme zur Bewilligung von Instrumenten, geeignetes Lagerhaltungssystem, Computerkontrolle und Wäscher eingesetzt. Um die Bildung des toxischen Nickelcarbonyls aus kohlenmonoxidhaltigen Gasen zu vermeiden, werden geeignete Abstellprozedere festgelegt. Diese Gase werden normalerweise bei jeglichen Temperaturen unter 150 °C (unterhalb dieser Temperatur wird Nickelcarbonyl gebildet) von Methanisatoren ferngehalten, die Nickelkatalysatoren enthalten.

Erzielte Umweltvorteile

Verringerte Emissionen.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Emissionsminderung.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[3, European Commission, 1997]

2.4.26 Herstellung von Ammoniak mit Wasserstoff aus der Elektrolyse von Wasser

Beschreibung

Elektrolytisch hergestellter Wasserstoff kann direkt zur Herstellung von Ammoniak eingesetzt werden. Solche Betriebe gab es Mitte der 1990er Jahre in Ägypten, Island und Peru. Bei diesem Verfahren wird Wasserstoff aus der Anlage zur Elektrolyse von Wasser und Stickstoff aus der Luftzerlegungsanlage separaten Lagerungskesseln zugeführt, um für eine Pufferkapazität und einen stabilen Gasdruck zu sorgen. Die Elektrolyse von Wasser ergibt ein extrem reines Feedgas, das im Vergleich zu dem aus Kohlenwasserstoffen erzeugten Synthesegas nur sehr kleine Mengen Sauerstoff (0,1 – 0,2 %) enthält. Sauerstoff stellt für den Katalysator des Ammoniakkonverters ein Gift dar und muss deshalb vorher entfernt werden. Dies erfolgt mittels katalytischer Oxidation, die sofort nach dem Mischen von Wasserstoff und Stickstoff stattfindet. Eine kleine Menge Wasserstoff reagiert mit dem vorhandenen Sauerstoff zu Wasser. Das gereinigte und gemischte Gas (bereitgestelltes Gas) wird dann einem Lagerbehälter zugeführt, der als Puffer für die Ammoniaksynthese dient. Der Synthesekreislauf ist der gleiche wie bei Ammoniak-Anlagen auf der Basis fossiler Brennstoffe.

Erzielte Umweltvorteile

Die direkten Emissionen aus diesem Verfahren sind minimal im Vergleich zu denen nach dem Verfahren des Dampfreforming und der partiellen Oxidation.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Die Herstellung von Ammoniak auf der Basis der Elektrolyse von Wasser wird derzeit in Anlagen von bis zu 500 Tonnen/Tag durchgeführt. Das Verfahren wird allgemein als nicht ökonomisch durchführbar angesehen. Unter bestimmten örtlichen Umständen (abhängig vom örtlichen Preis des elektrischen Stroms), kann es jedoch immer noch eine interessante und wettbewerbsfähige Technologie darstellen, insbesondere dann, wenn erneuerbarer elektrischer Strom im Überfluss vorhanden ist.

Wirtschaftliche Aspekte

Das Verfahren wird aufgrund des tatsächlichen Preises für elektrischen Strom allgemein als nicht ökonomisch durchführbar angesehen.

Anlass für die Umsetzung

Örtliche Überlegungen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]

2.5 BVT für Ammoniak

BVT ist die Anwendung der gemeinsamen BVT in Abschnitt 1.5.

BVT hinsichtlich der Lagerung ist die Anwendung der BVT gemäß [5, European Commission, 2005].

BVT für Neuanlagen ist die Anwendung eines der folgende Anlagenkonzepte:

- konventionelles Reforming (siehe Abschnitt 2.4.1)
- reduziertem Primärreforming (siehe Abschnitt 2.4.2)
- Autothermreforming mit Wärmetauscher.

BVT ist die Anwendung einer oder einer Kombination der folgenden Techniken und die Einhaltung der in Tabelle 2.13 angegebenen NO_x-Konzentrationsemissionswerte:

- SNCR beim Primärreformer, falls der Ofen das erforderliche Temperatur-/Verweilzeitfenster zulässt (siehe Abschnitt 2.4.10)
- NO_x-arme Brenner (siehe Abschnitt 2.4.23)
- Entfernung von Ammoniak aus Spül- und Entspannungsgasen (siehe Abschnitt 2.4.22)
- Niedertemperatureschwefelung beim Autothermreforming mit Wärmetauscher (siehe Abschnitt 2.4.13).

Anlagenkonzept	NO _x -Emission als NO ₂
	mg/Nm ³
Fortschrittliche konventionelle Reforming-Verfahren und Verfahren mit reduziertem Primärreforming	90 – 230 ^x
Autothermreforming mit Wärmetauscher	a) 80 b) 20
a) Prozessluft Ofen b) Hilfskessel	
^x Unteres Ende des Bereiches: beste bestehende Betriebsweisen und neue Anlagen	
Zwischen Konzentrationswerten und Emissionsfaktoren konnte keine direkte Korrelation hergestellt werden. Emissionsfaktoren von 0,29 – 0,32 kg/Tonne NH ₃ werden jedoch beim konventionellen Reforming-Verfahren und Verfahren mit reduziertem Primärreforming als ein Benchmark angesehen. Für Autothermreforming mit Wärmetauscher wird ein Emissionsfaktor von 0,175 kg/Tonne NH ₃ als ein Benchmark angesehen.	

Tabelle 2.13: Mit der Anwendung von BVT erreichbare NO_x-Emissionswerte

BVT ist die regelmäßige Durchführung von Energieaudits (siehe Abschnitt 2.4.6).

BVT ist die Anwendung einer Kombination der folgenden Techniken und die Einhaltung der in Tabelle 2.14 angegebenen Energieverbrauchswerte:

- längeres Vorwärmen des Kohlenwasserstoff-Feeds (siehe Abschnitt 2.4.4)
- Vorwärmen der Verbrennungsluft (siehe Abschnitt 2.4.12)
- Einbau einer Gasturbine der zweiten Generation (Abschnitt 2.4.4 und 2.4.8)

- Änderungen am Brenner des Ofens zur Sicherstellung einer ausreichenden Verteilung des Abgases der Gasturbine über die Brenner (siehe Abschnitt 2.4.4)
- Neuordnung der Konvektionsheizschlangen und Erweiterung um zusätzliche Oberflächen (siehe Abschnitt 2.4.4)
- Pre-Reforming in Kombination mit einem ergänzenden Projekt zu Dampfeinsparungen (siehe Abschnitt 2.4.5)
- verbesserte CO₂-Entfernung (siehe Abschnitt 2.4.11)
- Niedertemperaturentschwefelung (siehe Abschnitt 2.4.13)
- Isothermkonvertierung (hauptsächlich bei neuen Anlagen, siehe Abschnitt 2.4.14)
- Einsatz kleinteiligerer Katalysatorteilchen in Ammoniak-Konvertern (siehe Abschnitt 2.4.15)
- Niederdruck-Katalysator bei der Ammoniak-Synthese (siehe Abschnitt 2.4.17)
- Einsatz eines schwefelresistenten Katalysators bei der Konversionsreaktion des Synthesegases aus der partiellen Oxidation (siehe Abschnitt 2.4.18)
- abschließende Reinigung des Synthesegases durch Wäsche mit flüssigem Stickstoff (siehe Abschnitt 2.4.19)
- indirekte Kühlung des Reaktors der Ammoniak-Synthese (siehe Abschnitt 2.4.20)
- Rückgewinnung von Wasserstoff aus dem Entspannungsgas der Ammoniak-Synthese (siehe Abschnitt 2.4.21)
- Einführung eines fortschrittlichen Prozessleitsystems (siehe Abschnitt 2.4.7).

Anlagenkonzept	Nettoenergieverbrauch ^x
	GJ(LHV)/Tonne NH ₃
Konventionelle Reforming-Verfahren, Verfahren mit reduziertem Primärreforming oder Autothermreforming mit Wärmetauscher	27,6 – 31,8
^x Hinsichtlich der Interpretation der angegebenen Energieverbrauchswerte siehe Abschnitt 2.3.1.1. Daraus folgt, dass die Werte um bis zu ± 1.5 GJ schwanken können. Allgemein beziehen sich die Werte auf den Steady-State-Betrieb, dem man typischerweise während eines Leistungstestes bei geplanter Kapazität direkt nach einer Nachrüstung oder einer Überholung erleben kann.	

Tabelle 2.14: Mit der Anwendung von BVT erreichbare Energieverbrauchswerte

BVT bei der partiellen Oxidation ist die Rückgewinnung von Schwefel aus dem Rauchgas, z. B. durch eine Kombination einer Claus-Anlage mit Abgasbehandlung und die Einhaltung der in [8, European Commission, 2002], angegebenen mit der Anwendung der BVT erreichbaren Emissionswerte und Wirkungsgrade, siehe Abschnitt 2.4.9.

BVT ist die Entfernung von NH₃ aus dem Prozesskondensat, z. B. durch Strippen.

BVT ist die Rückgewinnung von NH₃ aus Spül- und Entspannungsgasen im geschlossenen Kreislauf.

BVT ist der Umgang mit Anfahr-/Abschaltvorgängen und anderen außergewöhnlichen Betriebsbedingungen entsprechend Abschnitt 2.4.25.

3 NITRIC ACID

3.1 General information

Nitric acid is one of the most important and quantitatively one of the top ten industrial chemicals. Production levelled off in the 1990s because of the increased use of the downstream product urea. In 2003, 16.6 million tonnes HNO_3 were produced in Europe [102, EFMA, 2000].

In the EU-25, Switzerland and Norway about 100 European nitric acid plants are in operation in 2006. The capacity ranges from 150 – 2500 tonnes/day [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

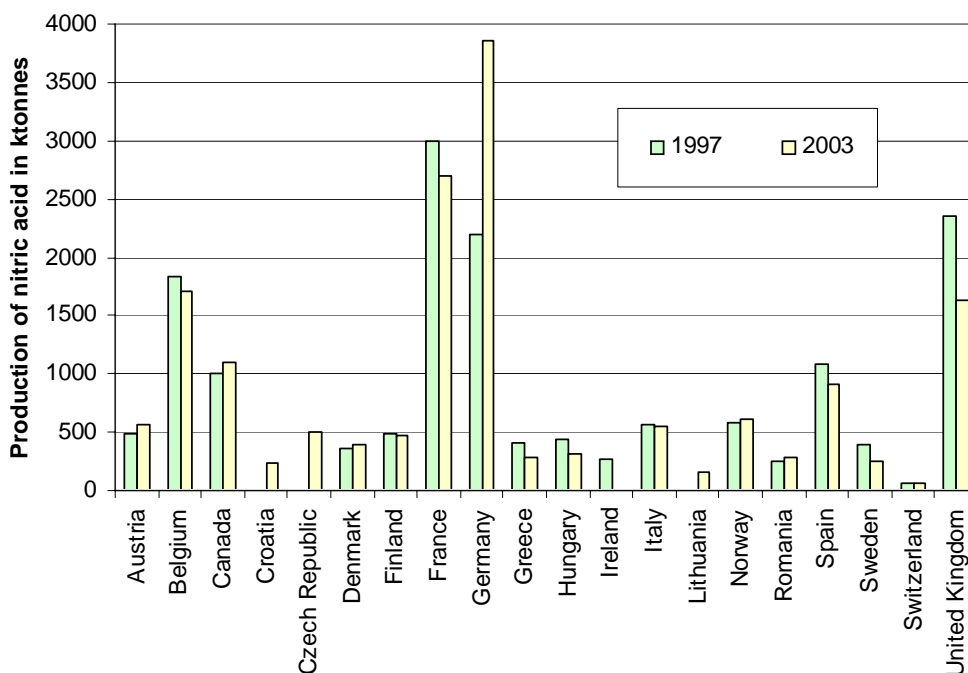


Abbildung 3.1: HNO_3 production levels in some European countries in 1997 and 2003 [117, UNFCCC, 2006]

Most of the nitric acid produced is used for inorganic fertilisers; it is mostly neutralised with ammonia to form ammonium nitrate [15, Ullmanns, 2001]. Other uses for nitric acid are in the manufacture of AN explosives, and chemicals, such as caprolactam, adipic acid, dinitro toluene or nitrobenzene. A weak acid (relating to the greater part of the production of nitric acid) or a strong acid can be produced, depending on the application required: weak acid (50 – 65 % w/w) is suitable for use in the production of fertilisers, but stronger acid (up to 99 % w/w) is required for many organic reactions. Concentrated nitric acid can be manufactured directly and indirectly. The direct process is quite different from the process to produce weak nitric acid; the indirect process uses weak nitric acid as one of the starting materials.

The other plant type operates with a dual pressure process in order to increase the efficiency. Older dual plants operate with low pressure/medium pressure, while more modern dual plants operate with medium pressure/high pressure.

Generation of the greenhouse gas N_2O as a by-product

Oxidation of ammonia generates NO , with N_2O as a by-product. Increases in combustion pressure from 1 to 5 bar in the last decades has slightly increased the N_2O emission level. According to [107, Kongshaug, 1998], the average European plant emits 6 kg of N_2O per tonne of HNO_3 corresponding to about 2 tonnes CO_2 -eq. per tonne of 100 % HNO_3 .

3.2 Applied processes and techniques

The following description is for a typical plant. Details might vary from plant to plant.

3.2.1 Overview

Abbildung 3.2 gives an overview of the production of HNO_3 . The four relevant plant types are distinguished according to the pressures applied in the oxidation and absorption stage as presented in Tabelle 3.1.

Type	Applied pressure in bar		Abbreviation
	Oxidation	Absorption	
Dual Low/Medium	<1.7	1.7 – 6.5	L/M
Mono Medium/Medium	1.7 – 6.5		M/M
Dual Medium/High	1.7 – 6.5	6.5 – 13	M/H
Mono High/High	6.5 – 13		H/H

Tabelle 3.1: Different plant types for the production of HNO_3
This table is based on [88, infoMil, 1999, 102, EFMA, 2000, 104, Schöffel, 2001]

To create a higher pressure in the absorption section, a compressor is installed between the cooler condenser and the absorption column. The heat of compression is removed by heat exchange with the tail gas and/or by heat recovery in a steam boiler. A second cooler condenser reduces the temperature to 50 °C by cooling with water.

3.2.2 Raw material preparation

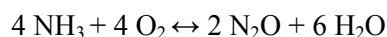
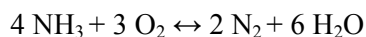
The liquid NH_3 is evaporated and filtered. Air is purified by using two or three-stage filtration and is pressurised. The ammonia and air filter should both remove all particles as effectively as possible, in order not to negatively affect the catalyst of the following oxidation step. The air is split in two streams: one stream is led to the catalytic reactor, while the other stream is led to the bleaching section of the absorption column. NH_3 is mixed with the air in a ratio of approximately 1:10 (bearing in mind the LEL) and (optionally) filtered.

3.2.3 Oxidation of NH_3

NH_3 is reacted with air on a catalyst in the oxidation section. Nitric oxide and water are formed in this process according to the main equation:



Nitrous oxide, nitrogen and water are formed simultaneously in accordance with the following equations:



The yield of nitric oxide (NO) depends on pressure and temperature as indicated in Tabelle 3.2.

Pressure in bar	Temperature (°C)	NO yield (%)
<1.7	810 – 850	97
1.7 – 6.5	850 – 900	96
>6.5	900 – 940	95

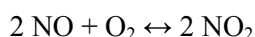
Tabelle 3.2: NO dependence on pressure and temperature [102, EFMA, 2000]

The reaction is carried out in the presence of a catalyst. The catalyst typically consists of several woven or knitted gauzes formed from wire containing approximately 90 % platinum alloyed with rhodium for greater strength and sometimes containing palladium.

The enthalpy of the hot reaction gas is used to produce steam and/or preheat the tail gas. After this, the reaction gas has a temperature of 100 to 200 °C, depending on the process and it is then further cooled with water. The water formed in the oxidation reactions is condensed in a cooler-condenser and transferred to the absorption column.

3.2.4 Oxidation of NO and absorption in H₂O

Nitric oxide is oxidised to nitrogen dioxide as the combustion gases are cooled, according to the equation:



For this purpose, secondary air is added to the gas mixture obtained from the ammonia oxidation. Demineralised water, steam condensate or process condensate is added at the top of the absorption column. The weak acid solution (approximately 43 %) produced in the cooler condenser is also added to the absorption column. The NO₂ in the absorption column is contacted countercurrently with flowing H₂O, reacting to give HNO₃ and NO:



The oxidation, absorption of the nitrogen dioxide and its reaction to nitric acid and nitric oxide take place simultaneously in the gaseous and liquid phases. Both reactions (oxidation and HNO₃ formation) depend on pressure and temperature and are favoured by higher pressure and lower temperature.

The formation of HNO₃ is exothermic and continuous cooling is needed within the absorber. As the conversion of NO to NO₂ is favoured by low temperature, this will be the significant reaction taking place until the gases leave the absorption column. The nitric acid produced in the absorber contains dissolved nitrogen oxides and is then 'bleached' by the secondary air.

An aqueous solution of nitric acid is withdrawn from the bottom of the absorption tower. The acid concentration can vary from 50 – 65 wt-% nitric acid, depending on the temperature, pressure, the number of absorption stages and the concentration of nitrogen oxides entering the absorber. The gases that are not absorbed in the nitric acid solution leave the absorption column at the top, at a temperature of approximately 20 – 30 °C. This gas mixture is commonly referred to as tail gas and is heated by heat exchange. The hot tail gas is led through a NO_x abatement system and through a tail gas expander for energy recovery. The resulting expanded tail gas (in most cases with a temperature above 100 °C to prevent the deposition of ammonium nitrate and ammonium nitrite) is vented through a stack.

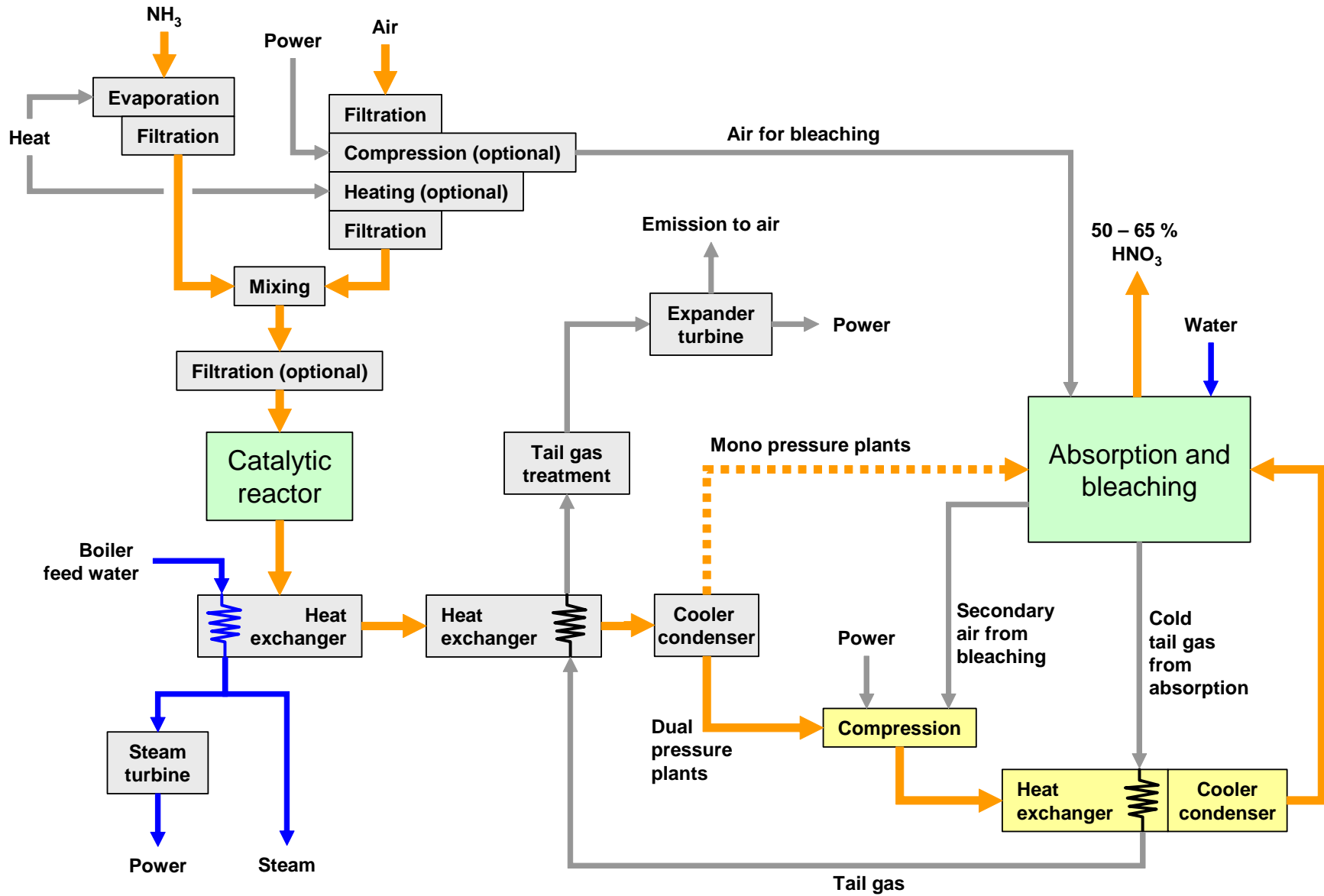


Abbildung 3.2: Overview of the production of HNO_3
 This figure is based on [88, infoMil, 1999, 102, EFMA, 2000]

3.2.5 Tail gas properties and emission reduction

The tail gas composition depends on the applied process conditions. Tabelle 3.3 gives an overview of tail gas properties.

Parameter	Level	Unit
NO _x as NO ₂	200 – 4000	mg/Nm ³
NO/NO ₂ ratio	about 1/1	molar ratio
N ₂ O	600 – 3000	mg/Nm ³
O ₂	1 – 4	% v/v
H ₂ O	0.3 – 0.7	% v/v
Pressure	3 – 12	bar
Temperature after absorption	20 – 30	°C
Temperature after reheating	200 – 500	°C
Volume flow	20000 – 100000	Nm ³ /hour
	3100 – 3300 ^x	Nm ³ /tonne 100 % HNO ₃

Tabelle 3.3: Tail gas properties after the absorption stage
[94, Austrian UBA, 2001], ^x [112, Gry, 2001]

The most common treatment techniques for tail gases from nitric acid plants are:

- SCR (for NO_x abatement, see Section 3.4.9)
- NSCR (for NO_x and N₂O abatement, see Section 3.4.8).

More recent strategies to reduce NO_x or N₂O emissions include:

- optimisation of the oxidation stage (see Sections 3.4.1, 3.4.2, 3.4.3 and 3.4.5)
- catalytic decomposition of N₂O, applied already in the oxidation reactor, directly after the oxidation catalyst (see Section 3.4.6)
- optimisation of the absorption stage (see Section 3.4.4)
- combined catalytic NO_x/N₂O abatement with intermediate injection of NH₃, applied to the tail gas in front of the expander turbine (see Section 3.4.7).

3.2.6 Energy export

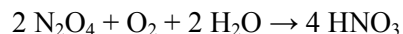
The nitric acid process has undergone significant energy improvements during the last decades from atmospheric plants, via M/M units to M/H plants. The reaction from NH₃ to HNO₃ theoretically releases 6.3 GJ/tonne 100 % HNO₃. However, energy losses in gas compressors and cooling (water) reduce the net steam export. If all thermal energy is converted to electrical power in a steam turbine, the net energy export will be reduced by approximately 65 %.

	GJ/tonne 100 % HNO ₃	Remark
Modern M/H plant	2.4	As HP steam
Average net export of European plants	1.6	
Best plants 30 years ago	1.1	

Tabelle 3.4: Overview of energy export from HNO₃ production
[94, Austrian UBA, 2001, 107, Kongshaug, 1998]

3.2.7 Production of concentrated nitric acid

Direct processes for the production of concentrated nitric acid are based on the production of liquid N_2O_4 , which reacts under pressure with oxygen and dilute nitric acid to form HNO_3 .



Nitrogen oxides, which are formed in an ammonia combustion unit operated at low pressure, are completely oxidised into NO_2 (oxidation step and post-oxidation step). NO_2 is washed out with concentrated nitric acid (absorption step) and by process condensate and dilute nitric acid (final absorber step). NO_2 (or its dimer N_2O_4) is stripped from the concentrated acid (bleaching) and liquefied. Concentrated acid is formed from liquid N_2O_4 , oxygen and dilute nitric acid (from the final absorption step) in a reactor at a pressure of approximately 50 bar. Concentrated nitric acid is recirculated to the absorption and final oxidation steps, part of nitric acid is withdrawn as product acid. Waste gas is discharged from the final absorption step. NO_x concentration of the waste gas depends on the temperature of the final absorption step. Process condensates and dilute nitric acid arising from catalytic ammonia oxidation, oxidation and post oxidation step are re-used. However, more process condensate is formed than can be used for production of concentrated acid. A part of the process condensates has to be used for other production or treated as waste water.

Indirect processes are based on extractive distillation and rectification of weak nitric acid. Sulphuric acid or magnesium nitrate is used as the dehydrating agent. With sulphuric acid processes, weak nitric acid is preheated and distilled with H_2SO_4 . With magnesium nitrate processes, a solution of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ is used to extract water from the nitric acid. Dehydrating agents are restored under vacuum. Process condensates which demand an adequate waste water treatment arise from concentrating the dehydrating agent. Vapour withdrawn from the head of the distillation or extraction column is condensed to form concentrated nitric acid. Waste gases contain nitric acid vapour and are scrubbed with dilute nitric acid.

3.3 Current emission and consumption levels

Tabelle 3.5 and Tabelle 3.6 give an overview/examples for consumption levels of HNO₃ production. Abbildung 3.3 shows the empirical correlation between specific N₂O emission levels and N₂O concentrations in tail gases. Tabelle 3.7 shows the reported N₂O levels and Tabelle 3.8 the reported NO_x levels.

	M/M	H/H	M/H	Unit
Operating pressure	6	10	4.6/12	bar
Ammonia	286	290	283	kg/tonne 100 % HNO ₃
Electrical power	9	13	8.5	kWh/tonne 100 % HNO ₃
Platinum primary losses	0.15	0.26	0.13	g/tonne 100 % HNO ₃
Heating steam 8 bar, saturated	0.05	0.35	0.05	tonnes/tonne 100 % HNO ₃
Excess steam, 40 bar, 450 °C	0.75	0.58	0.65	tonnes/tonne 100 % HNO ₃
Cooling water ^x	100	125	105	tonnes/tonne 100 % HNO ₃
^x ΔT = 10 K, including water for steam turbine condenser				

Tabelle 3.5: Examples for consumption levels for steam turbine-driven HNO₃ plants and tail gas containing <50 ppm NO_x
[94, Austrian UBA, 2001]

Energy consumption	M/H	L/M	Unit
Capacity	300000	180000	tonnes/year
Compression with electric actuation	5		MWh/hour
Compression with steam actuation		20 ^{xx}	tonnes steam/hour
Other energy consumption	0.55	0.60	MWh/hour
Steam production	43 ^x	25 ^{xx}	tonnes steam/hour
^x 42 bar/520 °C		^{xx} 23 bar/350 °C	

Tabelle 3.6: Examples for energy consumption and steam production for a M/H and a L/M plant
[94, Austrian UBA, 2001]

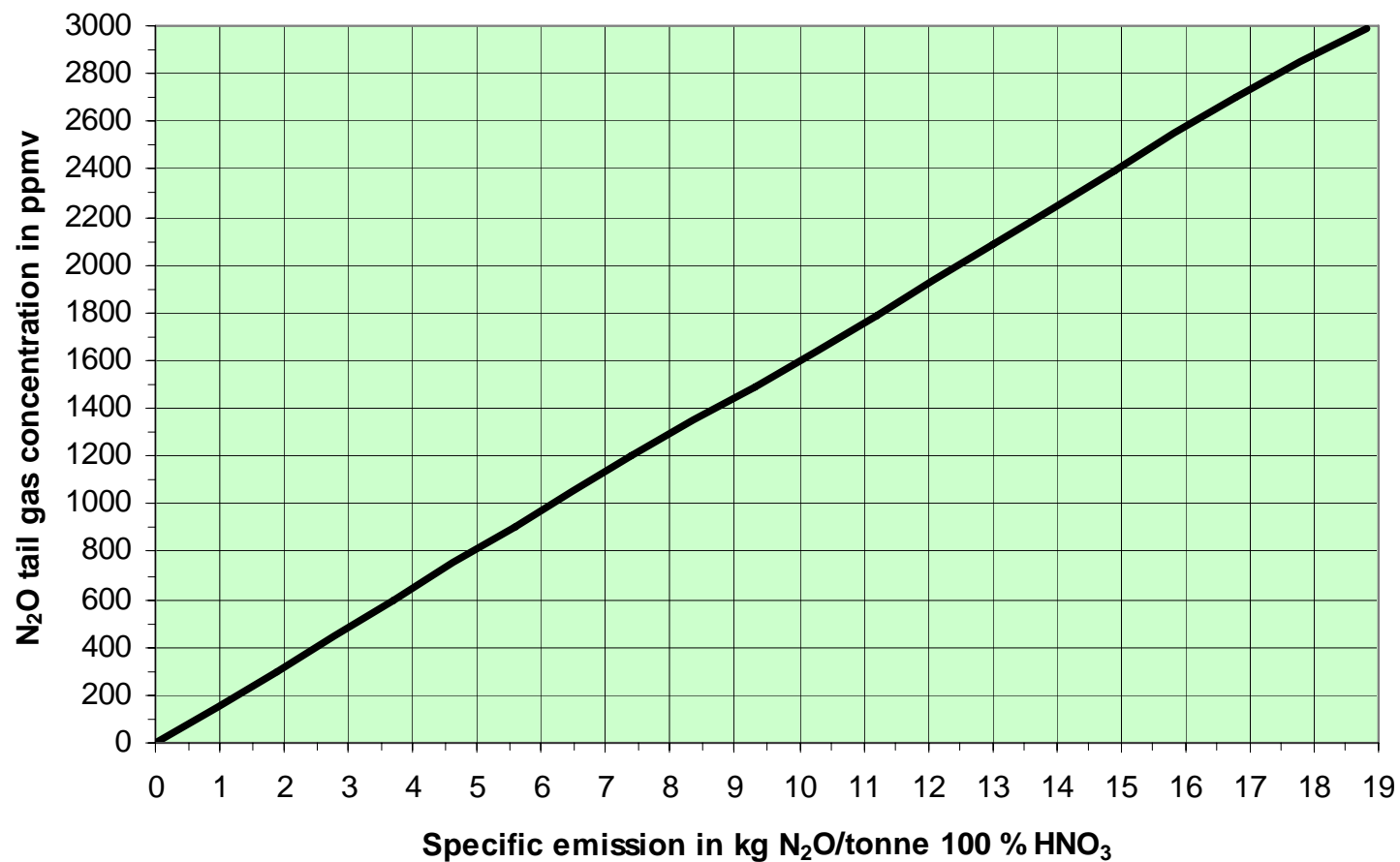


Abbildung 3.3: Empirical correlation between specific N₂O emission levels and N₂O concentrations in tail gases
[96, Maurer and Groves, 2004]

Process type	N ₂ O emission level		Remark	Reference
	kg/tonne 100 % HNO ₃	ppmv		
With NSCR		300		
Variation within a campaign until gauze exchange	5.6 – 9	900 – 1500	With medium pressure burner. Correlating with N ₂ O yield of 1.5 – 2.5 %	[96, Maurer and Groves, 2004]
All plants	1.9 – 21.6	300 – 3500		[102, EFMA, 2000]
Norsk Hydro	2.5	400	Modern integrated plant	
Low pressure oxidation	4 – 5	650 – 810		
Medium pressure oxidation	6 – 7.5	970 – 1220		[86, IPCC, 2000]
EU designed dual pressure plants	8 – 10	1300 – 1620		
A few, outdated plants	10 – 19	1620 – 3080		
19 Yara plants	3 – 9	490 – 1500		
Atmospheric plants	5	810		
Medium pressure oxidation	7	1140		[80, Jensen, 2004]
High pressure plants	5 – 9	810 – 1500		
EU average	6	970		
Depending on the process conditions	3.1 – 12.3	500 – 2000		[98, ADEME, 2003]
EU representative level	6 – 8	970 – 1300		[99, IRMA, 2003]
EU average	7	1140		[87, infoMil, 2001]
Dual M/H plant	0.12 – 0.25	20 – 40	Combined tail gas abatement system since 2003	[100, AMI, 2006]

Process type	N ₂ O emission level		Remark	Reference
	kg/tonne 100 % HNO ₃	ppmv		
	4.9 – 8.6	800 – 1400		
Dual L/M plant	3.4 – 4.9	550 – 800	0/3.8 bar	[94, Austrian UBA, 2001] [100, AMI, 2006]
Mono M/M plant	4.9	800	Campaign average. Improved oxidation catalyst by Heraeus (see Section 3.4.3), 4.5 bar, 250 °C in front of the expander	SKW Piesteritz
Mono M/M plant	6.2 – 7.4	1000 – 1200	230 °C in front of the expander	Sasol Nitro, South Africa
Dual M/H plant	7.7	1250	Capacity: 584000 tonnes/year, 5/10 bar	YARA, Sluiskil 6
Dual M/H plant	9	1500	Capacity: 500000 tonnes/year, 5/11 bar, 500 °C in front of expander	DSM Geleen
Mono M/M plant	7.1	1150	Capacity: 210000 tonnes/year, 5 bar, 450 °C in front of expander	DSM Geleen [103, Brink, 2000]
Dual M/H plant	7.7	1250	Capacity: 730000 tonnes/year, 4/11 bar	YARA, Sluiskil 7
Mono M/M plant	5.7	920	Capacity: 255000 tonnes/year, 4 bar, 400 °C in front of expander	DSM IJmuiden [103, Brink, 2000]
Dual M/H plant	9	1500	Capacity: 245000 tonnes/year, 4/10 bar	DSM IJmuiden
Mono M/M plant	3.8	613	Capacity: 80000 tonnes/year, 2.6 – 3.6 bar	Kemira Agro Pernis ^x
Mono H/H plant	0.2	27	Capacity: 400000 tonnes/year, NSCR, 9 bar	Kemira Agro Rozenburg ^x
Dual M/H plant	5.3	860	Capacity: 1100 tonnes/day, 3.5/12.8 bar, gauze age at time of measurement: 5 months	Agropolychim, Devnia
Medium pressure plant	1.9	300	Heraeus secondary catalyst	GP Rouen AN6
Dual M/M (KD6)	5.5		Heraeus secondary catalyst	Lovochemie, Lovosice
			Heraeus secondary catalyst	Agropolychim
Dual M/H (Uhde 2)	7.2	1350	Capacity 750 tonnes/day	Kemira GrowHow, Tertre

Process type	N ₂ O emission level		Remark	Reference
	kg/tonne 100 % HNO ₃	ppmv		
Dual M/M (Uhde 3)	7.1	1150	Capacity 550 tonnes/day	
Dual H/H (Dupont)	0.2	33	Capacity 850 tonnes/day, NSCR	
Dual M/H (SZ2)	1.8	285	BASF secondary catalyst, 12 cm (6.7 kg before reduction)	BASF, Antwerp
Dual M/H (SZ3)	1.7	272	BASF secondary catalyst, 12 cm (6.7 kg before reduction)	
Dual M/H	6.7			
Dual H/H	0.01		NSCR	
M/H	2.0	325	YARA secondary catalyst, 50% filling (7 kg before reduction)	YARA, Ambès
	3.3	535	YARA secondary catalyst, 40% filling (7 kg before reduction)	
M/H	2.8	445	YARA secondary catalyst, 25% filling (5.2 kg before reduction)	YARA, Montoir
	0.8	130	YARA secondary catalyst, 75% filling (5.2 kg before reduction)	
* Plant closed				

Tabelle 3.7: Reported N₂O emission levels from the production of HNO₃

Process type	NO _x emission level		DeNO _x system		Remark	Reference
	mg/Nm ³	ppmv	Type	Efficiency %		
Dual M/H plant Line E		5	Combined	99	Combined tail gas abatement system since 09/2003, 3.3/8 bar, 300000 tonnes/year, no NH ₃ slip	[100, AMI, 2006] [108, Groves, 2006]
	180 – 190	90	SCR	82	Before 2003, 3.3/8 bar, 300000 tonnes/year, NH ₃ slip 0.26 – 2.6 mg/Nm ³	[94, Austrian UBA, 2001]
Dual L/M plant Line F	320 – 330	155 – 160	SCR	92 – 95	0/3.8 bar, 180000 tonnes/year, NH ₃ slip 0.05 – 0.1 mg/Nm ³	[94, Austrian UBA, 2001] [100, AMI, 2006]
	158	90			Optimisation of the SCR in 2006	
Dual M/H plant	164 – 185	80 – 90	--	--	5/11 bar, 2000 tonnes/day, low cooling water temperatures	YARA, Porsgrunn
Dual M/H plant	410	200	--	--	Capacity: 584000 tonnes/year, 5/10 bar	YARA, Sluiskil 6
Dual M/H plant	348	170	--	--	Capacity: 500000 tonnes/year, 5/11 bar, 500 °C in front of expander	DSM Geleen
Mono M/M plant	154	75	SCR	97	Capacity: 210000 tonnes/year, 5 bar, 450 °C in front of expander	DSM Geleen
Dual M/H plant	369	180			Capacity: 730000 tonnes/year, 4/11 bar	YARA, Sluiskil 7
Mono M/M plant	410	200	SCR	87	Capacity: 255000 tonnes/year, 4 bar, 400 °C in front of expander	DSM IJmuiden
Dual M/H plant	410	200			Capacity: 245000 tonnes/year, 4/10 bar	DSM IJmuiden
Mono M/M plant	492	240	SCR	87	Capacity: 75000 tonnes/year, 2.6 – 3.6 bar	Kemira Agro Pernis ^x
Mono H/H plant	205	100	NSCR	95	Capacity: 400000 tonnes/year, 8.4 bar	Kemira Agro Rozenburg ^x
Dual L/M plant	205	100	SCR	80	Capacity: about 73000 tonnes/ year, 0/3.5 bar	Kemira Agro Denmark
		<200	SCR	90	Capacity: 500 tonnes/day, absorption at 3.67 bar, SCR commissioned in 1990	Kemira Agro, Willebroek ^x

Process type	NO _x emission level		DeNO _x system		Remark	Reference
	mg/Nm ³	ppmv	Type	Efficiency %		
Dual M/H plant	145 – 161	70	SCR	50 – 67	Capacity: 650 tonnes/day, 5/10 bar, 350 °C in front of expander (yearly average)	BASF Antwerp
Two dual M/H plants	145 – 161	<100	SCR	70 – 76	Capacity: 2 x 945 tonnes/day, 5/10 bar, NH ₃ slip <10 ppm, 350 °C in front of expander (yearly average)	
Mono H/H plant	156	75	NSCR		Mono 9.5 bar, temperature after SNCR is about 620 °C (yearly average)	
Four L/M plants		<150	SCR	67 – 81	Capacity: 4 x 270 tonnes/day, oxidation pressure 1.3 bar, absorption at 7.3 bar, SCR commissioned in 1975/1977	BASF Ludwigshafen
		165	SCR	87	Capacity: 225 tonnes/day, absorption at 3.3 bar, SCR commissioned in 1976	CFK Köln
		<200	SCR	60	Capacity 270 tonnes/day, absorption at 4.5 bar, SCR commissioned in 1979	GUANO, Krefeld
		<200	SCR	83	Capacity: 180 tonnes/day, absorption at 7.0 bar, SCR commissioned in 1983	GUANO, Nordenham
Two plants		200	SCR	90 – 92	Capacity: 225 tonnes/day, absorption at 3.4 and 3.2 bar, SCR commissioned in 1979/1980	SUPRA Landskrona ^x
		<200	SCR	64	Capacity: 300 tonnes/day, absorption at 4.5 bar, SCR commissioned in 1982	SUPRA, Koeping
		<500	SCR	75 – 83	Capacity: 390 tonnes/day, absorption at 1.5 bar, SCR commissioned in 1982	SUPRA, Koeping
		<200	SCR	60	Capacity: 360 tonnes/day, absorption at 4.9 bar, SCR commissioned in 1982	Quimigal, Alverca

Process type	NO _x emission level		DeNO _x system		Remark	Reference
	mg/Nm ³	ppmv	Type	Efficiency %		
		<200	SCR	60	Capacity: 360 tonnes/day, absorption at 4.9 bar, SCR commissioned in 1982	Quimigal, Lavradio
		<500	SCR	41	Capacity: 920 tonnes/day, absorption at 7.0 bar, SCR commissioned in 1982	PEC, Ottmarsheim
		<200	SCR	60	Capacity: 450 tonnes/day, absorption at 4.7 bar, SCR commissioned in 1983	YARA, Rjukan ^x
		<200	SCR	71 – 80	Capacity: 900 tonnes/day, absorption at 4.7 bar, SCR commissioned in 1985	YARA, Ravenna
		<200	SCR	80	Capacity: 170 tonnes/day, absorption at 6.26 bar, SCR commissioned in 1988	YARA, Ravenna
		<200	SCR	92	Capacity: 172 tonnes/day, absorption at 6.35 bar, SCR commissioned in 1987	YARA, Ravenna
		300	SCR	88	Capacity: 670 tonnes/day, absorption at 3.7 bar, SCR commissioned in 1985	YARA, IJmuiden
		<170	SCR	76	Capacity: 500 tonnes/day, absorption at 4.6 bar, SCR commissioned in 1986	DuPont, Orange (USA)
		<200	SCR	80	Capacity: 300 tonnes/day, absorption at 3.8 bar, SCR commissioned in 1987	Lonza, Visp.
		<200	SCR	90	Capacity: 500 tonnes/day, absorption at 3.57 bar, SCR commissioned in 1990	RADICI, Novara
		<100	SCR	80	Capacity: 225 tonnes/day, absorption at 11.2 bar, SCR commissioned in 1991	FCC, Pascagoula (USA)

Process type	NO _x emission level		DeNO _x system		Remark	Reference
	mg/Nm ³	ppmv	Type	Efficiency %		
		<100	SCR	90	Capacity: 245 tonnes/day, absorption at 11.2 bar, SCR commissioned in 1992	BP Lima (USA)
Mono M/M plant	410	200	SCR	83	Capacity: 65000 tonnes per year, 4.5 bar	SMX Sasolburg
Dual M/H plant		170 – 200	--		Capacity: 1100 tonnes/day, 3.5/12.8 bar, absorption at 20 – 40 °C	Agropolychim, Devnia
3 plants		70	SCR			Hu-Chems, Korea
Mono H/H plants, UKL-7 (GIAP)	103	50	SCR or NSCR	95	Capacities: 120000 tonnes per year, 7 bar, NH ₃ slip of about 50 ppm	[88, infoMil, 1999]
Dual M/H plants, AK-72 (GIAP)	103	50	SCR or NSCR	93	Capacities: 380000 tonnes per year, 4/10 bar, NH ₃ slip of about 50 ppm	
M/H (Uhde 2)		190 – 200	--		Capacity 750 tonnes/day	Kemira GrowHow, Tertre
M/M (Uhde 3)		150 – 180	SCR	75 – 90	Capacity 550 tonnes/day	
H/H (Dupont)		150 – 180	NSCR	75 – 90	Capacity 850 tonnes/day	
^x Plant closed						

Tabelle 3.8: Reported NO_x emission levels from the production of HNO₃

3.4 Techniken, die bei der Bestimmung der BVT berücksichtigt werden

3.4.1 Leistungsfähigkeit des Oxidationskatalysators und Kampagnenlänge

Beschreibung

Die Leistungsfähigkeit des Katalysators wird negativ beeinflusst durch:

- Vergiftung durch Luftverschmutzung und Verunreinigungen aus dem Ammoniak
- Schlechte Vermischung von Ammoniak und Luft
- Schlechte Gasverteilung über dem Katalysator.

Dies kann die NO-Ausbeute um bis zu 10 % verringern. Lokale Ammoniaküberschüsse im Brenner stellen zusätzlich ein Sicherheitsrisiko für die Anlage dar (mit Hinblick auf die untere Explosionsgrenze, UEG) und könnten auch Überhitzungen des Katalysatornetzes verursachen. Um diese Effekte zu minimieren werden in einigen Anlagen Magnetfilter eingesetzt, um jegliche Rostpartikel aus dem Ammoniak zu entfernen, statische Mischer, um eine qualitativ hochwertige Mischung zu erzielen und eine zusätzliche Filtrationsstufe für die Ammoniak/Luft-Mischung. Die Brennerköpfe beinhalten oft perforierte Platten oder Bienenwabenstrukturen um eine gute Verteilung sicherzustellen. Die Gasgeschwindigkeit über das Katalysatornetz muss gleichmäßig sein.

Zusammensetzung der Netze. Platin ist für gewöhnlich mit Rhodium legiert um die Festigkeit zu verbessern und um Katalysatorverluste zu verringern. In der Vergangenheit war Rhodium teurer als Platin, was die Kosten erhöht hat. Ein Rhodiumanteil von 5 – 10 % hat sich als optimal erwiesen. Wird eine niedrige Reaktionstemperatur gewählt (d. h. <800 °C), sollte ein reiner Platinkatalysator eingesetzt werden. Andernfalls könnte sich Rhodium(III)oxid an der Katalysatoroberfläche anreichern und die katalytische Aktivität verringern. Um die Kosten zu reduzieren, wird in den Katalysatorlegierungen auch Palladium verwendet. Die Zugabe von bis zu 5 % Palladium ruft keine signifikanten Unterschiede bei der NO-Ausbeute hervor und hat den Vorteil, dass die Kosten niedriger sind als bei Platin oder Rhodium.

Auswirkung der Kampagnenlänge auf die Bildung von N₂O

Ein Teil des Platins und des Rhodiums verdampft während des Reaktionsprozesses und in den meisten Fällen wird unterhalb des Katalysators ein System zur Platinrückgewinnung installiert. Dieses System besteht aus einer Palladiumlegierung (manchmal zusammen mit Gold) und ist als "getter" oder Fänger bekannt. Es erlaubt die Rückgewinnung von 60 bis 80 % der gesamten Katalysatorverluste. Trotzdem sind Katalysatorverluste unvermeidbar und das Katalysatornetz muss periodisch ausgetauscht werden. Tabelle 3.9 gibt einen Überblick über verschiedene Parameter in Abhängigkeit vom eingesetzten Druck. Die Länge der Kampagnen variieren zwischen 1,5 und 12 Monaten.

Bei einem Mitteldruckbrenner entsteht mit einem frischen Netz <1,5 % N₂O entsprechend einer Abgaskonzentration von <1000 ppm. Dieser Wert kann auf 1500 ppm zum Ende einer Kampagne ansteigen, gleichbedeutend mit einer Umsetzung von 2,5 % des Ammoniaks in N₂O [96, Maurer and Groves, 2004]. Abbildung 3.4 zeigt die N₂O Entstehung in Abhängigkeit vom Fortschritt einer Kampagne nach [118, French Standardization, 2003].

Ein plötzlicher Anstieg der N₂O-Werte kann eine Beschädigung des Katalysatornetzes anzeigen, wodurch Ammoniak das Netz umgehen kann. Mögliche Folgen sind die Bildung von AN in kühleren Anlagenteilen und die Überhitzung nachgeschalteter Anlagenteile.

Daher ist eine Überwachung der Leistungsfähigkeit des Katalysators essentiell (z. B. durch Überwachung der N₂O-Werte) und entsprechend kann die Kampagnenlänge gewählt werden.

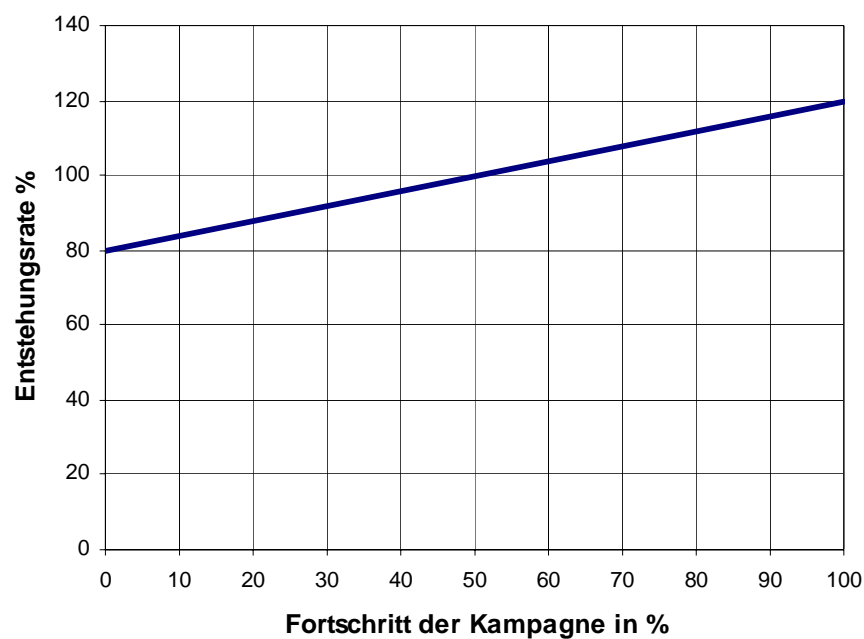


Abbildung 3.4: N_2O -Entstehung in Abhängigkeit vom Fortschritt einer Kampagne [118, French Standardization, 2003]

NH_3 -Oxidationsdruck	1	3 – 7	8 – 12	Bar
Katalysatorschicht	3 – 5	6 – 10	20 – 50	
Gasgeschwindigkeit	0,4 – 1,0	1 – 3	2 – 4	Meter/Sekunde
Temperatur	840 – 850	850 – 900	900 – 950	°C
Katalysatorverlust	0,04 – 0,06	0,10 – 0,16	0,25 – 0,32	g/Tonne HNO_3
Kampagnenlänge	8 – 12	4 – 7	1,5 – 3	Monate

Tabelle 3.9: Parameter der Ammoniak-Oxidation in Bezug auf die eingesetzten Drücke [88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001]

Erzielte Umweltvorteile

- Optimierte NO -Ausbeute
- Minimierung der N_2O -Bildung.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Siehe Tabelle 3.9.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Bezieht man die jüngsten Entwicklungen bei der Herstellung von Oxidationskatalysatoren ein, werden die Katalysatornetze regelmäßig ungefähr 1 bis 4 Mal pro Jahr ausgewechselt [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Wirtschaftliche Aspekte

- Zusätzliche Kosten für die Überwachung
- Verkürzt sich die Kampagne, dann fallen zusätzliche Kosten für den Austausch des Katalysators an
- Nutzen aus der verbesserten NO-Ausbeute.

Anlass für die Umsetzung

Erhöhte NO-Ausbeute und reduzierte N₂O-Emissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[87, infoMil, 2001, 96, Maurer and Groves, 2004, 102, EFMA, 2000]

3.4.2 Optimierung der Oxidationsstufe

Beschreibung

Das Ziel einer Optimierung der Oxidationsstufe ist das Erreichen einer optimierten NO-Ausbeute. Dies bedeutet, dass weniger unerwünschte Nebenprodukte wie N_2O gebildet werden. Die NO-Ausbeute der Oxidationsstufe ist bei einem optimalen NH_3 /Luft-Verhältnis von 9,5 – 10,5 % Ammoniak am höchsten. Zusätzlich wird eine hohe NO-Ausbeute durch niedrigen Druck (so niedrig wie möglich) und optimale Temperatur begünstigt (750 – 900 °C).

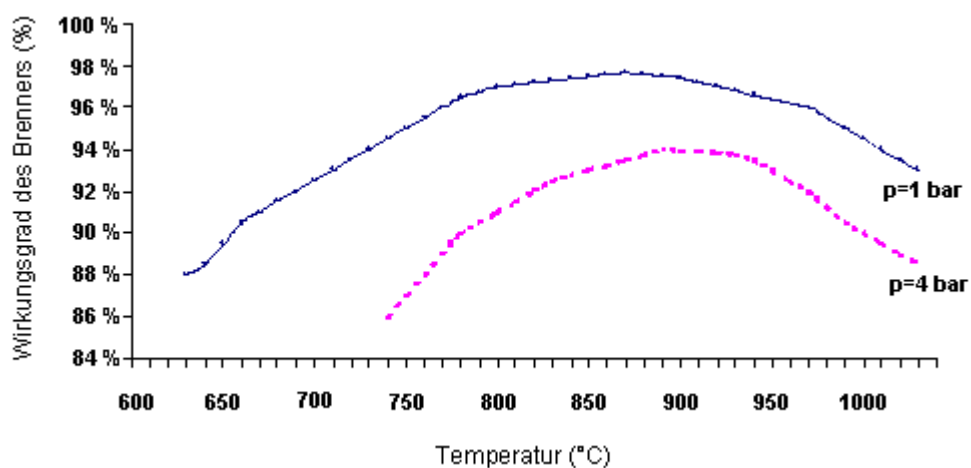


Abbildung 3.5: Näherungsweise Beziehung zwischen dem Wirkungsgrad des Brenners und der Temperatur bei 1 und 4 Bar [88, infoMil, 1999]

Ammoniak/Luft-Verhältnis. Vom technischen Standpunkt aus ist die Verbrennung von Ammoniak eine der effizientesten industriell genutzten katalytischen Reaktionen (die theoretisch erreichbare Umsatzrate wäre 98 % bei einem bar). Entsprechend der stöchiometrischen Gleichung sollte das Ammoniak/Luft-Reaktionsgemisch 14,38 % Ammoniak enthalten. Aus einer Reihe von Gründen wird dennoch ein niedrigeres NH_3 /Luft-Verhältnis eingesetzt. Der wichtigste Grund ist, dass mit einem hohen NH_3 /Luft-Verhältnis die Umsatzrate sinkt. Zusätzlich können Ammoniak und Luft ein explosives Gemisch bilden. Die „untere Explosionsgrenze“ (UEG) fällt mit dem Druck ab, weshalb Hochdruckbrenner nur mit Ammoniakanteilen bis zu 11 % sicher betrieben werden können, während Ammoniakgehalte von 13,5 % in Niederdruckanlagen möglich sind. Aus Sicherheitsgründen müssen lokal höhere Verhältnisse aufgrund suboptimaler Durchmischung in die Überlegung mit einbezogen werden, weshalb viele Anlagen bei ± 10 % Ammoniak gefahren werden.

Gemäß den Gesetzen der Thermodynamik steigert der Betrieb bei **Niederdruck** die Umsetzung von NH_3 zu NO.

Eine erhöhte **Reaktionstemperatur** verbessert die Ammoniakverbrennung, vermindert aber aufgrund der erhöhten Bildung von N_2 und N_2O die Umsatzrate. Die Oxidation findet allgemein bei Temperaturen zwischen 850 und 950 °C statt und ergibt NO-Ausbeuten größer 96 %. Temperaturen über 950 °C sind möglich, aber dann steigen die Katalysatorverluste vor allem aufgrund von Verdampfung an. Der Reaktionsmechanismus neigt dazu, bei niedriger Katalysatortemperatur selektiv die Bildung von Stickstoff und N_2O zu begünstigen. N_2O ist bei diesen Temperaturen (d.h. 850 – 950 °C) instabil und zerfällt teilweise zu N_2 und O_2 . Eine lange Verweilzeit und eine hohe Temperatur im katalytischen Reaktor fördern diese Reduktion. Die Reaktionstemperatur hängt direkt mit dem Ammoniak/Luft-Verhältnis zusammen: ein Anstieg um 1 % des Ammoniakanteils erhöht die Temperatur um ca. 68 °C.

Erzielte Umweltvorteile

- Optimierte NO-Ausbeute
- Minimierung der N₂O-Bildung.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Siehe Beschreibung.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Veränderungen in bestehenden Anlagen sind nur in Grenzen möglich, aber in Neuanlagen ist eine Anpassung einfacher. Die oben genannten Parameter NH₃/Luft-Verhältnis, Temperatur und Druck beeinflussen die Produktionsrate und die Produktqualität. Im Ergebnis werden diese Parameter innerhalb der technischen Möglichkeiten der Anlage so nah wie möglich am Optimum eingestellt.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Erhöhte NO-Ausbeute und verminderte N₂O-Emissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[88, infoMil, 1999]

Es kann von allen Anlagen der Welt erwartet werden, dass sie die Betriebsbedingungen mit Hinblick auf eine Maximierung der NO-Ausbeute verbessern. Die NO-Ausbeute beeinflusst die Produktion: als Ergebnis muss die NO-Ausbeute innerhalb der technischen und ökonomischen Möglichkeiten der Anlage so hoch wie möglich sein. Dennoch ist die Umsatzrate zu NO auf maximal 98 % beschränkt, der Rest wird zu N₂O und N₂ umgesetzt.

3.4.3 Alternative Oxidationskatalysatoren

Beschreibung

- **Verbesserte Platinkatalysatoren** weisen eine veränderte Zusammensetzung auf und die Geometrie der Katalysators kann zu einer erhöhten Umsatzrate von Ammoniak zu NO und/oder zu einer verminderten Bildung von N₂O führen. Gleichzeitig ist eine Verlängerung der Kampagnendauer möglich. Beispiele sind die FTC- und FTCplus-Katalysatoren von Heraeus oder der Oxidationskatalysator von Umicore [87, infoMil, 2001, 105, Müller, 2003, 145, Nitrogen2003, 2003]
- Alternativ sind seit 30 Jahren auf **Co₃O₄ basierende Katalysatoren** erhältlich. Einige Quellen geben höhere Umsatzraten für Ammoniak an (94 – 95 %), während andere sagen, dass in Hochdruckanlagen nur 88 – 92 % erreicht werden. Normalerweise wird die NO-Ausbeute einer bestehenden Salpetersäureanlage ungefähr zwischen 93 und 97 % betragen. Zusätzlich ist die Lebensdauer des Katalysators länger. Dies reduziert die Zahl der Anlagenstillstände und es wird ein niedrigerer Druckverlust beobachtet. Hohe Temperaturen und die Reduktion von Co₃O₄ zu CoO führt zur Deaktivierung des Katalysators.
- In den Republiken der GUS werden verbreitet **zweistufige Katalysatoren** verwendet. Im ersten Schritt werden ein oder mehrere Platinnetze eingesetzt. Im zweiten Schritt wird ein platinfreier Oxidkatalysator verwendet.

Erzielte Umweltvorteile

- Die Beispielanlage erzielte eine Reduktion von 30 – 50 % N₂O mit einem verbesserten Heraeus-Katalysator auf Platinbasis [105, Müller, 2003]. Eine M/M-Beispielanlage erzielt mit diesem Katalysator N₂O-Emissionswerte von 500 – 1000 ppm in Halbjahreskampagnen, im Durchschnitt ca. 800 ppm. Die andere Beispielanlage (M/M) erzielt 600 – 700 ppm N₂O
- Mit einem verbesserten Katalysator auf Platinbasis kann eine Reduktion von bis zu 30 % N₂O erzielt werden [87, infoMil, 2001]
- Es wurde gezeigt, dass alternative Oxidationskatalysatoren bis zu 80 – 90 % weniger N₂O erzeugen als Katalysatoren auf Platinbasis. Trotzdem könnten die Vorteile durch eine niedrigere NO-Ausbeute und einen damit verbundenen höheren NH₃-Verbrauch aufgewogen werden
- Die Verwendung von zweistufigen Katalysatoren reduziert die Menge des eingesetzten Platins um 40 – 50 % und die Platinverluste werden unter vergleichbaren Bedingungen um 15 – 30 % reduziert.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Siehe Beschreibung.

Anwendbarkeit

Soweit verbesserte Platinkatalysatoren oder alternative Katalysatoren am Markt verfügbar werden, ist davon auszugehen, dass die Katalysatoren in allen Salpetersäureanlagen einsetzbar sein werden, sowohl in neuen als auch bestehenden Salpetersäureanlagen, und egal bei welchem Druck.

Wirtschaftliche Aspekte

Für Neuanlagen können alternative Katalysatoren eine Option darstellen. Für bestehende Anlagen werden für 1999 Nachrüstkosten von 1,5 – 2 Millionen USD (ungefähr 1425000 – 1900000 EUR in 2001) berichtet. Die niedrigere NO-Ausbeute sollte beachtet werden, da sie sich ebenfalls signifikant auf die Kosten auswirkt.

Es wurden Einsparungen von 0,50 – 2,00 EUR pro Tonne HNO₃ erzielt [145, Nitrogen2003, 2003].

Anlass für die Umsetzung

Prozessoptimierung und Minimierung der N₂O-Bildung.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[87, infoMil, 2001, 94, Austrian UBA, 2001, 105, Müller, 2003]

- SKW Piesteritz GmbH: verbesserter Heraeus-Katalysator auf Platinbasis
- Grande Paroisse, Rouen: verbesserter Heraeus-Katalysator auf Platinbasis
- Incitec (Australia) und Simplot (Canada) setzen einen Kobaltoxid-Katalysator ein
- In den Republiken der GUS werden verbreitet zweistufige Katalysatoren verwendet.

3.4.4 Optimierung der Absorptionsstufe

Beschreibung

Siehe auch Abschnitt 3.4.10 “Zugabe von H_2O_2 zur letzten Absorptionsstufe”.

Die Optimierung der Absorptionsstufe resultiert in einer effizienten Bildung der Salpetersäure und sie minimiert die Emissionen von NO und NO_2 in die Luft. In diesem Abschnitt wird die Oxidation von Stickstoffmonoxid (NO) zu Stickstoffdioxid (NO_2), die Absorption von NO_2 als N_2O_4 in Wasser und die Reaktion von N_2O_4 zu HNO_3 in einem Schritt zusammengefasst (nämlich “Absorptionsstufe”). Verschiedene Parameter wirken sich auf die Absorptionsrate aus, dies sind hauptsächlich:

- 1. Druck** Bei der Herstellung von Salpetersäure wird die Absorptionsstufe durch hohen Druck gefördert. Der Vorteil des hohen Drucks liegt in der effizienten Bildung von Salpetersäure und der Minimierung von NO_x -Emissionen. Die Absorptionstufe wird mit Überdruck gefahren, wobei in modernen Salpetersäureanlagen zumindest mittlere Drücke (1,7 – 6,5 bar) bevorzugt und als optimal angesehen werden. Die Auswirkung des Drucks auf die Absorptionsstufe wird in Tabelle 3.10 veranschaulicht. Abbildung 3.6 zeigt die angewandten Absorptionsdrücke im Verhältnis zu den damit verbundenen Abgaswerten.
- 2. Temperatur** In der Absorptionsstufe findet die exotherme Bildung von Salpetersäure insbesondere im unteren Drittel der Absorptionskolonne statt, weshalb zur Entfernung der Wärme gekühlt werden muss. Dies wird durch Kühlung vor der Absorptionskolonne erzielt, um die Absorption zu verbessern.
- 3. Optimaler Kontakt zwischen NO_x , O_2 und H_2O** Der optimale Kontakt hängt im wesentlichen von der Konstruktion des Absorptionsturms ab. Mehrere Parameter tragen zu einer optimalen Konstruktion bei, z. B. das Volumen, die Anzahl und Art der Böden, der Abstand zwischen den Böden und die Anzahl der Kolonnen. Zusätzlich wird eine lange Aufenthaltszeit eine weitgehende Rückgewinnung von NO_x zur Bildung von HNO_3 sicherstellen und so NO_x -Emissionen minimieren. Die meisten Salpetersäureanlagen haben einen einzelnen Absorptionsturm mit Sieb- oder Glockenböden. Der Bodenabstand nimmt bis zur Absorberspitze sukzessive zu.

	M/H	N/M	Einheit
Absorptionsdruck	8	3,8	Bar
Absorptionstemperatur	25	25	°C
Absorptionsrate	99,6	98,2	%
NO_x -Konzentration vor der SCR	≤ 500	2000 – 3000	Ppm

Tabelle 3.10: Parameter der Absorptionsstufen einer M/H- und einer N/M-Anlage [94, Austrian UBA, 2001]

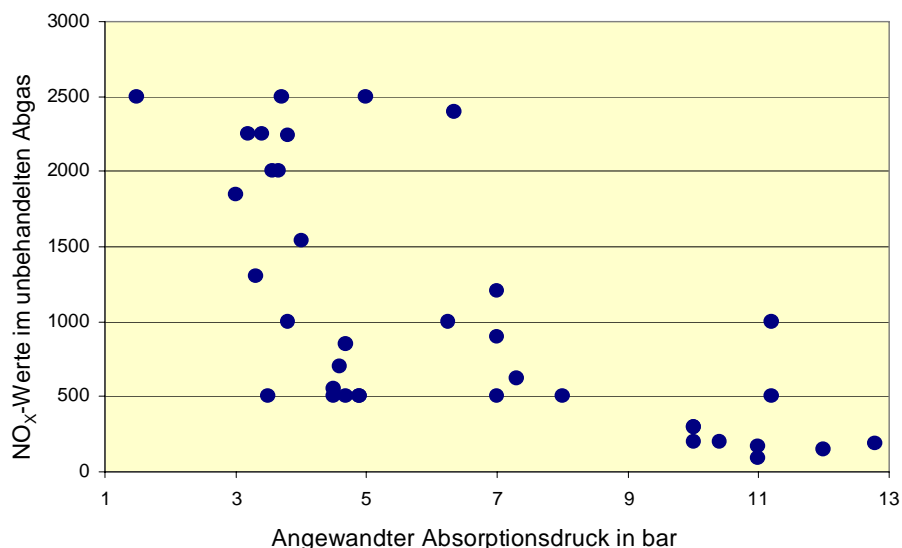


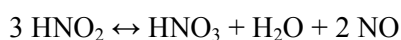
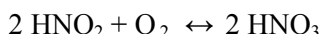
Abbildung 3.6: Eingesetzte Absorptionsdrücke und damit verbundene NO_x-Werte in Abgasen
 Diese Abbildung basiert auf Daten aus Tabelle 3.8.

Die Optimierung dieser Parameter für die Herstellung von Salpetersäure minimiert die Emissionen von nicht oxidiertem NO und nicht absorbiertem NO₂. Zur Optimierung eines oder mehrerer der genannten Parameter stehen verschiedene Systeme zur Verfügung:

Hochdruckanlagen. Absorptionsreaktionen werden durch die Optimierung der HNO₃-Bildung und die Verminderung von NO_x-Emissionen verbessert. In Eindruckprozessen findet die Ammoniakoxidation und die Absorption von NO₂ beim gleichen Druck statt. Allgemein sind drei Arten von Eindruckanlagen denkbar: Niederdruck (<1,7 bar), Mitteldruck (1,7 – 6,5 bar) und Hochdruck (6,5 – 13 bar). Im Gegensatz hierzu wird in Zweidruckanlagen in der Absorptionsstufe ein höherer Druck eingesetzt als für den Oxidationsschritt. In den meisten Zweidruckanlagen kommt eine Kombination aus Nieder- und Mitteldruck oder eine Kombination aus Mittel- und Hochdruck zu Einsatz.

Eine **Erweiterte Absorption** reduziert die Emissionen von NO_x durch eine erhöhte Absorptionseffizienz. Dies wird entweder durch den Ersatz des bestehenden Absorptionsturmes durch einen neuen Turm größerer Höhe erreicht, oder durch das Hinzufügen eines nachgeschalteten, zweiten Absorptionsturmes zum bestehenden Turm. Die Vergrößerung des Volumens und der Anzahl der Böden im Absorber führt dazu, dass mehr NO_x zu Salpetersäure umgesetzt wird und zu niedrigeren Emissionswerten. Die erweiterte Absorption wird manchmal mit einer variablen Kühlung kombiniert. Dabei werden die unteren 40 – 50 % des Absorbers mit normalem Kühlwasser gekühlt. Die übrigen Böden (50 – 60 %) im Absorber verwenden auf ca. 2 – 7 °C gekühltes Wasser oder Kühlmittel. Dies wird entweder durch ein geschlossenes Kühlsystem mit handelsüblichem Kühlmittel oder durch Kühlung durch den Ammoniakverdampfer erreicht.

Hocheffiziente Absorption (HEA). Während der Absorption von NO₂ kann salpetrige Säure (HNO₂) entstehen:



Der HEA-Prozess ermöglicht die Herstellung von HNO₃ ohne NO-Bildung. Die Gas/Flüssigkeit-Kontakte der Absorptionskolonne sind für eine Erhöhung der Sauerstoffbeladung der im Kreislauf geführten Säure. Im Ergebnis wird die Oxidation von HNO₂ in in der Flüssigphase gesteigert, weshalb bevorzugt die erste und nicht die zweite Reaktion abläuft.

Erzielte Umweltvorteile

- Abgaswerte von 40 – 50 ppm NO_x (82 – 103 mg NO_x/m³) sind technisch machbar. (15 bar, Herstellung einer typischen schwachen Salpetersäure, vollständig optimierte Absorptionskolonnen)
- Die Kombination von technischer und ökonomischer Vertretbarkeit einer neuen Absorptionskolonne, zusammen mit dem hohen Absorptionsdruck, können zu Werten von 100 – 150 ppm (210 – 308 mg NO_x/m³) führen.

Die Bauart der bestehenden Absorptionskolonne schränkt die Erreichbarkeit dieser Werte ein, da Absorptionskolonnen umgerüstet oder durch ein moderneres Modell ersetzt werden müssen.

Medienübergreifende Effekte

- Hohe Absorptionsdrücke können zu einer verminderten Abgabe von Dampf führen
- Es ist zu erwarten, dass eine erweiterte Absorption mit angepasster Kühlung mehr Energie verbraucht. Kühlsysteme sind notwendig, um die niedrigen Temperaturen zu erzielen, weshalb Wärmeverluste an die Umgebung zunehmen können. Die Einleitung von warmem Wasser kann negative Auswirkungen auf Vorfluter haben
- H/H-Systeme weisen eine niedrigere NO-Ausbeute auf und erzeugen mehr N₂O.

Betriebsdaten

Siehe Beschreibung.

Anwendbarkeit

Hochdruckanlagen. In bestehenden Anlagen kann der Absorptionsdruck innerhalb gewisser technischer Grenzen erhöht werden. Allgemein anwendbar für Neuanlagen, die üblicherweise als M/H-Anlagen ausgelegt werden.

Erweiterte Absorption kann bei bestehenden oder Neuanlagen angewendet werden. Bei bestehenden Anlagen beinhaltet die Nachrüstung den Anbau einer zweiten Absorptionskolonne in Serie zur bestehenden Kolonne oder den Ersatz der alten Kolonne(n) durch eine neuartige Absorptionskolonne. Neuanlagen werden allgemein mit einer einzelnen großen Kolonne errichtet, die einen integralen Bestandteil der Neuanlage darstellt. Die erweiterte Absorption mit alternativem Kühlsystem ist nur bei einem Absorptionsdruck über 9 bar sinnvoll. Auch die Kühlanlage und die damit verbundenen Rohrleitungen verursachen zusätzliche Kosten. Haifa Chemicals Ltd. fügte der bestehenden Anlage eine zweite Absorptionskolonne hinzu (7 bar).

Die **HEA**-Kolonne kann sowohl in bestehenden als auch in neuen Salpetersäureanlagen eingesetzt werden. In bestehenden Anlagen kann die HEA-Kolonne in Serie mit einem bestehenden Absorptionsturm angeordnet werden.

ZAK, Tarnow, entschied sich, die bestehenden acht Produktionslinien durch eine M/H-Linie (5/15 bar) mit einer Kapazität von 700 Tonnen HNO₃ pro Tag zu ersetzen. Das Institut Nawozow Sztucznych (INS) – ein von der Anlage beauftragtes Forschungsinstitut – entwickelte ein Computerprogramm zur Optimierung dieser neuen Absorptionskolonne. Das Programm konnte auch die Leistungsfähigkeit der Absorptionskolonne simulieren. Tabelle 3.11 zeigt die Ergebnisse bezüglich des hohen Absorptionsdruckes und der optimierten Auslegung (Struktur der Plattensiebe, Abstand zwischen den Plattensieben, Kolonnengröße).

		Option 1	Option 2	Option 3
		Werte gemäß Spezifikation, niedriger Dampfexport	Niedrige HNO ₃ -Konzentration, niedriger Dampfexport	Ökonomischste Option, hoher Dampfexport
Absorptionsdruck in bar		15	15	12
Hergestellte HNO ₃ -Konzentration in %		65	56	60
NO _x im Abgas	ppm	100	40	130 – 170
	mg/Nm ³	205	82	267 – 349

Tabelle 3.11: Theoretische Studie zur Optimierung der Auslegung der Absorptionsstufe bei ZAK, Tarnow [88, infoMil, 1999]

Die Salpetersäure Anlage von *Yara, Porsgrunn*, wurde 1992 errichtet und verfügt über eine Kapazität von 2000 Tonnen HNO₃ pro Tag. Es handelt sich um eine M/H-Anlage (5/11 bar). Aufgrund der Auslegung der Absorptionskolonne und der Kühlwassertemperatur (bei den klimatischen Bedingungen in Porsgrunn besitzt das Wasser ohne Kühlung eine Temperatur von 4 – 6 °C), wurden ohne zusätzliche Emissionsminderung NO_x-Emissionen von 80 – 90 ppm (164 – 185 mg/Nm³) erreicht.

Die Salpetersäure Anlage von *Agropolychim, Devnia*, wurde 2003 erbaut, verfügt über eine Kapazität von 1100 Tonnen pro Tag und ist als M/H-Anlage ausgelegt (3,5/12,8 bar). Bei Absorptionstemperaturen von 20 – 40 °C werden NO_x-Weerte von 170 – 200 ppm erreicht.

Wirtschaftliche Aspekte

- Der Betrieb von Eindruckanlagen hat sich in der Vergangenheit als ökonomisch vorteilhaft erwiesen. Da nur eine Kompressoreinheit benötigt wird, sind die Kapitalkosten niedriger. Bei niedrigen Rohstoff- und Energiepreisen ermöglichen niedrige Investitionskosten eine schnelle Amortisation. Sind die Rostoff- und Energiepreise hoch, müssen die Ausbeute und die Effizienz maximiert werden, um höhere Investitionskosten zu rechtfertigen. Auch die Anlagengröße spielt eine wichtige Rolle. Für eine große Produktionskapazität (>1000 Tonnen 100 % HNO₃ pro Tag) ist eine Zweidruckanlage realistischer
- Zweidruckanlagen erfordern Edelstahlkompressoren um NO_x zu verdichten. Deshalb erfordern Zweidruckanlagen ungefähr 15 – 20 % höhere Investitionen als Eindruckanlagen. Andererseits optimiert eine Zweidruckanlage die NO-Ausbeute und die Energierückgewinnung, was die höheren Investitionskosten aufwiegt. Wie bereits oben angeführt ist eine Zweidruckanlage eher machbar, wenn eine hohe Produktionskapazität angestrebt wird (>1000 Tonnen 100 % HNO₃ pro Tag)
- Die Gesamtkosten für die Abscheidung von NO_x mit dem HEA-System betragen 1998 USD 0,6 pro Tonne hergestellter HNO₃ (ca. EUR 0,55 pro Tonne hergestellter HNO₃, die Zahlen beziehen sich auf eine Anlage mit einer Kapazität von 365 Tonnen 100 % HNO₃ pro Tag).

Anlass für die Umsetzung

Optimierte HNO₃-Ausbeute und niedrigere NO_x-Emissionen.

Reference literature and example plants

[88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001], ZAK, Tarnow; Yara, Porsgrunn, Agropolychim, Devnia, Haifa Chemicals Ltd.

3.4.5 N₂O-Zersetzung durch Erweiterung der Reaktorkammer

Beschreibung

Yara hat eine Technologie entwickelt und patentiert, welche die Entstehung von N₂O reduziert indem bei hohen Temperaturen (850 – 950 °C) die Verweilzeit im Reaktor erhöht wird. Die Technologie besteht aus einer 'leeren' Reaktorkammer von ca. 3,5 m zusätzlicher Länge zwischen dem Platinkatalysator und dem ersten Wärmetauscher. Zur Veranschaulichung siehe Abbildung 3.7. Da N₂O bei höheren Temperaturen metastabil ist und in N₂ und O₂ zerfällt, kann durch die längere Verweilzeit von 1 – 3 Sekunden eine N₂O-Reduction von 70 – 85 % erzielt werden.

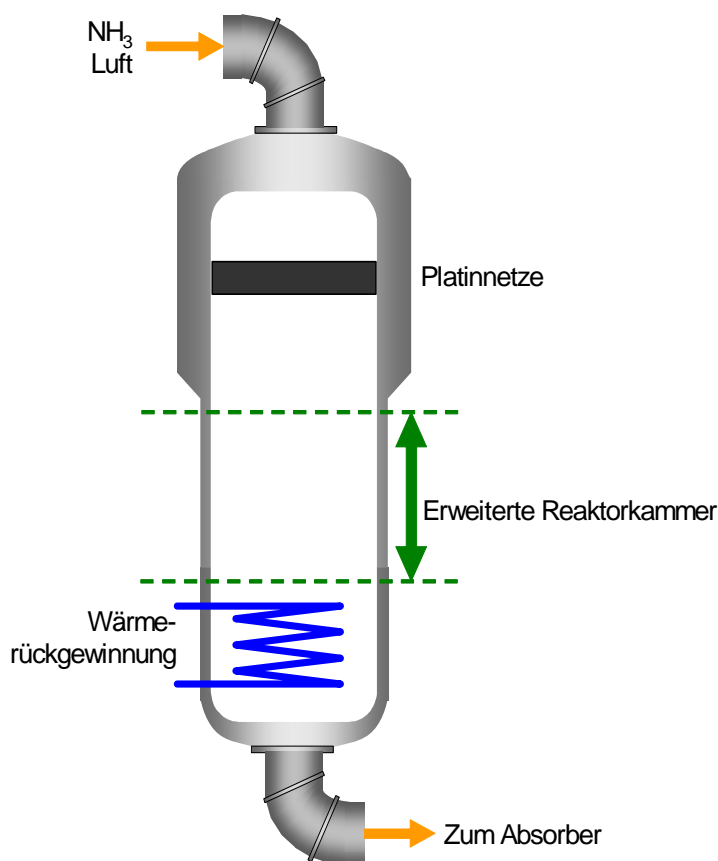


Abbildung 3.7: N₂O-Zersetzung durch Erweiterung der Reaktorkammer
Die Abbildung basiert auf [87, infoMil, 2001]

Erzielte Umweltvorteile

Die Beispielanlage erzielt einen N₂O-Emissionswert von 2 – 3 kg/Tonne 100 % HNO₃ [80, Jossen, 2004, 104, Schöffel, 2001] oder ca. 400 ppm [17, 2nd TWG meeting, 2004].

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

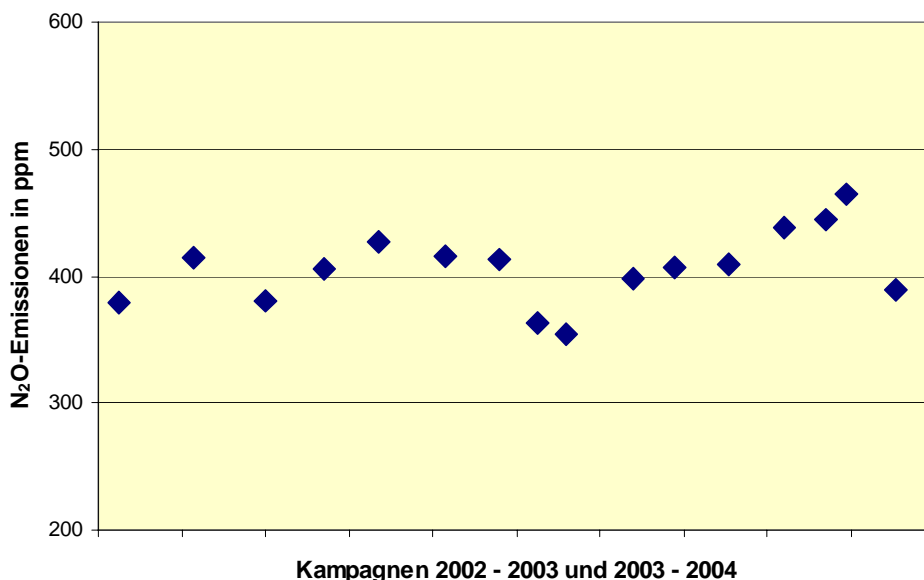


Abbildung 3.8: Erzielte N₂O-Emissionswerte der Beispielanlage [17, 2nd TWG meeting, 2004]. Die Beispielanlage betreibt eine Oxidation bei 5 Bar mit einer Netztemperatur von 890 °C. Die Reaktorkammer ist um 4 Meter erweitert.

Betriebsdaten

Für moderne Zweidruckanlagen wird in [104, Schöffel, 2001] eine Korrelation zwischen der Kammererweiterung in Metern und der N₂O-Zersetzungsrate in Prozent angegeben, wobei von einem Temperaturgradienten entlang der Zersetzungskammer ausgegangen wird. Zum Beispiel wird vorhergesagt, dass eine Zersetzungsrate von 80 % durch eine Erweiterung von ca. 7 Metern erreicht wird.

Anwendbarkeit

Anwendbar für Neuanlagen. Nicht anwendbar für Niederdruckanlagen. Hydro Agri (Yara) installierte dieses System erfolgreich und ohne messbare Auswirkungen auf die NO-Ausbeute in Porsgrunn, Norwegen.

Eine Umrüstung bestehender Anlagen wird wegen der „exzessiven“ Kosten nicht in Erwägung gezogen [104, Schöffel, 2001].

Die Anwendbarkeit ist tatsächlich auf einen maximalen Reaktordurchmesser von bis zu 4 Metern beschränkt. Grund hierfür ist die zunehmend mangelhafte Statik für den Oxidationskatalysator [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Wirtschaftliche Aspekte

- Niedrige zusätzliche Investitionskosten für Neuanlagen
- Viel höhere Investitionskosten für bestehende Anlagen
- Vernachlässigbare zusätzliche Betriebskosten.

Anlass für die Umsetzung

Reduktion von N₂O-Emissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[17, 2nd TWG meeting, 2004, 80, Jenssen, 2004, 87, infoMil, 2001, 104, Schöffel, 2001], Yara, Porsgrunn (1991).

3.4.6 Katalytische N_2O -Zersetzung im Oxidationsreaktor

Beschreibung

N_2O kann direkt nach der Entstehung durch einen selektiven De- N_2O -Katalysator in der Hochtemperaturzone (zwischen 800 und 950 °C) zersetzt werden. Dies wird durch die Anordnung des Katalysators direkt unter dem Platinnetz verwirklicht. Die meisten Salpetersäurebrenner sind aus Stabilitätsgründen mit einem mit Raschig-Ringen gefüllten Korb ausgestattet, auf dem die Netze aufliegen. Der De- N_2O -Katalysator kann durch teilweisen Ersatz der Raschig-Ringe eingebracht werden. So ist normalerweise keine Änderung am Korb erforderlich und die Netzschicht kann wie gewöhnlich installiert werden.

Nach [109, Lenoir, 2006] erreicht eine Katalysatorschicht von 50 – 200 mm eine hohe Zersetzungsrate mit einem niedrigen zusätzlichen Druckabfall. Trotzdem wird mit steigendem Oxidationsdruck auch der Druckabfall über dem Katalysator ansteigen.

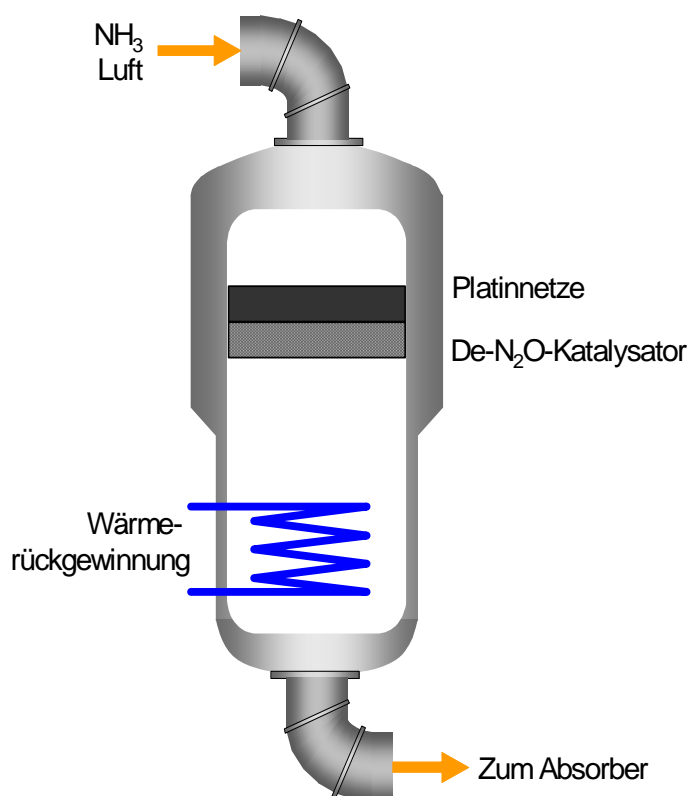


Abbildung 3.9: Katalytische N_2O -Zersetzung im Oxidationsreaktor
Die Abbildung basiert auf [87, infoMil, 2001]

Erzielte Umweltvorteile

In Abhängigkeit von der Höhe der Katalysatorfüllung und des betrachteten Zeitraums werden durchschnittliche Emissionswerte von 130 – 325 ppm erzielt. Vergleiche hierzu Tabelle 3.12.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Gegenwärtig sind Katalysatoren von verschiedenen Entwicklern verfügbar, z.B.

1. Yara [109, Lenoir, 2006]:

- Katalysator auf Zeroxidbasis mit Kobalt als aktiver Komponente
- vielkernige zylindrische Pellets 9 x 9 mm
- Lagerdichte von 1,1 – 1,3 g/m³
- radiale Bruchfestigkeit >20 Newton
- zunehmende Effizienz mit zunehmendem Druck und Temperatur
- keine Verluste bei der NO-Ausbeute.

2. BASF [111, NCIC, 2004, 149, BASF, 2006]:

- Verschieden Typen verfügbar, "O3-85"-Typen
- Zusammensetzung (Gew-%): CuO 20 %, ZnO 16 %, plus Al₂O₃ und Promoter
- Verschiedene Formen
- Einsetzbar für Nieder-, Mittel- und Hochdruckoxidation
- Keine messbaren Verluste bei der NO-Ausbeute.

3. Heraeus [113, Sasol, 2006, 116, Jantsch, 2006]:

- Edelmetall auf Keramik
- Kein messbarer Effekt auf die NO-Ausbeute
- Die N₂O-Werte können durch Veränderung der Katalysatorschichtdicke eingestellt werden.

Anwendbarkeit

Anwendbar in Neu- und bestehenden Anlagen. Tabelle 3.12 zeigt Beispielanlagen.

In atmosphärischen Anlagen reduziert der zusätzliche Druckabfall im Reaktor die Anlagenkapazität. [149, BASF, 2006].

In Abhängigkeit vom jeweiligen Fall können im Hinblick auf die folgenden Faktoren Einschränkungen für den Einsatz eines N₂O-Zersetzungskatalysators auftreten [149, BASF, 2006]:

- In einigen Anlagen können Veränderungen erforderlich sein um einen Korb einbauen zu können
- Die Ausführung des Korbes und der gegenwärtige Zustand des Korbes
- Die im Korb für das Einfüllen von De-N₂O-katalysator verfügbare Höhe. Die Höhe kann von ca. 5 – 14 cm variieren
- Die Möglichkeit eines Gasschlupfes an der Reaktorwand
- Temperatur, Druck und Geschwindigkeit des Gases
- Zusätzlicher Druckabfall, je nach Katalysatorgröße und -form
- Zusätzliche statische Belastung des Reaktors durch zusätzliches Gewicht und zusätzlichen Druckabfall.

Wirtschaftliche Aspekte

- Zusätzliche Kosten für den Katalysator
- Einfach und kostengünstig zu installieren, soweit der bestehende Korb ohne weitere Veränderungen genutzt werden kann
- In den meisten Fällen ist immer noch eine Anlage zur NO_x-Emissionsminderung erforderlich.

Nach [89, Kuiper, 2001] zeigt ein Vergleich von verschiedenen Strategien zur Reduktion von N₂O (einschließlich Yara, BASF und Uhde) keine signifikanten Unterschiede in der Kosteneffizienz und den Kosten pro Tonne HNO₃. Die Kostenschätzung ergibt EUR 0,71 – 0,87 pro reduzierter Tonne CO₂-eq. und EUR 0,98 – 1,20 pro hergestellter Tonne HNO₃.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[87, infoMil, 2001, 104, Schöffel, 2001, 106, Yara, 2006, 109, Lenoir, 2006, 110, F&C, 2005, 111, NCIC, 2004, 113, Sasol, 2006], hinsichtlich Beispielanlagen siehe Tabelle 3.12.

Anlage	Typ	N ₂ O-Emissionswert		Ausgangswert N ₂ O kg/Tonne 100 % HNO ₃	Bemerkung
		kg/Tonne	ppm		
YARA , Ambès	M/M	2,0	325	7	In Betrieb von Mai 2002 bis Juni 2003. Erzielt mit 50 % Katalysatorfüllung
	M/M	3,3	535		In Betrieb von Januar 2004 bis März 2006. Erzielt mit 40 % Katalysatorfüllung
YARA, Montoir	M/H	2,8	445	5,2	In Betrieb im August 2003, 25 % Katalysatorfüllung
	M/H	0,8	130		In Betrieb im August 2005, neuer Katalysator, 75 % Füllung
YARA, Pardies	M/M				
BASF, Ludwigshafen	N/M				In Betriebsnahme 1999. Der DeN ₂ O-Katalysator wurde 2002 wegen Kapazitätseinbußen entnommen. Jetzt wieder in der Entwicklung
BASF, Antwerp SZ2	M/H	1,8	285	6,7	In Betrieb in 2005/2006, 12 cm Katalysatorfüllung, neuer Katalysator
BASF, Antwerp SZ3	M/H	1,7	272		In Betrieb in 2005/2006, 12 cm Katalysatorfüllung, neuer Katalysator
Lovochemie KD6	M/M	5,5	890		Erzielt mit einem Katalysator von Heraeus
Grande Paroisse, Rouen	M/H	1,9	300		Erzielt mit einem Katalysator von Heraeus in Kombination mit einem verbesserten Oxidationskatalysator (FTCplus)
Ube Industries, Yamaguchi					BASF-Katalysator, 2001
F&C Ltd, Israel	H/H				YARA-Katalysator, in Planung
NCIC Ltd, China	M/?				BASF-Katalysator, in Planung
NFL Ltd, India	M/?				BASF-Katalysator, in Planung
Sasol					Heraeus-Katalysator, in Planung

Tabelle 3.12: Beispielanlagen für die katalytische N₂O-Zersetzung im Oxidationsreaktor
 [87, infoMil, 2001, 106, Yara, 2006, 109, Lenoir, 2006, 110, F&C, 2005, 111, NCIC, 2004, 113, Sasol, 2006, 154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

3.4.7 Kombinierte Emissionsminderung von NO_x und N_2O in Abgasen

Beschreibung

Der Prozess beinhaltet einen Reaktor zur kombinierten Emissionsminderung von N_2O und NO_x der zwischen dem letzten Abgaswärmetauscher und der Expansionsturbine installiert und bei Abgastemperaturen von ca. 420 – 480 °C betrieben wird. Der Reaktor zur kombinierten Emissionsminderung von N_2O und NO_x besteht aus zwei Katalysatorschichten (Eisenzeolite) mit zwischengeschalteter Eindüsung von NH_3 . In der ersten Katalysatorschicht (De- N_2O -Schritt) wird die Zersetzung von N_2O in N_2 und O_2 durchgeführt. Dies geschieht bei voller NO_x -Beladung, da das NO_x zusätzlich die Zersetzung von N_2O fördert (Co-Katalyse). In der zweiten Katalysatorschicht (De- N_2O /De- NO_x -Schritt) wird NO_x durch Eindüsung von NH_3 reduziert. Gleichzeitig findet eine weitere Zersetzung von N_2O statt.

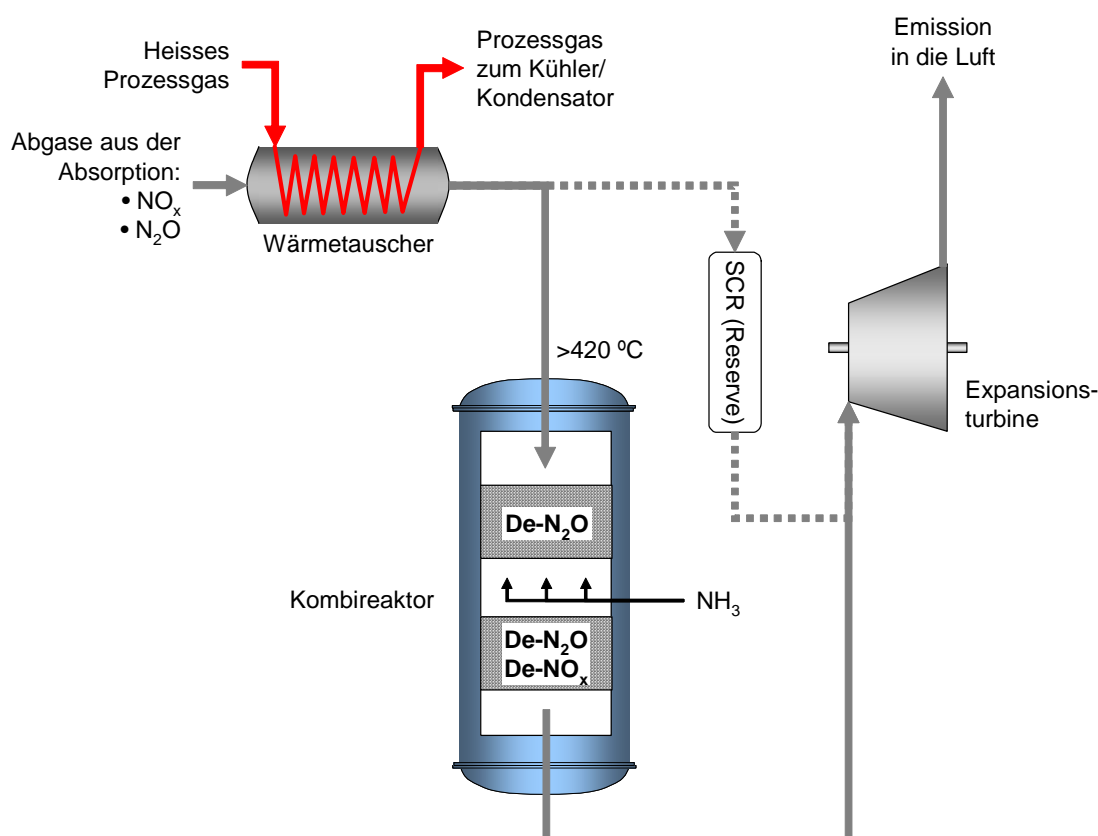


Abbildung 3.10: Kombinierte Emissionsminderung von NO_x und N_2O [82, Uhde/AMI, 2004]

Erzielte Umweltvorteile

- Gleichzeitige Emissionsminderung von N_2O und NO_x
- N_2O -Reinigungsgrad von 98 – 99 %
- Erreichbare Emissionswerte von 0,12 – 0,25 kg N_2O pro Tonne 100 % HNO_3 oder 20 – 40 ppm
- NO_x -Reinigungsgrade von 99 %
- NO_x -Emissionswerte <5 ppm [108, Groves, 2006]
- kein NH_3 -Schlupf.

Zur Veranschaulichung der erreichten Emissionsminderung in den Jahren 2003 – 2005 in der Beispielanlage, siehe Abbildung 3.11.

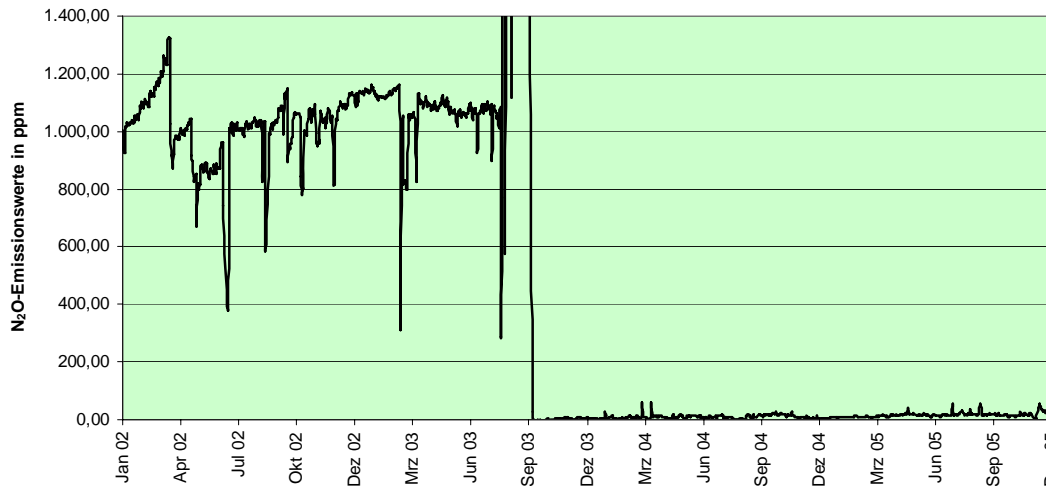


Abbildung 3.11: N₂O-Emission vor und nach Inbetriebnahme der kombinierten Abgasbehandlung [100, AMI, 2006]

Medienübergreifende Effekte

Ammoniakverbrauch.

Betriebsdaten

Daten der Beispielanlage:

- Typ: M/H-Anlage (3,3/8 bar)
- Kapazität: 1000 Tonnen/Tag
- Volumenstrom: 120000 Nm³/Stunde
- NO_x im Abgas: ≤ 500 ppm
- N₂O im Abgas: 800 – 1400 ppm, typisch sind 1000 – 1100 ppm
- Die Netze werden ca. zweimal pro Jahr ausgetauscht, die Absorptionsstufe wird bei 25 °C betrieben.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar für neue Salpetersäureanlagen. Anwendbar für bestehende Salpetersäureanlagen mit Abgastemperaturen ≥ 420 °C ohne größeren Umbau der Anlage. Nach [104, Schöffel, 2001] zeigen die folgenden Anlagentypen die erforderlichen Abgastemperaturen (oder höhere):

- *M/H*-Anlagen neuerer Bauart
- *H/H*-Anlagen (davon gibt es nur wenige in Europa).

Beispiele mit hohen Abgastemperaturen werden in [88, infoMil, 1999, 103, Brink, 2000] gezeigt:

- die *M/M*-Anlage von DSM in Geleen (450 °C, Inbetriebnahme 1968)
- die *M/M*-Anlage von DSM in IJmuiden (400 °C, Inbetriebnahme 1966)
- die *M/H*-Anlage von DSM in IJmuiden (500 °C, Inbetriebnahme 1987)
- die *M/H*-Anlage von DSM in Geleen (500 °C, Inbetriebnahme 1989).

Nach [119, Hu-Chems, 2006] können Abgastemperaturen innerhalb gewisser Grenzen erhöht werden, indem man Wärmetauscherfläche entfernt und einen internen Bypass einsetzt, im Beispiel von 387 auf 435° C.

Wirtschaftliche Aspekte

Investitionskosten. Die Kosten der AMI-Anlage beliefen sich auf EUR 2100000. Aufgrund der mit der AMI-Anlage gemachten Erfahrungen ist davon auszugehen, dass sich die Investitionskosten für eine Salpetersäureanlage dieser Größe durch Einsparungen bei Teilen der Ausrüstung auf ca. EUR 1700000 reduzieren.

Betriebskosten. Es entstehen nahezu keine zusätzlichen Energiekosten, da der höhere Druckverlust (ca. +50 mbar) durch die erhöhte Abgastemperatur kompensiert wird (ca. +10 K; die Zersetzung von N₂O ist eine exotherme Reaktion). Spezifische Katalysatorkosten und – Lebensdauer sind nicht verfügbar, weshalb die Gesamtbetriebskosten und spezifische Kostenrechnungen nicht bekannt sind.

Nach [89, Kuiper, 2001] zeigt ein Vergleich von verschiedenen Strategien zur Reduktion von N₂O (einschließlich Yara, BASF und Uhde) keine signifikanten Unterschiede in der Kosteneffizienz und den Kosten pro Tonne HNO₃. Die Kostenschätzung ergibt EUR 0,71 – 0,87 pro reduzierter Tonne CO₂-eq. und EUR 0,98 – 1,20 pro hergestellter Tonne HNO₃.

Anlass für die Umsetzung

Reduktion von N₂O-Emissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[82, Uhde/AMI, 2004, 83, Maurer and Groves, 2005, 84, Schwefel, 2005, 85, Uhde, 2004, 92, Maurer and Merkel, 2003, 93, Uhde, 2005, 94, Austrian UBA, 2001, 95, Wiesenberger, 2004, 96, Maurer and Groves, 2004, 100, AMI, 2006, 108, Groves, 2006],

AMI, Linz (Wechsel von SCR zur kombinierten Behandlung in 09/2003)

3.4.8 NSCR von NO_x und N_2O in Abgasen

Beschreibung

Die nicht-selektive katalytische Reduktion (NSCR) von NO_x basiert auf der Reaktion eines Reduktionsäquivalents (Brennstoff) mit Stickoxiden zu Stickstoff und Wasser. Obwohl als De- NO_x -System entwickelt vermindert NSCR auch weitgehend N_2O -Emissionen. Der Prozess ist nicht-selektiv, weil der Brennstoff zuerst vollständig den freien Sauerstoff im Abgas aufzehrt und dann NO_x und N_2O entfernt. Die am meisten eingesetzten Brennstoffe sind Erdgas oder Methan (CH_4), Wasserstoff (H_2) oder Entspannungsgas aus der Ammoniakanlage (hauptsächlich H_2). Um Stickoxide und Lachgas zu reduzieren ist ein Überschuss des Reduktionsmittels erforderlich. Die Katalysatoren für die NSCR basieren gewöhnlich auf Platin, Vanadiumpentoxid, Eisenoxid oder Titan; Trägermaterialien sind typischerweise Aluminiumoxidpellets oder ein keramisches Bienenwabensubstrat. Der Brennstoffbedarf entspricht der stöchiometrischen Menge die erforderlich ist, um den gesamten vorhandenen Sauerstoff (frei und aus den Stickstoffoxiden) zu reduzieren, vermehrt um einen Überschuss (ca. 0,5 Vol-% CH_4). Um die NO_x - und N_2O -Minderungsgrade im Abgas zu halten, wird die Brennstoffmenge im gleichen Maße wie der Katalysator altert, erhöht.

Bevor die Reaktion auf dem Katalysator stattfindet muss das Abgas vorgeheizt werden. Die erforderliche Temperatur hängt vom ausgewählten Brennstoff ab und variiert zwischen 200 – 300 °C (H_2) bis 450 – 575 °C (Erdgas). Aufgrund der exothermen Reaktionen in der NSCR-Anlage kann die Temperatur im Abgas sehr stark ansteigen (>800 °C) und das zulässige Maximum für die Expansionsturbine übersteigen. Zur Handhabung dieser hohen Temperaturen wurden zwei Versionen von NSCR entwickelt: einstufige und zweistufige Reduktion.

Einstufige Anlagen können nur eingesetzt werden, wenn der Sauerstoffgehalt des Absorberabgases kleiner als 2,8 % liegt (ein Sauerstoffgehalt von 2,8 % wird zu einer Abgastemperatur von ± 800 °C nach der NSCR-Anlage führen). Das Reingas aus diesen Anlagen muss mittel Wärmetauscher oder Quenche gekühlt werden um die Temperaturbeschränkung der Expansionsanlage zu erfüllen.

Zweistufige Anlagen mit einer internen Quenche werden eingesetzt, wenn der Sauerstoffgehalt über 3 % liegt. Es kommen zwei zweistufige Varianten zum Einsatz. Das eine nutzt zwei Reaktorstufen mit zwischengeschalteter Wärmeabfuhr. Das andere System beinhaltet das Vorheizen von 70 % des Abgases auf ± 480 °C, Brennstoffzugabe und anschließendes Durchlaufen des Katalysators der ersten Stufe. Die Brennstoffzugabe der ersten Stufe ist so eingestellt, dass die erwünschte Endtemperatur erreicht wird. Die verbleibenden 30 % des Abgases wird nur auf ± 120 °C vorgeheizt und mit dem Abgas aus der ersten Stufe vermischt. Die zwei Ströme werden zusammen mit dem Brennstoff für die Gesamtreduktion über den Katalysator der zweiten Stufe geführt. Nach dem zweiten Katalysator durchläuft das Abgas die Expansionsturbine.

Erzielte Umweltvorteile

- Gleichzeitige Emissionsminderung von N_2O und NO_x
- Reduktion von N_2O um mindestens 95 % auf deutlich weniger als 50 ppm N_2O
- Reduktion von NO_x -Emissionen auf 100 – 150 ppm (205 – 308 mg/m^3).

Medienübergreifende Effekte

- Werden Kohlenwasserstoffe als Brennstoff eingesetzt, so werden Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO_2) und Kohlenwasserstoffe (C_xH_y) emittiert. Normalerweise wird die Emission von Kohlenmonoxid weniger als 1000 ppm (1250 mg/m^3) betragen, aber die Emission von Kohlenwasserstoffen kann bis zu 4000 ppm betragen. Die Emissionen von CO_2 können über 6300 ppm liegen (ca. 12 g/m^3)
- Das Abgas erfordert eine höhere Vorheiztemperatur, insbesondere wenn Kohlenwasserstoffe als Brennstoff eingesetzt werden. Das Abgas muss von ± 50 °C auf ± 250 – 300 °C (H_2) oder auf 450 – 550 °C (Erdgas) erwärmt werden. Die Energie zur Nutzung dieser Emissionsminderungstechnik kann aus dem Prozess bezogen werden, reduziert aber die Dampfmenge, die exportiert werden kann.

Betriebsdaten

Siehe Beschreibung.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Die Anwendung in einer bestehenden Anlage wird größere Anpassungen erfordern, was die Installation einer NSCR weniger machbar erscheinen lässt.

Wirtschaftliche Aspekte

Nach [87, infoMil, 2001] variiert der Preis für einen NSCR-Katalysator zwischen USD 106000 und 143000/m³ (EUR 98000 – 131000/m³). Kosten für Wartung und Anlagentechnik sind nicht eingeschlossen. Um einen Volumenstrom von 48235 m³/Stunde zu behandeln wird ein Katalysatorvolumen von 1,20 m³ benötigt. In der Beispielanlage werden 290 m³ Erdgas/Stunde benötigt, um die NO_x-Konzentration von 2000 auf 150 ppm zu mindern (von 4100 auf 308 mg/m³). Die Reduktion von N₂O ist nicht bekannt, wird aber beträchtlich sein. Im Ergebnis belaufen sich die Betriebskosten für Brennstoff auf USD 29,0/Stunde (EUR 26,8/Stunde) oder USD 1,95/hergestellter Tonne 100 % HNO₃ (EUR 1,80). Dies beinhaltet ausschließlich Kosten für Katalysator und Brennstoff. Errichtung, Unterhalt und Abschreibung sind nicht inbegriffen. Ein Teil der Kosten für Erdgas können durch die erhöhte Energierückgewinnung ausgeglichen werden. Andererseits reduzieren die hohen Temperaturen (T >800 °C) die Lebensdauer des Katalysators auf 3 – 5 Jahre.

Anlass für die Umsetzung

Reduktion von NO_x- und N₂O-Emissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[80, Jenssen, 2004, 87, infoMil, 2001, 88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001]

H/H-Anlage der BASF, Antwerpen.

Kemira Agro Rozenburg (Niederlande) setzte eine NSCR als De-NO_x-Anlage ein. Die Anlage hatte eine Kapazität von 400000 Tonnen 100 % HNO₃/Jahr und wurde mit 9 bar (H/H) betrieben. Die Anlage war in Kombination mit einer NSCR ausgelegt um die N₂O-Emission auf 27 ppm (53 mg/m³) zu mindern. Kemira Agro Rozenburg wurde im Dezember 2000 geschlossen [87, infoMil, 2001]. Die NSCR wies die folgenden Merkmale auf:

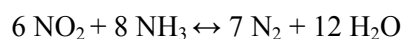
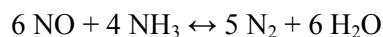
- NO_x im Rohgas: 2000 ppm (4100 mg/m³)
- NO_x im Reingas: 100 ppm (205 mg/m³)
- Eingesetzter Brennstoff: Erdgas
- CH₄-Emissionen: 0,4 Tonnen/Jahr
- CO-Emissionen: 0,7 Tonnes/Jahr
- CO₂-Emissionen: 6216 Tonnen/Jahr
- VOC-Emissionen (ohne Methan): 0,3 Tonnen/Jahr.

Nach der Schließung von Kemira Rozenburg wurde die NSCR-Anlage in Tertre, Belgien, wiedererrichtet [33, VITO, 2005]:

- NO_x im Rohgas: 2000 ppm
- NO_x im Reingas: 150 – 190 ppm
- Eingesetzter Brennstoff: Erdgas.

3.4.9 Selektive katalytische Reduktion von NO_x (SCR)**Beschreibung**

Eine umfangreichere Beschreibung der SCR ist in [11, European Commission, 2003] zu finden. Die selektive katalytische Reduktion von NO_x nutzt die Reaktion von Ammoniak mit Stickoxiden, wobei entsprechend den folgenden Gleichungen Stickstoff und Wasserdampf entsteht:



Ammoniak oder (verdampfte) Ammoniaklösung wird in der erforderlichen stöchiometrischen Menge in den Abgasstrom eingedüst. Der Ammoniak reagiert bevorzugt mit den Stickoxiden im Abgas, wobei zum Start der Reaktion ein Katalysator benutzt wird. In Abhängigkeit vom eingesetzten Katalysator muss das Abgas auf die Betriebstemperatur erwärmt werden, d.h. zwischen 120 und 400 °C. Dies wird normalerweise dadurch erreicht, dass das Abgas über einen Wärmetauscher geführt wird, wobei zurückgewonnene Wärme aus der Ammoniakoxidation genutzt wird. Eine SCR-Anlage kann sowohl vor als auch nach der Expansionsturbine eingesetzt werden.

Die NO_x-Minderung in Salpetersäureanlagen mit SCR zeigt wesentliche Unterschiede im Vergleich zur Emissionsminderung dieses Schadstoffs in z.B. Kraftwerken. Dies liegt hauptsächlich in der Zusammensetzung des Rohgases begründet. Die hohe NO₂-Konzentration in Abgasen aus Salpetersäureanlagen, d.h. der Prozentsatz von NO₂ im NO_x, variiert von 50 bis 75 %, was das Verhalten des Katalysators signifikant beeinflusst. Deshalb können einige Katalysatoren aus Kraftwerken nicht in Salpetersäureanlagen eingesetzt werden.

Erzielte Umweltvorteile

- Es kann ein NO_x-Umsatz von 80 – 97 % erreicht werden [11, European Commission, 2003]
- Die erreichbaren Emissionswerte liegen zwischen 74 – 100 ppm [11, European Commission, 2003]
- Ammoniak reagiert bevorzugt mit Stickoxiden, weshalb im Vergleich zur NSCR weniger Reduktionsmittel erforderlich ist. Im Fall von NSCR könnte die Energie jedoch zurückgewonnen werden.

Hinsichtlich der erreichbaren Emissionswerte siehe auch Tabelle 3.8. Siehe auch Abschnitt 3.4.7 "Kombinierte Emissionsminderung von NO_x und N₂O".

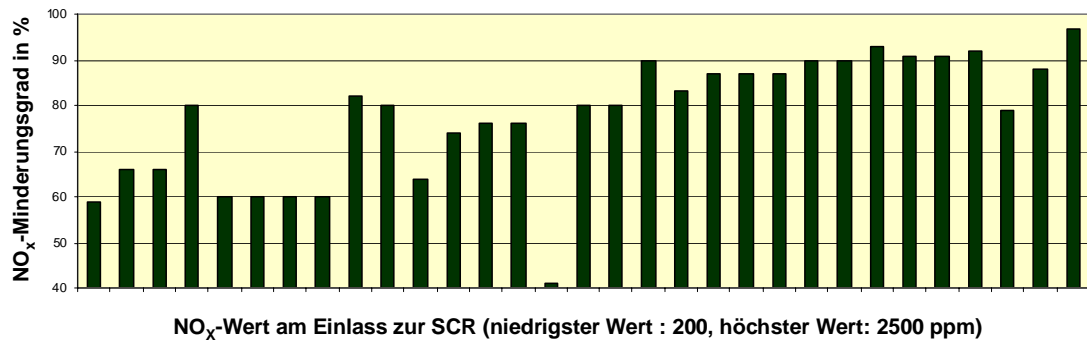


Abbildung 3.12: NO_x-Minderungsgrade von SCR-Einheiten in Salpetersäureanlagen
Die Wirkungsgrade beziehen sich auf NO_x-Rohkonzentrationen der Anlage. Diese Abbildung basiert auf Daten aus Tabelle 3.8.

Medienübergreifende Effekte

- Der Ammoniakverbrauch hängt von der reduzierten NO_x-Menge ab
- Der Ammoniakschlupf beträgt für gewöhnlich kleiner 10 ppm (7,6 mg/Nm³)
- Bei älteren Katalysatoren könnte N₂O entstehen.

Betriebsdaten

- Die optimale Betriebstemperatur variiert von 200 bis 350 °C
- 0,01 – 0,1 bar Druckabfall vor der Expansionsturbine
- Die Abgastemperatur von 200 – 360 °C ist nach der Reduktion signifikant niedriger als im Fall einer NSCR (650 – 800 °C), was die Verwendung von einfacheren und günstigeren Materialien ermöglicht.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Im Prinzip sind SCR-Anlagen in bestehenden und Neuanlagen anwendbar und können bei allen Drücken betrieben werden.

Aufgrund von Sicherheitserwägungen wird eine SCR-Anlage für gewöhnlich nicht bei Reingastemperaturen unter 180 °C betrieben [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Wirtschaftliche Aspekte

Auf der Grundlage einer M/H-Anlage mit einem Ausstoß von 1000 Tonnen 100 % HNO₃/Tag und einer Betriebsdauer von 8400 Stunden/Jahr ergeben sich die Kosten einer SCR wie folgt:

- Kapitalkosten: EUR 2000000
- Jährliche Kosten: EUR 300000
- Gesamtkosten: ca. USD 1,3/hergestellter Tonne HNO₃ 1998 (1998 ca. EUR 1,16/hergestellter Tonne HNO₃).

Bei einem angenommenen Katalysatorpreis zwischen USD 35000 und 53000 pro m³ (ca. EUR 32000 – 49000 pro m³), ausgenommen Kosten für Anlagentechnik und Wartung, bei einem Katalysatorvolumen von 3,75 m³ und einem Volumenstrom von 48235 m³/Stunde, einem Ammoniakverbrauch von 77 kg NH₃/Stunde und einer NO_x-Reduktion von 2000 auf 150 ppm (von 4100 auf 308 mg/Nm³), können die folgenden Kosten berechnet werden:

- Betriebskosten für Brennstoffe: USD 15,40/Stunde (ca. EUR 14,20/Stunde)
- oder USD 1,03/hergestellter Tonne 100 % HNO₃ (ca. EUR 0,95).

(Grundlage ist ein Preis von USD 200/Tonne NH₃ (= EUR 185/Tonne NH₃) und einem durchschnittlichen Volumenstrom von 3230 m³/Tonne 100 % HNO₃ und 8640 Betriebsstunden/Jahr bei einem Abgasvolumenstrom von 48235 m³/Stunde = 129 kTonnen 100 % HNO₃/Jahr).

Anlass für die Umsetzung

Reduktion von NO_x-Emissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[11, European Commission, 2003, 88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001]

3.4.10 Zugabe von H₂O₂ zur letzten Absorptionsstufe

Beschreibung

Haifa Chemicals ist verpflichtet, bis Ende 2006 die NO_x-Emissionen aus ihren Salpetersäureanlagen zu reduzieren. Tabelle 3.13 gibt einen Überblick zu den Salpetersäureanlagen des Unternehmens. Nachdem der Einsatz einer SCR für Linie 2 aus Sicherheitsgründen verworfen wurde, wurde die Zugabe von H₂O₂ in die letzte Absorptionsstufe getestet und im großtechnischen Maßstab betrieben.

Sicherheitsbedenken entstehen, wenn das Abgas in der Expansionsturbine auf Werte <85 °C abkühlt und NO_x (verbleibende Reste nach der SCR) und NH₃ (möglicher Schlupf aus der SCR) anwesend sind. Bei solch niedrigen Temperaturen muss die Ausbildung einer Schicht aus Ammoniumnitrat/nitrit auf den Turbinenblättern und im Kamin in Betracht gezogen werden.

Anstelle einer SCR wird im zweiten Absorptionsturm der Linie 2 H₂O₂ zugegeben um die Absorptionseffizienz zu erhöhen. Auf diese Weise wird gleichzeitig der H₂O₂-Verbrauch auf einem wirtschaftlichen Maß gehalten.

	Line 1	Line 2
Absorptionsdruck	4 bar	7 bar
Temperatur vor der Expansionsturbine	210 °C	175 °C
Temperatur nach der Expansionsturbine	120 °C	35 °C
NO _x -Wert vor zusätzlichen Maßnahmen	2000 ppm ^x	500 ppm ^{xx}
NO _x -Wert einschließlich zusätzlicher Maßnahmen	80 ppm (SCR) ^x	150 ppm (H ₂ O ₂)
Referenz: Haifa Chemicals Ltd. (Israel)		
^x aufgrund der Schwankungen der Kühlwassertemperatur (in Israel) variieren die Werte zwischen ca. 1400 ppm (im Winter) und ca. 2500 ppm (im Sommer). Die SCR hält die Emissionswerte jedoch durch entsprechende Steuerung der Ammoniakdosierung auf gleichem Niveau		
^{xx} vor dem Einbau eines zweiten Absorptionsturms lagen die Werte bei 1000 ppm		

Tabelle 3.13: Übersicht zu den zwei Salpetersäurelinien der Beispielanlage

Erzielte Umweltvorteile

- In der Beispielanlage werden NO_x-Emissionswerte von 150 ppm eingehalten
- erhöhte HNO₃-Ausbeute.

Medienübergreifende Effekte

- H₂O₂-Verbrauch

Betriebsdaten

HNO₃ im ersten Absorptionsturm: 60 – 62 %
 HNO₃ im zweiten Absorptionsturm: about 8 %.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Investitionskosten: USD 500000 für 384 Tonnen/Tag 100% HNO₃ (127000 Tonnen/Jahr)

Spezifische Kosten: USD 2,5 pro Tonne HNO₃.

Anlass für die Umsetzung

Reduktion von NO_x-Emissionen in Anlagen mit sehr niedrigen Abgastemperaturen, Sicherheitserwägungen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

Roister Clark Nitrogen, US

Agrium Kenewick, US

Apach Nitrogen, US (für Anfahren und Herunterfahren)

Haifa Chemicals Ltd., Israel

3.4.11 NO_x-Minderung während des Anfahrens/Herunterfahrens

Vergleiche hierzu auch Abschnitt 3.4.10 “Zugabe von H₂O₂ zur letzten Absorptionsstufe”.

Beschreibung

Der Salpetersäure-Herstellungsprozess ist während der Anfahrphase und während des Herunterfahrens instabil. Beim Anfahren sind die NO_x-Emissionen in den ersten 10 – 45 Minuten höher (zwischen 600 – 2000 ppm/1230 – 4100 mg NO_x/m³), was zu einer zusätzlichen Emission von 100 – 1000 kg NO_x/Jahr führt. Das Herunterfahren ergibt den gleichen Bereich von NO_x-Konzentrationen (600 – 2000 ppm/1230 – 4100 mg NO_x/m³) während 10 – 30 minutes, was zu einer maximalen zusätzlichen Emission von 500 kg NO_x/Jahr führt.

Im Normalbetrieb variiert der Prozentsatz von NO₂ im NO_x zwischen 50 – 75 %. Insbesondere während des Anfahrens ist die Emission von NO₂ größer als die NO-Emission (70 % NO₂, 30 % NO), was die Abgasfahne rotbraun oder gelb färbt. Das Erscheinungsbild der Abgasfahne ruft oft Nachbarschaftsbeschwerden hervor. Hier handelt es sich um ein lokales Problem, weshalb nicht näher darauf eingegangen wird.

Es stehen verschiedene Techniken zur Verfügung um die NO_x-Emissionen während des Anfahrens und des Herunterfahrens zu reduzieren, wobei die Investitionen im Vergleich mit der erreichbaren NO_x-Reduktion oft hoch sind. Zusätzliche NO_x-Emissionen aufgrund von Anfahr- und Herunterfahrprozessen stehen für weniger als 1 % der gesamten NO_x-Emissionen eines Jahres. Die Maßnahmen könnten in Erwägung gezogen werden um die Sichtbarkeit der Abgasfahne zu reduzieren.

Zu den möglichen end-of-pipe-Maßnahmen gehören:

Erwärmung des Abgases. Es könnte ein Ofen, Dampferhitzer oder ein separater Brenner eingesetzt werden, um das Abgas zu erwärmen. Betrieben beim Optimum für SCR/NSCR zwischen 180 und 450 °C wird diese Maßnahme NO_x in einem frühen Stadium reduzieren und die Anfahrdauer minimieren.

Einbau einer Tieftemperatur-SCR. Der Einbau einer SCR-Anlage mit einem weiten Temperaturbereich wird eine NO_x-Reduktion bei tieferen Temperaturen erlauben (ab 180 °C und höher), was folglich die Stillstandzeiten der SCR reduzieren wird.

Einbau eines Wäschers. Übermäßige Emissionen beim Anfahren können durch Naßwäsche mit Natronlauge, Natriumkarbonat oder alkalischem Ammoniak minimiert werden.

Einbau eines Absorbenturms mit trockenem Adsorbens. Eine NO_x-Reduktion beim Anfahren kann mittels trockener Adsorbentien, wie z.B. Silikagel oder Molekularsiebe, erreicht werden.

Die oben genannten Vorgehensweisen sind für das Herunterfahren weniger geeignet, da Druck und Temperatur schnell abfallen.

Erzielte Umweltvorteile

Erwärmung des Abgases. Es sind keine genauen Zahlen verfügbar, aber während des Anfahrens kann eine NO_x-Reduktion von mindestens 70 % erwartet werden.

Einbau einer Tieftemperatur-SCR. Es sind keine genauen Zahlen verfügbar. Trotz der tieferen Temperatur (ab 180 °C und höher), werden zusätzliche Emissionen beim Anfahren erfolgen, aber für eine kürzere Zeitspanne. Während die SCR-Anlage betrieben wird, kann eine NO_x-Reduktion von 80 – 95 % erhalten werden.

Einbau eines Wäschers. Es sind keine genauen Zahlen verfügbar, aber während des Anfahrens kann eine NO_x-Reduktion von mindestens 70 % erwartet werden.

Einbau eines Absorberturms mit trockenem Adsorbens. Es sind keine genauen Zahlen verfügbar, aber während des Anfahrens kann eine NO_x-Reduktion von mindestens 70 % erwartet werden.

Medienübergreifende Effekte

Erwärmung des Abgases. Um die optimale Temperatur für die SCR- oder NSCR-Anlage zu erreichen wird Energie benötigt.

Einbau einer Tieftemperatur-SCR. Der zur SCR zugegebene NH₃ und die Stickoxide im Abgas könnten, während das Abgas die SCR durchläuft, reagieren und Ammoniumnitrat oder Ammoniumnitrit. Grund hierfür sind die instabilen Betriebsbedingungen und niedrigen Temperaturen während des Anfahrens. Ablagerungen dieser Salze könnten möglicherweise eine Explosion auslösen. Die Abgastemperatur muss beim Start der SCR mindestens 180 °C oder mehr betragen, um das Risiko zu minimieren.

Einbau eines Wäschers. Aufgrund der hohen Abgastemperaturen wird aus dem Waschmedium eine Wasserdampfmenge entweichen, wenn die SCR zwischen 200 und 350 °C betrieben wird. Daher ist der Wasserverbrauch hoch. Das verbrauchte Waschmedium kann nicht wiederverwendet werden und muss als Abfall entsorgt werden.

Einbau eines Absorberturms mit trockenem Adsorbens. Das verbrauchte Adsorbens ist ein Abfall zur Entsorgung.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Erwärmung des Abgases. Eine Anlage zur Beheizung des Abgases benötigt, insbesondere wenn sie eingehaust wird, viel Platz, kann aber in neuen und bestehenden Salpetersäureanlagen mit SCR oder NSCR eingebaut werden. Um die optimale Temperatur für die SCR- oder NSCR-Anlage zu erreichen, d.h. 180 bis 450 °C, wird Energie benötigt.

Einbau einer Tieftemperatur-SCR. Für den Einbau dieser Anlage sollte genügend Platz zur Verfügung stehen. Wenn der alte Katalysator ersetzt wird, sollte der neue in die Anlage passen.

Einbau eines Wäschers. Für den Einbau der eher großen Wäscheranlage muss genügend Platz zur Verfügung stehen.

Einbau eines Absorberturms mit trockenem Adsorbens. Für die Installation einer Adsorberanlage muss ausreichend freier Platz zur Verfügung stehen. Die zum Start der SCR erforderlichen hohen Temperaturen, d.h. 200 – 350 °C, könnten das Adsorbens schädigen.

Wirtschaftliche Aspekte

Allgemein sind die meisten End-of-Pipe-Technologien für die Reduktion von Emissionen beim Anfahren und Herunterfahren ziemlich teuer im Vergleich mit der NO_x-Reduktion.

Erwärmung des Abgases. Die Materialkosten für einen Brenner belaufen sich auf ca. NLG 200000 (ca. EUR 91000). Der Einbau eines Ofens (Material und Ingenieurleistungen) wird mindestens NLG 1000000 (EUR 450000) kosten. Andere Kosteninformationen sind nicht bekannt.

Einbau einer Tieftemperatur-SCR. Die Kapitalkosten einer kompletten SCR-Anlage belaufen sich auf mindestens NLG 1000000 (ca. EUR 450000). Nur zur Emissionsminderung beim Anfahren sind die Kosten für eine SCR in den meisten Fällen inakzeptabel. Andere Kosteninformationen sind nicht bekannt.

Einbau eines Wäschers. Da Wasser nicht als Waschmedium in Frage kommt (das NO_x macht das Abgas sauer, daher ist eine alkalische Waschflüssigkeit erforderlich), können für den Wäscher erhebliche jährliche Kosten erwartet werden, obwohl die genauen Zahlen nicht bekannt sind.

Einbau eines Absorberturms mit trockenem Adsorbens. Es werden erhebliche jährliche Kosten erwartet, da das gesättigte Adsorbens regelmäßig ersetzt werden muss. Exakte Zahlen sind nicht bekannt.

Anlass für die Umsetzung

Reduktion der sichtbaren rötlich-braunem oder gelben Abgasfahne.

Reference literature and example plants

[88, infoMil, 1999]

3.5 BVT für die Herstellung von Salpetersäure

BVT ist die Anwendung der gemeinsamen BVT in Abschnitt 1.5.

BVT hinsichtlich der Lagerung ist die Anwendung der BVT gemäß [5, European Commission, 2005].

BVT ist die Verwendung rückgewinnbarer Energie: kombinierte Dampf- und/oder Stromerzeugung.

BVT ist die Reduktion von N_2O -Emissionen und die Einhaltung der in Tabelle 3.14 angegebenen Emissionsfaktoren oder Emissionskonzentrationswerte durch die Anwendung einer Kombination der folgenden Techniken:

- Optimierung der Filtration der Ausgangsmaterialien, siehe Abschnitt 3.4.1
- Optimierung der Durchmischung der Ausgangsmaterialien, siehe Abschnitt 3.4.1
- Optimierung der Gasverteilung über den Katalysator, siehe Abschnitt 3.4.1
- Überwachung der Katalysatorleistung und Anpassung der Kampagnendauer, siehe Abschnitt 3.4.1
- Optimierung des NH_3 /Luft-Verhältnisses, siehe Abschnitt 3.4.2
- Optimierung von Druck und Temperatur der Oxidationsstufe, siehe Abschnitt 3.4.2
- N_2O -Zersetzung durch Erweiterung der Reaktorkammer in Neuanlagen, siehe Abschnitt 3.4.5
- katalytische N_2O -Zersetzung in der Reaktorkammer, siehe Abschnitt 3.4.6
- kombinierte NO_x - und N_2O -Minderung in Abgasen, siehe Abschnitt 3.4.7.

		N_2O -Emissionswert ^x	
		kg/Tonne 100 % HNO_3	Ppmv
M/M, M/H and H/H	Neuanlagen	0,12 – 0,6	20 – 100
	Bestehende Anlagen	0,12 – 1,85	20 – 300
N/M-Anlagen		Keine Schlussfolgerung	
^x Es handelt sich um durchschnittliche Emissionswerte die während einer Kampagne des Oxidationskatalysators erreicht werden.			

Tabelle 3.14: N_2O -Emissionswerte die bei der Anwendung der BVT für die Herstellung von HNO_3 erreicht werden

Abweichende Meinung: Die Industrie und ein Mitgliedstaat stimmen den mit der Anwendung von BVT für *bestehende Anlagen* assoziierten N_2O -Emissionswerten nicht zu, da mit den in Abschnitt 3.4.6 und Abschnitt 3.4.7 beschriebenen De- N_2O -Techniken noch zu wenige Erfahrungen vorlägen, in vorausgewählten Testanlagen unterschiedliche Ergebnisse erzielt worden seien und der Anwendung dieser Techniken in den in Europa in Betrieb befindlichen Salpetersäureanlagen zahlreiche technische und betriebliche Hindernisse im Wege stünden. Ihrer Meinung nach befinden sich die eingesetzten Katalysatoren noch in der Entwicklung, auch wenn sie bereits auf dem Markt sind. Die Industrie ist zudem der Auffassung, dass die während der Lebensdauer des De- N_2O -Katalysators erreichten Durchschnittswerte zugrunde gelegt werden müssten, obwohl diese Lebensdauer noch nicht bekannt ist. Die Industrie und ein Mitgliedstaat sind der Auffassung, dass für bestehende Anlagen die Spanne der BVT-Werte 2,5 kg N_2O /t 100 %ige HNO_3 einschließen sollte.

BVT ist die Reduktion von NO_x -Emissionen und die Einhaltung der in Tabelle 3.15 angegebenen Emissionswerte durch die Anwendung einer oder einer Kombination der folgenden Techniken:

- Optimierung der Absorptionsstufe, siehe Abschnitt 3.4.4
- Kombinierte NO_x - und N_2O -Minderung in Abgasen, siehe Abschnitt 3.4.7
- SCR, siehe Abschnitt 3.4.9
- Zugabe von H_2O_2 zur letzten Absorptionsstufe, siehe Abschnitt 3.4.10.

BVT ist die Reduzierung der Emissionen beim Anfahren und Herunterfahren (z.B. siehe Abschnitte 3.4.10 und 3.4.11).

	NO_x-Emissionswerte als NO_2	
	kg/Tonne 100 % HNO_3	ppmv
Neuanlagen	--	5 – 75
Bestehende Anlagen	--	5 – 90 ^x
NH_3 -Schlupf aus der SCR	--	<5
^x Bis zu 150 ppmv, wenn Sicherheitsaspekte im Zusammenhang mit AN-Ablagerungen die Wirkung der SCR einschränken, oder durch Zugabe von H_2O_2 anstelle der SCR		

Tabelle 3.15: NO_x -Emissionswerte die bei der Anwendung der BVT für die Herstellung von HNO_3 erreicht werden

3.6 Emerging techniques for nitric acid

3.6.1 Combined NO_x and N_2O abatement with addition of hydrocarbons

Description

See also Section 3.4.7. In contrast to the technique described there, NO_x is eliminated by reaction with ammonia in a first step (comparable to an SCR system). In a second step, N_2O is removed by catalytic reduction with a hydrocarbon, such as natural gas or propane as shown in Abbildung 3.13.

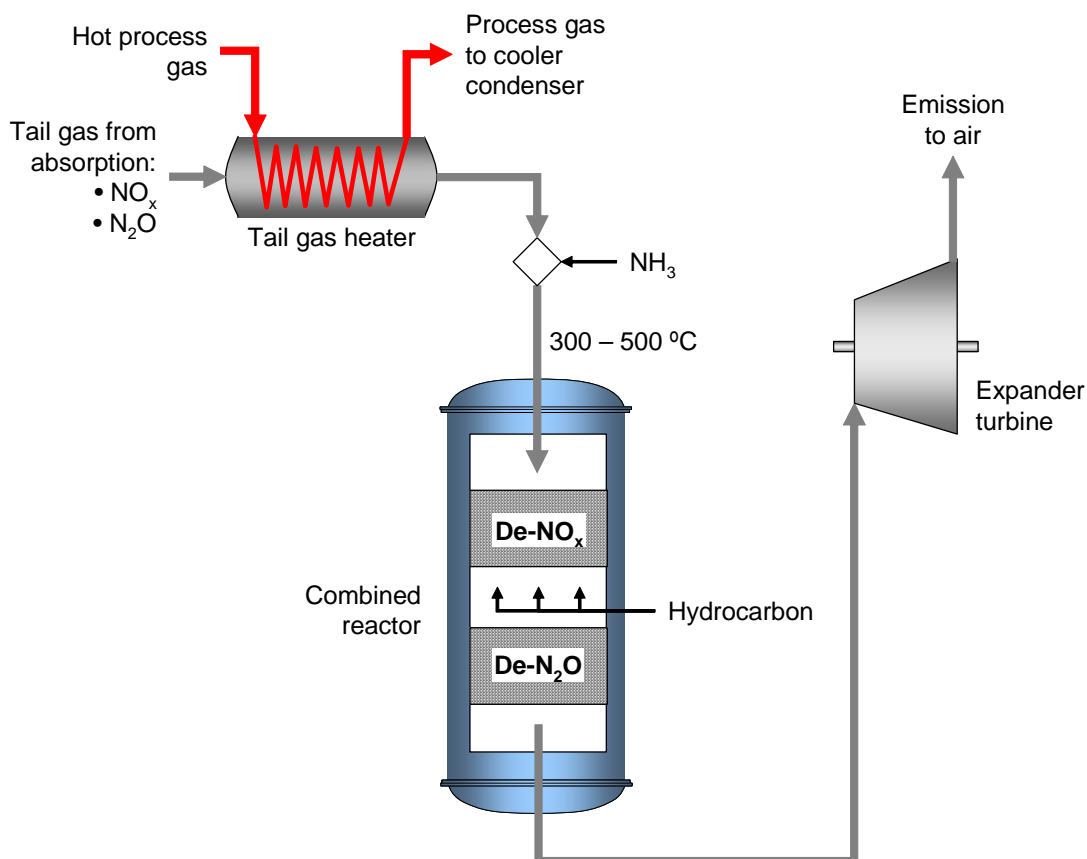


Abbildung 3.13: Overview of the combined treatment of NO_x and N_2O with hydrocarbons

Achieved environmental benefits

- simultaneous abatement of N_2O and NO_x to levels similar to those given in Section 3.4.7 are expected
- expected N_2O reduction of about 97 %.

Cross-media effects

- consumption of hydrocarbons and NH_3
- no information is available on other potential pollutants (e.g. CO).

Operational data

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Applicability

Applicable to plants with tail gas temperatures in the range of 300 – 500 °C. Current developments aim at widening this temperature window. Within certain limitations, tail gas temperatures can be adjusted by removing heat transfer surface from the process cooler and/or installing internal bypasses.

Economics

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Driving force for implementation

Reduction of N₂O emissions.

Reference to literature and example plants

[146, Uhde, 2006]

Abu Qir Fertilizer Company, Egypt, to be completed in September 2006
Hu-Chems Fine Chemical Cooperation, South Korea, to be completed in 2007

4 SULPHURIC ACID

4.1 General information

More H_2SO_4 is produced than any other chemical in the world. In Western Europe in 1997, over 19 Mtonnes were produced, the total production worldwide being estimated at around 150 Mtonnes. About half of the world's output is produced in North America, Western Europe and Japan. Tabelle 4.1 shows the production levels for some European countries. For the EU-25, the sulphuric acid production capacity is estimated in 2004 to about 22 Mtonnes per year [17, 2nd TWG meeting, 2004]. In the EU-25, sulphuric acid was produced in 95 plants in 2004. Abbildung 4.1 shows the plant size distribution. Tabelle 4.2 lists the sulphuric acid producers as compiled by ESA.

Mtonnes H_2SO_4	1994	1997	2000	2006
Belgium/Luxembourg	1515	2160	2238	1942
Finland	1373	1570	1655	1760
France	2227	2242	2269	1755
Germany	3380	3496	4898	4595
Greece	630	0675	688	815
Italy	1228	1590	1042	1616
Netherlands	1073	1040	988	988
Norway	585	666	569	315
Spain	2348	2810	2418	3500
Sweden	518	630	629	1010
United Kingdom	1225	1205	1058	447

Tabelle 4.1: H_2SO_4 production levels for some European countries
[58, TAK-S, 2003]

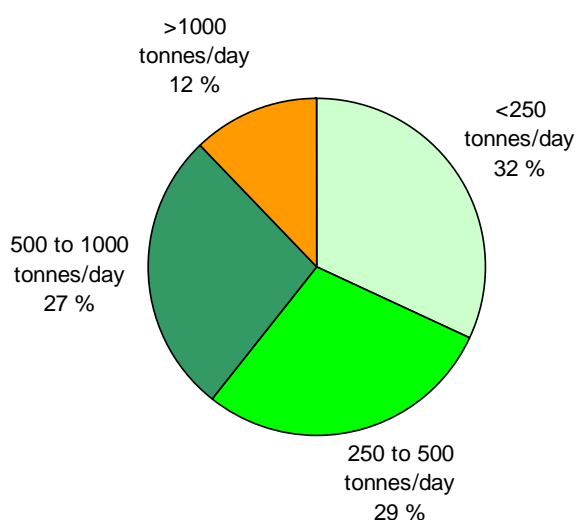


Abbildung 4.1: Plant size distribution in the EU-25 in 2004
[17, 2nd TWG meeting, 2004]

Kapitel 4

Country	Company	Location	Capacity (tonnes per year)	SO ₂ source	Product	
Austria	Donau Chemie AG	Pischelsdorf	230000	Sulphur	H ₂ SO ₄	
	Lenzing AG	Lenzing	90000	Sulphur	H ₂ SO ₄	
Belgium	BASF Antwerpen NV	Antwerpen	230000	Sulphur	H ₂ SO ₄ & oleum	
	Lanxess Antwerpen NV	Antwerpen	340000	Sulphur	H ₂ SO ₄ & oleum	
	Prayon SA	Engis	165000	Sulphur	H ₂ SO ₄	
	PVS Chemicals Belgium NV	Gent	70000	Sulphur	H ₂ SO ₄ & oleum	
	Misa Eco Services Sulfuriqu	Gent (Rieme)	250000	Sulph./spent acid/waste	H ₂ SO ₄ /oleum/Na bisulphite	
	Sadaci	Gent	22000	Smelter gas	H ₂ SO ₄	
	Tessengerlo Group	Ham	365000	Sulphur	H ₂ SO ₄	
	Umicore	Hoboken	76000	Smelter gas	H ₂ SO ₄	
	Balen	384000	Smelter gas	H ₂ SO ₄		
Bulgaria	Cumerio	Pirdop	1000000	Smelter gas		
	KCM	Plovdiv	110000	Smelter gas		
	OCK	Kardjali	35000	Smelter gas		
Switzerland	SF Chemie	Basel	85000	Sulphur	H ₂ SO ₄ & oleum	
Croatia	Petrolkemija	Kutina	495000	Sulphur		
Czech Republic	Synthesia	Pardubice	76000	Sulphur/spent acid		
Germany	Xstrata Zink GmbH	Nordenham	210000	Smelter gas	H ₂ SO ₄	
	Berzelius Stolberg GmbH	Stolberg	100000	Smelter gas	H ₂ SO ₄	
	BASF	Ludwigshafen	610000	Sulphur	H ₂ SO ₄ & oleum	
	Lanxess AG	Leverkusen	Leverkusen	160000	Sulphur	H ₂ SO ₄
		Leverkusen	Leverkusen	20000	Regenerated	H ₂ SO ₄
		Dormagen	Dormagen	94000	Regenerated	H ₂ SO ₄
	Degussa AG	Marl	Marl	50000	Sulphur	H ₂ SO ₄
		Wesseling	Wesseling	120000	Sulphur	H ₂ SO ₄
		Worms	Worms	230000	Regenerated	H ₂ SO ₄
		Mannheim	Mannheim	65000		H ₂ SO ₄
Deutsche Steinkohle AG	Bottrop	15000	Sulphur	H ₂ SO ₄ & oleum		
DOMO Caproleuna GmbH	Leuna	260000	Sulphur	H ₂ SO ₄ & oleum		

Country	Company	Location	Capacity (tonnes per year)	SO ₂ source	Product
	Grillo-Werke AG	Frankfurt	258000	Sulphur	H ₂ SO ₄ & oleum
	Tronox	Uerdingen	65000	Pyrite	H ₂ SO ₄ & oleum
			25000	Sulphur	
	Metaleurop Weser GmbH	Nordenham	50000	Smelter gas	H ₂ SO ₄ & oleum
	Norddeutsche Affinerie AG	Hamburg	1300000	Smelter gas	H ₂ SO ₄ & oleum
	PVS Chemicals Germany GmbH	Kelheim	120000	Sulphur	H ₂ SO ₄ & oleum
	Ruhr-Zink	Datteln	200000	Smelter gas	H ₂ SO ₄
	Sachtleben Chemie GmbH	Duisburg	500000	sulphur, pyrites, recycling of filtersalt	H ₂ SO ₄ & oleum
Spain	Atlantic Copper	Huelva	1350000	Copper smelter	H ₂ SO ₄
	Asturiana de Zinc	Avilés(Asturias)	730000	Zinc smelter	H ₂ SO ₄ & oleum
	Fertiberia SA	Huelva	890000	Sulphur	H ₂ SO ₄
	UBE Chemicals	Castellón	90000	Sulphur	H ₂ SO ₄
	Befesa Desulfuracion SA	Luchana-Barakaldo	320000	Sulphur	H ₂ SO ₄ & oleum
Finland	New Boliden	Harjavalta	660000	Copper & nickel smelter	H ₂ SO ₄
	Kemira Oy	Kokkola	320000	Zinc roaster	H ₂ SO ₄ & oleum
	Kemira GrowHow	Siilinjärvi	530000	Pyrite	H ₂ SO ₄
	Kemira Oy	Pori	220000	Sulphur	H ₂ SO ₄
France	Rhodia Eco Services Sulfurique	Les Roches	250000	Sulphur/spent acid	H ₂ SO ₄ & regeneration
	Lyondell	Le Havre	275000	Sulphur	H ₂ SO ₄
		Thann	45000	Sulphur	H ₂ SO ₄
	Huntsman	Calais	300000	Sulphur	H ₂ SO ₄
		St. Mihiel	300000	Sulphur	H ₂ SO ₄
	Grand Paroisse	Bordeaux	90000	Sulphur	H ₂ SO ₄ & oleum
	Albemarle	Port de Bouc	20000	Sulphur	H ₂ SO ₄
	Arkema	Pierre Bénite	165000	Sulphur	H ₂ SO ₄ & oleum
		Pau	35000	Sulphur	H ₂ SO ₄
Carling		155000	Sulphur	H ₂ SO ₄ & regeneration	

Kapitel 4

Country	Company	Location	Capacity (tonnes per year)	SO ₂ source	Product
	Umicore	Auby	200000	Smelter gas	H ₂ SO ₄
	Clariant	Lamotte	130000	Sulphur	H ₂ SO ₄ , oleum & SO ₂
Greece	Phosphoric Fertilizers Industry SA	Kavala	180000	Sulphur	H ₂ SO ₄
			280000	Sulphur	H ₂ SO ₄
		Thessaloniki	130000	Sulphur	
			225000	Sulphur	
Italy	Nuova Solmine S.p.A	Scalino(GR)	600000	Sulphur	H ₂ SO ₄ & oleum
	Nuova Solmine	Serravalle Scrivia (AL)	60000	Regenerated	H ₂ SO ₄ & oleum
	Marchi Industriale	Marano Veneziano(VE)	90000	Sulphur	H ₂ SO ₄ & oleum
	Portovesme s.r.l.	Porto Vesme(CA)	400000	Smelter gas	H ₂ SO ₄
	ENI S.p.a	Gela(CL)	180000	Smelter gas	H ₂ SO ₄
			120000	Not disclosed	H ₂ SO ₄
	ERG-Priolo	Priolo(SR)	30000	Regenerated	H ₂ SO ₄
	Ilva-TA	Taranto(TA)	20000	Not disclosed	H ₂ SO ₄
Fluorsid	Macchiareddu (CA)	100000	Sulphur	H ₂ SO ₄	
Macedonia	Zletovo	Titov Veles	132000	Ex sintering	
The Netherlands	Zinifex Budel Zink BV	Budel	380000	Smelter gas	H ₂ SO ₄
	DSM Fibre Intermediates B.V.	Geleen	400000	Sulphur	Oleum
	Climax	Rotterdam	40000	Smelter gas	H ₂ SO ₄
	Corus	Velsen	18000	Smelter gas	H ₂ SO ₄
Norway	New Boliden	Odda	195000	Smelter gas	H ₂ SO ₄
	Falconbridge Nikkelverk A/S	Kristiansand	110000	Ni sulphide mattes	H ₂ SO ₄
Portugal	Quimitecnica SA	Barreiro-Lavrado	25000	Desulphurisation ammonia plant	H ₂ SO ₄
Romania	Sofert	Bacau	200000	Sulphur	
Sweden	Kemira Kemi AB	Helsingborg	360000	Sulphur	H ₂ SO ₄ & oleum
	New Boliden	Skelleftehamn	640000	Copper & lead	H ₂ SO ₄

Country	Company	Location	Capacity (tonnes per year)	SO ₂ source	Product
				smelting	
Serbia	RHMK Trepca	Mitrovica		Lead & zinc smelter	
	Sabac	Sabac		Lead & smelter	
Slovenia	ESIMIT	Nuova Gorica	100000	Sulphur	
United Kingdom	Degussa	Knottingley(Yorks)	30000	Sulphur	H ₂ SO ₄
	INEOS Enterprises	Runncorn Site	280000	Sulphur	H ₂ SO ₄ & oleum
	Rhodia Eco Services Ltd	Staveley	117000	Sulphur	H ₂ SO ₄ & oleum
Turkey	Bagfas	Bandyрма	500000	Sulphur	
	Tugsas	Samsun	214000	Pyrite	
	Etibor	Bandyрма	240000	Pyrite	
	Black Sea Copper	Samsun	282000	Smelter gas	

Tabelle 4.2: Sulphuric acid producers organised in ESA
[154, TWG on LVIC-AAF]

Abbildung 4.2 gives an overview of the main feedstock, consumers and cycles of the H_2SO_4 economy. Tabelle 4.3 shows the distribution of H_2SO_4 production according to the SO_2 source. The phosphate fertiliser industry is by far the most important user. Other applications of H_2SO_4 are in petroleum refining, pigment production, steel pickling, non-ferrous metals extraction and the manufacture of explosives, detergents (organic sulphonation processes), plastics and manmade fibres. The chemical industry also uses varying amounts of H_2SO_4 in specialised production applications for dyes, pharmaceuticals and fluorine chemicals.

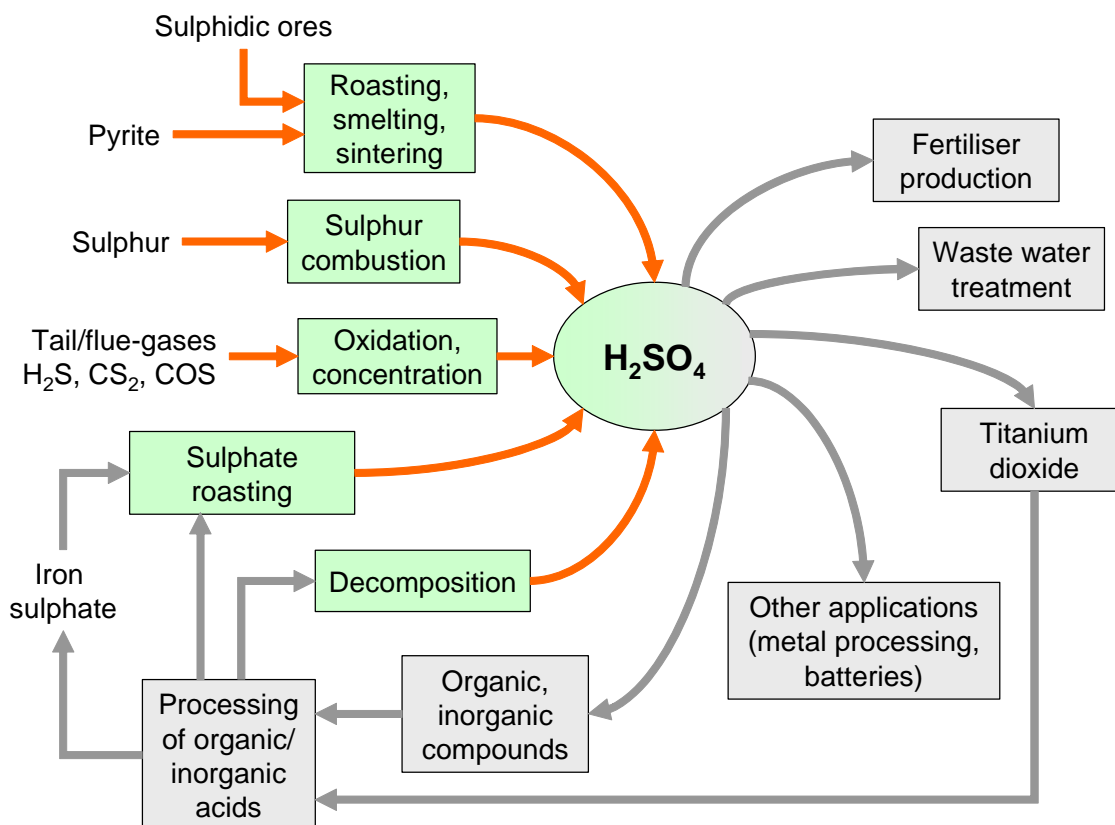


Abbildung 4.2: Overview of the main feedstock, consumers and cycles of the H_2SO_4 economy
This figure is based on [58, TAK-S, 2003]

SO_2 source	% distribution
Sulphur	43.7
Non-ferrous metals	39.0
H_2SO_4 regeneration	7.5
Pyrite	4.2
Recovery & others	5.6

Tabelle 4.3: Distribution of the H_2SO_4 production 2005 according to the SO_2 source
[154, TWG on LVIC-AAF]. This table relates to production in the EU-25, Norway and Switzerland.

4.2 Applied processes and techniques

4.2.1 Overview

For an overview of the production of H_2SO_4 , see Abbildung 4.3. H_2SO_4 is produced from SO_2 , which is derived from various sources (see Section 4.2.3), such as combustion of elemental sulphur or roasting of metal sulphides. SO_2 is then converted into SO_3 in a gas phase chemical equilibrium reaction, using a catalyst:



The conversion rate is defined as follows:

$$\text{Conversion rate} = \frac{\text{SO}_2 \text{ in} - \text{SO}_2 \text{ out}}{\text{SO}_2 \text{ in}} \times 100 (\%)$$

Both thermodynamic and stoichiometric considerations are taken account of by maximising the formation of SO_3 . The Lechatelier-Braun principle, which states that when an equilibrium system is subjected to stress, the system will tend to adjust itself in such a way so as to partly relieve the stress, needs to be taken into account for optimisation of the equilibrium. The stresses are, for instance, variations of temperature, pressure, or the concentration of a reactant. For SO_2/SO_3 systems, the following methods are available to maximise the formation of SO_3 :

- as this is an exothermic process, a decrease in temperature by removal of the heat will favour the formation of SO_3
- increased oxygen concentration
- SO_3 removal (as in the case of the double absorption process)
- increased pressure
- catalyst selection, to reduce the working temperature (equilibrium)
- longer reaction time.

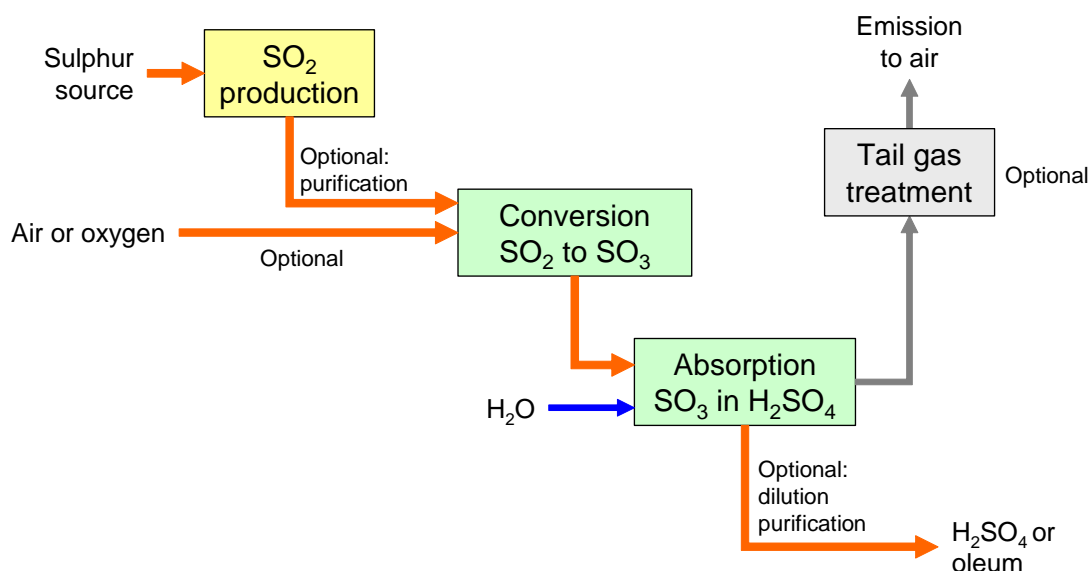


Abbildung 4.3: Overview of the production of H_2SO_4

This figure is based on [58, TAK-S, 2003]

Optimising the overall system behaviour requires a balance between reaction velocity and equilibrium. However, this optimum also depends on the SO_2 concentration in the raw gas and on its variability. Consequently, each process is more or less specific for a particular SO_2 source.

Two general converter types have been in use extensively in the past:

- the brick-arch support and
- the cast iron beams and columns design (still very popular in North America).

Newer converter types are:

- central core tube converters
- converters with one or more integrated heat exchangers (with the heat exchanger placed in the core tube or “wrapped” around the outer shell of the converter vessel).

In conventional converters, the shell is generally made of boiler quality steel, with internal brick lining and mostly additional aluminium spraying to protect the material from scaling. A great advantage of the brick lined vessel is its high heat capacity, which enables long shutdown times without preheating. The disadvantage is that older brick-arches can be porous and, hence, process gas partially bypasses the intermediate absorber (see also Section 4.4.6 “Ersatz von Kontakttürmen mit Mauerbögen”).

Newer converter designs are made of the 304 or 321 type stainless steel to ensure long term stability. The higher cost of stainless steel is compensated by less weight, simply through a thinner wall thickness. Abbildung 4.4 illustrates the design of brick-arch and core tube converters.

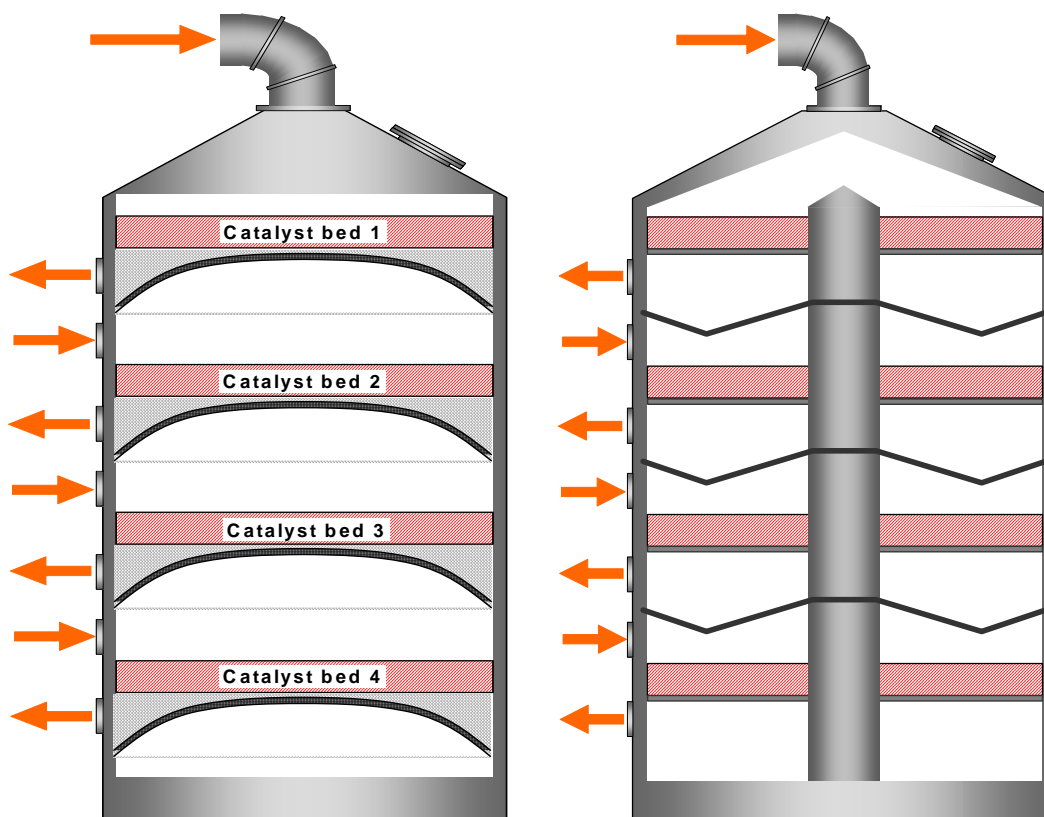


Abbildung 4.4: Schematic of a brick-arch converter (left) and a core tube converter (right)
These figures are based on [67, Daum, 2000]

Finally, sulphuric acid is obtained from the absorption of SO_3 and water into H_2SO_4 (with a concentration of at least 98 %). For an example of a final absorber, see Abbildung 4.5. The efficiency of the absorption step is related to:

- the H_2SO_4 concentration of the absorbing liquid (98.5 – 99.5 %)
- the temperature range of the liquid (normally 70 – 120 °C)
- the technique of acid distribution
- the raw gas humidity (mist passes the absorption equipment)
- the mist filter
- the temperature of incoming gas
- the co-current or countercurrent character of the gas stream in the absorbing liquid.

For the correlation between SO_2 levels, specific SO_2 loads in tail gases and conversion rates, see Section 4.3.

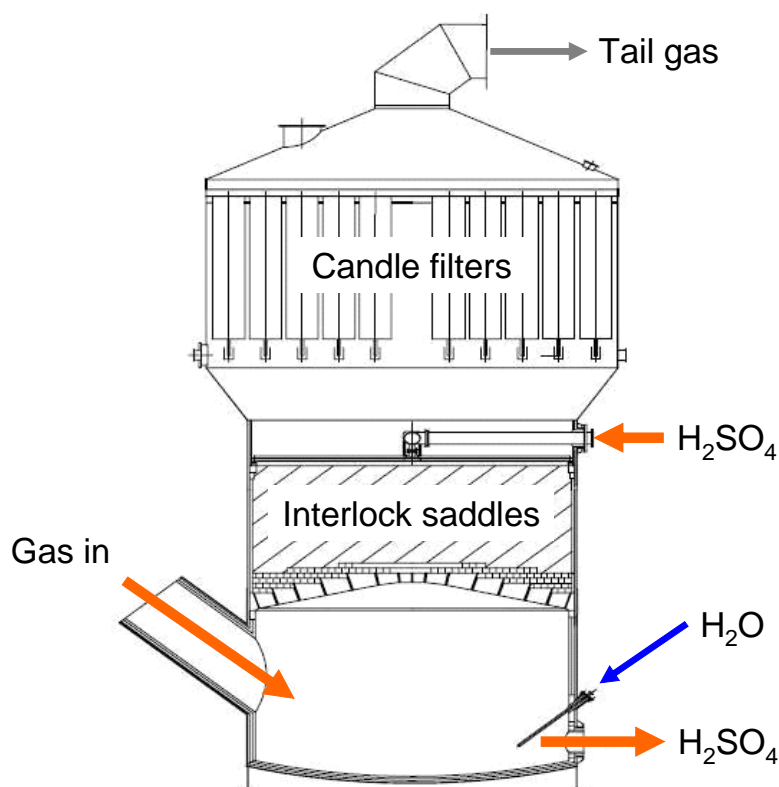


Abbildung 4.5: Example for a final absorber
This figure is based on [68, Outukumpu, 2006]

SO_3 emissions depend on:

- the temperature of gas leaving the absorption
- the construction and operation of the final absorber
- the equipment for separating H_2SO_4 aerosols
- the acid mist formed upstream of the absorber through the presence of water vapour
- the overall efficiency of the absorption step.

Abbildung 4.6 gives an impression of a sulphuric acid plant. The example shows a double contact/double absorption plant based on sulphur combustion:

1. solid sulphur storage
2. sulphur melting
3. liquid sulphur filtration
4. liquid sulphur storage
5. air filter and silencer
6. air dryer
7. sulphur combustion, two burners with individual air supply
8. steam drum, feed-water tank, waste heat boiler
9. converter
10. intermediate absorber
11. final absorber
12. stack
13. heat exchangers, economisers and superheater.

Many processes for sulphuric acid production have been developed over the years. These developments were dependent on the large number of sources of raw material which generate SO_2 . For a more detailed description of individual processes, see:

- Section 4.4.1 "Einfachkontaktverfahren"
- Section 4.4.2 "Doppelkontaktverfahren"
- Section 4.4.8 "Nasskatalyse"
- Section 4.4.9 "Kombinierte Nass-/ Trockenkatalyse".

For tail gas treatment, see Sections 4.4.19 to 4.4.22.

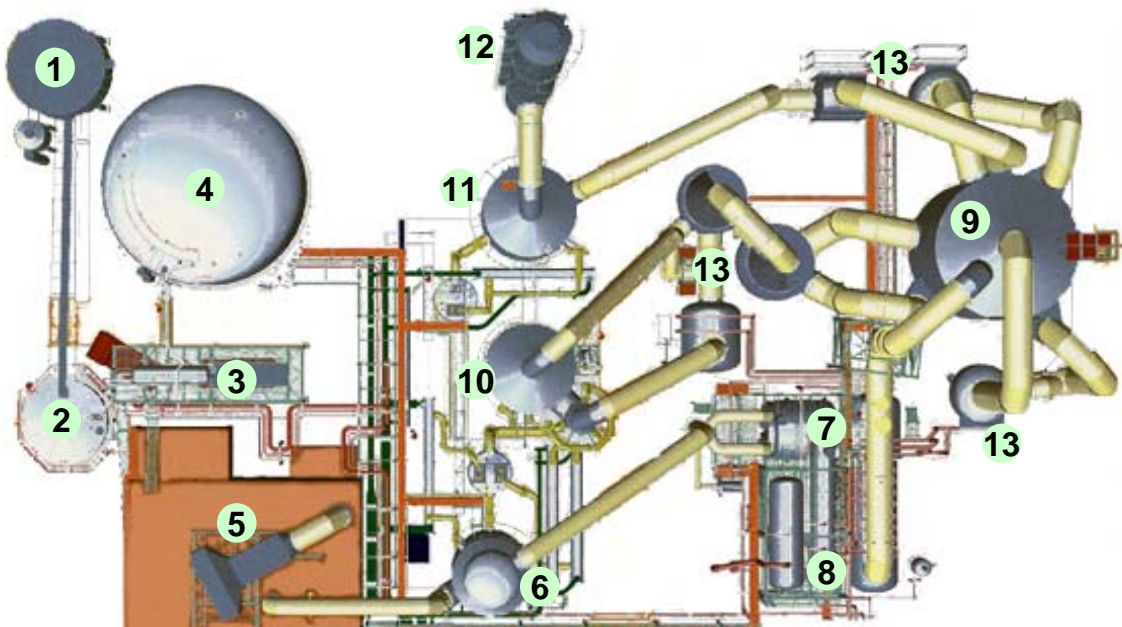


Abbildung 4.6: Example for a sulphuric acid plant (top view)
[68, Outokumpu, 2006]

4.2.2 Catalysts

Only vanadium compounds, platinum and iron oxide have proven to be technically satisfactory when tested for catalytic activity for sulphur dioxide oxidation. At present, vanadium pentoxide is used almost exclusively.

Commercial catalysts contain 4 – 9 % w/w vanadium pentoxide (V_2O_5) as the active component, together with alkali metal sulphate promoters. Under operating conditions, these form a liquid melt in which the reaction is thought to take place. Normally potassium sulphate is used as a promoter but in recent years caesium sulphate has also been used. Caesium sulphate lowers the melting point, which means that the catalyst can be used at lower temperatures. The catalyst support is different forms of silica.

The catalyst support is mixed together to form a paste and then usually extruded into solid cylindrical pellets, rings or star-rings which are then baked at high temperatures. Ring (or star-ring) shaped catalysts, which are mostly used today, give a lower pressure drop and are less sensitive to dust build-up.

In industrial practice, the lower temperature range is 410 – 440 °C for conventional catalysts and 380 – 410 °C for caesium treated catalysts. The upper temperature range is 600 – 650 °C, above this, catalytic activity can be permanently lost due to internal surface area reduction. The average operating life for the catalyst is approximately 10 years. Operating life is generally determined as a result of catalyst losses during screening of the catalyst, which has to be carried out periodically to remove dust.

See also Sections 4.4.4 “Anwendung eines Cs-dotierten Katalysat” and 4.4.12 “Erhalt der Katalysatoraktivität”.

4.2.3 Sulphur sources and SO₂ production

Tabelle 4.5 gives an overview of the major sulphur sources for the manufacture of H₂SO₄ and some characteristic features of the gas containing SO₂ arising from these sources.

4.2.3.1 Sulphur combustion

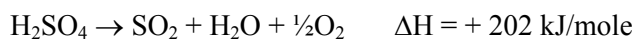
Elemental sulphur is derived from desulphurisation of natural gas or crude oil by the Claus process. Elemental sulphur is delivered to the plant preferably liquid but also solid (at temperatures of 140 – 150 °C) and, if necessary, filtered prior to combustion.

The combustion is carried out in one-stage or two-stage units between 900 and 1500 °C. The combustion unit consists of a combustion chamber followed by a waste heat boiler. The SO₂ content of the combustion gases is generally as much as 18 % v/v and the O₂ content is low (but higher than 3 %). The inlet gases content to the conversion process is generally between 7 – 13 % SO₂, if necessary adjusted by dilution with air.

4.2.3.2 Regeneration of spent acids

Spent acids arise from processes where H₂SO₄ or oleum is used as a catalyst (alkylation, nitration, sulphonation, etc.) or from other processes where H₂SO₄ is used to clean, dry, or eliminate water.

The **thermal decomposition** of spent sulphuric acids to sulphur dioxide is carried out under oxidative conditions in a furnace at a temperature of about 1000 °C. The process is described by the following equation:



Spent acids are atomised into small droplets to achieve good thermal decomposition. The required energy is provided by the injection of hot flue-gases. The additional volume leads to dilution of the SO₂ content. This dilution can be reduced by preheating of the combustion air or by enriching with O₂.

The **reductive decomposition** of spent sulphuric acid to sulphur dioxide is carried out by heating the spent sulphuric acid and contained residues in a rotary kiln on a coke bed to temperatures of 400 – 1000 °C. The spent sulphuric acid is decomposed to SO₂. Organic compounds are partially reduced to coke but contribute, due to the reductive conditions, as CO and VOCs to the exhaust gas. Inorganic materials, such as Mg, Fe, Pb and heavy metal compounds remain in the coke. The exhaust gases are treated by thermal oxidation at temperatures of 1100 – 1300 °C with sufficient residence times.

The SO₂ content in the combustion gases depends mainly on the composition of the spent acids (content of water and organics), and it can vary from 2 to 15 %. Sulphur can be fed to adjust the SO₂ content and to minimise variations. Most of the energy from the combustion gases is recovered as steam in a waste heat boiler. The exhaust gases are cleaned downstream, demisted, dried and reheated before passing to the converter.

Another option is the production of liquid SO₂ or sodium bisulphite as a co-product of the sulphuric acid plant.

4.2.3.3 Pyrite roasting

Fluidised bed roasters are the preferred equipment for pyrite roasting. They are superior to other types of equipment in terms of process technology, throughput rates and economy. When roasting pyrite to get SO_2 gas, two by-products, iron oxide and energy, are produced. One tonne of acid requires 0.5 tonne pyrite.

Due to the heterogeneous character of the raw material pyrite, the SO_2 content in the gases is slightly variable over time (generally 6 – 14 %, O_2 free). The gases are always treated in three to four cleaning steps with cyclones, bag filters, scrubbers and electrostatic precipitators. Waste water from the scrubbing is treated before discharge. The clean gas is diluted with air to 6 – 10 % and dried before entering the conversion process.

4.2.3.4 Spent acid from TiO_2 production and roasting of metal sulphates

Spent acid from TiO_2 production is reconcentrated by applying vacuum and heating, using the heat from the subsequent H_2SO_4 plant. While the concentrated H_2SO_4 is recycled to TiO_2 production, the precipitated metal sulphates are decomposed.

The **decomposition of sulphates**, e.g. iron sulphate, is carried out in multiple-hearth furnaces, rotary kiln or fluidised bed furnaces at over 700 °C with the addition of elemental sulphur, pyrite, coke, plastic, tar, lignite, hard coal or oil as the fuel compensator. The SO_2 content of the gases obtained is dependent on the type of fuel; after cleaning and drying, the SO_2 content will be approximately 6 %. The variability of the SO_2 over a period of time is high.

The heptahydrate is dehydrated at 130 – 200 °C by flue-gases in spray driers or fluidised bed driers to a monohydrate or mixed hydrate during the first step. In the second step, the material is decomposed at approximately 900 °C. Gases from this process contain approximately 7 % v/v SO_2 . Today it is common practice for ferrous sulphate to be decomposed in a fluidised bed pyrite roasting furnace at 850 °C or more. Elemental sulphur, coal or fuel oil may be used as supplementary fuels. The gas containing SO_2 leaving the furnace is cooled in a waste heat boiler to approximately 350 – 400 °C and is then passed to the gas cleaning system. The cleaned gases are fed to the sulphuric acid plant.

A mixture of metallic or ammonium sulphates and eventually sulphuric acid resulting from the concentration of acidic wastes of titanium oxide production or from organic sulphonations can also be processed in a fluidised bed reactor or a furnace. In individual cases, iron sulphate is also decomposed in multiple-hearth furnaces with flue-gases from fuel oil or natural gas combustion.

4.2.3.5 Non-ferrous metal production

Examples are metallurgical processes like roasting, smelting or sintering of ores in order to yield metals, such as Cu, Zn or Pb. For a detailed description of non-ferrous metal production, see [61, European Commission, 2003].

Non-ferrous metal smelting accounts for 39 % of H₂SO₄ production (see also Tabelle 4.3 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Many metal sulphides when roasted during metallurgical processes, produce gases containing SO₂. The concentration of SO₂ in gases entering an acid plant, determines the amount of gas that must be treated per tonne of fixed sulphur. Often, smelters must be oversized in flow capacity for adjusting the high and fluctuating metallurgical gas flow coming from the smelter. Furthermore, there is a minimum concentration of SO₂ that can be treated without increasing the number of stages in the plant. Tabelle 4.4 shows some characteristics of metallurgical processes and the effects on the H₂SO₄ production.

Variation of the SO ₂ concentration per hour	Effect on the conversion rate in % absolute	Fluctuation of SO ₂ and/O ₂
>4 % v/v	-0.4	extremely high
2 – 4 % v/v	-0.3	very high
1 – 2 % v/v	-0.2	high
<1 % v/v	-0.1	slightly
	-0.2 % for the time of cleaning and control	
	-0.2 % for the time of gas volume flow variation >10 %	

Tabelle 4.4: Some characteristics of metallurgical processes and their effect on H₂SO₄ production [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

For copper plants, it is typical to find not only fluctuations in the concentration of SO₂ in converters, but also fluctuations in the gas flow. The reason is that about 30 % of converter operating time is used for charging and slag tapping. Pyrometallurgical copper extraction is based on the decomposition of complex iron-copper sulphite minerals into copper sulphides, followed by selective oxidation, separation of the iron portion as slag, and final oxidation of the remaining copper sulphide. These steps are known as roasting, smelting and converting (the present day tendency is to carry out the first two in a single process). The flash smelting process is currently one of the most widely used pyrometallurgical processes.

Converters are used extensively to blow air or oxygen-enriched air through the copper matte to produce blister copper. Virtually all the sulphur from the concentrates ends up as SO₂. A concentrate of CuFeS₂ produces almost one tonne of sulphur (2 tonnes of SO₂) per tonnes of copper extracted.

The development of copper processes has been dominated by two objectives. One is to economise on energy, making the maximum use of reaction heat obtained from the process. The other has been the need to decrease the gas volume, and increase the concentration of SO₂ in metallurgical gases by the use of oxygen enrichment, to improve environmental controls. The gas is purified by cooling, scrubbing and electrostatic cleaning in order to remove dust and SO₃.

4.2.3.6 Other raw gas sources

A variety of gases containing sulphur can be used directly or after suitable processing as raw gases to produce H_2SO_4 . These include:

- various gases arising from combustion or catalytic conversion of H_2S and/or CS_2 or COS

Examples are H_2S rich tail gases from **coke ovens, synthesis gas production, gasifiers and HDS units at refineries, tail gases from Claus units** or the manufacture of **viscose**. The resulting SO_2 raw gases also contain water, which requires drying prior to H_2SO_4 production or specific wet catalysis processes (see Sections 4.4.8 and 4.4.9).

- flue-gases from combustion of fuels containing sulphur [10, European Commission, 2005]

One example is the “**Wellman-Lord**” process that removes SO_2 from flue-gases and yields an SO_2 rich gas for H_2SO_4 production. The process is based on absorption and desorption of SO_2 in NaSO_3 solutions.

Another example is the “**Bergbau-Forschung**” or “**activated carbon**” process, also for removing SO_2 from flue-gases. The process is based on adsorption and desorption of SO_2 on activated carbon and yields a SO_2 /steam mixture, which is used for the downstream wet catalysis H_2SO_4 plant (see Sections 4.4.8 and 4.4.9).

- gases containing up to 90 % SO_2 from the production of organic compounds such as sulphonates or sulphites can also be used, after the removal of organic compounds, as a source of SO_2 .

In these cases, the driving force for the production of H_2SO_4 can be understood as the recovery of sulphur compounds from tail gases or as emission abatement technique.

Sulphur source/SO ₂ production process		SO ₂ in raw gas % v/v	SO ₂ before contact process % v/v	Variation of SO ₂ content with time	Characteristic features
Elemental sulphur		9 – 12	9 – 12	Very low	Cleaning of raw gases is not required
Pyrite		<15	8 – 10	Low	Cleaning of raw gases is required; high amounts of burning residues, which are usually not utilised
Non-ferrous metal products	Copper	1 – 20	1 – 12	Rather high, due to discontinuous processes	Cleaning of raw gases is required; SO ₂ conversion is lower at high fluctuations of SO ₂ contents or of waste gas volume; increase of SO ₂ content by application of air enriched with O ₂
	Lead (sinter)	2 – 6	2 – 6		
	Lead roasting/smelting	7 – 20	7 – 12		
	Zinc	5 – 10	5 – 10	Rather low	Cleaning of raw gases is required
Fe(II) sulphate		6 – 15	6 – 12	High	FeSO ₄ is processed together with diluted acid from the production of pigments
Waste acid with organic contamination; acid sludge		5 – 10	5 – 10	Depending on waste acid, usually high	Cleaning of raw gas is required; waste gas might contain unburned hydrocarbons → thermal post-combustion
H ₂ S gases ^{xx}		0.3 – 10 ^x	Depending on process	Medium, with additional combustion of sulphur low	Wet crude gases are formed from combustion of H ₂ S; Coke oven gas: H ₂ S gas is separated by scrubbing processes
Exhaust gases of sulphurous fossil fuel		0.1 – 6	Depending on process	Low to high	Low SO ₂ content, high waste gas volumes
^x Higher SO ₂ contents with burning of sulphur ^{xx} coke oven gas, spinning bath waste gas, gases from processing of natural gas and crude oil					

Tabelle 4.5: Major sulphur sources and their features
[57, Austrian UBA, 2001, 154, TWG on LVIC-AAF]

4.2.4 Product H₂SO₄ treatment

Tabelle 4.6 gives an overview of the potential treatment of the product H₂SO₄.

Treatment	Description	Exhaust gas contaminants	Applicability		
Dilution	The acid produced, generally 94 %, 96 % or 98.5 – 99.5 %, is diluted with water or steam condensate to the usual commercial concentrations/usage concentrations (25 to 99 % H ₂ SO ₄). Dilution is carried out batchwise (“acid into water not vice versa!”) or continuously by inline mixing.	None			
SO ₂ stripping	The hot acid is stripped with air in order to reduce the concentration of dissolved SO ₂ to levels below 30 mg/kg. The exhaust gas is returned to the contact process.	None			
Particulate removal	After plant shutdown for maintenance, the sulphuric acid can contain particulate contaminants, arising from insoluble iron sulphate or silicates from linings or filling materials. The removal is carried out with conventional equipment. Filtration is also carried out in fill lines to road tankers or rail cars.	None			
De-nitrification	Equivalent amounts of reducing chemicals are added in order to react with NOHSO ₄ (nitrosyl sulphuric acid) to nitrogen or N _x O _x compounds.	Urea	Absorber/tank	N ₂	Limited to <80 % H ₂ SO ₄
		Dihydrazine sulphate (40 % solution)	Absorber/tank	N ₂ , N ₂ O	For acid and oleum
		Amidosulphonic acid (15 % solution), hydroxylammonium sulphate	Absorber/tank	N ₂	Limited to 50 – 99.5 % H ₂ SO ₄
		Acid saturated with SO ₂	78 % H ₂ SO ₄ / separate tower	N ₂ , NO _x	Limited by the water balance
Decolourisation “Acid bleaching”	Acid from smelter or recycling plants may contain carbon compounds and result in black colour.	H ₂ O ₂	Absorber/tanks	None	Generally applicable
Mercury removal	Bolchem method	In 99 % acid, the mercury compounds are oxidised to HgO. After dilution to approx. 80 %, the Hg is precipitated with thiosulphate solution as HgS and removed with a filter press. Hg concentrations of 0.05 ppm are achieved, depending on the NO _x content of the acid. Depending on the water balance, purified acid is also used for blending absorber acid.			
SuperLig method	Absorption of Hg in ion exchangers containing crown ethers	Hg concentrations of approx. 0.1 ppm are achieved.			
Toho zinc method	Addition of KI to 93 % acid and precipitation as HgI ₂	Requires acid temperatures of approx. 0 °C.			

Tabelle 4.6: Overview of potential treatment of the product H₂SO₄
[58, TAK-S, 2003]

4.3 Current emission and consumption levels

Abbildung 4.7 and Abbildung 4.8 show the correlation between SO₂ levels in tail gases and the SO₂ conversion rates. Abbildung 4.9 shows the correlation between the specific SO₂ loads in tail gases and the SO₂ conversion rates. Tabelle 4.7 shows achieved SO₂ conversion rates and SO₂ emission levels. Tabelle 4.8 shows achieved SO₂ emission levels to air, Tabelle 4.9 gives some example data for waste waters from H₂SO₄ production before waste water treatment and Tabelle 4.10 shows solid wastes from production of H₂SO₄.

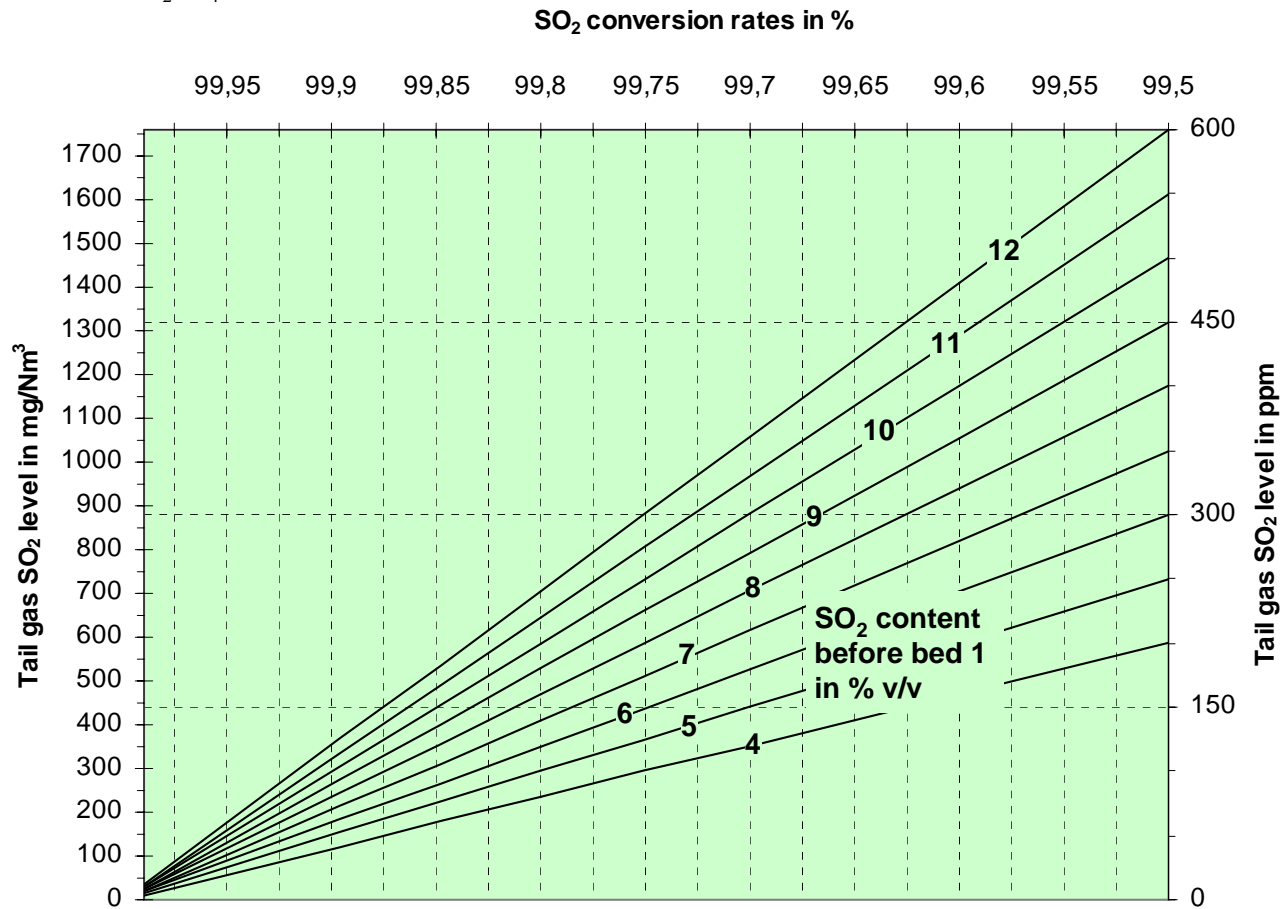


Abbildung 4.7: Conversion rates of 99.5 to 99.9 % and tail gas SO₂ levels in relation to the SO₂ content before bed 1
 This figure is based on [57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003] and relates mainly to double contact/double absorption processes, see Section 4.4.2.
 Note: for the conversion from ppm to mg/Nm³, a factor of 2.93 is used

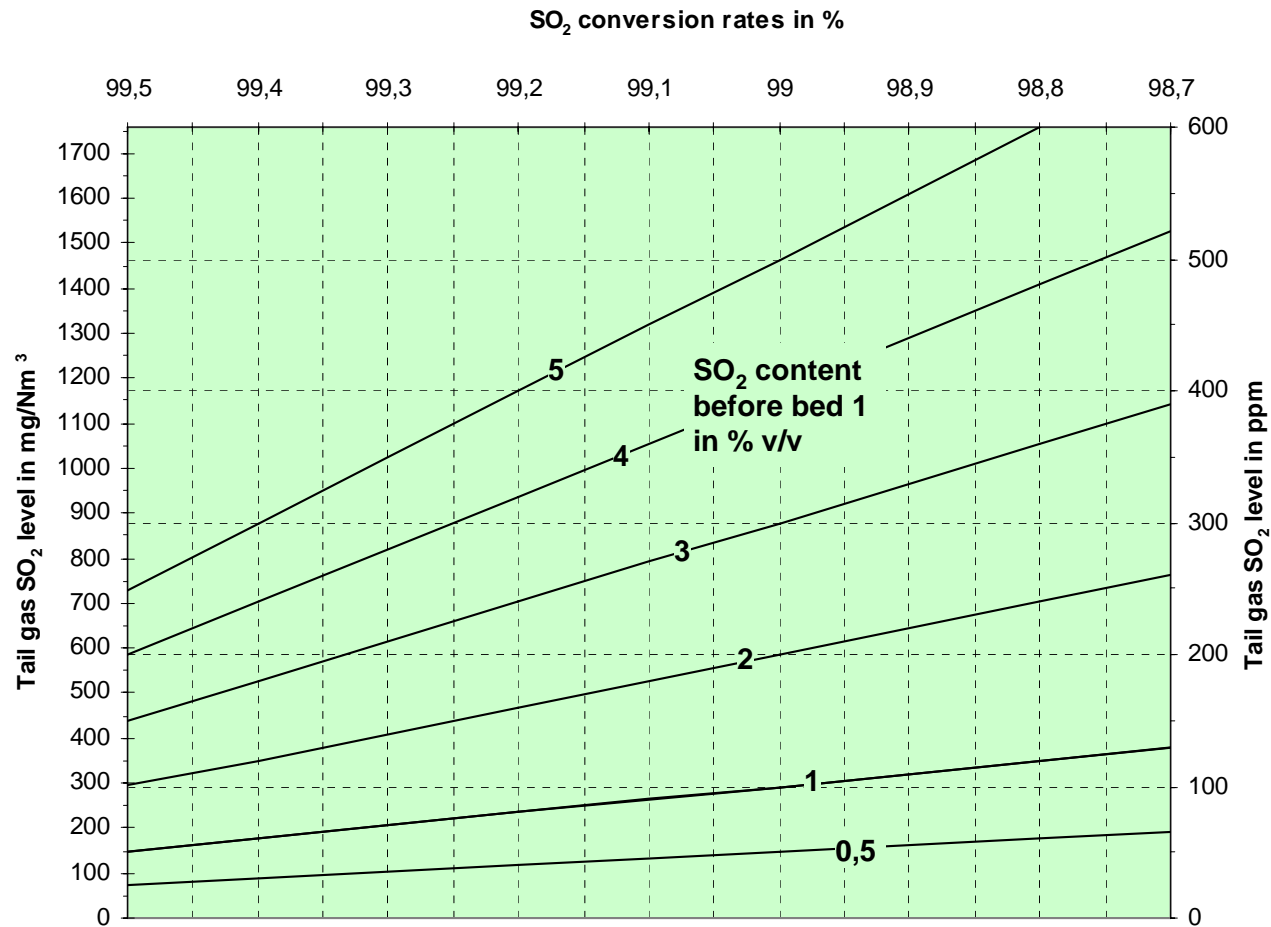


Abbildung 4.8: Conversion rates of 98.7 to 99.5 % and tail gas SO₂ levels in relation to the SO₂ content before bed 1
 This figure is based on [57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003] and relates mainly to other than double contact/double absorption processes

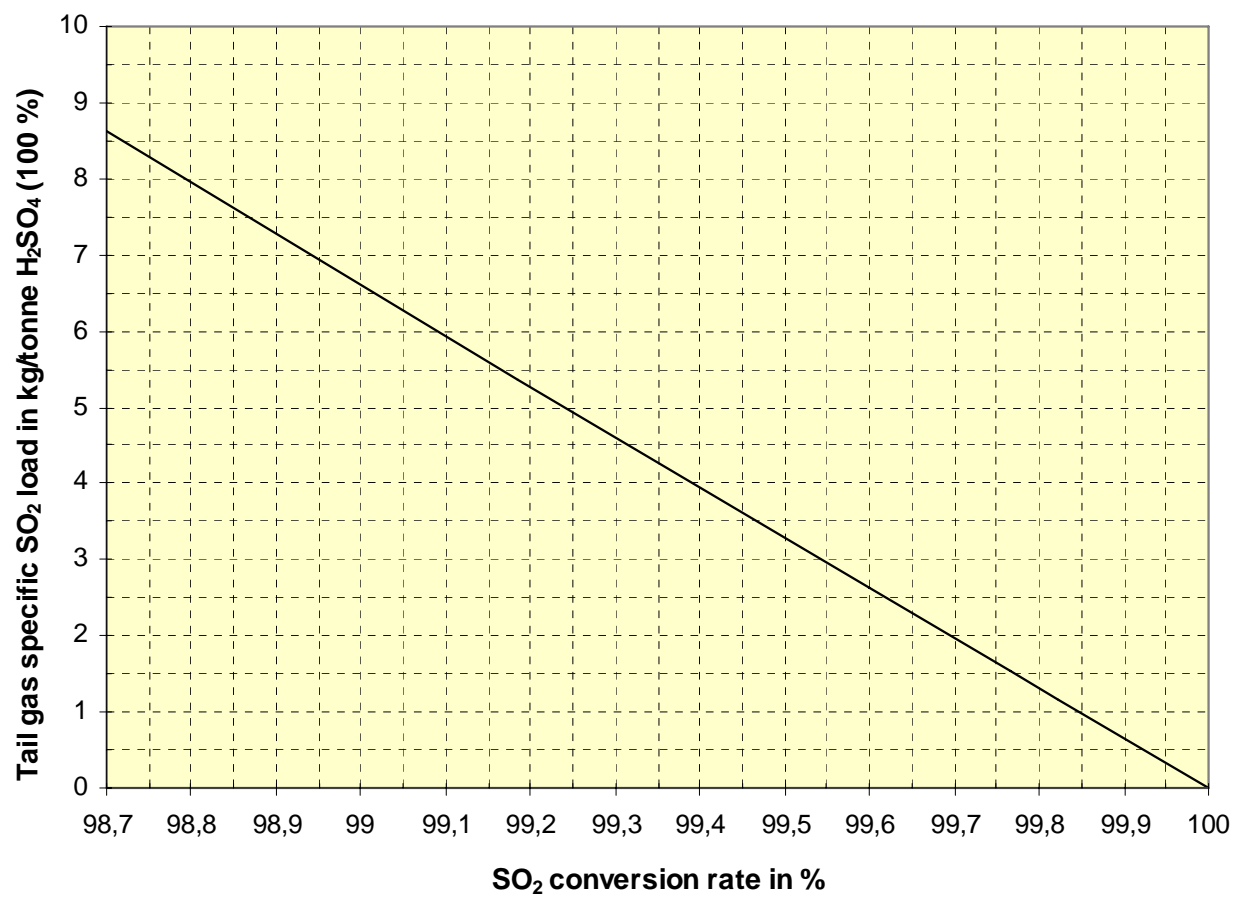


Abbildung 4.9: Correlation between SO₂ conversion rates and specific SO₂ loads in tail gases
This figure is based on [57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003]

Capacity in tonnes of 100 % H ₂ SO ₄ /day	SO ₂ source	Process type/abatement system	Number of beds	Cs promoted catalyst?	Inlet SO ₂ % v/v	Variation of inlet SO ₂	Conversion rate %	SO ₂ emission		Reference
								mg/m ³	kg/tonne H ₂ SO ₄	
20	H ₂ S in coke oven gas	Single contact	4	●	2		99.5	430	4.5	VOEST Linz
690	Elemental sulphur	Double contact	4		9.5		99.7 – 99.8	600 – 700	2.1	Donau Chemie
66	Elemental sulphur + rich gases from viscose production	Combined wet/dry double contact	4		8		99.8	500	1.18	Lenzing AG
146	Elemental sulphur + lean and rich gases from viscose production	Wet catalytic process + H ₂ O ₂ scrubber	2		5.9		98.8 99.9 ^{xxx}	170		Lenzing AG (new line)
270	Elemental sulphur	Double contact	4		11 – 11.5		99.8	810	1.4	Lenzing AG
17	Rich gases from viscose production	Wet catalytic process (single catalyst layer), WESP	1		8400 mg/Nm ³		99	120	9	Glanzstoff Austria
850	Elemental sulphur	Double contact	4	●	10.5 – 11.5		99.7 – 99.8		1.7	INEOS Enterprises
2000	Spent acids, sulphate roasting	Double contact	4		< 8.0		99.5 – 99.7			Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg
1300	Copper ore	Double contact	5	●	5 – 12		99.8			Norddeutsche Affinerie
1300	Copper ore	Double contact	4	●	5 – 12		99.7 – 99.8			
1300	Copper ore	Double contact	4	●	5 – 12		99.7 – 99.8			
750	Zinc ore	Double contact	4	●			99.7 – 99.8			Ruhr Zink GmbH
750	Elemental sulphur	Double contact	4				99.7 – 99.8			Grillo Werke, Frankfurt
600	Spent acid, FeSO ₄ , pyrite	Double contact	5				99.7 – 99.8			Kerr McGee, Krefeld
768	Elemental sulphur	Double contact	5				99.8 – 99.9			Domo Caproleuna GmbH

Capacity in tonnes of 100 % H ₂ SO ₄ /day	SO ₂ source	Process type/ abatement system	Number of beds	Cs promoted cataly/st?	Inlet SO ₂ % v/v	Variation of inlet SO ₂	Conversion rate %	SO ₂ emission		Reference
								mg/m ³	kg/tonne H ₂ SO ₄	
400	Spent acids	Double contact + H ₂ O ₂ scrubber	4				99.7 – 99.8	<8 (1100 before the scrubber)		Degussa AG (Röhm), Wesseling
650	Spent acids	Double contact	5				99.6 – 99.7			Degussa AG (Rhöm), Worms
435	Elemental sulphur, spent acid	Double contact	4	●			99.83 – 99.87			Lanxess Deutschland GmbH
980	Elemental sulphur	Double contact	4	●	10 – 11		99.7 – 99.8	400 – 600	0.78 – 1.18	Lanxess, Antwerp
330	Elemental sulphur	Double contact	4		8 – 11		99.6 – 99.7		<2.8	Clariant, Lamotte
1750	Elemental sulphur	Double contact	4		10.5 – 11.5		99.7 – 99.8	700 – 800	1.4 – 1.6	Nuova Solmine
250	Sulphur, SO ₂ gas	Double contact	4				99.8			SFChem, Pratteln
590	Zinc ore	Double contact	4		5 – 8.5		99.5 – 99.7			Extrata Zinc, Nordenham
200	Elemental sulphur	Single contact	4	●			99.1			PVS Chemicals
	Copper smelter	Double contact	4	●	13.1		99.91 (design)			LG Metals, Korea
	Copper smelter	Double contact	4	●	14		99.95 (design)			Kennecott, Utah
320	Lead roasting, QSL and O ₂ process	Double contact	4	● (2 beds)	12		99.6 – 99.7	<480		Berzelius Metallhütten GmbH, Stolberg
910										Boliden, Sweden
540	Elemental sulphur	Single contact + tail gas treatment								Enichem, Italy
339										Sarlux
1000	Zinc ore	Double contact	5	●	5 – 7.2	low	99.92	<200		Zinifex, Budel
900	Metallurgical	Double contact		●						Asturiana de Zinc S.A.

Capacity in tonnes of 100 % H ₂ SO ₄ /day	SO ₂ source	Process type/ abatement system	Number of beds	Cs promoted catalyst?	Inlet SO ₂ % v/v	Variation of inlet SO ₂	Conversion rate %	SO ₂ emission		Reference
								mg/m ³	kg/tonne H ₂ SO ₄	
1000	Elemental sulphur	Double contact + H ₂ O ₂ scrubber	5	●	10		99.92 (99.98 with scrubber)	30 (250 before scrubber)	0.15	Kemira Kemi, Helsingborg
1000	Elemental sulphur	Double contact + heat recovery system	4		11.5	Constant	99.73	1083	1.77	Tessengerlo Chemie
		Single contact + NH ₃ scrubber					99.94	150		DSM, Geleen
1500	Elemental sulphur, spent acid	Single contact + NH ₃ scrubber	4		6 – 10		99.6	685	2.39	Misa Eco
400	Elemental sulphur	Double contact	5				99.9			Fluorsid, Macchiareddu
1250	Copper ore	Double contact	5		5 – 10.2		99.7 – 99.8			Atlantic copper, Huelva
1735	Copper ore	Double contact	5	●	5 – 9		99.7			
600	Copper ore	Double contact	4		5 – 8.5		99.65	<1200		
2400	Elemental sulphur	Double contact	4		10.5 – 11.5		99.75		1.38	Fertiberia, Huelva
612	Elemental sulphur	Double contact	3/1		10	9 – 11	99.8 – 99.85	<500		BASF, Ludwigshafen
490	Elemental sulphur	Double contact	3/1		10	9 – 11	99.85 – 99.9	<500		
370	Spent acid	Double contact	2/2		7	5 – 8	99.5 – 99.6	<1300		
300	Spent acid	Double contact	2/2		7	5 – 8	99.5 – 99.6	<1300		
735	Elemental sulphur	Double contact	3/1		11.6		99.7 – 99.8			BASF, Antwerp
800	Elemental sulphur	Double contact			11.5		99.6		2.6	Millennium, Le Havre
940	Elemental sulphur		5							Rontealde S.A., Bilbao
537	Complex Pb,CuS batch process	Double contact	4	●	0 – 6.5	Strong	99.5 – 99.7	1200		UMICORE, Hoboken
570	Zn ore	Double contact	4		8 – 8.5		99.5 – 99.7	900 – 1200		UMICORE, Auby

Capacity in tonnes of 100 % H ₂ SO ₄ /day	SO ₂ source	Process type/ abatement system	Number of beds	Cs promoted cataly/st?	Inlet SO ₂ % v/v	Variation of inlet SO ₂	Conversion rate %	SO ₂ emission		Reference
								mg/m ³	kg/tonne H ₂ SO ₄	
320	Zn ore	Single contact + ZnO scrubber	4	●	5 – 6.5		98.8 – 99.1 (without scrubber)	600 – 900 (with scrubber)		UMICORE., Balen K11
850	Zn ore	Double contact	4	●	8.9 – 9.5		99.5 – 99.6	<1200		UMICORE, Balen K12
490	Metallurgical	Double contact + H ₂ O ₂ scrubber								Newmont Gold, USA
400	Metallurgical	Double contact + H ₂ O ₂ scrubber								CPM, Brazil
895	Pb sinter, ZnS roaster	Wet process	2		6.5		98 – 99			OAO Kazzinc
1140	CuS smelter	Wet process	2		6.5		98 – 99			ZAO Karabashmed
170	MoS ₂ roaster	Wet process	3		1.40 – 3.75		99.6			Molibdenos y Metales in planning
		NH ₃ scrubber						210		[57, Austrian UBA, 2001]
	Elemental sulphur	Double contact	4	●	11.5	constant	99.9	250		[57, Austrian UBA, 2001]
84	H ₂ S gases from synthesis gas production	Wet process					98			Amoniaco de Portugal

Tabelle 4.7: Achieved SO₂ conversion rates and SO₂ emission levels to air for the manufacture of H₂SO₄

Abatement system	Emission of SO ₃ and acid mist as H ₂ SO ₄		Reference
	mg/m ³	kg/tonne H ₂ SO ₄	
High performance candle filters	25 – 35		Grillo-Werke AG, Frankfurt
	18		VOEST Linz
	10 – 15	0.01 – 0.02	Donau Chemie
	30	0.07	Lenzing AG
	<50	<0.08	Lenzing AG
WESP	not detectable	not detectable	Glanzstoff Austria
	20 – 30		[57, Austrian UBA, 2001]
Wire mesh filter	<100	<0.14	[58, TAK-S, 2003]
High performance candle filters	<50	<0.07	
Tail gas scrubbing			
ESP	<20	<0.03	
		0.21	[6, German UBA, 2000] (several plants)
		0.053	
		0.056	
		0.017	
		0.061	
		0.031	
		0.094	
		0.08	
	28		
	35		
	42		

Tabelle 4.8: Achieved SO₃ emission levels to air for the manufacture of H₂SO₄

SO ₂ source	Spent acid and salts from TiO ₂ production	Spent acid and salts from TiO ₂ production
	g/tonne	g/tonne
SO ₄	2910	2380
Fe	23	90
Pb	0.1	0.38
Ni		0.05
As		0.24
Cd		0.005
Cr		0.38
Zn		1
Cu	0.16	0.1
Hg	0.002	0.02
total N		
COD	445	19

Tabelle 4.9: Examples for waste waters from H₂SO₄ production before waste water treatment [21, German UBA, 2000]

	Solid waste	g/tonne 100 % H ₂ SO ₄
Sulphur burning/single contact	Spent catalyst	10 – 20
Sulphur burning/double contact		
Pyrite roasting	Spent catalyst	about 40
Zn and Pb smelter	Spent catalyst	20 – 40
Complex (Pb,Cu)S batch treatment	Spent catalyst	20 – 40
Cu smelter	15 – 35 % of the installed catalyst and per screening operation	20 – 40
Spent acid decomposition	Spent catalyst	40
	Ashes	400

Tabelle 4.10: Solid wastes from production of H₂SO₄ [62, EFMA, 2000]

4.4 Techniken, die bei der Bestimmung der BVT berücksichtigt werden

4.4.1 Einfachkontaktverfahren^b

Beschreibung

Nach der Reinigung und Trocknung wird das SO_2 zu SO_3 mittels einer Serie von 4 Katalysatorhorden umgesetzt, die Laugensalz und V_2O_5 beinhalten. Danach wird das SO_3 in konzentrierter Schwefelsäure absorbiert. Wenn erforderlich, wird ein Oleumabsorber vorgeschaltet. SO_3 reagiert mit dem Wasser in der Absorbersäure zu H_2SO_4 . Die Absorbersäure wird durch Zugabe von Wasser oder verdünnter H_2SO_4 auf die erwünschte Konzentration von ca. 99 Gew-% eingestellt.

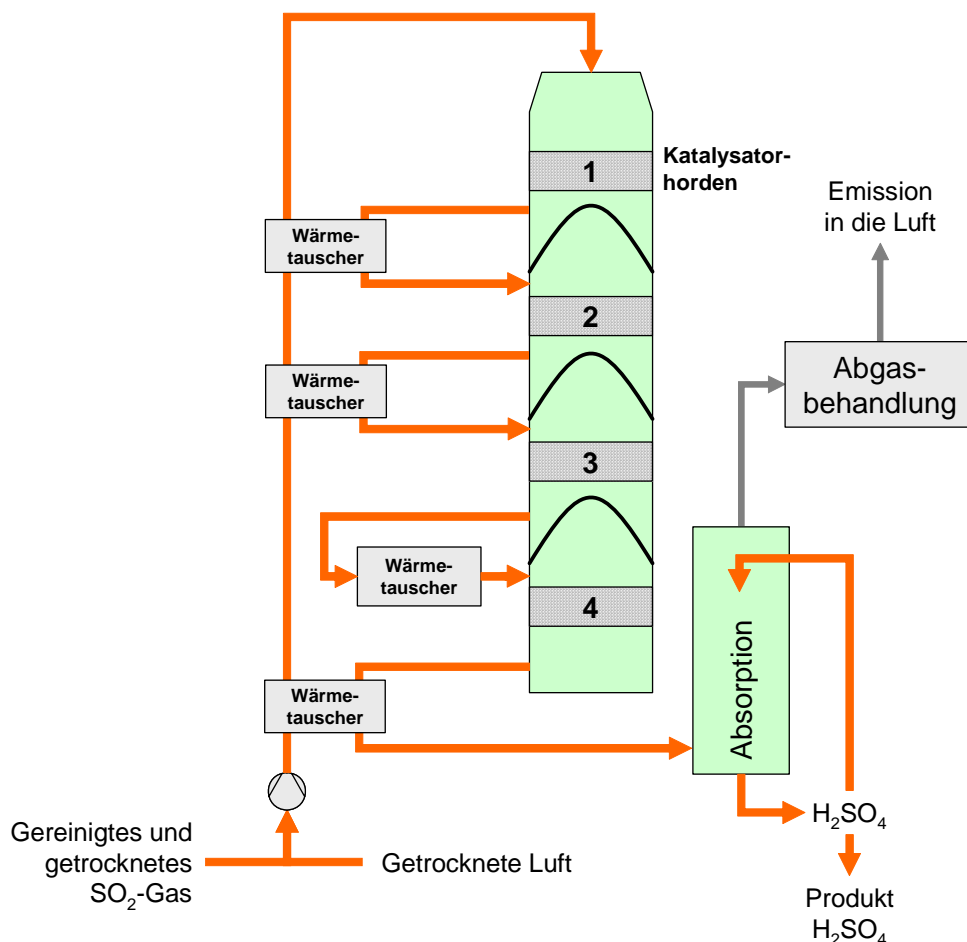


Abbildung 4.10: Beispiel für ein Einfachkontaktverfahren

Die Abbildung basiert auf [59, Outukumpu, 2005] und [57, Austrian UBA, 2001].

Erzielte Umweltvorteile

Hinweis: Umsatzraten, SO_2 -Konzentrationen im Abgas und die spezifische SO_2 -Fracht in Abgasen sind miteinander korreliert, siehe Abbildung 4.7, Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9.

Umsatzraten von $>98\%$ sind in bestehenden Anlagen schwer zu erreichen. Trotzdem erreichen einige Anlagen Umsatzraten von $98,5\%$ [58, TAK-S, 2003].

^b Anmerkung zur Übersetzung: die Bezeichnungen "Single contact/single absorption process" oder "double contact/double absorption process" aus dem englischen Originaltext werden zum besseren Verständnis mit „Einfachkontaktverfahren“ bzw. „Doppelkontaktverfahren“ übersetzt.

Ohne primäre oder sekundäre Emissionsminderungsmaßnahmen werden Umsatzraten von ca. 97,5 % erreicht [57, Austrian UBA, 2001].

Neuanlagen erreichen Umsatzraten von 98 – 99 % [59, Outukumpu, 2005].

Medienübergreifende Effekte

Ohne zusätzliche Maßnahmen: relativ hohe SO₂-Emissionen aufgrund der niedrigen Umsatzraten.

Betriebsdaten

Typisches O₂/SO₂-Verhältnis: 1,7.

Anwendbarkeit

Einfachkontaktanlagen werden allgemein für Gase mit einem SO₂-Gehalt von 3 – 6 % eingesetzt. Neue Einfachkontaktanlagen werden nur noch für Rohgase mit erheblichen Schwankungen des SO₂-Gehalts gebaut [58, TAK-S, 2003].

Anwendbar für Rohgase mit SO₂-Gehalten von normalerweise <4 Vol-%. Nur anwendbar in Kombination mit einer primären oder sekundären Emissionsminderungsmaßnahme (z.B. ein Cs-dotierter Katalysator oder Abgaswäsche) [57, Austrian UBA, 2001].

Aufgrund der günstigen Energiebilanz kann eine Einfachkontaktanlage bei SO₂-Rohgaskonzentrationen >2 Vol-% [59, Outukumpu, 2005] dauerhaft autotherm betrieben werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Im Vergleich zu Doppelkontaktanlagen niedrigere Investitionskosten.

Anlass für die Umsetzung

Rohgase mit niedrigem und/oder variablem SO₂-Gehalt.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Voest Alpine Stahl

4.4.2 Doppelkontaktverfahren

Beschreibung

Beim Doppelkontaktverfahren wird in der ersten Katalysatorstufe des Konverters in Abhängigkeit von der Anordnung der Katalysatorhorden und der Kontaktzeit ein primärer SO_2 -Umsatz von 85 – 95 % erzielt bevor das Gas den Zwischenabsorber passiert. Nach Abkühlung der Gase auf ca. 190 °C in einem Wärmetauscher wird das schon gebildete SO_3 in 98,5 – 99,5 % Schwefelsäure absorbiert. Falls notwendig wird dem Zwischenabsorber ein Oleumabsorber vorgeschaltet. Die Absorption des SO_3 verschiebt das Reaktionsgleichgewicht signifikant hin zur Bildung von mehr SO_3 . Dies resultiert in einer beträchtlich höheren Umsatzrate, wenn das restliche Gas durch die folgenden Katalysatorhorden (für gewöhnlich ein oder zwei) geleitet wird. Das in der zweiten Katalysatorstufe gebildete SO_3 wird im Endabsorber absorbiert. Abbildung 4.11 zeigt das Beispiel einer 2+2 Doppelkontakthanlage. 2+2 erklärt die Anzahl der Katalysatorhorden vor und nach dem Zwischenabsorber. 3+1 stellt die alternative Konfiguration mit Horden dar, 3+2 ist die normale Konfiguration mit 5 Horden (siehe Abschnitt 4.4.3).

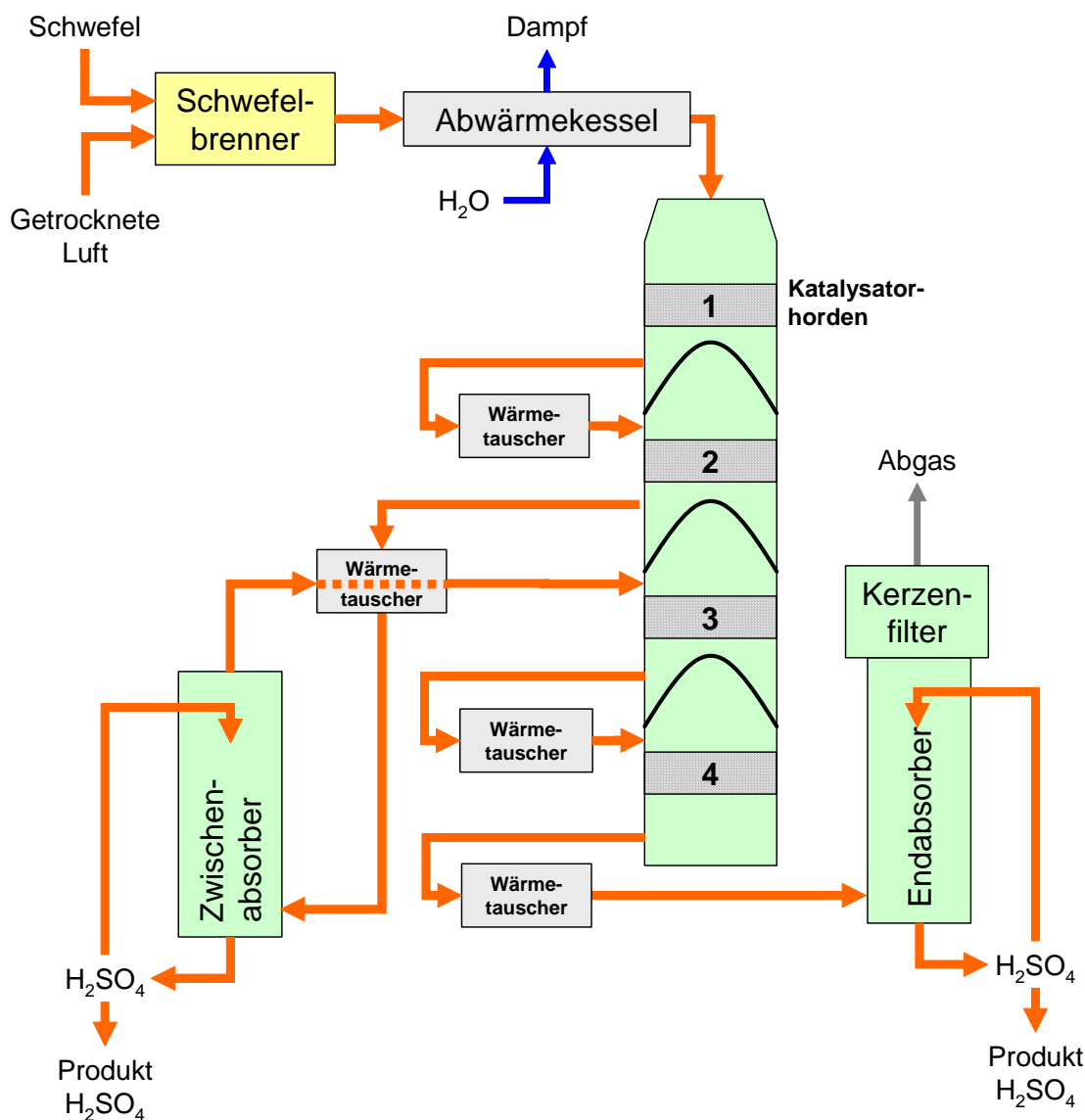


Abbildung 4.11: Beispiel für ein 2+2 Doppelkontaktverfahren
Diese Abbildung basiert auf [57, Austrian UBA, 2001].

Erzielte Umweltvorteile

Hinweis: Umsatzraten, SO₂-Konzentrationen im Abgas und die spezifische SO₂-Fracht in Abgasen sind miteinander korreliert, siehe Abbildung 4.7, Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9.

Mit Doppelkontaktanlagen werden durchschnittliche Tagesumsatzraten von mindestens 99,7 – 99,9 % erzielt [154, TWG on LVIC-AAF]. Mit vier Katalysatorhornden und Rohgas mit niedrigen Schwankungen werden Umsatzraten von 99,8 % erreicht. Mit vier Katalysatorhornden und Rohgasen aus der Herstellung von Nichteisenmetallen (höhere Schwankungen) sind 99,7 % erreichbar [57, Austrian UBA, 2001]. Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13 zeigen Beispiele für das Ausmaß der Schwankungen der SO₂-Rohgaskonzentrationen und der Schwankung der Umsatzrate.

Hinsichtlich der Rückgewinnung und Export von Energie siehe Abschnitt 4.4.15.

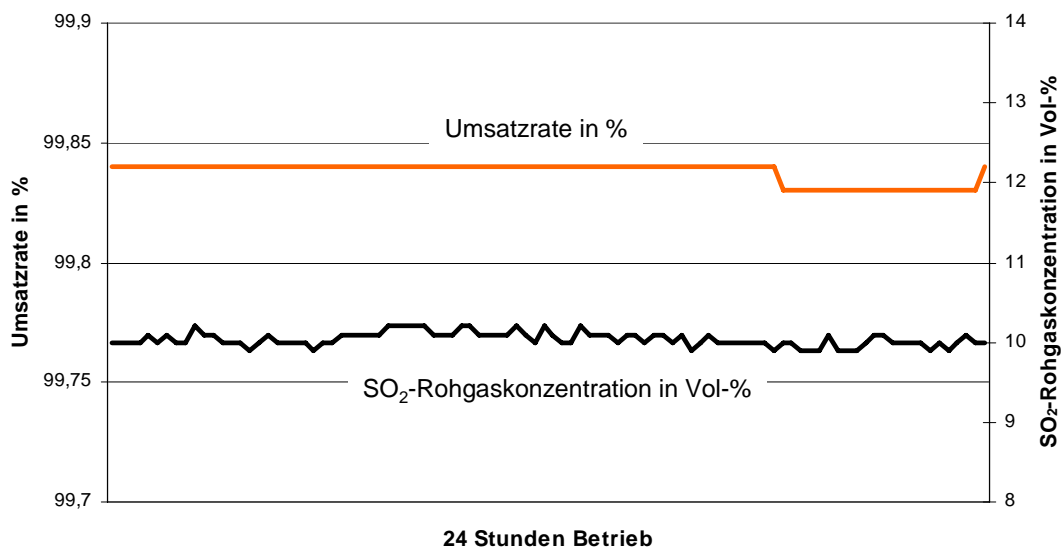


Abbildung 4.12: SO₂-Rohgaskonzentration und Umsatzrate für eine auf Schwefelverbrennung basierende Produktion [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

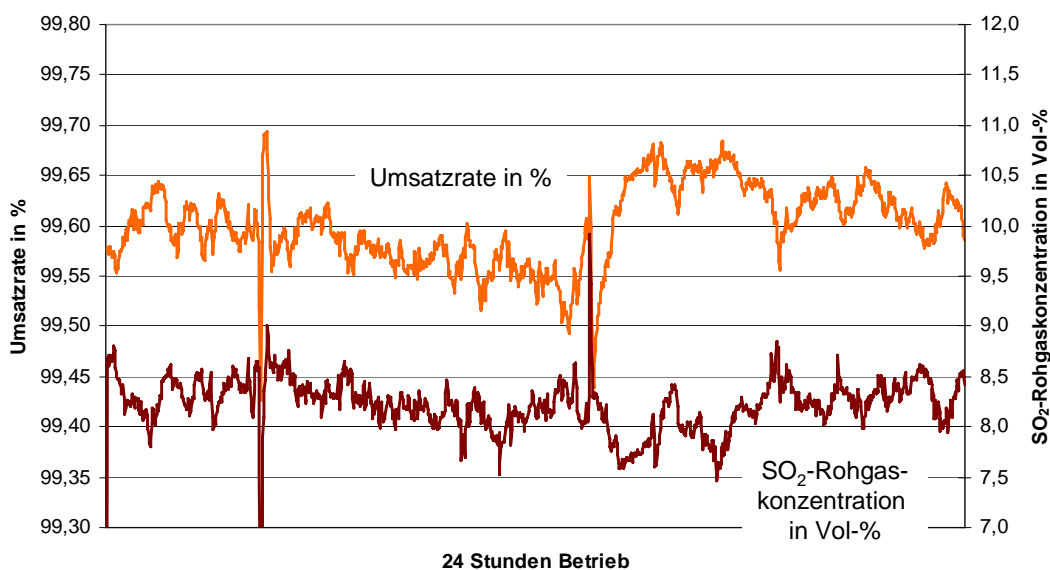


Abbildung 4.13: SO₂-Rohgaskonzentration und Umsatzrate für eine auf Zinkröstung basierende Produktion [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Im Allgemeinen werden für das Verfahren Rohgase mit einem SO₂-Gehalt von 10 bis 11 % [58, TAK-S, 2003] eingesetzt. Die Rohgastemperatur beträgt ca. 400 °C. Gase niedrigerer Temperatur, z.B. metallurgische Gase nach der Reinigung, erfordern ein Wiederbeheizen von 50 auf 400 °C. Dies wird für gewöhnlich mit zurückgewonnener Energie aus der Konversion durchgeführt [57, Austrian UBA, 2001].

Anwendbarkeit

- Anwendbar für SO₂-Rohgasgehalte von 5 – 12 Vol-% [58, TAK-S, 2003]
- Anwendbar für SO₂-Rohgasgehalte von >4,5 bis zu 14 Vol-%. Unter 4,5 Vol-% arbeiten Doppelkontaktverfahren nicht autotherm [59, Outokumpu, 2005].

Druckkontaktverfahren. Es ist eine Anlage bekannt, die ein Druckkontaktverfahren bei einem erhöhten Druck von 5 bar betreibt. Dies erhöht die Umsatzrate indem das Konversionsgleichgewicht verschoben und die Bildung von SO₃ begünstigt wird. Das Druckkontaktverfahren erreicht 99,8 – 99,85 % Umsatz; das Abgas enthält hier 200 – 250 ppm SO₂. Nachteile sind der höhere Stromverbrauch und gleichzeitig eine verringerte Dampferzeugung. Durch höhere Schwefelverbrennungstemperaturen (1800 °C) werden höhere NO_x-Emissionen verursacht. Im Vergleich werden bei den Investitionskosten Einsparungen von 10 – 17 % erzielt. Gleichwohl werden die Vorteile aus dem Bau einer Anlage für kleinere Gasvolumina (bei höherem Druck) durch strengere Sicherheitbestimmungen und zusätzliche Kosten für druckfeste Materialien ausgeglichen.

Wirtschaftliche Aspekte

Das Doppelkontaktverfahren wird als Referenz für SO₂-Rohgaskonzentrationen >4.5 Vol-% erachtet.

Anlass für die Umsetzung

Weiterentwicklung des Einfachkontaktverfahrens.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Donau Chemie AG, Lenzing AG, Degussa AG

4.4.3 Nachrüstung des Doppelkontaktverfahrens mit einer 5. Horde

Beschreibung

Durch die Nachrüstung einer Doppelkontakthanlage mit einer 5. Katalysatorhorde kann eine Umsatzrate von 99,9 % erreicht und Schwankungen der SO₂-Rohgaskonzentration kompensiert werden. Die Nachrüstung einer bestehenden Anlage mit einer 5. Horde ist möglich, wenn genügend Platz vorhanden ist. Die 5-Horden-Doppelkontakthanlage wird als 3+2-Anlage ausgeführt (3 Katalysatorhorden vor dem Zwischenabsorber).

Erzielte Umweltvorteile

Hinweis: Umsatzraten, SO₂-Konzentrationen im Abgas und die spezifische SO₂-Fracht in Abgasen sind miteinander korreliert, siehe Abbildung 4.7, Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9.

- niedrigere SO₂-Emissionen durch höhere Umsatzraten.

Medienübergreifende Effekte

Höherer Druckabfall und folglich leicht höherer Stromverbrauch für die Kompression.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar für Doppelkontakthanlagen, vorausgesetzt, dass genügend Platz verfügbar ist. Bei der Hamburger Affinerie AG werden die Abgase aus einer Kupferschmelze in drei Linien zur Herstellung von Schwefelsäure genutzt. Die dritte Linie mit 1300 Tonnen/Tag (errichtet 1991) besteht aus fünf Katalysatorhorden. Die zusätzlichen Kosten für die 5. Katalysatorhorde betragen ca. EUR 1000000. Die SO₂-Emissionen dieser Doppelkontakthanlage betragen im Durchschnitt 300 mg/Nm³ entsprechend einer durchschnittlichen Umsatzrate von 99,89 %.

Wirtschaftliche Aspekte

Hinsichtlich der Kostenkalkulation für die Nachrüstung von H₂SO₄-Anlagen siehe Tabelle 14.1.

Anlass für die Umsetzung

Niedrigere SO₂-Emissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003, 60, Windhager, 1993], Hamburger Affinerie AG, Atlantic Copper, Huelva, Rontalde S.A., Bilbao

			EUR/Jahr
Abgasvolumen (Nm ³ /Stunde)	36000		
Betriebsdauer (Stunden/Jahr)	8400		
SO ₂ -Konzentration des Abgases vor der Emissionsminderung (mg/Nm ³)	1200		
SO ₂ -Konzentration des Abgases nach der Emissionsminderung (mg/Nm ³)	300		
Reduzierung von SO ₂ -Emissionen (kg/Stunde)	32		
Zusätzliche Investitionskosten (EUR)	1090000		
Amortisation inkl. Zinsen (EUR/Jahr)			112300
Abschreibzeitraum (Jahre)	15		
Zinssatz (%)	6		
Zusätzliche Kosten für Wartung und Verschleiß (EUR/Jahr)			21800
Wartung und Verschleiß (% der Investitionskosten)	2		
Energieverbrauch durch den zusätzlichen Druckabfall in der 5. Horde (mbar)	60		
Zusätzlicher Energieverbrauch des Gebläses (kWh/Stunde)	92	0,044 EUR/kWh	33700
Zusätzlicher Energieverbrauch der Umwälzpumpen und zusätzlicher Energieverbraucher (kWh/Stunde)	42	0,044 EUR/kWh	15500
Zusätzliche Katalysatorkosten (inkl. 6 % Zins)			8900
Zusätzliche Katalysatormenge für die 5. Horde	30		
Lebensdauer des Katalysators (Jahre)	10		
Spezifische Kosten für den Katalysator		2180 EUR/m ³	
Zurückgewonnene Schwefelsäure (kg/Stunde)	50	0,051 EUR/kg	-21200
Geschätzte jährl. Zusatzkosten (EUR/Jahr)			171000
Spezifische Kosten für die Minderung von SO ₂ -Emissionen (EUR/Tonne SO ₂)			629
Spezifische Zusatzkosten für die Herstellung von H ₂ SO ₄ (EUR/Tonne H ₂ SO ₄)			1,18
Grundlage: Rohgaskonzentration von 10,5 Vol-% SO ₂ , Herstellung von 145000 Tonnen/Jahr			

Tabelle 4.11: Kostenschätzung für die Nachrüstung einer Doppelkontakanlage mit einer fünften Katalysatorhorde
[57, Austrian UBA, 2001]

4.4.4 Anwendung eines Cs-dotierten Katalysators

Beschreibung

Die Umsetzung von SO_2 zu SO_3 wird aufgrund der exothermen Reaktion thermodynamisch durch ein tieferes Temperaturniveau begünstigt. Gewöhnliche Katalysatoren werden normalerweise bei Temperaturen von ca. 420 – 660 °C betrieben. Cs-dotierte Katalysatoren sind bei niedrigeren Temperaturen (380 – 400 °C) hinreichend aktiv und können daher bei niedrigeren Temperaturen (380 – 620 °C) betrieben werden, was die SO_2 -Umsatzrate erhöht. Cs-dotierte Katalysatoren können in der ersten Horde zur Reduktion der Hordeneingangstemperatur oder in der letzten Horde (bei niedriger Eingangstemperatur) benutzt werden.

Erzielte Umweltvorteile

- Um 0,1 % erhöhte Umsatzrate [17, 2nd TWG meeting, 2004]
- Eine Anlage in der Tschechischen Republik berichtet Umsatzraten von 99,8 – 99,9 % (Doppelkontakt, 4 Horden, Cs-dotiert, 150000 Tonnen/Jahr). Nach 4 Jahren muss der Katalysator ausgewechselt werden und die Umsatzrate ist auf 99,7 % gesunken [17, 2nd TWG meeting, 2004]
- Bei Doppelkontaktanlagen mit Schwefelverbrennung werden SO_2 -Umsatzraten von 99,9 % und eine Emissionsminderung von 30 – 70 % (verglichen mit konventionellen Katalysatoren) erreicht. Bei Einfachkontaktanlagen sind Umsatzraten von 99,5 % und Emissionsminderungsraten von ca. 50 – 70 % erreichbar.

Medienübergreifende Effekte

Ein zusätzlicher Druckabfall von 15 mbar und ein höheres erforderliches Katalysatorvolumen [58, TAK-S, 2003].

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Bei Voest Alpine Stahl Linz GmbH wurde eine Einfachkontaktanlage (zur Verarbeitung von H_2S -Gasen aus einer Kokerei) umgerüstet, indem die Katalysatorschichten vergrößert und in der 4. Horde ein Cs-dotierter Katalysator angewendet wurde. Die SO_2 -Emissionen konnten von ca. 1500 mg SO_2/Nm^3 auf <500 mg SO_2/Nm^3 gesenkt werden. Zusätzlich wird zwischen der 3. und 4. Horde Sauerstoff eingedüst.

Für den Fall, dass schon ein Wärmerückgewinnungssystem vorhanden ist, könnte ein Cs-dotierter Katalysator kontraproduktiv sein [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Wirtschaftliche Aspekte

Abwohl Cs-dotierte Katalysatoren teurer als konventionelle Katalysatoren sind, werden die zusätzlichen Unkosten zumindest teilweise durch eine erhöhte Produktion kompensiert:

- Tabelle 4.12 zeigt ein Kostenbeispiel für die Anwendung eines Cs-dotierten Katalysators in der 4. Horde einer Doppelkontaktanlage
- Tabelle 4.13 zeigt ein Kostenbeispiel für die Nachrüstung einer Einfachkontaktanlage mit einem Cs-dotierten Katalysator
- Tabelle 14.1 zeigt Kostenberechnungen für die Nachrüstung von H₂SO₄-Anlagen.

Anlass für die Umsetzung

Verminderung von SO₂-Emissionswerten.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Voest Alpine Stahl, Kemira Kemi, Atlantic copper Huelva

		EUR/Jahr	
Abgasvolumen (Nm ³ /Stunde)	36000		
Betriebsdauer (Stunden/Jahr)	8400		
SO ₂ -Konzentration im Abgas vor der Emissionsminderung (mg/Nm ³)	1200		
SO ₂ -Konzentration im Abgas nach der Emissionsminderung (mg/Nm ³)	400		
Reduzierung der SO ₂ -Emissionen (kg/Stunde)	29		
Zusätzliche Investitionskosten			
Zusätzliche Kosten für den Katalysator (inkl. 6 % Zinsen)			21700
Zusätzliche Katalysatormenge für Horde 4 (m ³)	40		
Lebensdauer des Katalysators (Jahre)	10		
Spezifische Katalysatorkosten		EUR 4000/m ³	
Zurückgewonnene Schwefelsäure (kg/Stunde)	44	EUR 0,051/kg	-18800
Geschätzte jährliche Zusatzkosten (EUR/Jahr)			2900
Spezifische Kosten für die SO ₂ -Emissionsminderung (EUR/Tonne SO ₂)			12
Spezifische Zusatzkosten bezogen auf die Herstellung von H ₂ SO ₄ (EUR/Tonne H ₂ SO ₄)			0,020
Grundlage: Rohgaskonzentration 10,5 Vol-% SO ₂ , H ₂ SO ₄ -Herstellung: 145000 Tonnen/Jahr, Abgasvolumen von 36000 Nm ³ /Stunde, Erhöhung der Umsatzrate von 99,6 % auf einen Bereich von 99,85 – 99,9 %			

Tabelle 4.12: Kosten für den Einsatz eines Cs-dotierten Katalysators in der vierten Horde einer Doppelkontaktanlage
[57, Austrian UBA, 2001]

			EUR/Jahr
Abgasvolumen (Nm ³ /Stunde)	10000		
Betriebsdauer (Stunden/Jahr)	8400		
SO ₂ -Konzentration im Abgas vor der Emissionsminderung (mg/Nm ³)	1500		
SO ₂ -Konzentration im Abgas nach der Emissionsminderung (mg/Nm ³)	500		
SO ₂ -Emissionsminderung (kg/Stunde)	10		
Zusätzliche Investitionskosten (EUR)	580000		
Amortisation inkl. Zinsen (EUR/Jahr)	59900		59900
Abschreibungszeitraum (Jahr)	15		
Zinssatz (%)	6		
Zusatzkosten für Wartung und Verschleiß (EUR/Jahr)	11650		11600
Wartung und Verschleiß (% der Investitionskosten)	2		
Zusatzkosten für den Katalysator (inkl. 6 % Zins)			13450
Zusätzliche Katalysatormenge (m ³)	16		
Lebensdauer des Katalysators (Jahre)	10		
Spezifische Katalysatorkosten		EUR 6200/m ³	
Zurückgewonnene Schwefelsäure (kg/Stunde)	15	EUR 0,051/kg	-6550
Geschätzte jährliche Kosten (EUR/Jahr)			78400
Spezifische Kosten für die SO ₂ -Emissionsminderung (EUR/Tonne SO ₂)			930
Grundlage: Rohgaskonzentration von 2 Vol-% SO ₂ , Abgasvolumen von 10000 mg/Nm ³ , Erhöhung der Umsatzrate von 98 auf 99,5 %.			

Tabelle 4.13: Kostenschätzung für die Nachrüstung einer Einfachkontakanlage mit einem Cs-dotierten Katalysator
 [57, Austrian UBA, 2001]

4.4.5 Wechsel vom Einfach- zum Doppelkontaktverfahren

Beschreibung

Enthält das Rohgas einer Einfachkontakanlage mehr als 4 Vol-% SO₂, dann kann die Anlage durch den Einbau eines Zwischenabsorbers in eine Doppelkontakanlage umgerüstet werden.

Erzielte Umweltvorteile

Reduzierung von SO₂-Emissionen um ca. 75 %.

Medienübergreifende Effekte

- Zusätzlicher Druckverlust von 70 mbar, ein um 100 kW höherer Energiebedarf für die Kompression
- Verlust rückgewinnbarer Energie.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Anwendbar bei Einfachkontakanlagen mit dem erforderlichen SO₂-Wert im Rohgas.

Wirtschaftliche Aspekte

Tabelle 14.1 zeigt Kostenberechnungen für die Umrüstung von H₂SO₄-Anlagen.

Anlass für die Umsetzung

Reduzierung von SO₂-Emissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Rhodia: 2 Anlagen in Europa, UMICORE, Hoboken in 2004

4.4.6 Ersatz von Kontakttürmen mit Mauerbögen

Beschreibung

Kontakttürme mit gemauerten Bögen wurden in der Vergangenheit verbreitet eingesetzt. Einer ihrer Vorteile ist die hohe Wärmekapazität, welche das Herunterfahren und Wiederauffahren des Konversionsprozesses erleichtert. Ein Nachteil besteht darin, dass die älteren Mauerbögen porös sein können und dadurch ein Teil des Prozessgases den Zwischenabsorber umgeht. Dies resultiert in niedrigeren Umsatzraten. Für gewöhnlich ist die Reparatur eines porösen Mauerbogen-Kontaktturms ökonomisch nicht vertretbar, und der Mauerbogen-Kontakturm wird durch einen modernen Kontakturm ersetzt.

Erzielte Umweltvorteile

Erhöhte Umsatzrate.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Anwendbar auf Kontakttürme mit gemauerten Bögen. Solche Kontakttürme wurden seit den 80er Jahren nicht mehr gebaut, daher sind bestehende Mauerbögen-Kontakttürme ca. 25 Jahre alt oder älter. Neben dem Ersatz von Kontakttürmen mit gemauerten Bögen könnte der Austausch anderer Anlagenteile erforderlich sein. Dies wird eine Prüfung der Rentabilität erfordern.

Wirtschaftliche Aspekte

Der Ersatz eines Kontaktturms stellt eine größere Investition dar, aber die Erhöhung der Leistungsfähigkeit ermöglicht eine Amortisation.

Anlass für die Umsetzung

Niedrige Leistungsfähigkeit des Mauerbogen-Kontaktturms. Reduzierung von SO₂-Emissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[17, 2nd TWG meeting, 2004, 68, Outokumpu, 2006]

4.4.7 Erhöhung des O₂/SO₂-Verhältnisses im Rohgas

Beschreibung

Das thermodynamische Gleichgewicht begrenzt die Umsetzung und wirkt sich daher auf den verbleibenden SO₂-Emissionswert aus. Dieses Gleichgewicht hängt sehr vom Sauerstoff- und Schwefeldioxidgehalt im Rohgas sowie vom O₂/SO₂-Verhältnis ab. Moderne, auf der Verbrennung von Schwefel basierende Anlagen arbeiten mit Rohgasen mit 11,8 Vol-% SO₂ und einem Restgehalt von 8,9 Vol-% O₂, also mit einem O₂/SO₂-Verhältnis von 0,75. Dies ermöglicht Emissionswerte unter 2 kg SO₂ pro Tonne hergestellter H₂SO₄ (entsprechend einer Umsatzrate von 99,7 %).

Die Anlagen liefern oft fettes SO₂-Gas, insbesondere wenn mit Sauerstoff angereicherte Luft oder Verdünnungsluft zur Einstellung des O₂/SO₂-Verhältnisses eingesetzt wird.

Erzielte Umweltvorteile

Es kann eine Reduzierung der SO₂-Emissionen erreicht werden. Die Beispielanlage erreichte eine Emissionsminderung von ca. 30 %.

Medienübergreifende Effekte

- Niedrigere Energieabgabe
- Verbrauch von Sauerstoff oder von mit Sauerstoff angereicherter Luft.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Diese Maßnahme ist insbesondere in bestehenden Schwefelsäureanlagen anwendbar, wenn die aktuelle Auslastung niedriger ist als die Produktionskapazität. Bei Neuanlagen müsste eine größere Dimensionierung in Erwägung gezogen werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Tabelle 4.14 zeigt eine Kostenabschätzung für die Erhöhung des O₂/SO₂-Verhältnisses im Rohgas.

Anlass für die Umsetzung

Reduzierung von SO₂-Emissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[57, Austrian UBA, 2001, 67, Daum, 2000], Donauchemie GmbH

		EUR/Jahr	
Abgasvolumen (Nm ³ /Stunde) bei einem SO ₂ -Gehalt von 10,5 Vol-% im Rohgas	36000		
SO ₂ -Abgaskonzentration (mg/Nm ³) bei einem SO ₂ -Gehalt von 10,5 Vol-% im Rohgas	1200		
Abgasvolumen (Nm ³ /Stunde) bei einem SO ₂ -Gehalt von 9,5 Vol-% im Rohgas	40000		
SO ₂ -Abgaskonzentration (mg/Nm ³) bei einem SO ₂ -Gehalt von 9,5 Vol-% im Rohgas	700		
Betriebsdauer (Stunden/Jahr)	8400		
Minderung von SO ₂ -Emissionen (kg/Stunde)	15		
Zusätzliche Investitionskosten			
Zusätzlicher Energieverbrauch/ Energieverlust	-		
Zusätzlicher Energieverbrauch für das Gebläse bei einer SO ₂ -Konzentration von 9,5 Vol-% (kWh/Stunde)	68	EUR 0,044/kWh	24900
Geringere Dampfproduktion (40 bar) bei einer SO ₂ -Konzentration von 9,5 Vol-% (Tonnen/Stunde)	1,1		
Verluste an elektrischer Energie aufgrund der geringeren Dampfproduktion (9,5 Vol-% SO ₂) (kWh/Stunde)	40	EUR 0,044/kWh	14650
Zurückgewonnene Schwefelsäure (kg/Stunde)	23	EUR 0,051/kg	-9950
Geschätzte jährliche Zusatzkosten (EUR/Jahr)			29600
Spezifische Kosten für die SO ₂ -Emissionsminderung (EUR/Tonne SO ₂)			232
Spezifische Zusatzkosten für die Herstellung von H ₂ SO ₄ (EUR/Tonne H ₂ SO ₄)			0,204
Grundlage: Reduzierung der Rohgaskonzentration von 10,5 auf 9,5 Vol-% SO ₂ , Doppelkontakanlage, 145000 Tonnen H ₂ SO ₄ /Jahr; Auslastung kleiner als Produktionskapazität. Erhöhung des Abgasvolumens von 36000 auf 40000 Nm ³ /Stunde, Erhöhung der Umsatzrate von 99,6 auf 99,74 %.			

Tabelle 4.14: Kostenschätzung für die Erhöhung des O₂/SO₂-Verhältnisses [57, Austrian UBA, 2001]

4.4.8 Nasskatalyse

Beschreibung

Feuchte SO_2 -Gase (z.B. aus der Verbrennung von H_2S -Gasen oder aus der katalytischen Umsetzung von H_2S -gasen) werden dem Kontaktturm direkt, ohne vorherige Trocknung, zugeführt. Das durch die katalytische Umsetzung gebildete SO_3 reagiert sofort mit der Feuchtigkeit der Gase unter Bildung von Schwefelsäure. Die Schwefelsäure wird in einem, dem Kontaktturm nachgeschalteten, Kondensator kondensiert. Andere Prozessvarianten erlauben eine verbesserte Kondensation und die Herstellung konzentrierter Säure, z.B.:

- Der Concatprozess ist für die Herstellung höherkonzentrierter H_2SO_4 aus Gasen mit niedrigerem SO_2 -Gehalt ausgelegt. Die gebildete H_2SO_4 wird in zwei Schritten kondensiert: ein Hochtemperatur-Venturikondensator (dies ergibt 93 % H_2SO_4) und ein Kondensationsturm (dies ergibt 70 – 80 % H_2SO_4)
- Der Topsøe WSA-Prozess ist für eine Reduzierung der Bildung von H_2SO_4 -Nebeln ausgelegt. Nach der Umsetzung von SO_2 zu SO_3 werden die Gase in einem Fallfilmverdampfer mit Glasröhren kondensiert. Die Nebelbildung wird durch präzise Temperaturkontrolle vermieden.

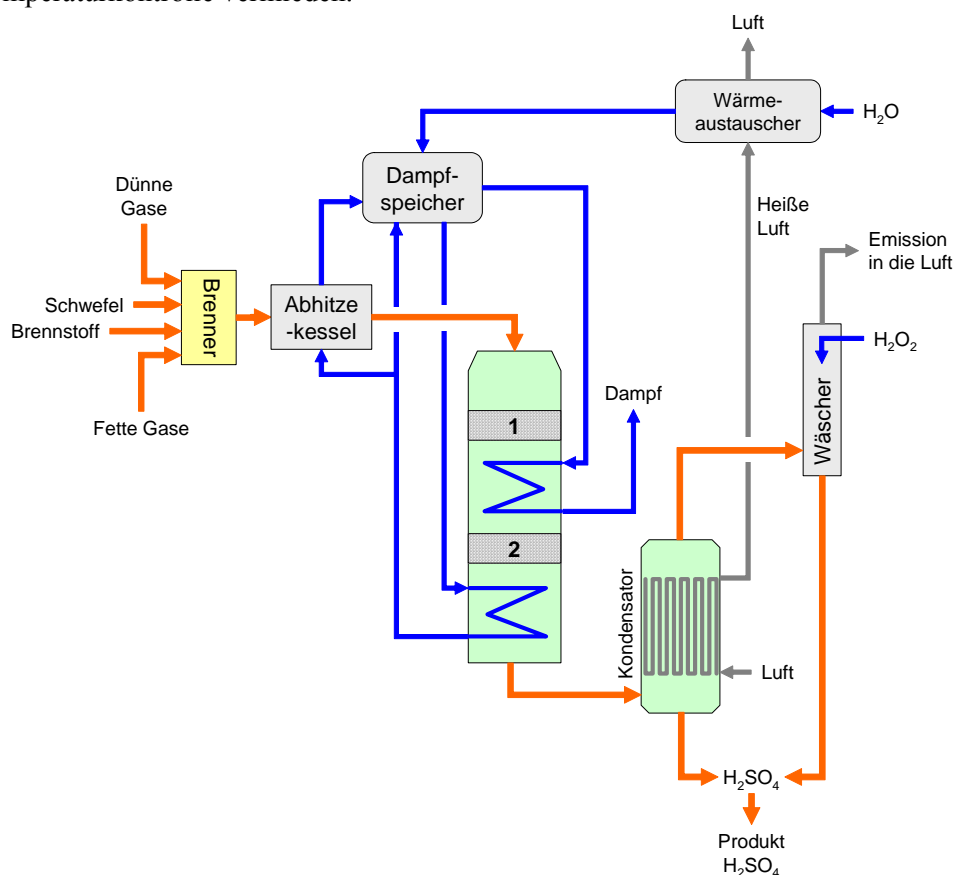


Abbildung 4.14: Beispiel für ein nasskatalytisches Verfahren
 Lenzing AG nach Erweiterung
 [63, Laursen, 2005]

Erzielte Umweltvorteile

Tabelle 4.15 zeigt Beispiele für die Anwendung der Nasskatalyse.

- Ermöglicht den Umsatz von feuchten SO_2 -Gasen
- Die Emissionen des Concatprozesses betragen: <200 ppm SO_2 und <70 mg/Nm³ SO_3
- Topsøe WSA-Prozess: Umsatzraten von 99,3 %.

Anlage	SO ₂ -Quelle	Rohgas-SO ₂	Umsatzrate	Emissionswert
		Vol-%	%	mg/m ³
Lenzing AG, nach Erweiterung	Dünne und fette Gase aus der Viskoseherstellung + elementarer Schwefel	5,9	98,8 99,9 ^x	170 ^x
PT South Pacific Viscose, Indonesien				
Irving Oil Ltd., Kanada	Abgas aus einer Clausanlage	1	98,1	341
Molymex SA, Mexiko	Molybdän-Röstung	3,0 – 4,1	98,7 – 99,0	1100 – 1170
Sokolovska Uhelna, Tschechische Republik	Regeneration von Rectisol	1,58	97,9	944
^x einschließlich H ₂ O ₂ -Wäscher				

Tabelle 4.15: Beispiele für die Anwendung von nasskatalytischen Verfahren [63, Laursen, 2005, 64, Kristiansen and Jensen, 2004]

Medienübergreifende Effekte

Potenzial zur Bildung und Emission von H₂SO₄-Nebeln.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Anwendbar für feuchte SO₂-Gase. Das Potenzial zur Bildung von H₂SO₄-Nebeln könnte eine Abgasbehandlung erforderlich machen, z.B. ESP, WESP oder Abgaswäsche [57, Austrian UBA, 2001].

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Daten vor.

Anlass für die Umsetzung

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003, 63, Laursen, 2005, 64, Kristiansen and Jensen, 2004], Glanzstoff Austria, Kraftwerk Arzberg, KMG Krefeld, Bayer Krefeld, siehe auch Tabelle 4.15.

4.4.9 Kombinierte Nass-/ Trockenkatalyse

Beschreibung

Kombinierte Nass-/Trockenkontaktverfahren sind Doppelkontakt/Doppelabsorptionsverfahren, die insbesondere für die Verarbeitung von H₂S-haltigen Gasen eingesetzt werden. Wenn der H₂S-Gehalt niedrig ist, werden die H₂S-Gase zusammen mit elementarem Schwefel verbrannt. Nachdem die Temperatur auf ca. 400 °C abgesenkt wurde, werden die feuchten Verbrennungsgase direkt dem Kontaktturm zugeführt. Das durch die katalytische Umsetzung gebildete SO₃ reagiert sofort mit der Feuchtigkeit in den Gasen unter Bildung von Schwefelsäure. Die Schwefelsäure wird in einem, der zweiten oder dritten Katalysatorhorde nachgeschalteten, Zwischabsorber absorbiert. Das übrige SO₂ wird in den nachfolgenden Katalysatorhorden analog zum Trockenkontaktverfahren umgesetzt.

Für das kombinierte Nass-/Trockenverfahren werden die gleichen Katalysatormaterialien wie für eine konventionelle Doppelkontakthanlage eingesetzt.

Erzielte Umweltvorteile

- Ermöglicht die Umsetzung von feuchten SO₂-Gasen
- SO₂-Umsatzraten von bis zu 99,8 %
- SO₃-Emissionen von 30 mg/Nm³.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Anwendbar für feuchte SO₂-Gase, z.B. mit einem niedrigeren H₂S-Gehalt.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Rückgewinnung von Schwefel aus Abgasen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[57, Austrian UBA, 2001], Lenzing AG

4.4.10 Kombination von SCR und Nasskatalyse

Beschreibung

Beispiele sind das SNOXTM- und das Desonox-Verfahren.

Nach der Abscheidung von Feststoffen mit einem Gewebe- oder Elektrofilter wird das Rauchgas in einem Wärmetauscher erhitzt. Im katalytischen DeNO_x-System werden die Stickoxide selektiv mit Ammoniak zu Stickstoff reduziert. Im nachgeschalteten SO₂-Konverter wird das SO₂ katalytisch zu SO₃ oxidiert, welches in einem Kondensator als konzentrierte Schwefelsäure zurückgewonnen wird. Im Kondensator wird Umgebungsluft vorgewärmt und im Kessel als Verbrennungsluft eingesetzt. Die kombinierte SCR/Nasskatalyseanlage kann voll automatisiert und vom Kontrollraum des Kraftwerks aus betrieben werden, ohne dass zusätzliches Personal erforderlich wäre. Es gibt keine Vorhaltung von Flüssigkeiten und Feststoffen und die Reaktionszeit auf Variationen der Brennerlast ist sehr schnell.

Erzielte Umweltvorteile

- Ermöglicht die direkte Herstellung von H₂SO₄ aus SO₂ in Rauchgasen
- Rückgewinnung von 95 % des im Rauchgas enthaltenen Schwefels.

Medienübergreifende Effekte

NH₃-Verbrauch.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Anwendbar auf Gase mit niedrigem SO₂-Gehalt und hohen Volumenströmen. Wird für gewöhnlich auf Abgase aus der Verbrennung von schwefelhaltigen Brennstoffen angewendet. Das Verfahren kann für Neuanlagen oder für die Anlagennachrüstung angepasst werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Niedrigere SO₂-Emissionen. Es kann von Kostenvorteilen aus dem Verkauf des Nebenproduktes H₂SO₄ ausgegangen werden.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[57, Austrian UBA, 2001, 66, Haldor Topsoe, 2000]

4.4.11 Reinigung des Rohgases

Beschreibung

Bezüglich der Herstellung von Nichteisenmetallen siehe [61, European Commission, 2003].

Rohgase aus der Pyritröstung, der Herstellung von Nichteisenmetallen und der thermischen Zersetzung von Abfallsäuren können verschiedene Verunreinigungen enthalten. Diese werden vor der Herstellung von H_2SO_4 entfernt, um eine Kontamination der Produktschwefelsäure oder um negative Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer des Katalysators zu verhindern. Tabelle 4.16 gibt einen Überblick über die relevanten Verunreinigungen und ihre Herkunft.

Verunreinigung	Herkunft
Staub	Hauptsächlich aus dem Rösten von Erzen sowie Schmelz- und Raffinationsverfahren
Flüchtige Verbindungen von As, Se, Cd und Hg	Aus dem Rösten von Metallerzen
Dämpfe von flüchtigen Metalloxiden und –chloriden	
Gasförmige Verbindungen, wie HCl, HF, CO und VOCs	Zersetzung von Abfallsäuren, Rösten von Pyrit oder Verarbeitung von Nichteisenmetallen unter reduktiven Bedingungen
Dioxine/Furane ^x	

Tabelle 4.16: Überblick zu den Verunreinigungen in Rohgasen
[57, Austrian UBA, 2001], ^x [58, TAK-S, 2003]

Die folgenden Techniken werden zur Entfernung von Verunreinigungen aus dem Rohgas angewendet:

- Trockene Abscheidung von Grob- und Feinstaub (Zyklone, ESP für heiße Gase)
- Nasswäsche (Venturi)
- Kühlung/Trocknung
- Reaktive F-Adsorption (optional)
- WESP.

Die Rohgase werden auf Temperaturen von ca. 320 – 400 °C abgekühlt und ca. 85 – 90 % des Staubs wird mit einem Zyklon entfernt. Zusätzlich wird Staub mittels ESP bis auf Werte von ca. 20 – 200 mg/Nm³ abgeschieden. In Abhängigkeit vom Einzelfall wird der Staub wieder eingesetzt oder entsorgt. Die Nasswäsche wird mit einer 50 % H_2SO_4 als Waschmedium durchgeführt, um HCl und HF zu entfernen und gleichzeitig flüchtige Verbindungen von Se und As zu kondensieren. Die abgesetzten Feststoffe werden von der Wäscherflüssigkeit abgetrennt und entsorgt und die Wäscherflüssigkeit wird kontinuierlich ersetzt. Die verbrauchte Wäscherflüssigkeit wird zur Entfernung von SO_2 gestrippt, neutralisiert und abgeleitet oder, alternativ, wiederverwendet.

Nach dem Kühlen/Trocknen werden mögliche Fluoridfrachten durch reaktive Adsorption in Silikatbetten aus dem Gas entfernt.

Schließlich wird eine zweistufige WESP eingesetzt um die Staubwerte auf <1 mg/Nm³ zu mindern.

CO wird im Kontaktverfahren zu CO_2 oxidiert. Die verbleibenden Verunreinigungen werden in der Produktschwefelsäure absorbiert oder mit dem Abgas über den Kamin freigesetzt.

Erzielte Umweltvorteile

- Minimierung von negativen Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit und die Lebensdauer des Katalysators
- Niedrigere Emissionswerte.

Medienübergreifende Effekte

Hilfschemikalien und Energieverbrauch.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar auf Rohgase aus metallurgischen Verfahren und der Zersetzung von Abfallsäuren.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Reinheitsspezifikationen für das H₂SO₄-Verfahren

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003]

4.4.12 Erhalt der Katalysatoraktivität

Beschreibung

Katalysatoren unterliegen im Betrieb Verfallserscheinungen. Hohe Temperaturen führen zur Alterung (Verlust von aktiven Komponenten) und Schmutz führt zu Verstopfungen. Einige Katalysatoren werden gelegentlich durch Schwefel, Heizöl, Wasser oder Schwefelsäure „missbraucht“. In vielen metallurgischen Anlagen ist der Katalysator der „Vergiftung“ des Silikatträgers durch Fluoride oder der Verflüchtigung des Vanadiums durch Chloridfraß ausgesetzt.

Regelmäßiges Sichten und Ersetzen, *insbesondere der ersten Horde*, ist erforderlich, da hier der Katalysator als „Fänger“ für Reste von Staub und Schmutz im Gas agiert. Eine geeignete Gasreinigung mit passend ausgelegten elektrostatischen Nebelabscheidern wird diesen Effekt in metallurgischen Anlagen minimieren, während bei Anlagen, die auf der Verbrennung von Schwefel basieren, die Abstände für das Sichten wesentlich ausgedehnt werden können, indem eine perfekte Luftfiltration (z.B. zweistufig) und eine gute Schwefelfiltration (z.B. durch den Einsatz von zusätzlichen Feinfiltern) sichergestellt werden.

Erzielte Umweltvorteile

Ein Verlust von Katalysatoraktivität hat einen nachteiligen Effekt auf die Umsetzung von SO₂ und die SO₂-Emissionen.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Der Anlass für das Austauschen/Sichten des Katalysators ist für gewöhnlich ein gestiegener Druckabfall oder die Notwendigkeit einer Inspektion des Kessels. Da für das Austauschen/Sichten des Katalysators die Anlage heruntergefahren werden muss, sind die Kosten bei metallurgischen Anlagen viel höher, weil hier auch der metallurgische Prozess angehalten werden muss [75, MECS, 2006].

Austauschen des Katalysators nach [17, 2nd TWG meeting, 2004]:

Erste Horde:	nach 2 – 3 Jahren
Andere Horden:	nach ungefähr 10 Jahren.

Laut [68, Outukumpu, 2006] wird das Sichten des Katalysators (erste Horde) nach 1 – 3 Jahren durchgeführt, gelegentlich auch nach 4 Jahren.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Integrierte Maßnahme zur Minimierung von SO₂-Emissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[17, 2nd TWG meeting, 2004, 67, Daum, 2000]

4.4.13 Instandhaltung von Wärmetauschern

Beschreibung

Nach jahrelangem Betrieb wird die Effizienz von Wärmetauschern durch die Ablagerung von Schmutz und Korrosion beeinflusst. Die Instandhaltung interner oder externer Wärmetauscher stellt sicher, dass die Wärme effizient aus dem Konverter abgeführt wird und ermöglicht so die optimale Katalysatoraktivität. Wenn Wärmetauscher nicht gereinigt werden können, muss ein Austausch in Erwägung gezogen werden.

Erzielte Umweltvorteile

- Trägt zur optimalen Katalysatoraktivität bei.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Integrierte Maßnahme zur Minimierung von SO₂-Emissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[17, 2nd TWG meeting, 2004]

4.4.14 Überwachung von SO₂-Werten

Beschreibung

Die Bestimmung der SO₂-Umsatzrate erfordert die Überwachung von SO₂-Werten am Einlass zum Konverter und nach der letzten Absorptionsstufe (dies entspricht dem SO₂-Emissionswert wenn keine Abgasbehandlung eingesetzt wird). Wird eine Abgasbehandlung eingesetzt (Abgaswäsche), wird auch der SO₂-Emissionswert nach der Abgasbehandlung überwacht. Dies wird mit der folgenden Häufigkeit durchgeführt:

- Bestimmung der Umsatzrate: täglich
- Überwachung der SO₂-Werte: kontinuierlich.

Erzielte Umweltvorteile

Die Umsatzrate und die Emissionswerte sind die Hauptleistungskennzahlen.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Überwachung von Leistungskennzahlen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[17, 2nd TWG meeting, 2004]

4.4.15 Rückgewinnung und Export von Energie

Beschreibung

Tabelle 4.18 zeigt energetische Betrachtungen für Doppelkontaktanlagen mit verschiedener Anlagenauslegung im Vergleich zu einer Einfachkontaktanlage. Tabelle 4.17, Tabelle 4.19 und Tabelle 4.20 zeigen Beispiele für Energiebilanzen von Doppelkontaktverfahren. Es ist anzumerken, dass die in Tabelle 4.17 und Tabelle 4.19 gezeigten Beispiele die Energiefreisetzung aus der Herstellung des Rohgases einschließen (Verbrennung von Schwefel), während die anderen Beispiele auf gekühltem Rohgas beruhen.

Die Zufuhr der Ausgangsmaterialien liefert die Energie für die Herstellung von Schwefelsäure. Ein wesentlicher Aspekt des Doppelkontaktverfahrens ist der autotherme Betrieb der Anlage, welcher bei einer modernen Anlage ab einer SO_2 -Rohgaskonzentration von mindestens 4 – 4,5 Vol-% möglich ist. Bis zu 67 % der Prozessabwärme, die aus einer Doppelkontaktanlage mit Schwefelverbrennung freigesetzt wird, wird aus der Verbrennung von Gasen und der Reaktionswärme des Kontaktverfahrens als Hochdruckdampf zurückgewonnen. Die Abwärme aus der Säurekühlung stellt ca. 30 – 40 % der gesamten Abwärme aus dem Prozess dar. Durch die Nutzung der Abwärme aus der Säurekühlung für Trocknungsprozesse oder zur Herstellung von Niederdruckdampf mittels eines speziellen Systems zur Wärmerückgewinnung kann eine thermische Effizienz von 85 – 90 % erzielt werden.

Für eine moderne Einfachkontaktanlage liegt die Mindestanforderung für einen autothermen Betrieb bei einer SO_2 -Rohgaskonzentration von >2 Vol-% [59, Outokumpu, 2005].

Falls Verfahren zur Reinigung von Gasen erforderlich sind (z.B. metallurgische Abgase), werden die kalten Rohgase unter Nutzung der Abwärme aus dem Kontaktturm wieder auf die Reaktionstemperatur des Katalysators aufgewärmt.

Erzielte Umweltvorteile

- Eine moderne Doppelkontaktanlage (Schwefelverbrennung) kann ca. 6 GJ/Tonne H_2SO_4 exportieren
- Rösten von ZnS: Herstellung von 0,6 – 1 Tonne HD-Dampf (40 bar/400 °C) pro Tonne Rohmaterial.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

- Einsatz von elektrischer Energie: 35 – 50 kWh/Tonne H_2SO_4
- Das Rösten von Pyrit mit Luft setzt 13 GJ/Tonne Pyrit frei.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Der Umfang von rückgewinnbarer Energie und die Optionen zum Export hängen von der individuellen Situation ab (hauptsächlich von der SO_2 -Quelle und dem Verfahren). Wenn kein Energieverbraucher verfügbar ist kann die zurückgewonnene Energie teilweise in elektrische Energie umgewandelt werden.

Kapitel 4

Für rückgewonnene Wärme aus der Säurekühlung gibt es drei Hauptanwendungen [59, Outokumpu, 2005]:

- Abgabe von Heißwasser an städtische/häusliche Wärmeversorgungssysteme
- Aufkonzentrierung von Phosphorsäure
- Abgabe von Heißwasser für den industriellen Gebrauch, wie Filterwäsche oder Meerwasserdestillation.

Wirtschaftliche Aspekte

Es kann von Kostenvorteilen ausgegangen werden.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Tessenderlo, Ham

Energieeinsatz	Rückgewinnung und Verluste			
	Einzelposten	Eigenschaft	Rückgewinnbar	GJ/Tonne 100 % H ₂ SO ₄
Schwefel 97 %	Schwefelverbrennung und Abwärmekessel 37 %		als HD-Dampf 67 %	3,1 – 3,4
	Kühlung von Katalysatorhorden und Prozessgasen 30 %			
	Säurekühlung (Zwischenabsorber, Endabsorber, Gastrockner) 31 %	85 – 120 °C	Für Trocknungsprozesse, als ND-Dampf 31 %	2,1 – 2,4
	Abgas (Verlust) 1,5 %		-	
	Elektrische Energie (Kompression) 3 %	Produktsäure (Verlust) 0,5 %		- -
Grundlage: Schwefelverbrennung, 1000 Tonnen/Tag 100 % H ₂ SO ₄ , 11 Vol-% SO ₂ im Rohgas				

Tabelle 4.17: Energiebilanz für eine auf Schwefelverbrennung basierende Doppelkontakanlage [57, Austrian UBA, 2001]

Anzahl der Katalysatorhorde und SO ₂ -Wert im Rohgas	Energieaufnahme/-abgabe				
	2+2 / 11 %	2+2 / 11 % + ND-Dampfoption	3+2 / 11 %	2+2 / 5 %	4 / 5 % (Einfachkontakt)
Verfahrensschritt	GJ/Tonne H ₂ SO ₄				
Rohgaserwärmung	+ 0,992	+ 0,992	+ 0,992	+ 2,119	+ 2,119
Kühlung der Horde 1	- 0,471	- 0,471	- 0,471	- 0,704	- 0,704
Kühlung der Horde 2	- 1,018	- 1,018	- 0,278	- 1,766	- 0,199
Zwischenabsorption	- 1,190	- 0,673	- 1,380	- 1,609	Keine Zwischenabsorption
Erwärmen nach Zwischenabsorption	+ 0,847	+ 0,610	+ 0,815	+ 1,959	
Kühlung der Horde 3	- 0,195	- 0,195	- 0,888	- 0,061	- 0,046
Kühlung der Horde 4	- 0,629	- 0,629	- 0,066	- 1,413	- 1,574
Kühlung der Horde 5	Keine 5. Horde	Keine 5. Horde	- 0,589	Keine 5. Horde	Keine 5. Horde
Endabsorption	- 0,635	- 0,901	- 0,452	- 0,777	- 0,777
Kühlung der Produkt-H ₂ SO ₄ auf 25 °C	- 0,096	- 0,096	- 0,096	- 0,096	- 0,096
Mögl. Export von HD- und ND-Dampf	- 0,475	- 1,384	- 0,486	Import: 0,133	- 0,404
Kühlverluste (Wasser und Luft)	- 1,921	- 0,997	- 1,928	- 2,482	- 0,873
(+) Energieeinsatz durch Wärmetausch		(-) Rückgewinnbare Wärme zur Herstellung von HD-Dampf			
(-) Rückgewinnbare Wärme zur Herstellung von ND-Dampf, 180 °C		(-) Verluste durch Kühlwasser/-luft			

Tabelle 4.18: Erwägungen zur Energiebilanz von Doppelkontaktanlagen mit verschiedener Anlagenauslegung im Vergleich mit einer Einfachkontaktanlage [58, TAK-S, 2003]

Energieeinsatz	Rückgewinnung und Verluste			
	Einzelposten	Eigenschaft	Rückgewinnbar	GJ/Tonne 100 % H ₂ SO ₄
Schwefel 98 – 98.7 %	Schwefelverbrennung und Abwärmekessel 34 – 37 %		Als HD-Dampf 30 bar 57 – 62 %	
	Kühlung von Katalysatorhorden und Prozessgasen 24 %			
	Säurekühlung (Zwischenabsorber) 21 – 24 %	<120 °C		
	Säurekühlung (Endabsorber) 7 – 9 %	<85 °C		
	Abgas (Verlust) 3 %	75 °C	-	
	Elektrische Energie (Kompression) 1,3 – 2 %	75 °C	- -	
	Andere Verluste 2 – 3 %			
Grundlage: Schwefelverbrennung, 500 Tonnes/Tag SO ₃ , 10,5 Vol-% SO ₂ im Rohgas				

Tabelle 4.19: Energiebilanz für eine auf Schwefelverbrennung basierende Doppelkontakthanlage [58, TAK-S, 2003]

Energieeinsatz	Rückgewinnung und Verluste			
	Einzelposten	Eigenschaft	Rückgewinnbar	GJ/Tonne 100 % H ₂ SO ₄
Röstgas 94 %	Säurekühlung (Zwischenabsorber, Endabsorber, Gastrockner) 92 %	120 – 180 °C	Für Trocknungsprozesse, als ND-Dampf 92 %	Ca. 2,4 ^x
	Abgas (Verlust) 5 %			
	Produktsäure (Verlust) 1 %			
Elektrische Energie (Kompression) 6 %	Andere (Verlust) 2 %			
<p>Grundlage: metallurgisches Abgas mit Wiedererwärmung nach der Reinigung, 1000 Tonnen/Tag 100 % H₂SO₄, 8,5 Vol-% SO₂ im Rohgas</p> <p>^x berechnet auf der Grundlage von 100 GJ/h und 1000 Tonnen H₂SO₄ pro Tag</p>				

Tabelle 4.20: Energiebilanz für eine auf einem metallurgischen Verfahren basierende Doppelkontakanlage
[57, Austrian UBA, 2001]

4.4.16 Minimierung und Minderung von SO₃-Emissionen

Beschreibung

Emissionen von SO₃ oder H₂SO₄-Nebeln entstehen durch unvollständige Absorption (Trockenkontaktverfahren) und insbesondere durch unvollständige Kondensation (Nasskatalyse). Sie werden durch regelmäßige Überwachung und Steuerung/Regelung von Prozessparametern minimiert, unter anderen:

- Gleichmäßiger Betrieb der SO₂-Gasproduktion, Minimierung von Schwankungen des SO₂-Wertes
- Einsatz von Schwefel mit geringem Gehalt an Verunreinigungen (im Fall von Schwefelverbrennung)
- Adäquates Trocknen des Rohgases und der Verbrennungsluft bei Trockenkontaktverfahren
- Einsatz einer größeren Kondensationsoberfläche (Nasskatalyse)
- Optimierung der Säureverteilung
- Hochleistungskerzenfilter und Steuerung/Regelung der im Kreislauf geführten Mengen
- Konzentration und Temperatur der Absorbersäure
- Überwachung von SO₃/H₂SO₄-Nebeln.

Tabelle 4.21 zeigt Optionen zur weiteren Minderung von SO₃/H₂SO₄-Emissionen.

	Erreichbare Emissionswerte		Investitionskosten	Bemerkungen
	mg/Nm ³ als H ₂ SO ₄	kg SO ₃ /Tonne H ₂ SO ₄		
Hochleistungs-kerzenfilter	<50	<0,14	1500000	
Nasswäsche				
Drahtnetzfilter	<100	<0,07	500000	
ESP	<20	<0,03	3000000	
WESP	Nicht nachweisbar			Insbesondere bei nasskatalytischen Verfahren: Rückgewinnung von H ₂ SO ₄

Tabelle 4.21: Übersicht zu Techniken zur Rückgewinnung/Minderung von SO₃/H₂SO₄

Erzielte Umweltvorteile

- Niedrigere Emissionen von SO₃ oder H₂SO₄-Nebeln.

Medienübergreifende Effekte

Chemikalien und Energieverbrauch im Falle von Nasswäsche.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Siehe Tabelle 4.21.

Anlass für die Umsetzung

Niedrigere SO₃-Emissionswerte.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003]

4.4.17 Minimierung von NO_x-Emissionen

Beschreibung

Die Bildung von NO_x muss in den folgenden Fällen in Erwägung gezogen werden:

- Bei Schwefelverbrennung oder bei Gasen, die bei hohen Temperaturen Schwefel enthalten
- Zersetzung von Abfallsäuren
- Rösten sulfidischer Erze und von Pyrit.

Die NO_x-Werte können durch die Verwendung von NO_x-armen Brennern minimiert werden.

Erzielte Umweltvorteile

- Im Fall von Schwefelverbrennung können NO_x-Werte von 20 mg/Nm³ erreicht werden.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Daten vor.

Anlass für die Umsetzung

Niedrigere NO_x-Emissionen und Produktqualität.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[57, Austrian UBA, 2001]

4.4.18 Abwasserbehandlung

Beschreibung

Abwasserteilströme entstehen hauptsächlich durch die Nasswäsche, insbesondere bei der Reinigung von metallurgischen Abgasen, bei der Reinigung von Abgasen aus dem Rösten von Pyrit und bei der Reinigung von Abgasen aus der Regeneration von Abfallsäuren.

Um Feststoffe zu entfernen, werden die Abwässer mittels Sedimentation, Filtration/Dekantieren behandelt. Vor der Ableitung könnte eine Neutralisation der Abwässer erforderlich sein.

Erzielte Umweltvorteile

- Niedrigere Abwasseremissionswerte.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Niedrigere Abwasseremissionswerte.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003]

4.4.19 Abgaswäsche mit NH_3

Beschreibung

SO_2 wird mit einer wässrigen NH_3 -Lösung ausgewaschen und zu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3/\text{SO}_4$ umgesetzt.

Erzielte Umweltvorteile

- Um >88 % verminderte SO_2 -Emissionswerte
- Es wurden Emissionswerte von 150 mg/Nm^3 erreicht
- Es können vorteilhafte Auswirkungen auf die Emissionen von $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nebel angenommen werden.

Medienübergreifende Effekte

- Chemikalien- und Energieverbrauch
- Erzeugung von $\text{NH}_4\text{SO}_3/\text{SO}_4$ als Nebenprodukt.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar, wenn das Nebenprodukt am Standort wieder eingesetzt werden kann.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Investitionskosten werden auf EUR 6000000 geschätzt [58, TAK-S, 2003].

Anlass für die Umsetzung

Emissionsminderung.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], DSM, Geleen

4.4.20 Abgaswäsche mit ZnO

Beschreibung

SO₂ wird mit einer wässrigen ZnO-Lösung gewaschen und zu ZnSO₄ umgesetzt.

Erzielte Umweltvorteile

- Erreichbare Emissionswerte von 600 mg/Nm³
- Es können vorteilhafte Auswirkungen auf die Emissionen von SO₃/H₂SO₄-Nebel angenommen werden.

Medienübergreifende Effekte

- Chemikalien- und Energieverbrauch
- Erzeugung von ZnSO₄ als Nebenprodukt.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar, wenn das Nebenprodukt am Standort wieder eingesetzt oder verkauft werden kann.

Wirtschaftliche Aspekte

Investition von EUR 2000000 für 50000 m³/Stunde im Jahr 2002.

Driving forces for implementation

Emissionsminderung.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[75, MECS, 2006], UMICORE, Balen

4.4.21 Abgasbehandlung: Sulfazidverfahren

Beschreibung

Beim Sulfazidverfahren wird das Abgas mit Dampf angefeuchtet und über einen mit Aktivkohle gepackten Reaktor geführt. SO_2 , SO_3 und H_2SO_4 werden adsorbiert und SO_2 durch O_2 zu SO_3 oxidiert. Die Regeneration der Aktivkohle mit Wasser ergibt eine 20 – 25 % H_2SO_4 die in die Schwefelsäureanlage zurückgeführt werden kann.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der SO_2 -Emissionen um >90 %
- Es können vorteilhafte Auswirkungen auf die Emissionen von $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nebel angenommen werden.

Medienübergreifende Effekte

Verbrauch von Aktivkohle und Energie.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Investitionskosten werden auf EUR 5500000 geschätzt.

Anlass für die Umsetzung

Emissionsminderung.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Kerr McGee, Krefeld (als Abgasbehandlung für ein Kraftwerk)

4.4.22 Abgaswäsche mit H₂O₂

Beschreibung

SO₂ kann auch mittels Oxidation durch H₂O₂ oder H₂SO₅ zu SO₃ umgesetzt werden. Die Umsatzrate liegt über 99 %. Die Anwendung eines H₂O₂-Verfahrens anstelle von konventionellen Einzel- oder Doppelkontaktverfahren ist jedoch wegen der Kosten für die Rohmaterialien ökonomisch nicht vertretbar. Dennoch werden H₂O₂ oder elektrochemisch erzeugte H₂SO₅ als Waschmedium für die Rückgewinnung von SO₂ aus Abgasen eingesetzt. Die Wäsche ergibt H₂SO₄, welche in die Absorptionsstufe der H₂SO₄-Anlage zurückgeführt werden kann. Daher erzeugt diese Abgasbehandlung keinen zusätzlichen Abfallstrom oder irgendwelche Nebenprodukte.

Erzielte Umweltvorteile

- SO₂-Minderungsgrade von 98 % [57, Austrian UBA, 2001]
- Erreichbarer Emissionswert: 60 mg/Nm³ [59, Outokumpu, 2005].

Tabelle 4.22 zeigt einige Beispielanlagen, das angewandte Verfahren, und, wenn verfügbar, die erreichten SO₂-Werte.

Beispielanlage	Verfahren	SO ₂ -Wert in mg/Nm ³		
		Abgas	Emission	Minderungsgrad
Degussa, Wesseling	Doppelkontakt	1100	8	99 %
Lenzing AG	Nasskatalyse	2000	170	91,5 %
Kemira Kemi, Helsingborg	Doppelkontakt mit 5. Katalysatorhorde	250	30	88 %
Newmont Gold, USA	Doppelkontakt			
CPM, Brasilien	Doppelkontakt			

Tabelle 4.22: Mit H₂O₂-Wäsche erzielte SO₂-Werte

Medienübergreifende Effekte

Verbrauch von Chemikalien und Energie.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

[58, TAK-S, 2003] schätzt die zusätzlichen jährlichen Kosten für den Einsatz eines H₂O₂-Wäschers nach dem Endabsorber einer Einfachkontakanlage wie folgt (Grundlage: 1000 Tonnen H₂SO₄/Tag, Minderung von 10 Tonnen SO₂ pro Tag):

Gesamtkosten: EUR 1965000.

Dies schließt die Kosten für Personal, Abschreibung, Instandhaltung, elektrischen Strom und Rohmaterialien ein.

Anlass für die Umsetzung

Niedrigere SO₂-Emissionswerte.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003, 62, EFMA, 2000, 63, Laursen, 2005], Röhm GmbH Wesseling, Kemira Kemi Helsingborg (in Kombination mit einer 5. Horde), Lenzing AG, Newmont Gold (USA), CPM (Brasilien)

4.4.23 Abscheidung von Hg aus Prozessgasen

Beschreibung

In Schmelzverfahren hergestellte Säuren oder Säuren aus Recyclinganlagen können Quecksilber enthalten. Das meiste Quecksilber gelangt mit dem Prozessgas, das SO_2 enthält, in die Schwefelsäureanlage und verbleibt, falls es nicht durch die Wasch- und Kühlanlage ausgewaschen wird, in der Produktschwefelsäure. Neben der Abtrennung von Quecksilber aus der Produktsäure (siehe Tabelle 4.6) kann Quecksilber aus Prozessgasen abgeschieden werden. Tabelle 4.23 gibt einen Überblick:

Methode	Spezielle Bedingungen	Hg-Konzentration nach Behandlung
Boliden-Norzink-Methode	Gaswäsche mit einer Hg^{2+} -Lösung, unter Bildung von Hg_2Cl_2	
(Kalomel)	<0,5 ppm, in Abhängigkeit von den in der Wasch- und Kühlanlage erreichbaren Temperaturen	
Outokumpu-Methode	Gaswäsche mit heißem (ca. 190 °C) Schwefelsäure (ca. 90 %), unter Bildung von Hg_2SO_4	<0,5 ppm
DOWA-Methode	Absorption in mit PbS getränkten Pellets, unter Bildung von HgS	<0,1 ppm
Natriumthiozyanat-Method	Wäsche mit Thiozyanat-Lösung, unter Bildung von HgS	Unbekannt
Aktivkohlefilter	Adsorption von HgO	Unbekannt
Selenfilter	Bildung von HgSe auf selen-dotiertem Inertmaterial/Zeoliten	<0,1 ppm, in erster Linie zur SO_2 -Herstellung

Tabelle 4.23: Übersicht zur Entfernung von Hg aus Prozessgasen

Erzielte Umweltvorteile

- geringere Verbreitung von Hg mit der Produktsäure.

Medienübergreifende Effekte

Verbrauch von Chemikalien und Energie.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Produktreinheit.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[58, TAK-S, 2003]

4.5 BVT für die Herstellung von Schwefelsäure

BVT ist die Anwendung der gemeinsamen BVT in Abschnitt 1.5.

BVT hinsichtlich der Lagerung ist die Anwendung der BVT gemäß [5, European Commission, 2005].

BVT ist die Verwendung rückgewinnbarer Energie: erzeugter Dampf, elektrischer Strom und Warmwasser (siehe Abschnitt 4.4.15).

BVT ist der Einsatz einer Kombination der folgenden Techniken und die Einhaltung der in Tabelle 4.24 angegebenen Umsatzraten und Emissionswerte:

- Doppelkontaktverfahren (siehe Abschnitt 4.4.2)
- Einfachkontaktverfahren (siehe Abschnitt 4.4.1)
- Nachrüsten mit einer 5. Katalysatorhorde (siehe Abschnitt 4.4.3)
- Einsatz eines Cs-dotierten Katalysators in Horde 4 oder 5 (siehe Abschnitt 4.4.4)
- Wechsel von Einfach- zu Doppelabsorption (siehe Abschnitt 4.4.5)
- Nass- oder kombinierte Nass-/Trockenkatalyse (siehe Abschnitte 4.4.8 and 4.4.9)
- Regelmäßiges Sichten und Austauschen des Katalysators, insbesondere der Horde 1 (siehe Abschnitt 4.4.12)
- Ersatz von Kontakttürmen mit Mauerbögen durch Kontakttürme aus Edelstahl (siehe Abschnitt 4.4.6)
- Verbesserung der Rohgasreinigung (metallurgische Anlagen) (siehe Abschnitt 4.4.12)
- Verbesserung der Luftfiltration, z.B. zweistufige Filtration (Schwefelverbrennung) (siehe Abschnitt 4.4.12)
- Verbesserung der Schwefelfiltration, z.B. durch Einsatz von Feinfiltern (Schwefelverbrennung) (siehe Abschnitt 4.4.12)
- Instandhaltung von Wärmetauschern (siehe Abschnitt 4.4.13)
- Abgaswäsche, vorausgesetzt, dass die Nebenprodukte am Standort wieder eingesetzt werden können (siehe Abschnitt, 4.4.19, 4.4.20, 4.4.21 and 4.4.22).

Art des Verfahrens		Tagesmittelwerte	
		Umsatzrate ^x	SO ₂ in mg/Nm ³ ^{xx}
Schwefelverbrennung, Doppelkontaktverfahren	Bestehende Anlagen	99,8 – 99,92 %	30 – 680
	Neuanlagen	99,9 – 99,92 %	30 – 340
Andere Doppelkontaktanlagen		99,7 – 99,92 %	200 – 680
Einfachkontaktverfahren			100 – 450
Andere			15 – 170
^x Diese Umsatzraten gelten für den Umsatz einschließlich Absorptionsturm; die Wirkung von Abgaswäschen ist nicht berücksichtigt ^{xx} Diese Werte können die Wirkung einer Abgaswäsche einschließen			

Tabelle 4.24: Mit den BVT verbundene Umsatzraten und SO₂-Emissionswerte

BVT ist die kontinuierliche Überwachung der für die Bestimmung der SO₂-Umsatzrate und des SO₂-Emissionswertes erforderlichen SO₂-Werte.

BVT ist die Minimierung und die Minderung der Emission von $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nebeln durch den Einsatz einer Kombination der folgenden Techniken und die Einhaltung der in Tabelle 4.25 angegebenen Emissionswerte (siehe Abschnitt 4.4.16):

- Einsatz von Schwefel mit geringem Gehalt an Verunreinigungen (im Fall von Schwefelverbrennung)
- Adäquates Trocknen des Rohgases und der Verbrennungsluft (nur bei Trockenkontaktverfahren)
- Einsatz einer größeren Kondensationsoberfläche (nur bei Nasskatalyse)
- Adäquate Säureverteilung und Kreislauftrate
- Einsatz von Hochleistungskerzenfiltern nach der Absorption
- Überwachung von Konzentration und Temperatur der Absorbersäure
- Einsatz von Rückgewinnungs-/Minderungstechniken wie ESP, WESP, Nasswäsche bei nasskatalytischen Verfahren.

	Emissionswert als H_2SO_4
Alle Verfahren	10 – 35 mg/Nm ³
Jahresdurchschnittswerte	

Tabelle 4.25: Mit den BVT verbundene $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Emissionswerte

BVT ist die Minimierung oder Minderung von NO_x -Emissionen (siehe Abschnitt 4.4.17).

BVT ist die Rückführung von Abgasen aus der Strippung der Produkt- H_2SO_4 in den Kontaktturm (siehe Tabelle 4.6).

5 PHOSPHORIC ACID

5.1 General information

[29, RIZA, 2000], for food grade phosphates, see [155, European Commission, 2006].

Phosphoric acid, H_3PO_4 , is a colourless, crystalline compound, that is readily soluble in water. The main product is phosphoric acid with a commercial concentration of 52 – 54 % P_2O_5 . After sulphuric acid, phosphoric acid is the most important mineral acid in terms of volume and value.

The greatest consumption of phosphoric acid is in the manufacture of phosphate salts as opposed to direct use as acid. Markets are differentiated according to the purity of the acid. The primary application is the production of fertilisers (approximately 80 %) and animal feed supplements (8 %). Purer phosphoric acid is used for the production of industrial phosphates, especially the sodium, potassium, calcium and ammonium salts, and in metal surface treatment. Food grade quality is used for the acidulation of beverages and food grade phosphate salts.

Worldwide phosphoric acid production capacity was 41600 ktonnes in 2004 [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]. In Western Europe, the fertiliser consumption strongly declined in the late eighties and the early nineties. For economic reasons, plants are built where there is cheap access to raw materials (either at the phosphate mine or at the source of sulphur or sulphuric acid). In Europe, a large number of relatively small phosphoric acid production plants have closed down, and as a result the structure has increasingly moved towards a small number of large production plants. Between 1980 and 1992, the number of plants in Western Europe reduced from 60 to approximately 20 while the average plant size increased from 80000 tonnes/year to 180000 tonnes P_2O_5 /year. An overview of the European phosphoric acid production plants is given in Tabelle 5.1.

Location	Company	Process type	Gypsum disposal	Capacity ktonnes P_2O_5
Belgium	Nilefos	DH	Stacking, fraction sold	130
	Prayon SA	DHH	Stacking 20%, sold 80%	180
Czech Rep.	Fosfa	Thermal		50
Finland	Kemira GrowHow	DH	Stacking	300
France	Grand Quevilly (closed)	DH	Stacking	200
Greece	PFI Ltd., Kavala	DH	Stacking	70
	PFI Ltd., Thessaloniki	DH	Stacking	110
Lithuania	AB Lifosa	HH	Stacking	350
Netherlands	Hygro Agri Rotterdam (closed)	HDH-2	Sea	160
	Kemira Agro Pernis (closed)	HDH-1	Sea	225
	Thermphos	Thermal		155
Poland	Police S.A., Police	DH	Stacking	400
	Fosfory N.F., Gdansk	DH	Stacking	110
	Alwernia S.A.	Thermal		40
	Wizow S.A.	HH	Stacking	50
Spain	Fertiberia S.A.	DH	Stacking	420
	FMC Foret S.A.	DH	Stacking	130

Tabelle 5.1: Overview of the European phosphoric acid plants
[154, TWG on LVIC-AAF]

5.2 Applied processes and techniques

5.2.1 Overview

Two different processes using different raw materials can be used in the manufacture of phosphoric acid:

1. the **thermal** process uses elemental phosphorus as the raw material. Here, elemental phosphorus is produced from phosphate rock, coke and silica in an electrical resistance furnace (see Section 5.4.15)
2. **wet** processes, using phosphate minerals, which are decomposed with an acid.

The share of wet phosphoric acid amounts to about 95 % of the total phosphoric acid in the EU. Part of the wet process acid is purified for the manufacture of technical and food grade phosphate salts, usually employing a solvent extraction process. In the EU, the production of phosphoric acid using the solvent extraction purifying route is preferred over the thermal route because of the energy costs.

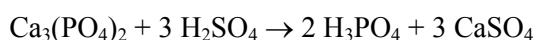
5.2.2 Wet process

There are three possible subgroups of wet processes depending on which acid is used for the acidulation, i.e. HNO₃, HCl or H₂SO₄. The wet digestion of phosphate rock with H₂SO₄ is the preferred process in terms of volume. For descriptions of specific wet processes using H₂SO₄, see:

- Section 5.4.1, “Dihydrat”
- Section 5.4.2, “Hemihydrat”
- Section 5.4.3, “Hemi-dihydrat Umkristallisationsverfahren, einstufige Filtration”
- Section 5.4.4, “Hemi-dihydrat Umkristallisationsverfahren, zweistufige Filtration”
- Section 5.4.5, “Di-hemihydrate Umkristallisationsverfahren, 2-stufige Filtration”.

For a description of the “Nitrophosphate route”, using HNO₃, see Section 7.2.2.1.

Abbildung 5.1 gives an overview of the production of H₃PO₄ by wet processes. The tri-calcium phosphate from the phosphate rock reacts with concentrated H₂SO₄ to produce H₃PO₄ and the insoluble salt calcium sulphate.



The insoluble calcium sulphate is filtered from the H₃PO₄. The reaction between phosphate rock and H₂SO₄ is restricted by an insoluble layer of calcium sulphate which forms on the surface area of the rock. This restriction is minimised by contacting the phosphate rock with recirculated H₃PO₄, thereby converting as much of it as possible to the soluble mono calcium phosphate, followed by precipitation as calcium sulphate with H₂SO₄.



Calcium sulphate exists in a number of different crystal forms depending particularly on the prevailing conditions of temperature, P₂O₅ concentration and free sulphate content.

The operating conditions are generally selected so that the calcium sulphate will be precipitated as the di or hemihydrate form, i.e. 26 – 32 % P_2O_5 at 70 – 80 °C for dihydrate precipitation and 40 – 52 % P_2O_5 at 90 – 110 °C for hemihydrate precipitation. Circulation of the reactor contents provides the necessary mixing. **The reaction system** consists of a series of separate agitated reactors. The multiple vessel reaction system is replaced by a single tank in some processes for economy of materials and space. Some of these single tanks may be divided into compartments, effectively creating separate reactors. The slurry temperature is controlled by the use of a flash cooler. This also de-gases the slurry making pumping easier. The temperature may also be controlled, for instance, by using an air circulation cooler.

The filtration stage separates the phosphoric acid from the calcium sulphate. About four to five tonnes of gypsum are generated for every tonne (P_2O_5 equivalent) of acid produced. The most common types of filtration equipment are the tilting pan, rotary table or travelling belt.

The filter medium is moved in sequence through the various stages for continuous operation. The initial separation is followed by at least two-stages of washing, which ensures that all the soluble P_2O_5 is recovered. It is only possible to achieve the required separation rate if the filtration is either pressure or vacuum assisted. In practice, vacuum is invariably used. At the end of the washing sequence, the remaining liquid is taken out of the filter cake. The cake is then discharged and the cloth efficiently washed to avoid the filter blinding. The vacuum is released during the discharge of the cake. It is also beneficial at this point to blow air through in the reverse direction to assist in the solids dislodgement.

The filtrate and washings are then separated. They then have to be further treated under vacuum conditions to de-aerate the product so that it can be transported under atmospheric pressure, as a product or for recycling to the process. The pressure difference is usually maintained by dip-legs into barometric tanks situated at a level below the separators to be adequate for the hydrostatic head to maintain a balanced vacuum.

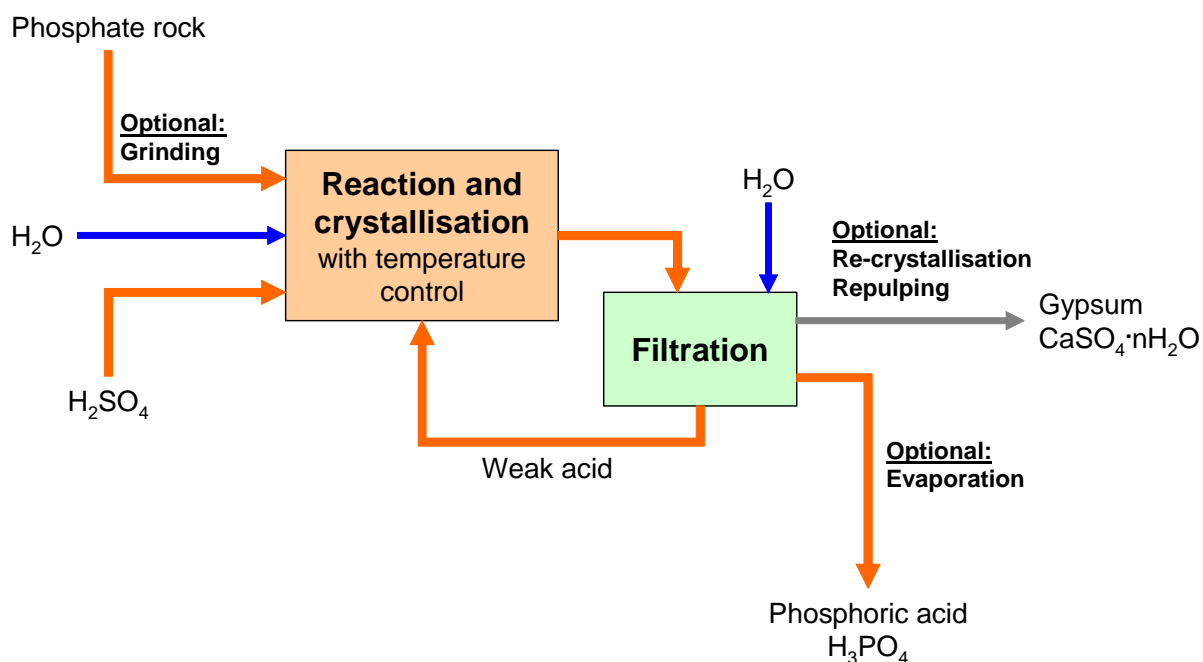


Abbildung 5.1: Overview of the production of H_3PO_4 (wet process with H_2SO_4)
This figure is based on [29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000].

5.2.2.1 Raw materials

5.2.2.1.1 Phosphate rock

[31, EFMA, 2000]

Tabelle 5.2 and Tabelle 5.3 give an overview of phosphate rocks from different origins.

Phosphate ores are found in two major geological origins: igneous or sedimentary. The phosphate minerals in both types of ore are of the apatite group, of which the most commonly encountered variants are fluorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH})_2$ and francolite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{F},\text{OH})_{2+x}$. Fluorapatite predominates in igneous phosphate rocks and francolite predominates in sedimentary phosphate rocks.

The most easily mined phosphate deposits are found in the great sedimentary basins. These sedimentary deposits are generally associated with matter derived from living creatures and thus contain organic compounds. These phosphates are interposed with sedimentary strata of the other materials interpenetrated by gangue minerals, thus sedimentary phosphate ores can have differing compositions even within the same source.

Most phosphate ores have to be concentrated or beneficiated before they can be used or sold on the international phosphate market. Different techniques may be used at the beneficiation stage, to treat the same ore for removal of the gangue and associated impurities. This gives rise to further variations in the finished ore concentrate product. Phosphoric acid technology has to rely on raw materials of variable consistency and the technology needs to be constantly adapted to meet raw materials variations.

According to IFA the supply of phosphate rock in the EU in 2004 was provided by Morocco (47.5 %), Russia (24.3 %), Jordan (8.1 %), Syria (6.2 %), Tunisia (4.9 %), Israel (4.2 %), Algeria (3.8 %) and others (1.0 %) [2, IFA, 2005].

5.2.2.1.2 Sulphuric acid

[29, RIZA, 2000]

The types of H_2SO_4 mainly used as raw material in the production of phosphoric acid are acid produced from elemental sulphur, fatal acid (from non-ferrous metal production) and spent acid.

The amounts of impurities introduced into the process by H_2SO_4 are generally low or negligible compared to the amount introduced by the phosphate rock. Only in the case of mercury and possibly lead, H_2SO_4 may contribute significantly, especially when fatal acid is the main type of H_2SO_4 used. Typical mercury contents are:

- for H_2SO_4 from elemental sulphur <0.01 ppm
- fatal acid 0.1 – 1 ppm.

Origin	Mine/region	Production Mtonnes/year	Reserves ⁽²⁾ Mtonnes	Grade (nominal) % BPL	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	F	CO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Organics	Organic carbon	SO ₃	Cl	SrO		
					Composition wt-%																
China																					
Israel	Nahal Zin	4.0	180																		
Jordan	El-Hassa																				
Morocco	Khouribga	22.0	5700	73	33.4	50.6	1.9	4	4.5	0.4	0.2	0.3	0.7	0.1	0.3		1.6	0.1	0.1		
	Youssofia																				
	Bu-Cra																				
Russia	Kola ⁽¹⁾	10.5	200	84	38.9	50.5	1.1	3.3	0.2	0.4	0.3	0.1	0.4	0.5		0.1	0.1		2.9		
	Kovdor ⁽¹⁾				37.0	52.5	2.0	0.8		0.1	0.2	2.1				0.2					
Senegal	Taiba	2.0	50	80	36.7	50	5	3.7	1.8	1.1	0.9	0.1	0.3	0.1		0.4					
South Africa	Pharlaborwa ⁽¹⁾	2.8	1500	80	36.8	52.1	2.6	2.2	3.5	0.2	0.3	1.1	0.1	0.1	0.1		0.2		0.3		
Syria		2.1	100																		
Togo		0.8	30	80	36.7	51.2	4.5	3.8	1.6	1	1	0.1	0.2	0.1		0.1	0.3	0.1			
Tunisia	Gafsa	8.1	100																		
USA	Florida	34.2	1000	75	34.3	49.8	3.7	3.9	3.1	1.1	1.1	0.3	0.5	0.1	0.5	0.2	0.1				
	North Carolina																				
Others		16.2	1240																		
World		128.2	12000																		

⁽¹⁾ Igneous ⁽²⁾ Amount which could be economically extracted or produced at the time of determination [9, Austrian UBA, 2002]

Tabelle 5.2: Origin and typical composition of different phosphate rocks (P₂O₅ content is highlighted) based on past analysis [9, Austrian UBA, 2002, 29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000] and references within, [154, TWG on LVIC-AAF]

Origin	Mine/region	Rare earth metals	U ₃ O ₈	As	Cr	Hg	Pb	Ni	Zn	Cu	Cadmium ⁽²⁾
		Trace elements ppm									
China											
Israel	Nahal Zin										22
Jordan	El-Hassa										6
Morocco	Khouribga	900	185	13	200	0.1	10	35	200 - 400	40	15
	Youssoufia										
	Bu-Cra										
Russia	Kola ⁽¹⁾	6200	11	0.5	19	<0.1	2		20	37	1.2
	Kovdor ⁽¹⁾⁽³⁾	1400		2	3	0.001	3	2	5	30	<0.4
Senegal	Taiba		124	18	6	0.2	5				53
South Africa	Pharlaborwa ⁽¹⁾	4800	134	13	1	0.1	11	2	6	102	1.3
Syria											8
Togo				12		0.6					53
Tunisia	Gafsa										62
USA	Florida	600	101	11	60	0.02	17	28	70	13	9
	North Carolina										
Others											
World											

⁽¹⁾ Igneous ⁽²⁾ partially [32, European Commission, 2001] ⁽³⁾ [29, RIZA, 2000]

Tabelle 5.3: Trace elements in phosphate rock of different origin (Cd is highlighted)
Table based on [31, EFMA, 2000]

Origin	Mine/region	U-238	Th-232	Ra-226	Po-210	Pb-210
		Radioactivity Bq/kg				
China						
Israel	Nahal Zin	1325	92	1325	1325	1325
Jordan	El-Hassa					
Morocco	Khouribga					
	Youssoufia					
	Bu-Cra	750	16	750	750	750
Russia	Kola ⁽¹⁾	35	90	35	35	35
	Kovdor ⁽¹⁾	30	30	12	13	8
Senegal	Taiba					
South Africa	Pharlaborwa ⁽¹⁾	110	360	110	110	110
Syria						
Togo						
Tunisia	Gafsa					
USA	Florida	1500	37	1300	1300	1300
	North Carolina					
(1) Igneous						

Tabelle 5.4: Radioactivity of different phosphate rocks [29, RIZA, 2000] and references within

5.2.2.2 Grinding

Depending on the phosphate rock properties and the process applied, grinding of the phosphate rock can be necessary. This is usually carried out using ball or rod mills. Both types of mills can operate with wet or dry rock. Some grades of commercial rock do not need grinding, their particle size distribution already being acceptable for the dihydrate reaction section. Most other phosphate rocks require particle size reduction. The energy requirements for grinding depends on the type of phosphate rock and is about 15 – 18 kWh per tonne phosphate rock [9, Austrian UBA, 2002].

5.2.2.3 Recrystallisation

Recrystallisation is applied in order to improve the overall P_2O_5 yield (P_2O_5 efficiency). For descriptions of different recrystallisation processes, see Sections 5.4.3, 5.4.4 and 5.4.5.

5.2.2.4 Evaporation

Currently, almost all evaporators are of the forced circulation design (see Abbildung 5.2). The forced circulation evaporator consists of a heat exchanger, vapour or flash chamber, condenser, vacuum pump, acid circulating pump and associated pipework. A fluosilicic acid scrubber is usually included with the system.

All the evaporators in this service are generally of the single-effect design because of the corrosive nature of phosphoric acid and the very high boiling point of the process. The heat exchangers are fabricated from graphite or stainless steel with the rest of the equipment made from rubber-lined steel. All equipment designs need to be made using the best available engineering practices. A multiple effect evaporation system may be used depending on the concentration needed.

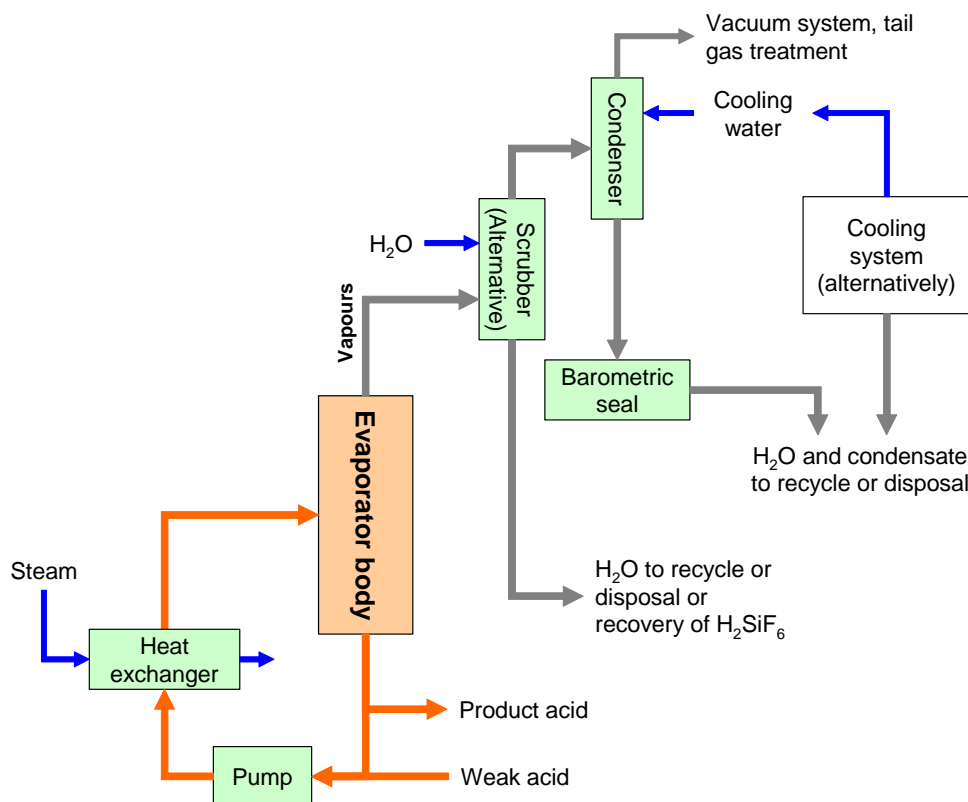


Abbildung 5.2: Forced circulation evaporator for the concentration of H_3PO_4
 This figure is based on [15, Ullmanns, 2001, 31, EFMA, 2000]

5.2.2.5 Co-product phosphogypsum

Gypsum (calcium sulphate) is an unavoidable co-product in wet phosphoric acid production (“phosphogypsum”); for every tonne of phosphoric acid (P_2O_5) around 4 – 5 tonnes of gypsum is produced. Phosphate rock contains a range of impurities which are distributed between the product acid and the calcium sulphate. Because of the volume of the gypsum production and the type and level of impurities in the gypsum, this co-product constitutes an environmental challenge.

5.2.2.6 Co-product fluosilicic acid

Most phosphate rocks contain fluoride between 2 – 4 % w/w. This fluoride is released during acidulation as hydrogen fluoride, but reacts readily with excess silica forming fluosilicic acid (H_2SiF_6). Magnesium and aluminium compounds also react with HF forming $MgSiF_6$ and H_3AlF_6 . A proportion of the fluoride is released in the vapour, the amount depending on the reaction conditions, with the rest remaining in the acid solution. Some of this residual amount may combine with other impurities at a sufficient rate for removal by filtration. The remaining amount will appear as sludge in the product acid. Volatile fluorine compounds can also be present in the release from the evaporator system.

5.3 Current emission and consumption levels

The following data all relate to the wet process route based on the use of H_2SO_4 . For emission and consumption levels from the thermal process, see Section 5.4.15. Tabelle 5.5 shows the reported consumption levels for the production of phosphoric acid, Tabelle 5.6 emissions to air, Tabelle 5.7 emissions to water and Tabelle 5.8 emissions from the disposal of solids to water.

Consumption of	Per tonne P_2O_5	Remarks	Source	
Phosphate rock	2.6 – 3.5 tonnes	Depending on the rock composition	[31, EFMA, 2000]	
	2.6 – 3.3 tonnes	Plant: Nilefos. Levels depend on the rock composition	[33, VITO, 2005]	
	3.1 tonnes	Hydro Agri, HDH-2 process	[29, RIZA, 2000] ^x	
	2.8 tonnes	Plant: Kemira, HDH-1 process		
H_2SO_4	2.6 tonnes			
	2.4 – 2.9 tonnes	Plant: Nilefos. Levels depend on the rock composition	[33, VITO, 2005]	
	2.6 tonnes	Hydro Agri, HDH-2 process		
Process water	51 m ³	Plant: Kemira, HDH-1 process	Including scrubber water	[29, RIZA, 2000] ^x
	52 m ³	Hydro Agri, HDH-2 process	Including scrubber water	
	3.6 – 4 m ³	Plant: Nilefos. Depending on the acid concentration obtained in the filter	Not including scrubber water	[33, VITO, 2005]
	4 – 7 m ³	Depending on the concentration of the weak acid obtained in the filter and whether the condensed water in the evaporation loop is recycled	Not including scrubber water	[31, EFMA, 2000]
Cooling water	100 – 150 m ³	Depending on the process		
	110 – 120 m ³	Plant: Nilefos	Cooler and condenser water	[33, VITO, 2005]
	40 – 50 m ³	Hydro Agri, HDH-2 process	Cooler and condenser water	[29, RIZA, 2000] ^x
	101 m ³	Plant: Kemira, HDH-1 process	Cooler and condenser water	
Electric power	173 kWh			
	167 kWh	Hydro Agri, HDH-2 process		
	170 – 180 kWh	Plant: Nilefos		[33, VITO, 2005]
	120 – 180 kWh	Depends on whether grinding is carried out or not		[31, EFMA, 2000]
Steam	0.5 – 2.2 tonnes	Mainly used for evaporation		[31, EFMA, 2000]
	1.0 tonne	Hydro Agri, HDH-2 process		[29, RIZA, 2000] ^x
	2.2 tonnes	Plant: Kemira, HDH-1 process		
	1.9 – 2.4 tonnes	Plant: Nilefos, depending on the fraction to be concentrated		[33, VITO, 2005]
^x plants closed because of discharge of the phosphogypsum to sea				

Tabelle 5.5: Reported consumption levels for the production of phosphoric acid

Emission of	mg/Nm ³	g/tonne P ₂ O ₅	Remark	Source
Fluoride	5	40	New plants	[31, EFMA, 2000]
	30		Existing plants	
	<1	6.1	Kemira, HDH-1 process, 1996/97	[29, RIZA, 2000] ^x
		2.8	Hydro Agri, HDH-2 process 1996/97	
	10 – 15	90 – 135	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Dust	50		New plants	[31, EFMA, 2000]
	150		Existing plants	
		10 – 15	Nilefos, estimation	[33, VITO, 2005]
	30	12	Kemira, HDH-1 process, 1996/97	[29, RIZA, 2000] ^x
		19	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97	
	10		Kemira Chemicals Oy	[17, 2nd TWG meeting, 2004]
^x plants closed because of discharge of the phosphogypsum to sea				

Tabelle 5.6: Reported emissions to air from the production of phosphoric acid

Emission of	mg/l	g/tonne P ₂ O ₅	Remark	Source
Phosphate (P)		1300	Kemira, HDH-1 process, 1996/97	[29, RIZA, 2000] ^x
		700	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97	
		1000	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Fluorine (F)		15000	Kemira, HDH-1 process, 1996/97	[29, RIZA, 2000] ^x
		31000	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97	
		2000	Nilefos, recuperation of fluosilicic acid	[33, VITO, 2005]
Cadmium		0.03	Kemira, HDH-1 process, 1996/97, estimated value based on input/output calculation	[29, RIZA, 2000] ^x
		0	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97, all values measured are the detection limit	
		0 – 0.01	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Mercury		0	Kemira, HDH-1 process, 1996/97, estimated value based on input/output calculation	[29, RIZA, 2000] ^x
		0.01	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97	
		<0.002	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Arsenic		0.02	Kemira, HDH-1 process, 1996/97, estimated value based on input/output calculation	[29, RIZA, 2000] ^x
		1.9	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97	
		<0.3	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Heavy metals		1.9	Kemira, HDH-1 process, 1996/97, estimated value based on input/output calculation	[29, RIZA, 2000] ^x
		2.8	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97	
		<3	Nilefos	[33, VITO, 2005]
^x plants closed because of discharge of the phosphogypsum to sea				

Tabelle 5.7: Reported emissions to water from the production of phosphoric acid

Emission of	Unit	per tonne P ₂ O ₅	Remark	Source	
Gypsum	tonnes	4	Kemira, HDH-1 process, 1996/97	[29, RIZA, 2000] ⁽³⁾	
		4.7	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97		
Phosphate (P)	kg	8.1	Kemira, HDH-1 process, 1996/97		
		5.8	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97		
Fluorine (F)	kg	33	Kemira, HDH-1 process, 1996/97		
		45	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97		
Cadmium	g	0.5	Kemira, HDH-1 process, 1996/97		
		1.4	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97		
Mercury		0.2	Kemira, HDH-1 process, 1996/97		
		0.5	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97		
Arsenic		0.7	Kemira, HDH-1 process, 1996/97		
		0	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97, all values measured are the detection limit		
Heavy metals ⁽¹⁾		53	Kemira, HDH-1 process, 1996/97		
		27	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97		
Rare earth metals ⁽²⁾		2200	Kemira, HDH-1 process, 1996/97		
		360	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97		
Radium-226	mBq	1.4	Kemira, HDH-1 process, 1996/97		
		2.3	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97		
Polonium-210		1.4	Kemira, HDH-1 process, 1996/97		
		2.3	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97		
Lead-210		1.4	Kemira, HDH-1 process, 1996/97		
		2.1	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97		
⁽¹⁾ Lead, copper, zinc, nickel and chromium		⁽²⁾ Mainly lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium			
⁽³⁾ plants closed because of discharge of the phosphogypsum to sea					

Tabelle 5.8: Reported emission levels for the disposal of phosphogypsum to water from the production of phosphoric acid

5.4 Techniken, die bei der Bestimmung der BVT berücksichtigt werden

5.4.1 Dihydratverfahren (DH)

Beschreibung

Das Dihydratverfahren besteht aus vier Stufen, nämlich Mahlen, Reaktion, Filtration und Aufkonzentration. Abbildung 5.3 gibt einen Überblick. Das Dihydratverfahren bietet eine Vielzahl von Optionen. Die Vorteile von Dihydratsystemen sind:

- Es gibt keine Einschränkungen bei der Qualität des Rohphosphats
- Wenig Betriebsunterbrechungen
- Niedrige Betriebstemperaturen
- Anfahren und Herunterfahren sind einfach
- Es kann feuchtes Gestein eingesetzt werden, was Kosten für das Trocknen spart.

Die optimalen Betriebsbedingungen für die Fällung von Dihydrat sind 26 – 32 % P_2O_5 und 70 – 80 °C. Die Schlammtemperatur wird durch den Einsatz eines Einspritzkühlers kontrolliert. Dies führt auch zu einer Entgasung des Schlammes und vereinfacht das Pumpen. Die Temperatur kann z.B. auch durch den Einsatz eines Luftzirkulationskühlers kontrolliert werden.

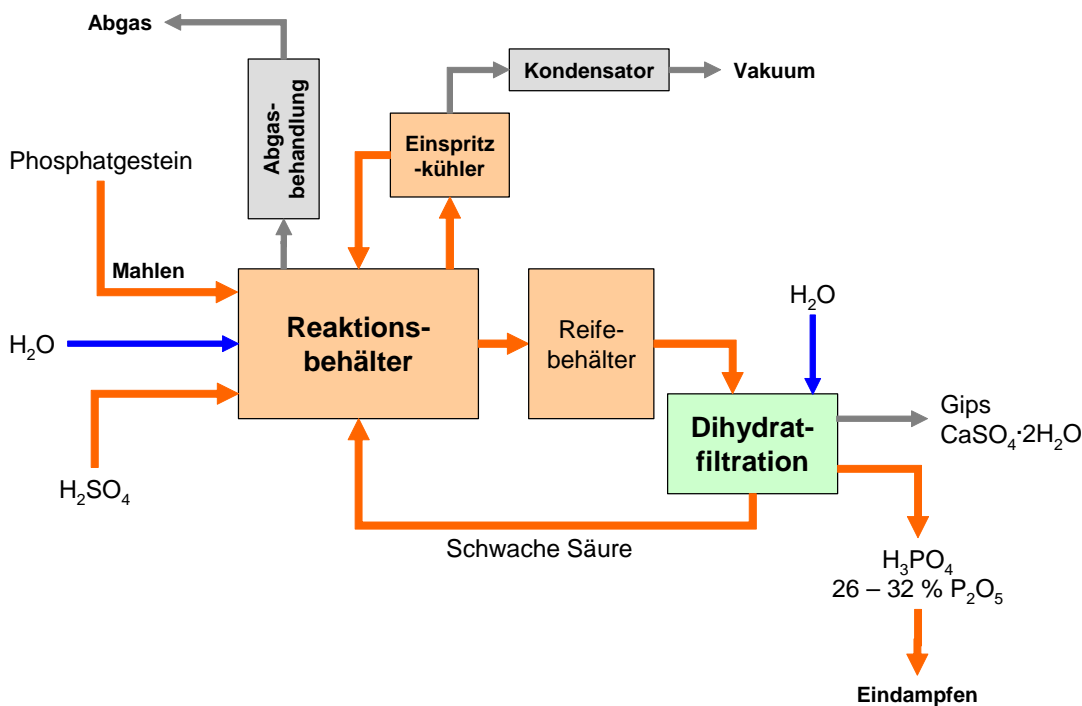


Abbildung 5.3: Übersicht zum Dihydratverfahren [31, EFMA, 2000]

Erzielte Umweltvorteile

- Niedrige Betriebstemperaturen
- Energieeinsparung bei der Trocknung des Gesteins.

Medienübergreifende Effekte

- Relativ schwache Produktsäure (26 – 32 % P_2O_5), daher hoher Energieverbrauch für die Aufkonzentrierung der Säure
- Niedrige P_2O_5 -Effizienz: 94 – 96 %. Verluste erfolgen hauptsächlich durch Co-Kristallisation mit dem Kalziumsulfat
- Ergibt ein unreines Dihydrat das 0,75 % P_2O_5 enthält
- Kann das Mahlen des Gesteins erfordern.

Betriebsdaten

Siehe Beschreibung.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

[33, VITO, 2005] berichtet über ein modifiziertes DH-Verfahren mit höherer Ausbeute. Zu den Modifikationen gehören:

- Doppeltes Reaktionssystem (im 1. Schritt 70 % des Gesteins, im 2. Schritt 30 % mit frischer H_2SO_4)
- Verlängerte Reaktionszeit
- Rückgewinnung von P_2O_5 , das aus dem Phosphogips beim Pumpen auf die Halde und durch Regenwasser ausgewaschen wird.

Das modifizierte DH-Verfahren erzielt eine durchschnittliche P_2O_5 -Effizienz von >97,5 %. Das zugehörige Dihydrat beinhaltet 0,58 % P_2O_5 . Wenn am Standort Abwärme vorhanden ist, die sonst nicht eingesetzt werden kann, wird die Aufkonzentrierung nicht als medienübergreifende Auswirkung angesehen. Für die Modifikation war zur Erhöhung der Verweilzeit eine signifikante Investition erforderlich. Das Recycling von Abwasser aus der Halde ist in der Industrie gängige Praxis.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Keine Einschränkung beim Rohphosphat, hohe Betriebsverfügbarkeit, es kann feuchtes Gestein eingesetzt werden, einfaches An- und Herunterfahren.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000, 33, VITO, 2005], Nilefos Chemie

5.4.2 Hemihydratverfahren (HH)

Beschreibung

Die Betriebsbedingungen des Verfahrens sind so gewählt, dass Kalziumsulfat als Hemihydrat gefällt wird. Auf diese Weise ist es möglich, Säure mit 40 – 46 % P_2O_5 direkt herzustellen, was wertvolle Einsparungen beim Energieverbrauch ermöglicht. Abbildung 5.4 gibt einen Überblick zum Hemihydratverfahren.

Säure aus dem Hemihydratverfahren neigt dazu, viel weniger freies Sulfat, absetzbare Stoffe sowie niedrigere Mengen an Aluminium und Fluor zu beinhalten als eingedampfte gleich starke Säuren aus dem Dihydratverfahren. Zusätzlich kann aufgrund der schärferen Reaktionsbedingungen aus viel größerem Gestein eine befriedigende Umsatzrate erzielt werden als beim Dihydratverfahren.

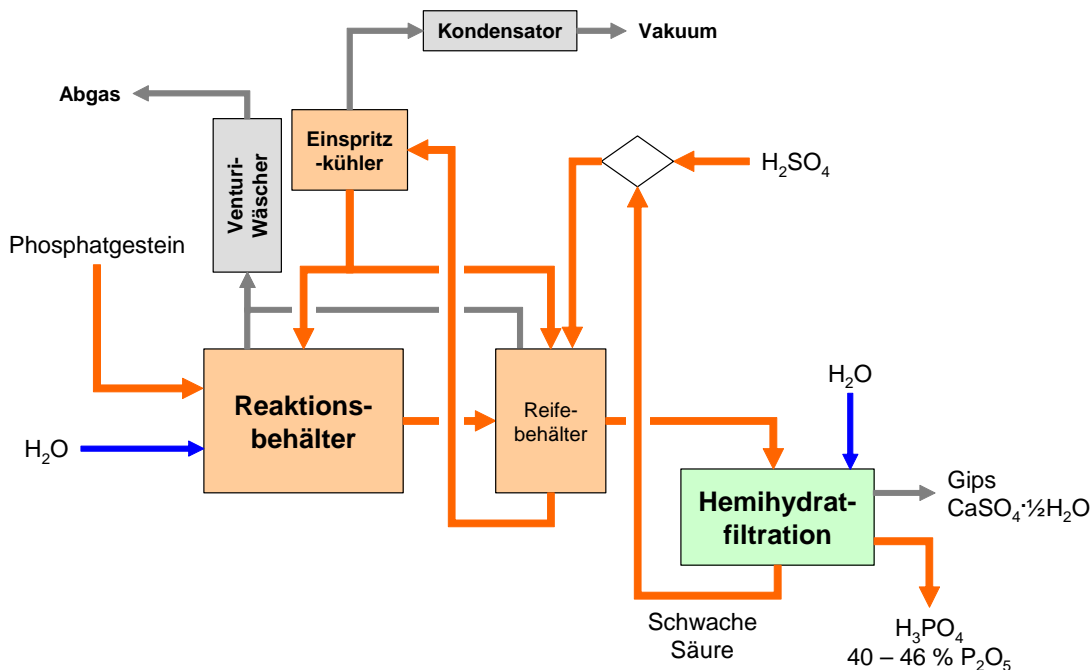


Abbildung 5.4: Überblick zum Hemihydratverfahren [31, EFMA, 2000]

Hemihydratkristalle neigen dazu, klein und weniger gut ausgebildet zu sein als Dihydratkristalle, weshalb Hemihydratschlämme tendenziell schwieriger abzufiltrieren sind als Dihydratschlämme – wenn nicht Kristallform-Modifikatoren eingesetzt werden, um die übermäßige Bildung von Kristallisationskeimen zu unterdrücken. Mit einem guten Hemihydratprozess besteht jedoch keine Notwendigkeit zum Einsatz von Modifikationen.

Die einsetzbare Waschwassermenge ist aus Gründen der Wasserbilanz beschränkt. Aufgrund der höheren P_2O_5 -Konzentration im zu filtrierenden Schlamm sind zusätzlich sowohl die im Filterkuchen verbleibenden Mengen an löslichem als auch an unlöslichem P_2O_5 höher. Trotz dieser Verluste kann die Einfachheit der Hemihydratanlage und die Abwesenheit von Siliziumfluorid- und Chukhrovitablagerungen (eines kristallisierten Minerals) im Hemihydratfilter die höheren Verluste von unlöslichem P_2O_5 mit dem Hemihydratkuchen wettmachen.

Hemihydrat ist keine stabile Form des Kalziumsulfats, weshalb es die Tendenz zur Umwandlung in Gips gibt, noch bevor die Säure abfiltriert wurde. Während des Waschens begünstigen die Bedingungen die Rehydratisierung sogar noch mehr. In einer gut betriebenen

Hemihydratanlage gibt es keine Umwandlung in der Reaktorlinie. Eine kleine Menge eines Anti-Scaling-Mittels kann im Filter einer einstufigen Hemihydratanlage erforderlich sein, um Ablagerungen zu minimieren.

Der Kuchen ist aufgrund der zusätzlichen P_2O_5 -Verluste saurer als ein Gipsfilterkuchen. Er enthält außerdem mehr Fluorid und Cadmium.

Aufgrund der höheren Temperatur (100 °C) und Säurekonzentration (40 – 50 % P_2O_5) ist die Beanspruchung von Verschleißteilen, insbesondere von Rührern und Schlammumpen im Vergleich zu einer Dihydratanlage erhöht.

Erzielte Umweltvorteile

- Energieersparnis, da weniger oder keine Eindampfung erforderlich ist
- Energieersparnis, da die Anforderungen an das Mahlen des Gesteins geringer sind (es kann grobes Gestein eingesetzt werden).

Medienübergreifende Effekte

- Niedrige P_2O_5 -Effizienz: 90 – 94 %
- Ergibt unreines Hemihydrat (1,1 % P_2O_5).

Betriebsdaten

Siehe Beschreibung.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Es wird nur eine begrenzte Anzahl von Gesteinen industriell verarbeitet. Die Gesamteffizienz hängt vom Gesteinstyp ab.

Wirtschaftliche Aspekte

Im Vergleich zu Verfahren, die niedrigere Temperaturen verwenden sind hochwertigere Legierungen erforderlich.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Kemira Chemicals Oy, Finland

5.4.3 Hemi-dihydrat Umkristallisationsverfahren, einstufige Filtration

Beschreibung

Abbildung 5.5 gibt einen Überblick zum Hemihydrat Umkristallisationsverfahren (HRC oder HDH-1). Der Lösungsreaktor wird bei Hemihydratbedingungen betrieben. Die nachfolgenden Reaktoren werden unter Bedingungen betrieben, welche die Rehydratisierung des Hemihydrats zu Gips begünstigen. Dihydrat-Impfkristalle im Kreislaufschlamm aus dem Filterzulauf initiieren diese Rehydratisierung. Die Produktsäure ist von ähnlicher Konzentration wie jene aus dem Dihydratverfahren, aber der Gips ist viel reiner.

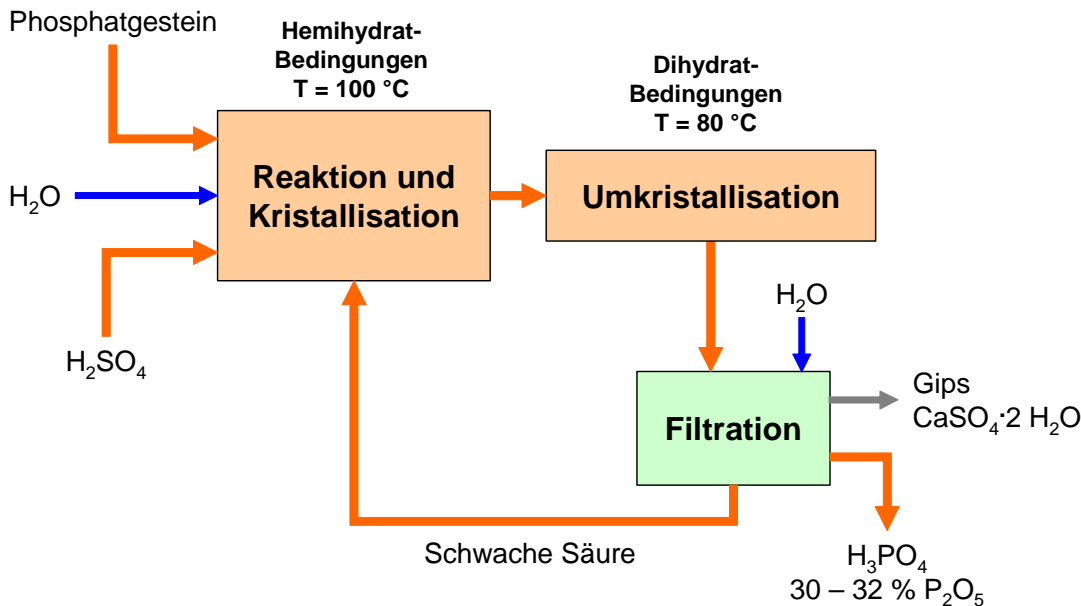


Abbildung 5.5: Überblick zum Hemi-dihydrat Umkristallisationsverfahren [29, RIZA, 2000]

Erzielte Umweltvorteile

- Ergibt ein relativ reines Dihydrat
- Hohe P_2O_5 -Effizienz: 97 %
- Niedrigerer Verbrauch von Schwefelsäure.

Medienübergreifende Effekte

- Erfordert fein gemahlenes Gestein
- Erfordert die Verdünnung von Schwefelsäure
- Kann teilweise lösliche Verunreinigungen eher in Lösung bringen
- Erfordert das Eindampfen der Säure.

Betriebsdaten

Siehe Beschreibung.

Anwendbarkeit

Anwendbar für Neuanlagen [154, TWG on LVIC-AAF].

Wirtschaftliche Aspekte

Erfordert technisch ausgereifte Baumaterialien.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Kemira Pernis (Niederlande, geschlossen), in der EU wird keine Anlage dieser Art betrieben.

5.4.4 Hemi-dihydrat Umkristallisationsverfahren, zweistufige Filtration

Beschreibung

Abbildung 5.6 gibt einen Überblick zum Hemi-Dihydrat Umkristallisationsverfahren mit zweistufiger Filtration (HDH-2). Mit diesem Verfahren ist es möglich, durch Säureaufschluss unter Hemihydratbedingungen und Abtrennung des Hemihydrats vor der Umkristallisation eine Säure mit 40 – 52 % P_2O_5 direkt zu erhalten. Die zusätzlich erforderlichen Filter und andere Anlagenteile tragen zu den Kapitalkosten der Anlage bei, erlauben aber Einsparungen bei der Eindampfung.

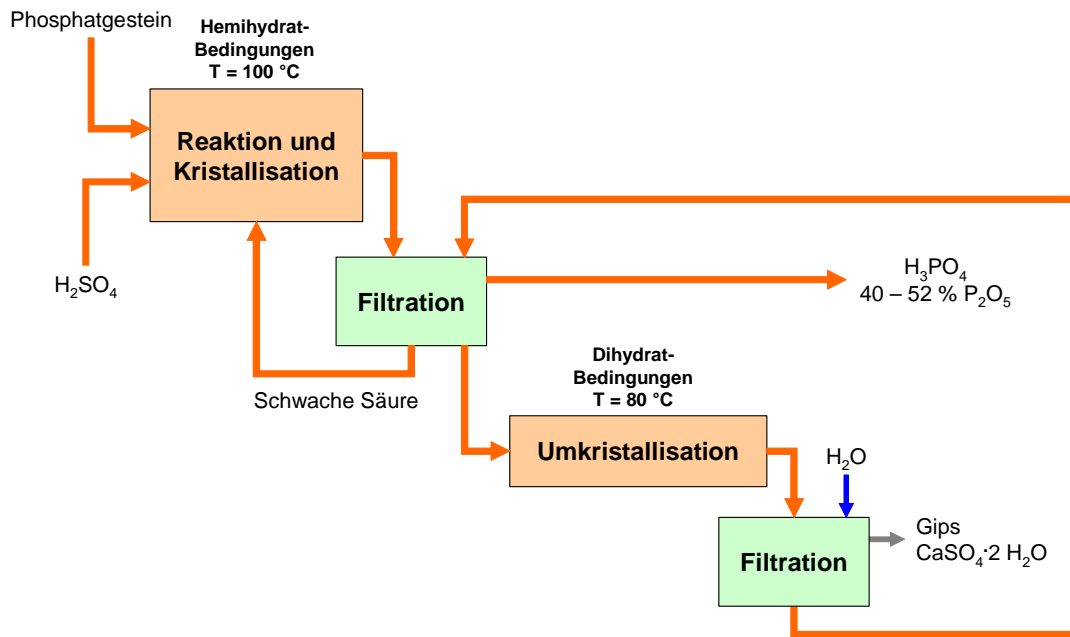


Abbildung 5.6: Überblick zum Hemi-dihydrat Umkristallisationsverfahren mit zweistufiger Filtration
[29, RIZA, 2000]

Erzielte Umweltvorteile

- Energieeinsparungen, da weniger oder keine Eindampfung erforderlich ist, falls für nachfolgende Verfahren konzentrierte Säure erforderlich ist
- Ergibt eine reinere Säure (wenig SO_4 , Al, F)
- Energieersparnis, da die Anforderungen an das Mahlen des Gesteins geringer sind (es kann grobes Gestein eingesetzt werden)
- Niedriger Schwefelsäureverbrauch
- Höchste P_2O_5 -Effizienz: 98,5 %
- Ergibt relativ reines Dihydrat (0,19 % P_2O_5).

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Siehe Beschreibung.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar, aber es wird nur eine begrenzte Anzahl von Gesteinen industriell verarbeitet.

Wirtschaftliche Aspekte

- höchste P_2O_5 -Effizienz
- Einsparungen bei den Anlagen für die Eindampfung
- Zweistufige Filtration, niedrigere Auslastung
- Hohes Umkristallisationsvolumen erforderlich
- Hohe Kapitalkosten
- Erfordert technisch ausgereifte Baumaterialien.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Hydro Agri Rotterdam (Niederlande, geschlossen), gegenwärtig wird in der EU keine Anlage dieser Art betrieben.

5.4.5 Di-hemihydrate Umkristallisationsverfahren, 2-stufige Filtration

Beschreibung

Abbildung 5.7 gibt einen Überblick zum Di-Hemihydrat Umkristallisationsverfahren mit zweistufiger Filtration (DH/HH oder DHH). Obwohl die Reaktion unter Dihydratbedingungen abläuft ist es bei diesem Verfahren nicht erforderlich, während der Abtrennung der Säure vom Dihydrat eine hochgradige Rückgewinnung von P_2O_5 zu erreichen. Die nachfolgende Dehydratationsstufe liefert ca. 20 – 30 % P_2O_5 und 10 – 20 % Schwefelsäure. Die Stärke der Produktsäure beträgt 32 – 38 % P_2O_5 .

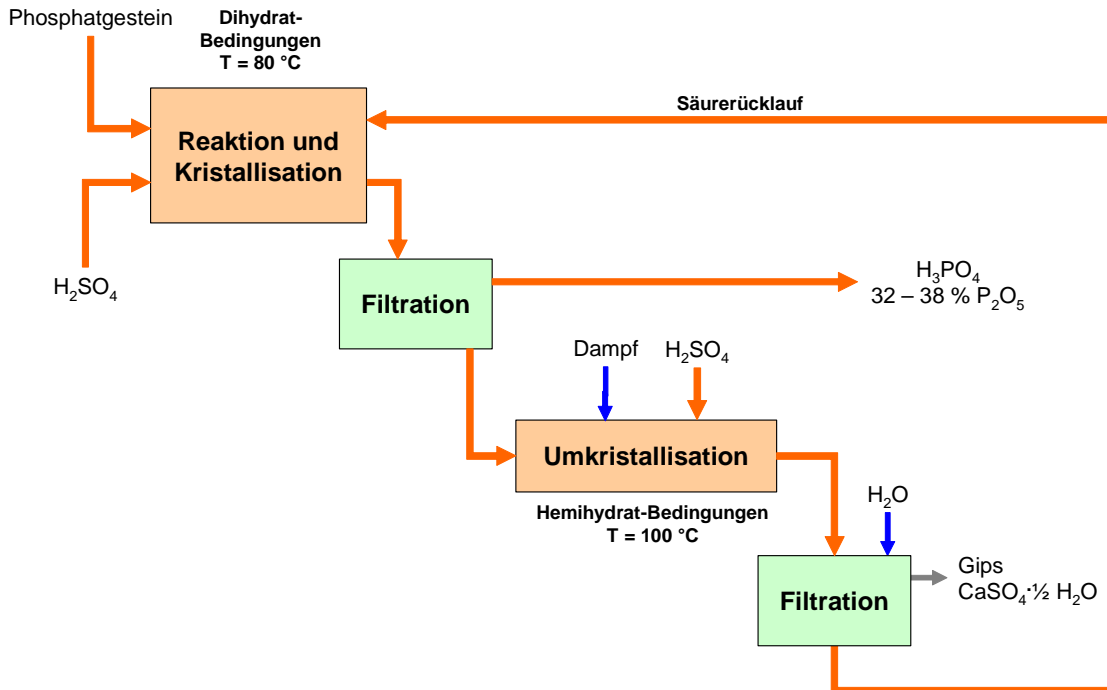


Abbildung 5.7: Di-hemihydrate Umkristallisationsverfahren mit 2-stufiger Filtration [29, RIZA, 2000, 154, TWG on LVIC-AAF]

Erzielte Umweltvorteile

- Ergibt ein relativ reines Hemihydrat
- Der Gips kann, nach Zugabe von Kalk und natürlicher Rehydratation in der Lagerhalde, direkt für Gipsplatten, Putz oder als Abbindverzögerer für Zement eingesetzt werden
- Hohe P_2O_5 -Effizienz: 98 %.

Medienübergreifende Effekte

- Obwohl eine stärkere Säure hergestellt wird, ist eine Eindampfung der Säure erforderlich
- Erfordert Dampf zur Umwandlung von Dihydrat zu Hemihydrat
- Erfordert normalerweise das Mahlen des Gesteins.

Betriebsdaten

Siehe Beschreibung.

Anwendbarkeit

Anwendbar für Neuanlagen. Flexibel im Hinblick auf die Herkunft des Gesteins. Siehe auch Anlass für die Umsetzung.

Wirtschaftliche Aspekte

- Zweistufige Filtration, niedrigere Auslastung
- Hohe Kapitalkosten
- Erfordert technisch ausgereifte Baumaterialien.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile, hauptsächlich aufgrund der Tatsache, dass das Verfahren die Vermarktung des Phosphogipses erlaubt.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Prayon S.A.

5.4.6 Aufschlämmen

Beschreibung

Abbildung 5.8 gibt einen Überblick zum Aufschlämmverfahren. Diese weitere Optimierung des Hemihydrat Umkristallisationsverfahrens (HRC oder HDH-1) kann im „Aufschlämmverfahren“ durch Wiederaufschlämmen und Waschen des Gipses mit anschließender zweiter Filtrationsstufe erfolgen. Der größte Teil der freien Säure, welcher in der ersten Filtrationsstufe nicht entfernt wird, kann bei diesem Verfahren abgetrennt werden und die Effizienz kann, in Abhängigkeit von der Menge an freier Säure, um bis zu 1 % verbessert werden.

Der Gips aus dem ersten Filter wird in einem Tank wieder aufgeschlämmt und dann in einen zweiten Filter gepumpt, wo der Gips entwässert wird. Der Gips wird dann mit Frischwasser gewaschen. Die aus dem zweiten Filter erhaltene Flüssigkeit wird im ersten Filter zur Wäsche des Gipses eingesetzt. Das Aufschlämmverfahren ist, unter Nutzung von Frischwasser, eigentlich ein zusätzlicher Schritt zur Gegenstromwäsche von Gips.

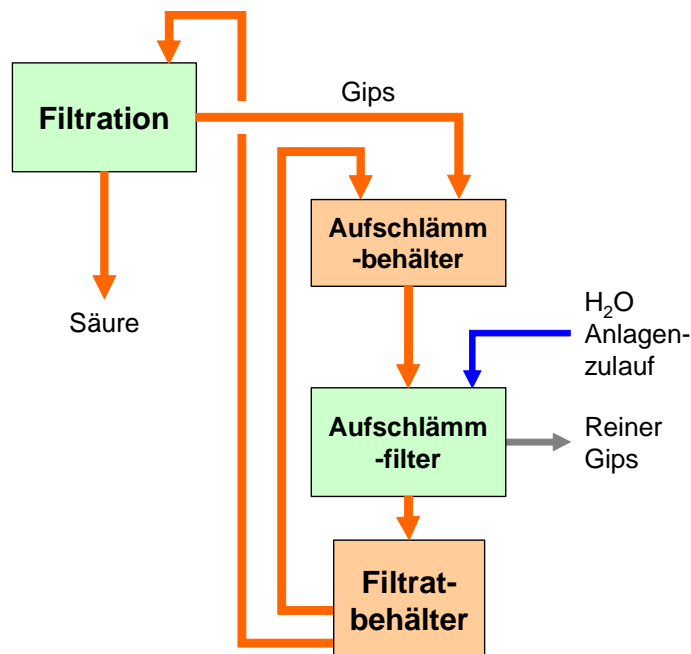


Abbildung 5.8: Überblick zum Aufschlämmverfahren
[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

Erzielte Umweltvorteile

- Reinerer Gips
- Höhere Effizienz.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Anwendbar in Hemihydratanlagen.

Wirtschaftliche Aspekte

Hohe Kapitalkosten.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], gegenwärtig nicht mehr in der EU eingesetzt.

5.4.7 Rückgewinnung und Minderung von Fluorid

Beschreibung

Fluoride finden sich in den meisten Rohphosphaten mit Anteilen von 2 – 4 %, entsprechend 20 – 40 kg/Tonne Gestein oder ca. 60 – 120 kg/Tonne P_2O_5 . Das Fluorid verteilt sich auf die Produktsäure, den Gips und die beim Betrieb des Reaktors und der Säureaufkonzentrierung entstehenden Dämpfe. Anfangs wird Fluorid in der Reaktion als Fluorwasserstoff (HF) freigesetzt, reagiert aber in Gegenwart von Silika leicht unter Bildung von Hexafluorokieselsäure (H_2SiF_6) und Verbindungen wie $MgSiF_6$ und H_3AlF_6 . Die Hexafluorokieselsäure kann sich beim Erhitzen zu flüchtigem Siliziumtetrafluorid und Fluorwasserstoff zersetzen.

Bei einem Dihydratverfahren (DH) ist die Temperatur für gewöhnlich zu niedrig, um die Zersetzung von Hexafluorokieselsäure auszulösen. Die Mehrheit der Fluorverbindungen tritt während der Aufkonzentrierung der schwachen Phosphorsäure mit den Dämpfen aus dem Verdampfer aus. Beim Hemihydratverfahren (HH) wird das meiste Fluorid während der Reaktion freigesetzt. Je nachdem welches System zur Kühlung eingesetzt wird (Steigrohrkühler, Umlaufkühler), verlässt das Fluorid den Reaktor mit dem Abwasser aus dem Kondensator oder mit der Kühlluft des Umlaufkühlers. Zur Vermeidung von Fluoridemissionen über das Kondensatorwasser kann eine Anlage mit indirekter Kühlung anstelle direkter Kühlung in Betracht gezogen werden, wodurch eine Verunreinigung des Kondensatorwassers vermieden wird. Tabelle 5.9 zeigt eine typische Fluoridverteilung für das Dihydrat- und das Hemihydratverfahren.

	DH-Verfahren (%)	HH-Verfahren (%)
Säure	15	12
Gips	43	50
Reaktorabgas	5	8
Dämpfe aus dem Steigrohrkühler	3	30
Dämpfe aus der Aufkonzentrierung	35	- ^x
^x unter der Annahme, dass keine Aufkonzentrierung betrieben wird		

Tabelle 5.9: Typische Fluoridverteilung beim DH- und HH-Verfahren
[31, EFMA, 2000]

Fluorid kann mit verschiedenen Wäschersystemen entfernt werden (siehe auch Abschnitt 6.4.6). Dämpfe aus Einspritzkühlern und Vakuumverdampfern werden üblicherweise zuerst über einen Abscheider geführt, um Phosphorsäuretröpfchen zu entfernen, welche mit den Dämpfen mitgeschleppt werden. Hierdurch wird die Verunreinigung der Hexafluorokieselsäure mit P_2O_5 minimiert oder zumindest die Verunreinigung des Abwassers aus dem Wäscher minimiert.

Wenn das Fluorid nicht zurückgewonnen wird, wird das Abwasser aus dem Wäscher eingeleitet. Zur Fällung des Fluorids als festes Kalziumfluorid kann das Abwasser vor dem Einleiten mit Kalk oder Kalkstein neutralisiert werden (siehe auch Abschnitt 6.4.9).

Viele Unternehmen gewinnen Fluorid als Hexafluorokieselsäure zurück (H_2SiF_6), welche zur Herstellung von Aluminiumfluorid und anderer Fluorverbindungen wie Natrium- und/oder Kaliumfluorosilikaten eingesetzt werden kann. In diesem Fall wird eine verdünnte Lösung von Hexafluorokieselsäure als Wäschermedium eingesetzt. Die Reaktion zur Hexafluorokieselsäure führt zur Bildung von freiem Silika. Die Ablagerung von Silika wird durch vorsichtige Regelung der Kieselsäurestärke kontrolliert. Das Silika wird dann mittels Filtration abgetrennt. Für gewöhnlich erhält man bei der Fluoridrückgewinnung ein Produkt, das eine 20 – 25 % Hexafluorokieselsäure enthält.

Erzielte Umweltvorteile

- Mit zwei oder mehr Absorbern kann eine Rückgewinnungsrate von 99 % oder mehr erzielt werden. Nach [31, EFMA, 2000] liegen die erreichbaren Emissionswerte für Fluorid für Neuanlagen bei 5 mg/Nm^3 ($40 \text{ g/Tonne P}_2\text{O}_5$). In den Niederlanden wurden Emissionswerte von $1 - 5 \text{ mg/Nm}^3$ erreicht [29, RIZA, 2000]
- Rückgewinnung von Hexafluorokieselsäure (H_2SiF_6) mit Verwertungspotenzial (siehe Abschnitt 6.4.4), bezüglich der Herstellung von HF aus Hexafluorokieselsäure, siehe Abschnitt 6.4.10.

Medienübergreifende Effekte

Wasser, Energie und Chemikalienverbrauch für die Wäsche.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Wenn ein Markt vorhanden ist, kann Hexafluorokieselsäure verwertet werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Bezüglich Kostenschätzungen, siehe Tabelle 6.10.

Anlass für die Umsetzung

Reduktion von Fluoridemissionswerten.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

5.4.8 Rückgewinnung und Minderung von Staub aus dem Mahlen des Gesteins

Beschreibung

Staubemissionen beginnen mit dem Entladen, Handhaben und Mahlen des Rohphosphats. Normalerweise wird Rohphosphat per Schiff transportiert. Es wird mit Kränen entladen und mit Förderbändern oder Lastwagen zu den Lager- oder Mühlenbereichen gebracht. Allgemein wird die Ausbreitung von Rohphosphat-Staub durch die Verwendung von geschlossenen Förderbändern und eingehauste Lagerung vermieden. Eine weitere Verbreitung von Rohphosphat-Staub (durch Wind oder Regen) kann durch Maßnahmen der ordentlichen Betriebsführung, wie häufiges Reinigen/Kehren der Flächen der Anlage und des Kais vermieden werden. Aus dem Mahlen des Rohphosphats stammender Staub kann zurückgewonnen werden indem die staubhaltige Luft durch Gewebefilter geleitet wird. Im Allgemeinen können durch den Einsatz von Gewebefiltern Staubemissionswerte von 2 – 10 mg/Nm³ erzielt werden [11, European Commission, 2003]. Allerdings sind die Gesteinspartikel überaus anhaftend und verstopfen deshalb schnell das Filtergewebe. Dies hat einen negativen Effekt auf die Rückgewinnungsrate eines Gewebefilters. Nach [31, EFMA, 2000] beträgt der mit Gewebefiltern erreichbare Staubemissionswert bei neuen Phosphorsäureanlagen 50 mg/Nm³. Gleichwohl wurden durch den Einsatz von Gewebefiltern in den Niederlanden Staubemissionswerte von weniger als 30 mg/Nm³ erreicht. SSP/TSP-Anlagen erreichen durch den Einsatz von Gewebefiltern Emissionen von weniger als 10 mg/m³. Eine Verminderung von Staub aus Mahlvorgängen kann mittels Keramikfiltern erreicht werden und es werden Staubemissionen von <2,5 – 8 mg/Nm³ verwirklicht.

Erzielte Umweltvorteile

- Zurückgewinnung von Rohmaterial
- Staubemissionen deutlich unter 10 mg/m³ [17, 2nd TWG meeting, 2004].

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Die Notwendigkeit, das Gestein zu mahlen hängt vom Gesteinstyp und dem Verfahren ab. [33, VITO, 2005] berichtet über eine Anlage in der gelegentlich Rohphosphat gemahlen wird. Das Gebäude hat keine Belüftung und es entstehen nur diffuse Emissionen.

Wirtschaftliche Aspekte

Siehe [11, European Commission, 2003].

Anlass für die Umsetzung

Reduktion von Staubemissionswerten.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[11, European Commission, 2003, 17, 2nd TWG meeting, 2004, 29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

5.4.9 Auswahl des Rohphosphats (1)

Beschreibung

Idealerweise würde das Gestein aus der bestmöglichen Lagerstätte gänzlich aus Trikalziumphosphat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ bestehen. Die Verunreinigungen des Rohphosphats sind natürlich, aber im Allgemeinen aus einer Reihe von ökonomischen, technischen und ökologischen Gründen unerwünscht.

Rohphosphat kann magmatischer/vulkanischer Herkunft sein oder es handelt sich um Sedimenterz. Auch wenn magmatische Gesteine (Südafrika, Russland) allgemein höhere P_2O_5 -Gehalte aufweisen, sind diese Gesteine allgemein nicht verfügbar. Sedimenterz (USA, Marokko, Algerien) enthalten höhere Mengen an Kalziumverbindungen, was den P_2O_5 -Gehalt vermindert und das $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis erhöht. In vielen Fällen werden Sedimenterze bei der Mine aufkonzentriert und aufbereitet um den Phosphatgehalt zu erhöhen und um Verunreinigungen wie unlöslichen Sand und Steine zu entfernen. Bei der Aufbereitung durch Flotation werden für gewöhnlich organische Additive eingesetzt, die teilweise im Rohphosphat verbleiben. Die Anzahl der Länder, die Rohphosphat liefern, ist begrenzt. Einige Länder exportieren kein Rohphosphat mehr (USA) oder nur in begrenzten Mengen (Russland). Dies wirkt sich auf die Kosten für Rohphosphat aus. Für die Auswahl von Rohphosphat wird nicht nur die Verfügbarkeit, sondern auch Aspekte, die die Logistik betreffen, die Auslegung der verarbeitenden Anlage, Art und Mengen anderer Komponenten (Ca, Fe, Al, C, SiO_2 usw.) und verschiedene lokale Faktoren in Betracht gezogen. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um:

- Der P_2O_5 -Gehalt bestimmt die Kosten für die Logistik
- Das $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis bestimmt die Mengen an Säure und Nebenprodukten (Gips, Kalziumkarbonat)
- Die physikalische Beschaffenheit des Gesteins (Staubentwicklung durch das Handhaben)
- Die Anwesenheit von organischem Kohlenstoff, der die Auflösung und das Verfahren beeinflusst, indem z. B. übermäßige Mengen an NO_x und Geruchsbelästigung entstehen
- Die Anwesenheit weiterer Komponenten wie F, Fe, Al, die das Verfahren beeinflussen, indem z. B. übermäßige Mengen an NO_x oder Fluoridemissionen entstehen oder indem thixotrope Schlämme entstehen (aufgrund der Fe- und Al-Verbindungen), die nur schwierig zu handhaben sind. Durch solche Komponenten kann in den Anlagen, insbesondere in Wärmetauschern und Abgasleitungen, die Bildung von Ablagerungen gefördert und die Filtrierbarkeit beeinträchtigt werden; für gewisse Qualitäten kann die Anwesenheit begrenzter Mengen solcher Komponenten vorteilhaft sein
- Die Anwesenheit anderer Verbindungen wie Si, As und Cd kann aus verschiedenen Gründen unerwünscht sein. Gewisse Spurenelemente dienen als Mikronährstoffe und ihre Anwesenheit ist erwünscht
- Die Fähigkeit, irgendein (oder Kombinationen von) Rohphosphat(en) zu verarbeiten, kann nicht alleine durch Analysen untersucht werden. Es sind in jedem Fall Tests in industriellem Maßstab erforderlich und es ist eine Langzeiterfahrung notwendig, um die Anlagenauslegung, die Prozessparameter und die Gesteinsqualität zu kombinieren und zu optimieren.

Erzielte Umweltvorteile

Die richtige Auswahl des Rohphosphats für eine gegebene Anlage wird

- Die erforderliche Säuremenge minimieren
- Art und Mengen der Nebenprodukte optimieren
- Emissionen in die Umwelt minimieren.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar, könnte aber durch die Verfügbarkeit des passenden Rohphosphats eingeschränkt sein.

Wirtschaftliche Aspekte

Es kann angenommen werden, dass der Preis für Gestein mit wenigen Verunreinigungen mit der Nachfrage ansteigen wird [49, ERM, 2001].

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile, falls die Effizienz des Verfahrens erhöht werden kann.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[29, RIZA, 2000, 49, ERM, 2001]

5.4.10 Auswahl des Rohphosphats (2)

Beschreibung

Die Herstellung von reinem Gips erfordert den Einsatz eines Rohphosphats mit niedrigem Gehalt an Verunreinigungen. Gegenwärtig werden nur begrenzte Mengen Gips für Zwecke wie den Bau von Gebäuden oder als Straßenbelag eingesetzt. Trotzdem sind Baumaterialien, insbesondere zum Innenausbau, in Anbetracht des Umfangs und der Wirtschaftlichkeit ein mögliches weiteres Anwendungsgebiet für das Nebenprodukt Gips. Um den Einsatz auf diesem Markt zu ermöglichen ist es wichtig, dass der Gips nur niedrige Gehalte radioaktiver Verbindungen enthält.

Erzielte Umweltvorteile

- Erleichterung der Verwertung von Phosphogips
- Weniger potenzielle Kontamination im Hinblick auf eine Verbreitung in die Umwelt.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Die Auswahl von Rohphosphat mit niedrigem Gehalt an Verunreinigungen ist auch Gegenstand einer Diskussion im Zusammenhang mit der Anreicherung von Cadmium in landwirtschaftlich genutzten Böden [49, ERM, 2001]. Trotzdem ist das Haupthindernis für die Verwertung von Phosphogips die Erschließung eines Marktes.

Wirtschaftliche Aspekte

Es kann angenommen werden, dass der Preis für Gestein mit wenigen Verunreinigungen mit der Nachfrage ansteigen wird.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile falls der Phosphogips verwertet werden kann.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[29, RIZA, 2000, 49, ERM, 2001]

5.4.11 Decadmierung von H_3PO_4 durch reaktive Extraktion

Beschreibung

Das Verfahren zur Decadmierung wurde in der Beispielanlage im Jahr 1973 installiert und wurde nach einer nassen Zersetzung von Erzen mit Schwefelsäure eingesetzt. Zu einer früheren Version dieses Verfahrens gehörten mehrere Gegenstromextraktionsschritte unter Anwendung von i-Propanol als Lösungsmittel. Zu Beginn war es beabsichtigt, organische Komponenten aus der rohen Phosphorsäure zu entfernen. Anfang der 1990er wurden die Qualitätsstandards für Metallgehalte angehoben, insbesondere für Cadmium. Daher entwickelte die Beispielanlage ein Verfahren, das vor den bereits installierten Extraktionsschritten eingesetzt werden soll.

Die Decadmierung kann wie folgt beschrieben werden:

- Cadmium wird mittels eines Extraktionsschrittes aus der rohen Phosphorsäure entfernt, wobei ein organisches Lösungsmittel eingesetzt wird, das aus einer Mischung eines inerten Lösungsmittels/Aminen oder Ammoniumverbindungen mit einem Chlorokomplex als Gegenion besteht
- Die organische Phase wird abgetrennt
- Cadmium wird aus der organischen Phase durch Rückextraktion mit einer wässrigen Phase entfernt (diese enthält Salzsäure und einen Chlorokomplex von z. B. Zn oder Fe). Der Mechanismus kann als das Austauschen des Chlorokomplexes und des Cadmiums zwischen den beiden Phasen verstanden werden
- Die Phasen werden voneinander getrennt
- Cadmium wird aus der wässrigen Phase entfernt.

Die ideale Verfahrenstemperatur liegt zwischen 15 und 25 °C. Das Verfahren kann kontinuierlich oder im Chargenbetrieb eingesetzt werden. Die Anwendung des Verfahrens hat als spezifische Vorbedingung, dass die Phosphorsäure mittels H_2SO_4 aus Rohphosphat hergestellt wird und nicht mittels HCl oder HNO_3 . Angewandt auf Phosphorsäure mit P_2O_5 -Gehalten von 28 bis 58 Gew-% kann Cadmium um 95 % vermindert werden.

Cadmium wird im letzten Verfahrensschritt nach der Decadmierung aus der wässrigen Phase durch Fällung entfernt. Dies beinhaltet Folgendes:

- Physikalische Trennung der wässrigen Phase von der organischen Phase
- Destillation der verdünnten Salzsäurelösung
- Kühlung der konzentrierten Lösung, was zur Fällung von Cadmiumverbindungen in einer feinkristallinen Modifikation führt
- Dekantieren der gefällten Cadmiumverbindungen.

Nach der Abtrennung von Salzsäure und Cadmium wird das verbleibende Filtrat in die ursprüngliche rohe Phosphorsäure zurückgeführt und die Salzsäure wird wieder für den Extraktionsschritt eingesetzt. Daher werden die Flüssigkeiten in einem geschlossenen Kreislauf gehandhabt.

Erzielte Umweltvorteile

- Effizienz der Decadmierung: 95 %.

Medienübergreifende Effekte

- Hoher Energieverbrauch.

Betriebsdaten

Siehe Beschreibung.

Anwendbarkeit

Für spezielle Anwendungen, wie z. B. für Futter- oder Lebensmittelphosphate oder für pharmazeutische Anwendungen könnte der Einsatz dieser Technik möglicherweise empfohlen werden [50, German UBA, 2002].

Zur Abtrennung von Arsen wird der rohen Säure eine Na_2S -Lösung zugesetzt und das gefällte Arsensulfid wird durch Filtration entfernt.

Die Abtrennung von Cadmium mittels eines Komplexbildungsmittels wie Alkyldithiophosphorsäurealkylester kann auch als Fällungsreaktion klassifiziert werden, weil der gefällte Cadmiumkomplex in festem Zustand entweder direkt oder nach Zugabe eines Filtrierhilfsmittels oder Absorbens abgetrennt wird. Solch ein Verfahren wird von Tessenderlo Chemie (Belgien) großtechnisch betrieben.

Eine weitere Reinigung von nasser Phosphorsäure durch Fällung von kationischen Verunreinigungen, insbesondere von Fe, Al, Mg und Ca, ist durch Neutralisation der Säure mit Natronlauge möglich. Die gefällten Metallphosphate werden unter Druck von der resultierenden Natriumphosphatlösung abfiltriert, welche 18 – 20 % P_2O_5 enthält. Um die P_2O_5 -Verluste im Filterkuchen von >10 % auf <5 % zu senken wird der Filterkuchen mit weiterer Natronlauge zu einer Trinatriumphosphatlösung und fällbaren Metallhydroxiden aufgearbeitet. Da bei diesem Neutralisationsverfahren die Phosphorsäure in eine Phosphatsalzlösung umgewandelt wird ist der Nutzen begrenzt. Beispielsweise wird nasse Phosphorsäure in der EU über diesen Weg zur Herstellung von Phosphaten für Detergentien (Pentanatriumtriphosphat) verwendet [15, Ullmanns, 2001].

Wirtschaftliche Aspekte

Hohe Zusatzkosten.

Anlass für die Umsetzung

Qualitätsstandards für Qualitäten, die nicht für Düngemittel bestimmt sind.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[50, German UBA, 2002], Chemische Fabrik Budenheim (CFB), das Verfahren ist nicht mehr in Betrieb.

5.4.12 Einsatz von Tröpfchenabscheidern

Beschreibung

Zur Minimierung der Kontamination des Abwassers aus dem Wäscher mit P_2O_5 werden Dämpfe aus dem Einspritzkühler und den Vakuumverdampfern gewöhnlich über einen Abscheider geleitet, um Phosphorsäuretröpfchen zu entfernen, die mit den Dämpfen ausgeschleppt werden.

Trotz des Einsatzes eines Abscheiders können die Abwässer aus Wäschern und Kondensatoren niedrige Gehalte von Phosphorsäure enthalten. Die Entfernung von Phosphat kann durch den Einsatz von Magnesiumammoniumphosphat (Struvit) oder durch Fällung von Kalziumphosphat erreicht werden. Obwohl mehrere Anlagen zur Rückgewinnung von Phosphor errichtet worden sind, wurde die Phosphorelimination in Phosphorsäureanlagen noch nicht praktiziert.

Erzielte Umweltvorteile

Erhöhte P_2O_5 -Effizienz und verminderte Phosphatmissionen auf dem Wasserpfad.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar wenn Einspritzkühlung und Vakuumverdampfung eingesetzt werden.

Ein ähnlicher Effekt ist erreichbar durch den Einsatz von Flüssigkeitsringpumpen oder Wäsche mit Recycling der Ring- oder Wäscherflüssigkeit.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor. Könnte eine Voraussetzung für die Rückgewinnung von Hexafluorokieselsäure sein.

Anlass für die Umsetzung

Vermeidung von Emissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

5.4.13 Entsorgungs- und Verwertungsoptionen für Phosphogips

Beschreibung

Heutzutage praktizieren alle Anlagen in der EU Entsorgung zu Lande [154, TWG on LVIC-AAF], da eine Entsorgung in das Meer nicht mehr akzeptiert wird.

Viele wichtige Erwägungen bei der Auslegung und dem Bau von Gipslägern gründen auf der Notwendigkeit, sowohl den Gips als auch das saure Sickerwasser in einem geschlossenen System zu halten. Zur Vermeidung von Verschmutzung des Untergrunds und des Grundwassers durch saures und kontaminiertes Sickerwasser aus dem Phosphogips und durch Abwässer (Prozesswasser und Regenwasser) sind strenge vorbeugende Maßnahmen erforderlich, wie Gräben zur Sickerwassersammlung, Abschöpfbrunnen, natürliche Barrieren und Dichtungssysteme. Zusätzlich ist es zur Vermeidung oder Minimierung von Verschmutzung von umgebenden Flächen oder Wassersystemen notwendig, Vorkehrungen für den Überlauf von Abwässern zu treffen. Das Abwasser erfordert angemessene Behandlung, wie Immobilisierung von löslichem P_2O_5 und Spurenelementen durch Neutralisation, bevor es aus dem System freigesetzt werden kann. Abgesehen von der Kontrolle beim Aufbau der Gipshalde, wird das Abwasser einer Gipshalde für viele Jahre nachdem die Säureanlage ihre Produktion eingestellt hat eine Behandlung erfordern.

Ein dritter und interessanter Weg um mit dem Entsorgungsproblem für Phosphogips umzugehen ist die Verbesserung der Qualität des Gipses, so dass er wie natürlicher Gips oder Gips aus der Rauchgasentschwefelung als Resource genutzt werden kann. Es gibt viele Beispiele für den Einsatz von Phosphogips. Tabelle 5.10 gibt eine Übersicht über die Anwendungen von Phosphogips. Es sollte festgehalten werden, dass verschiedene kommerzielle Anwendungen unterschiedliche Gipstypen erfordern.

In der Vergangenheit waren nicht alle Anstrengungen zur Verwendung des Gipses erfolgreich, hauptsächlich im Hinblick auf die Qualität. In den meisten Fällen stellt die Radioaktivität des Gipses ein besonderes Problem dar. Auch die Restsäure oder der P_2O_5 -Gehalt des Gipses sind wichtige Faktoren. Die Anwendung von Phosphogips erfordert die Herstellung eines sauberen, reinen Gipses.

	Anhydrit $CaSO_4$	Dihydrat $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$	Hemihydrat $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$
Bau	Zement für Bodenestrich (als Absetzregulator)	Zement (als Absetzregulator)	Putz (Stuck), Gipsplatten, Deckenfliesen, Gipssteine, Bodenestrich
Landwirtschaft	Zur Bodenanreicherung als eine Kalziumquelle und Schwefelträger, als Füllstoff in Insektiziden und als Füller bei der Herstellung von Düngemitteln	Zur Boden-anreicherung, als Träger und Füllstoff in Insektiziden und als Füller bei der Herstellung von Düngemitteln	Als Kalzium- und Schwefelquelle
Industrielle Anwendungen /andere	Füller/Pigment in einer Vielzahl von Anwendungen	Füller/Pigment in einer Vielzahl von Anwendungen, Herstellung von Ammoniumsulfat und Schwefelsäure	Füller/Pigment in einer Vielzahl von Anwendungen

Tabelle 5.10: Überblick zu den Anwendungen von Phosphogips [29, RIZA, 2000]

Erzielte Umweltvorteile

- Die Verwertung von Phosphogips wäre eine wünschenswerte Lösung.

Medienübergreifende Effekte

- Entsorgung in das Meer: Phosphogips enthält oft eine weite Spanne von Verunreinigungen von denen einige als potenzielle Gefahr für die Umwelt und Gesundheit eingeschätzt werden.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Die Verwertung ist allgemein anwendbar, wenn ein Markt zur Verfügung steht. Gegenwärtig wird in Europa nur der von Prayon S.A. (Belgien) hergestellte Phosphogips in kommerziellem Maßstab verwendet (80 % der Gesamtproduktion). Dort wird der Gips als Putz verwendet. In Finnland (Kemira) wird einiger Phosphogips in der Papierindustrie verwendet. In den Niederlanden (Kemira) wurde die Anwendung von Phosphogips in einer Vielzahl von Bauprodukten (Putz, Mauersteine, Gipsplatten) im Pilotmaßstab mit positiven Ergebnissen demonstriert.

[33, VITO, 2005] berichtet, dass das Haupthindernis für die Verwertung des Phosphogipses der Transport eines Niedrigpreisproduktes darstellt.

Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile im Fall der Verwertung des Phosphogipses.

Anlass für die Umsetzung

Notwendigkeit zur Entsorgung oder (besser) Verwertung des in großen Mengen anfallenden Nebenproduktes Phosphogips.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000, 33, VITO, 2005]

5.4.14 Aufwertung von Phosphogips

Beschreibung

Es scheint, dass viele der im Phosphogips vorhandenen Verunreinigungen in den kleinsten Gipspartikeln angereichert sind. Zu diesen Verunreinigungen gehören Quecksilber, die gewöhnlichen Schwermetalle, die Radionuklide und die Lanthanide. Daher kann durch Abtrennung der Partikelgrößenklasse mit den kleinsten Partikeln die Qualität des übrigen Gipses substantziell verbessert werden. Die Abtrennung kann erzielt werden, indem der Gips durch ein Hydrozyklon geleitet wird, so wie es im Pilotmaßstab von Kemira und Hydro Agri in den Niederlanden demonstriert wurde [29, RIZA, 2000]. In diesem Fall wurden nur 4 % der gesamten Gipsmenge als Feinanteil abgetrennt. Die Anwendung dieser Technik im großtechnischen Maßstab würde keine größeren Hydrozyklone erfordern als jene, die im Pilotversuch eingesetzt wurden, sondern es wären mehrere Hydrozyklone erforderlich, weshalb ein „Scale-up“ kein Problem sein sollte.

Ein zusätzlicher Vorteil der Abtrennung der kleinsten Partikel aus dem Gipsschlamm kann die Verbesserung der Wasch- und Filtereigenschaften des Gipses sein. Pilotversuche bei Kemira und Hydro Agri in den Niederlanden zeigten, dass nach dem Waschen und Filtrieren des nach Partikelgrößentrennung mittels Hydrozyklon übrigen Schlamms noch eine substantielle Menge P_2O_5 aus dem Gips abgetrennt wurde, und das, obwohl Kemira in seinem normalen Verfahren einen Aufschlammfilter einsetzt. Es sollte daher technisch möglich sein diese P_2O_5 -Werte in das Verfahren zurückzuführen und damit die Gesamteffizienz für P_2O_5 zu erhöhen. Nach der Vakuumfiltration bleibt ein Filterkuchen mit einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 10 % zurück. Solche Werte werden von der Gipsindustrie zur Weiterverarbeitung des Gips zu Produkten gefordert.

Der in den Hydrozyklonen abgetrennte Feinanteil wird als ein verdünnter Schlamm (0,5 – 1 Gew-%) freigesetzt. Wegen des relativ hohen Gehalts an Verunreinigungen im Feinanteil ist es schwierig, für diese Fraktion eine sinnvolle Anwendung zu finden. Es verbleiben die zwei grundlegenden o.g. Entsorgungsoptionen, nämlich Einleitung in das Meer oder Ablagerung zu Land. Im zweiten Fall wird man den Feinanteil zuerst aus dem Schlamm zurückgewinnen müssen, z. B. durch Filtration.

Erzielte Umweltvorteile

- Sauberer Phosphogips für die Wiederverwendung oder Entsorgung
- Potenzial zur Erhöhung der P_2O_5 -Effizienz des Herstellungsverfahrens.

Medienübergreifende Effekte

- Stromverbrauch
- Die resultierende Fraktion mit hohem Anteil an Verunreinigungen muss bedacht werden.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar, aber nicht im großtechnischen Maßstab demonstriert.

Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile, falls der Phosphogips verwertet werden kann.

Anlass für die Umsetzung

Umwelt und Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[29, RIZA, 2000]. Kemira Agro Pernis führte Pilotversuche durch, bevor das Werk geschlossen wurde. Das Hauptziel dieser Versuche war es, einen Gips herzustellen, der sich z.B. für Bauarbeiten eignet.

5.4.15 Thermisches Verfahren

Beschreibung

Bezüglich des thermischen Verfahrens siehe auch [155, European Commission, 2006].

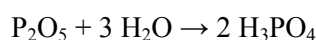
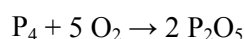
Die Produktion von thermischer Phosphorsäure wird in zwei Stufen durchgeführt. Zuerst wird aus Rohphosphat elementarer Phosphor hergestellt. Dann wird der elementare Phosphor mit Luft zu P_2O_5 oxidiert, welches anschließend zur Herstellung von Phosphorsäure hydratisiert wird.

Elementarer Phosphor wird aus Rohphosphat gewonnen. Die Beispielanlage verwendet eine Mischung aus Sedimentgestein und magmatischem Gestein. Das Verfahren beginnt mit dem Mahlen des Rohphosphats. Das gemahlene Rohphosphat wird mit einem Schlamm aus Wasser, Lehm und verschiedenen phosphorhaltigen Abfallströmen gemischt, aus dem in einem Granulator Pellets erzeugt werden. Die Pellets werden in einem Ofen bei einer Temperatur von ungefähr 800 °C gesintert. Phosphor wird aus den gesinterten Pellets durch Erwärmen der Pellets mit Koks und Kiesel auf ungefähr 1500 °C in einem Elektroofen freigesetzt. Dies führt zu einer reduzierenden Umgebung und der Bildung von Schlacke. Die Gesamtreaktion kann wie folgt zusammengefasst werden:



Das Verfahren liefert hauptsächlich gasförmigen Phosphor, Kohlenmonoxid und eine flüssige Schlacke. Die Gasphase wird zuerst über einen Elektrofilter geleitet, um Staub zu entfernen (Cottrell-Staub). Anschließend wird der gasförmige Phosphor vollständig mittels Kondensation zurückgewonnen. Die übrige Gasphase besteht hauptsächlich aus Kohlenmonoxid. Dieses Gas wird am Standort als Brennstoff eingesetzt (z. B. in den Sinteröfen) und wird an das nahegelegene Kraftwerk verkauft. Verbleibendes Gas (soweit dies auftritt) wird abgefackelt. Die flüssige Schlacke wird chargenweise aus dem Ofen abgezapft und ergibt als Nebenprodukt eine Phosphorschlacke (der größere Teil) und eine Ferrophosphorschlacke (eine kleinere Menge). Nach weiterer Verarbeitung wird erstere als Gründungsmaterial in Großbauten eingesetzt, während zweitere in der Eisen- und Stahlindustrie als Stahlzusatz verwendet wird. Die P-Abscheiderate des Phosphorverfahrens beträgt ungefähr 94 %. Der übrige Phosphor verbleibt hauptsächlich in der Ofenschlacke (als nicht reagiertes Phosphat). Kleinere Mengen verbleiben im Ferrophosphor (als Legierung) und im Cottrell-Staub.

Um aus elementarem Phosphor Phosphorsäure herzustellen, wird zuerst der Phosphor zusammen mit Luft in einen Reaktionskessel überführt, worauf der Phosphor zu P_2O_5 oxidiert. Die bei dieser Reaktion entstehende Wärme wird für die Erzeugung von Hochdruckdampf eingesetzt. Anschließend wird das P_2O_5 mit verdünnter Phosphorsäure versetzt und reagiert mit dem in der Säure vorhandenen Wasser unter Bildung von Phosphorsäure. Für dieses Verfahren werden zwei Anordnungen verwendet. In einem Fall wird die Absorption des P_2O_5 in der verdünnten Phosphorsäure im gleichen Reaktionsapparat durchgeführt, in dem auch die Oxidation des Phosphors stattfindet. Im anderen, bevorzugten Fall wird die Reaktion von P_2O_5 zu Phosphorsäure in einem separaten Absorptionsturm durchgeführt, was eine Energierückgewinnung in Form von Hochdruckdampf ermöglicht. Die Herstellung von Phosphorsäure aus elementarem Phosphor wird durch die folgenden Reaktionen beschrieben:



Erzielte Umweltvorteile

- Herstellung einer reineren Säure.

Medienübergreifende Effekte

Tabelle 5.11 zeigt ein Beispiel für Emissionswerte und den miterzeugten Output. Tabelle 5.12 zeigt typische Verbrauchswerte für die Produktion von H_3PO_4 mit dem thermischen Verfahren. Die hauptsächlichen Quellen für Emissionen und Abfall bei der Herstellung von Phosphor und Phosphorsäure aus elementarem Phosphor sind:

1. Sintern von Rohphosphat-Pellets und Trocknen von Koksen im Sinterofen.

Das Abgas aus dem Sinterofen enthält ein weites Spektrum von Schadstoffen wie Staub, Fluorid, Phosphat, Schwermetalle, Radionuklide und SO_2 und NO_x . Das Abgas aus den Öfen wird in zweistufigen Wäschersystemen mit geschlossenen Wasserkreisläufen gereinigt, bevor es in die Luft emittiert wird. Um eine Anreicherung zu vermeiden werden Schadstoffe aus dem im Kreislauf geführten Waschwasserstrom durch Neutralisation, gefolgt von Flockulation und Feststoffabtrennung, entfernt. Die erhaltenen Feststoffe werden entweder über die Schlammstation oder (nach Trocknung) mit dem Rohphosphat in das Verfahren zurückgeführt.

2. Kalzinierung des Cottrell-Staubs, Abfackeln von Brennstoff und Ableitung von flüssiger Schlacke aus dem Phosphorofen.

Die im Phosphorofen hergestellte Gasphase enthält eine beträchtliche Menge Staub (sogenannter Cottrell-Staub) welcher mit einem Elektrofilter entfernt wird. Als Resultat der geschlossenen Kreislaufführung des Verfahrens (Wiederverwendung von Abfallströmen) ist der Staub mit Schwermetallen (hauptsächlich Zink) und Radionukliden (wie ^{210}Po und ^{210}Pb) angereichert. Der Staub wird mit Wasser gemischt und in die Schlammstation zurückgeführt. Jedoch wird aufgrund des hohen Zinkgehalts im Staub ein Teil abgetrennt, um eine übermäßige Anreicherung zu vermeiden. Der Staub wird kalziniert (Emission von Staub, F und P_2O_5 in die Luft) und gelagert. In naher Zukunft wird die Lagerung durch eine spezielle Lageranlage für alle Arten von radioaktivem Abfall ersetzt. Nach der Rückgewinnung von Phosphor aus dem Gas besteht das verbleibende Gas hauptsächlich aus Kohlenmonoxid. Dieses Gas wird am Standort als Brennstoff eingesetzt (z. B. in den Sinteröfen) und wird an das nahegelegene Kraftwerk verkauft. Verbleibendes Gas (soweit dies auftritt) wird abgefackelt und trägt zu den SO_2 - und NO_x -Emissionen in die Luft bei. Die während des Ableitens der flüssigen Schlacke aus dem Phosphorofen freiwerdenden Dämpfe werden entfernt und mit Wasser in einem Venturiwäscher gewaschen, bevor sie in die Luft emittiert werden. Prozessabwässer, die in Kontakt mit Phosphor kamen, werden zur Abwasseranlage geschickt. Nach der Behandlung (Sedimentation gefolgt durch Neutralisation, Flockulation und Abtrennung der gebildeten Feststoffe) werden 70 bis 90 % des Wassers in das Verfahren zurückgeführt. Das übrige Wasser wird zur weiteren Entfernung von P_2O_5 mit Kalk behandelt und anschließend in einer biologischen Abwasserbehandlungsanlage behandelt, bevor es ins Meer eingeleitet wird. Alle Feststoffe werden in das Verfahren zurückgeführt.

3. Oxidation des Phosphors in der Säureanlage und Entfernung von Arsen aus der Säure.

Das Abgas von den Säuretürmen ist mit Spuren von P_2O_5 und Phosphorsäure kontaminiert. Um die Emissionen zu minimieren wird das Abgas gekühlt, mit Kreislaufsäure und Wasser gewaschen und anschließend in einem Venturiwäscher (verdünnte Säure) und einem Demister behandelt. Überschüssige Waschflüssigkeit aus dem Rückgewinnungssystem wird entweder in der Anlage zur Reinigung der nassen Phosphorsäure oder der Schlammstation wiederverwendet. Die Emissionen der Säureanlage sind im Vergleich zu den Emissionen der Sinter- und der Phosphoranlage klein. Aufgrund der spezifischen Anwendungsgebiete (z. B. Lebensmittelzusatz und Getränke) müssen Spuren von Arsen in der Phosphorsäure entfernt werden. Um dies zu erreichen wird die Säure mit Natriumhydrogensulfid (NaHS) versetzt, worauf Arsen als Arsensulfid (As_2S_3) ausfällt. Nach Abtrennung und weiterer Verarbeitung erhält man letzteres in konzentrierter Form und es wird als gefährlicher Chemieabfall gelagert.

Emission oder Erzeugung von		Pro Tonne P ₂ O ₅	
		Wert	Einheit
In die Luft	Phosphat (P)	0,6	kg
	Fluor (F)	0,1	
	Staub	0,4	
	Cadmium	1,0	g
	Blei	6,0	
	Zink	5,9	
	Po-210	3,5	MBq
	Pb-210	0,3	
Ins Wasser	Phosphat (P)	0,7	kg
	Fluor (F)	0,7	
	Cadmium	0,2	g
	Quecksilber	<0,01	
	Arsen	<0,07	
	Schwermetalle	14	MBq
	Po-210	0,05	
	Pb-210	0,06	
Nebenprodukt	Brennstoff ⁽¹⁾	1500 – 1600	Nm ³
	Phosphorofen-Schlacke	3,2	Tonnen
Abfall	Cottrell-Staub	3,2	kg
	Arsensulfid-Filterkuchen	0,1	
(1) 1998 wurden ca. 20 % dieses Gases abgefackelt			

Tabelle 5.11: Emissionswerte und Nebenprodukt bei der Herstellung von thermischer H₃PO₄ [29, RIZA, 2000]

Betriebsdaten

Tabelle 5.12 zeigt typische Verbrauchswerte für die Herstellung von thermischer H₃PO₄.

Verbrauch von	Pro Tonne P ₂ O ₅	
	Wert	Einheit
Rohphosphat	3,0 – 3,4	Tonnen
Lehm	0,2 – 0,3	
Koks	0,5 – 0,6	
Prozesswasser	40	m ³
Kühlung	120	
Elektrische Energie	5700 – 6000	kWh
Erdgas	n.v.	
Dampf	n.v.	
n.v. = nicht verfügbar		

Tabelle 5.12: Typische Verbrauchswerte für die Herstellung von thermischer H₃PO₄ [29, RIZA, 2000]

Anwendbarkeit

Gegenwärtig werden nur 20 % des hergestellten Phosphors in Phosphorsäure umgewandelt. In der Vergangenheit wurde eine beträchtliche Menge thermischer Phosphorsäure für die Herstellung von Natriumphosphatsalzen verwendet. Thermische Phosphorsäure wird jedoch aus ökonomischen Gründen mehr und mehr durch gereinigte nasse Phosphorsäure ersetzt. Thermische Phosphorsäure wird nahezu ausschließlich für spezifische Anwendungen wie die Behandlung von Metalloberflächen in der Mikroelektronikindustrie und zur Säuerung von Getränken hergestellt, die eine sehr reine Säure erfordern.

Wirtschaftliche Aspekte

Im Vergleich zum Nassverfahren höhere Kosten pro Tonne H_3PO_4 .

Anlass für die Umsetzung

Anforderungen an die Produktreinheit.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[29, RIZA, 2000], Thermphos International, Vlissingen

5.5 BVT für Phosphorsäure

BVT ist die Anwendung der gemeinsamen BVT in Abschnitt 1.5.

BVT hinsichtlich der Lagerung ist die Anwendung der BVT gemäß [5, European Commission, 2005].

BVT für bestehende Anlagen, die ein nasschemisches Verfahren anwenden, ist die Einhaltung von P_2O_5 -Effizienz von 94,0 – 98,5 %, z. B. durch den Einsatz einer oder einer Kombination der folgenden Techniken:

- Dihydratverfahren oder verbessertes Dihydratverfahren (siehe Abschnitt 5.4.1)
- Erhöhung der Verweildauer (siehe Abschnitt 5.4.1)
- Umkristallisationsverfahren (siehe Abschnitte 5.4.3, 5.4.4 und 5.4.5)
- Aufschlännen (siehe Abschnitt 5.4.6)
- Zweistufige Filtration (siehe Abschnitte 5.4.4 und 5.4.5)
- Rückführung von Wasser von der Phosphogipshalde (siehe Abschnitt 5.4.1)
- Auswahl des Rohphosphats (siehe Abschnitte 5.4.9 und 5.4.10).

BVT für Neuanlagen ist die Einhaltung von P_2O_5 -Effizienzen von 98,0 % oder höher, z. B. durch die Anwendung eines Umkristallisationsverfahrens mit zweistufiger Filtration (siehe Abschnitte 5.4.4 und 5.4.5).

BVT für das nasschemische Verfahren ist die Minimierung der Emissionen von P_2O_5 durch den Einsatz einer oder einer Kombination der folgenden Techniken (siehe Abschnitt 5.4.12):

- Tröpfchenabscheider dort, wo Steigrohrkühler und/oder Vakuumverdampfer eingesetzt werden
- Flüssigkeitsringpumpen mit Rückführung der Ringflüssigkeit in das Verfahren
- Abgaswäsche mit Rückführung der Waschflüssigkeit.

BVT ist die Minderung von Staubemissionen aus dem Mahlen von Gestein, z. B. durch den Einsatz von Gewebefiltern oder Keramikfiltern und die Einhaltung von Staubemissionswerten von 2,5 – 10 mg/Nm³ (siehe Abschnitt 5.4.8).

BVT ist die Vermeidung der Ausbreitung von Rohphosphat-Staub durch die Verwendung von geschlossenen Förderbändern, eingehauste Lagerung und häufiges Reinigen/Kehren der Anlageflächen und des Kais (siehe Abschnitt 5.4.8).

BVT ist die Minderung von Fluoridemissionen durch den Einsatz von Wäschern mit geeigneten Waschflüssigkeiten und die Einhaltung von Fluoridemissionswerten von 1 – 5 mg/Nm³ angegeben als HF (siehe Abschnitt 5.4.7).

BVT für nasschemische Verfahren ist die Vermarktung des erzeugten Phosphogipses und der Hexafluorokieselsäure und, sollte kein Markt vorhanden sein, seine Entsorgung. Hinsichtlich vorbeugender Maßnahmen betreffend die Phosphogipshalde und der Rückführung von Wasser von diesen Halden (siehe Abschnitt 5.4.13).

BVT für nasschemische Verfahren ist die Vermeidung von Fluoridemissionen in das Wasser, z. B. durch den Einsatz von indirekten Kondensatorsystemen oder durch eine Wäsche mit Rückführung oder Vermarktung der Waschflüssigkeit (siehe Abschnitt 5.4.7).

BVT ist die Behandlung von Abwasser durch den Einsatz einer Kombination der folgenden Techniken (siehe Abschnitt 5.4.7)

- Neutralisation mit Kalk
- Filtration und optional Sedimentation
- Rückführung der Feststoffe auf die Phosphogipshalde.

6 HYDROFLUORIC ACID

6.1 General information

Production capacity in the EU is around 300000 tonnes of HF per year. Approximately 80 % of the production is in the anhydrous form and the rest aqueous. Half of this output is used internally as an intermediate within the producing companies whilst the other half is sold on the open market. The major applications, in addition to its use as a raw material for fluorocarbons, are in the steel, glass and in alkylation processes in industry. The market has been quite static in recent years. HF is also used as a raw material for inorganic salts, hydrochlorofluorocarbons, and perfluorocarbons, as well as for fluoropolymers.

Different quality grades of HF are needed by the market, which may require different purification measures depending on requirements.

The producers have jointly prepared guidelines and recommendations on the safe handling and manufacturing of HF over the last 25 years taking account of the corrosive and toxic nature of the substance.

The EU plants are located in the Czech Republic, UK, Germany, France, Italy, Spain and Greece. Tabelle 6.1 shows the production plants in Europe. The majority of the plants were built between 1917 and 1989, but all have undergone major refurbishment during the last twelve years. The plant size varies from below 5000 to above 40000 tonnes/year. In Europe, approximately 400 people in total are employed directly in the manufacturing of HF.

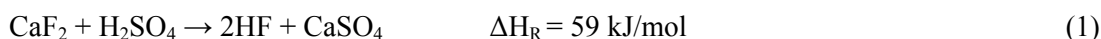
Company
Arkema SA, (formerly Atofina SA), Pierre-Bénite
Lanxess, (formerly Bayer AG), Leverkusen
Derivados del Fluor SA, Ontón
Fluorchemie Dohna GmbH, Dohna
Fluorchemie Stulln GmbH, Stulln
Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH
INEOS Fluor Limited, Runcorn
Chemical Works Lubon S.A., Lubon
Phosphoric Fertilizers Industry SA, Thessaloniki
Solvay Fluor GmbH, Bad Wimpfen
Solvay Fluor Italy, Porto Marghera
Spolchemie AS, Ústi nad Labem

Tabelle 6.1: HF production plants in Europe
[6, German UBA, 2000, 22, CEFIC, 2000, 24, Dreveton, 2000]

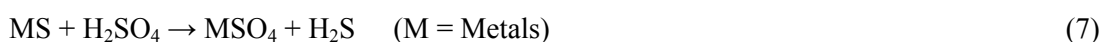
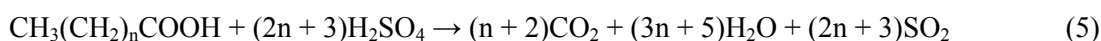
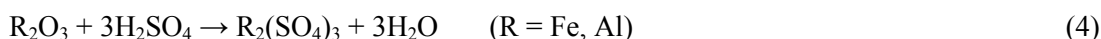
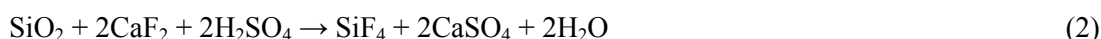
6.2 Applied processes and techniques

6.2.1 Overview

Hydrogen fluoride and hydrofluoric acid are produced by the conversion of dried fluorspar using concentrated sulphuric acid at elevated temperatures in accordance with the following reaction:



There are secondary reactions due to impurities contained in the fluorspar. These occur alongside the main reaction, forming, e.g. silicon tetrafluoride, sulphur dioxide, hydrogen sulphide, carbon dioxide, water and elementary sulphur in accordance with the following reaction equations:



H₂S formed by reaction (7) is converted to sulphur according to reaction (8). Water formed by these reactions is removed from the reaction gases by absorption in sulphuric acid. Oleum is added, to provide the SO₃ reacting according to equation (9) to maintain the concentration of the sulphuric acid being fed to the reactor, at a constant level.



As an alternative, HF can be produced starting from H₂SiF₆ (see Section 6.4.10).

6.2.2 Fluorspar

[22, CEFIC, 2000]

The raw material for the production of HF is fluorspar, which is mined with a mass content of between 30 and 60 % CaF₂ in the crude ore. The crude ore is ground and the CaF₂ is separated from the other minerals by physical flotation at the mining site. The flotation chemicals in current use are mainly saturated and unsaturated vegetable fatty acids. They remain in the fluorspar, which should ideally contain at least 97 % CaF₂ for use as "acid spar".

Tabelle 6.2 shows the components in acid spar. Acid spar should not contain any fraction above 0.2 mm in diameter. It is transported to the user as a bulk material with a water content of approximately 10 % to minimise dust generation.

The fluorspar needs to be dried before it is fed to the hydrogen fluoride plant. This is usually carried out in directly heated flue-gas driers at approximately 120 °C. There are also plants without spar drying equipment, but which purchase the spar already dried elsewhere.

Component	Portion (mass content in %) Maximum acceptable values
CaF ₂	>97.0
SiO ₂	<2.0
CaCO ₃	<2.0
Residual oxides (Fe and Al)	<2.0
MgCO ₃	<1.0
BaSO ₄	<1.0
Sulphides as S	<0.05
Phosphates as P ₂ O ₅	<0.2
Flotation chemicals (saturated and unsaturated fatty acids)	<0.3

Tabelle 6.2: Components in acid spar
[22, CEFIC, 2000]

6.2.3 Reaction stage and options for increasing the capacity

Abbildung 6.1 gives an overview of the production of HF. The HF processes in use are generally continuous in operation, using indirectly heated flue-gas rotary kilns. SO₃ is supplied as oleum, which is mixed with fresh concentrated sulphuric acid (95 to 99 % H₂SO₄) and water, and solids containing sulphuric acid, which are recirculated after use as the scrubbing medium in the process gases scrubbing and condensing part of the plant. From this point, the mixture is called "feed sulphuric acid", which has a concentration of 90 to 95 % H₂SO₄. The endothermic reaction energy is supplied by heating the steel shell of the kiln up to approximately 450 °C.

The whole HF plant is maintained under suction to minimise HF emissions. The reactors have to be carefully sealed to prevent air ingress in order to minimise the waste gas volume [22, CEFIC, 2000].

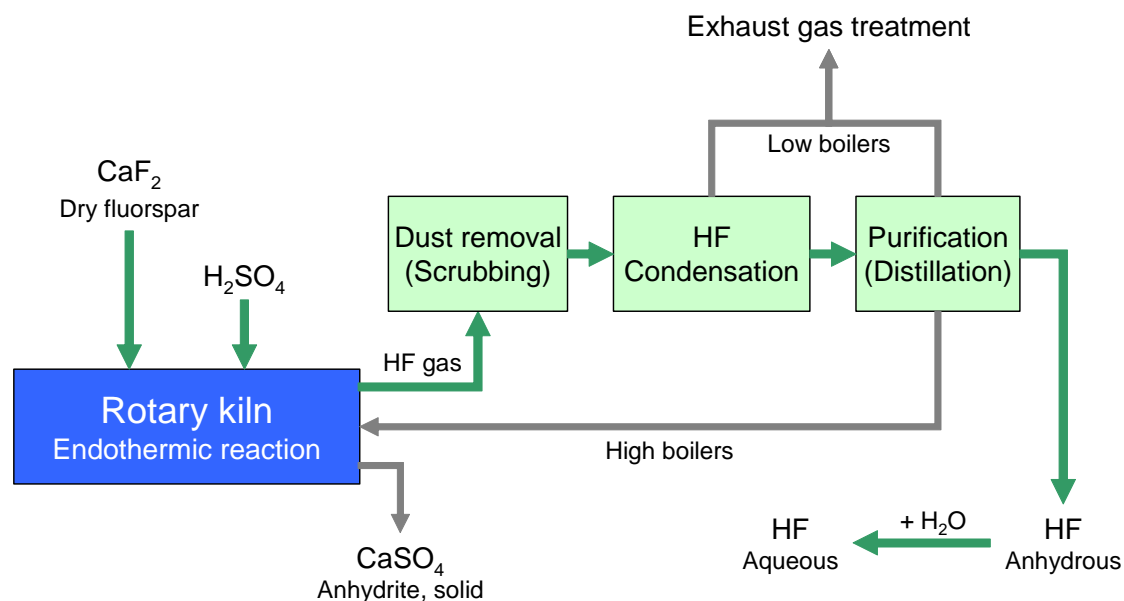


Abbildung 6.1: Overview of the production of HF
The figure is based on [22, CEFIC, 2000] and [20, Eurofluor, 2005].

The heated kiln surface area needed to produce 1 tonne HF/d is approximately 5 to 10 m² with this arrangement. Dried fluorspar is not easily mixed with the sulphuric acid due to the flotation chemicals. Tabelle 6.3 shows the options to achieve a higher HF production capacity for a given kiln and Abbildung 6.2 illustrates the different option including energy supply and heat recovery. Energy consumption is reduced by heat recovery in most plants, by preheating the air supplied to the main burner in a recuperator using the rotary kiln flue-gas as a heat source. The production of HF solution causes higher fuel consumption, because of the higher level of H₂O present in the kiln.

Preheating H₂SO₄	
Pre-reactor (kneader)	Mixing fluorspar and feed sulphuric acid in an indirectly heated pre-reactor before feeding the partially reacted mass to the rotary kiln. In the pre-reactor, the reaction mixture changes from liquid to a pasty and sticky consistency and is extremely corrosive and abrasive. It needs special knowledge regarding the materials of construction to reduce corrosion. The use of pre-reactors can significantly reduce the heated kiln surface area typically by 30 %
Calcination	Calcination of the dried fluorspar, by heating it directly with flue-gases containing oxygen to 400 – 450 °C. The calcined spar is free of organics; 95 % are burned to CO ₂ and H ₂ O and 5 % are emitted as crack-products. This can be easily fed with the sulphuric acid. SO ₂ formation is avoided and the heated kiln surface necessary to produce 1 tonne HF/day is only 2.5 – 3 m ²

Tabelle 6.3: Options to achieve a higher production capacity for a given kiln

Process gases may be discharged either at the feed end or at the anhydrite discharge end of the kiln. In the first case, the temperature of the process gases leaving the reactor system is approximately 150 °C and approximately 220 °C in the second case where the temperature of the anhydrite is in the range of 200 – 220 °C.

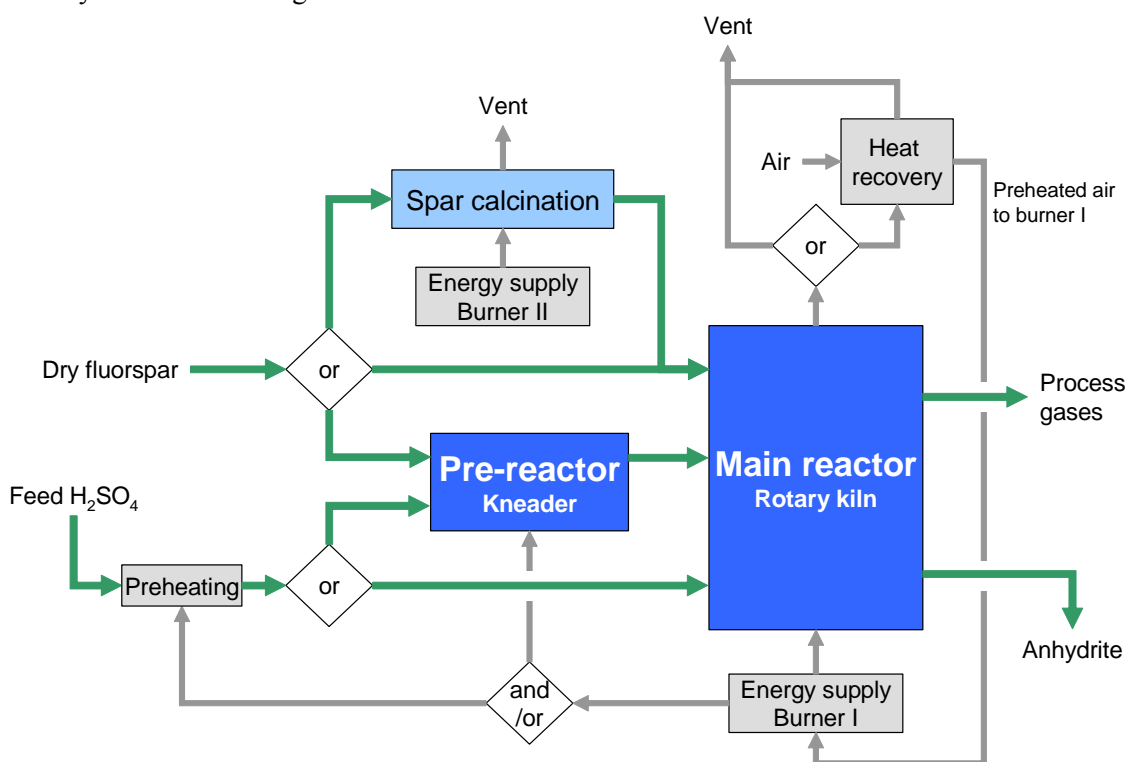


Abbildung 6.2: Increasing the production capacity for a given kiln and energy supply/recovery [22, CEFIC, 2000]

6.2.4 Process gas treatment

Process gases leaving the reactor contain, besides dust and ingressed air, H_2O , SO_2 , CO_2 , sulphur gas, SiF_4 and others, with amounts depending on the quality of the fluorspar used. The main functions of this part of an HF plant are:

- to remove CaF_2 and CaSO_4 dust
- to condensate HF, and
- to remove the low and high boiling impurities from the crude HF.

There are different possibilities available to achieve these objectives as shown in Abbildung 6.3.

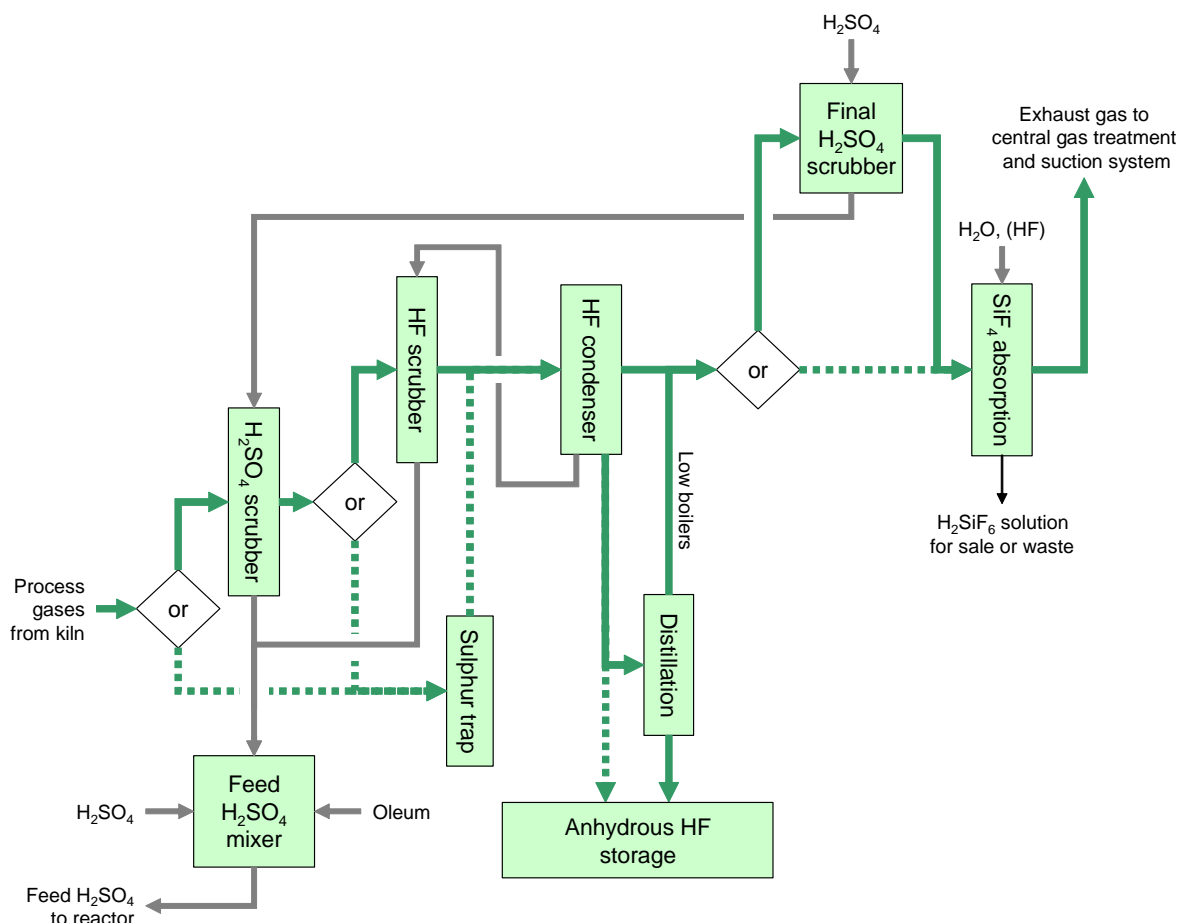


Abbildung 6.3: Process gas treatment options [22, CEFIC, 2000]

In most HF plants, process gases are first scrubbed in a pre-purification column with concentrated H_2SO_4 to remove dust and water and to cool the gas below $100\text{ }^\circ\text{C}$. Secondary scrubbing and quenching is carried out with liquid HF to remove any remaining dust, H_2SO_4 and water and to cool the gas to approximately $20\text{ }^\circ\text{C}$. In this HF scrubber, sulphur gas is partially desublimated. Alternatively, it is possible to avoid using both scrubbers or only the second scrubber and pass the gases through a cooled sulphur trap instead. The HF scrubber and the sulphur trap have to be cleaned periodically in order to remove any desublimated sulphur: the frequency of cleaning depends on the quality of the raw materials.

The cooled and purified gases are then passed through condensers, using chilled water or brine as a cooling medium. Here most of the HF is liquified, part of the liquid HF is fed to the HF scrubber, and the other part, representing proper HF production, is passed to the storage or to a distillation column to remove the dissolved low boiling substances, mainly SO_2 and SiF_4 . The

low boilers leaving the column are gathered with the residual gases from the condensers and passed through a final H_2SO_4 scrubber, where most of the HF is recovered. Thereafter residual gases pass through the SiF_4 absorber, where H_2SiF_6 is produced as an aqueous solution. In plants without a final H_2SO_4 scrubber, H_2SiF_6 acid with a relatively high HF content is produced.

Cold H_2SO_4 from the final H_2SO_4 scrubber, which contains dissolved HF, passes to the first H_2SO_4 scrubber (pre-purification column), where it is heated in contact with the process gases of the kiln. Acid from the scrubber is mixed in a vessel with fresh H_2SO_4 and oleum to yield the feed H_2SO_4 for the reaction process.

Depending on the quality of the HF after the low boilers distillation and on the end-use, a second distillation may be required to remove any high boilers, mainly H_2O and H_2SO_4 . As all the HF has to be evaporated, this distillation requires a significant amount of energy, estimated at 350 kg steam per tonne of HF (0.6 GJ/tonne HF). The corresponding amount of refrigeration energy required to condense the HF also needs to be taken into account. The liquid HF leaving the head condenser is pure HF. Part of the HF is mixed with water to produce HF of varying concentrations: 85, 73, 60 and 40 %. Mixing is strongly exothermic and sufficient cooling systems are necessary to avoid HF losses by evaporation. The production of high purity electronic grade HF out of technical grade HF requires special plants and sophisticated analytical techniques.

6.2.5 Tail gas treatment

The quantity of tail gases needing treatment depends on the composition of the fluorspar. A water and/or caustic absorption treatment of tail gases produces a neutralised aqueous effluent containing sulphates and fluorides, e.g. silica impurities in the fluorspar will be contained in the anhydrite or released as SiF_4 in the tail gases. In order to reduce SO_4^{2-} and F^- concentrations, precipitation with calcium compounds and solid/liquid separation techniques are applied. This results in a solid waste (CaSO_4 , CaF_2) which may be combined with the main flow of anhydrite co-product. The water absorption of the SiF_4 produces aqueous H_2SiF_6 , which in some cases may be sold or used as a feed material for the manufacture of fluorides or silicofluorides. H_2SiF_6 can also be chemically combined to produce CaF_2 and silica.

6.2.6 Co-product anhydrite

The process generates anhydrite, CaSO_4 . This can, after further treatment of varying complexity and cross-media effects (i.e. after neutralisation), be further used as a market product in cement industries or as binders for floor screed. This reduces the amount of waste for disposal [6, German UBA, 2000]. If not marketable, anhydrite is disposed of.

6.2.7 Product storage and handling

Anhydrous HF is a liquid, which boils at 19.5 °C. It is possible to keep liquid HF at a low temperature, preferably below 15 °C, by cooling or by the installation of condensers in the storage vent pipelines which condenses the evaporating HF. Liquid HF is normally stored at atmospheric pressure in carbon steel tanks. A thin protective layer of FeF_2 is quickly formed which prevents further corrosion. Liquid velocity in the pipelines should be below 1 m/s to avoid erosion of the FeF_2 layer.

HF acid with a concentration of at least 70 % is stored in carbon steel tanks. Acid with concentrations of less than 70 % is stored in lined steel tanks or alternatively in polyethylene tanks.

6.3 Current emission and consumption levels

6.3.1 Consumption levels

Tabelle 6.4 shows the reported consumption levels for the production of HF.

Consumption of		per tonne HF	Remark	Reference
Raw materials	Fluorspar (CaF ₂)	2100 – 2200 kg	Of CaF ₂	[22, CEFIC, 2000]
	H ₂ SO ₄	2600 – 2700 kg	Of equivalent 100 % H ₂ SO ₄	
Auxiliary chemicals	NaOH		For alkaline scrubbing	
	Ca(OH) ₂ , CaO		For neutralisation	
Utilities	Steam	150 – 800 kg	For distillation, kiln heating, cooling/condensation of HF.	
	Process water	0.5 – 25 m ³		
	Cooling water	30 – 100 m ³	Concerning the fuel consumption, a data set gathered in 1999 from 11 companies shows:	
	Electric power	150 – 300 kWh		
	Refrigeration	2 – 3 GJ		
Fuel	4 – 10 GJ	<ul style="list-style-type: none"> - 7 plants with levels between 4.5 and 6.5 GJ/tonne HF - 2 plants with levels <4.5 GJ/tonne HF - 2 plants with levels >7 GJ/tonne HF 		

Tabelle 6.4: Reported consumption levels for the production of HF

6.3.2 Emission levels to air

Tabelle 6.5 shows the reported dust emission levels for the production of HF. Tabelle 6.6 shows the reported SO₂ and HF emission levels.

Emission of		kg/tonne HF	Remark	Reference
Dust	CaF ₂	0.05 – 0.1	Average emissions from the flue-gases of directly heated driers and/or from pneumatic conveying gases, abated using cyclones and filters. The maximum average values are 0.50 kg/tonne HF, depending on the extent of pneumatic conveying and the number of storage silos (yearly average concentrations of 24 – 45 mg/Nm ³)	[22, CEFIC, 2000]
		0.01 – 0.05	Plant without drying section, i.e. the fluorspar has been pre-dried. The maximum value is 0.15 kg/tonne HF (yearly average concentrations of 10 – 20 mg/Nm ³)	
			An increase in dust emissions (typically 0.005 kg/t HF) and emissions of organic carbon compounds (approximately 0.1 kg/tonne HF) occurs in spar calcination, where an additional vent is needed	
		<0.07	Filtration of CaF ₂ dust	[6, German UBA, 2000]
	CaSO ₄	0.05 – 0.1	From an anhydrite neutralisation process and additional treatments, which is not avoided when landfilling or discharging to rivers or seawater. The abatement includes cyclones, filters and/or wet scrubbers. Maximum: 0.25 kg/tonne HF, depending on different types of treatment	[22, CEFIC, 2000]
	CaO and/or Ca(OH) ₂	<0.001	Filtration equipment is used to reduce dust emissions which are generated during the handling of the CaO and/or Ca(OH) ₂ needed in anhydrite neutralisation	
	CaF ₂		25.6 mg/Nm ³ (2000), 13 mg/Nm ³ (2004), average values. 3.4 – 4.2 mg/Nm ³ were achieved (official sampling in 2004)	Solvay, Bad Wimpfen
			35 mg/Nm ³ (2001), 15 mg/Nm ³ (2004), average values	Fluorchemie, Stulln
		15.9 mg/Nm ³ (2000), 18.8 mg/Nm ³ (2003), average values	Fluorchemie, Dohna	

Tabelle 6.5: Reported dust emission levels for the production of HF

Emission of	kg/tonne HF	Remark	Reference
SO ₂	0.010	Yearly average, alkaline scrubbing, concentration <20 mg/m ³ , other parameters from this plant: (per tonne HF) NO: 0.325 kg, NO ₂ : 0.056 kg, CO: 0.054 kg	[6, German UBA, 2000] [28, Comments on D2, 2004]
	0.007	Yearly averages, alkaline scrubbing, concentration <20 mg/m ³	
	0.017	Newer data: <0.020 kg SO ₂ /tonne HF at concentrations <10 mg/m ³	
	0.3 – 0.5	Water scrubbing, maximum: 1 kg/tonne HF	[22, CEFIC, 2000]
	0.001 – 0.01	Alkaline scrubbing, maximum: 0.065 kg/tonne HF	
Fluorides as HF	0.002	Yearly averages, alkaline scrubbing, concentration <5 mg/m ³ Newer data: <0.002 kg HF/tonne HF at concentrations of <0.6 mg/m ³	[6, German UBA, 2000] [28, Comments on D2, 2004]
	0.005		
	0.002		
	0.005 – 0.015	Maximum: 0.1 kg/tonne HF. The release levels depend on absorption and anhydrite treatment effectiveness and complexity	[22, CEFIC, 2000]

Tabelle 6.6: Reported emissions of SO₂ and fluorides

6.3.3 Liquid effluents and solid wastes

Tabelle 6.7 shows the reported emission levels in liquid effluents from the production of HF. Tabelle 6.8 shows the reported levels of solid waste.

Parameter	kg/tonne HF	Remark	Reference
SO ₄ ²⁻	0.7 – 20	The quantity of tail gases needing treatment depends on the composition of the fluorspar.	[22, CEFIC, 2000]
Fluoride	0.07 – 1	A water and/or caustic absorption treatment of tail gases produces a neutralised aqueous effluent.	
SS	0.1 – 1	Neutralisation with lime, addition of coagulation agents, sedimentation, filtration [6, German UBA, 2000]	

Tabelle 6.7: Reported emission levels in liquid effluents from the production of HF

Parameter	kg/tonne HF	Remark	Reference
CaSO ₄	about 3700	If not marketable as co-product disposal. The CaSO ₄ contains unreacted H ₂ SO ₄	[22, CEFIC, 2000]
	5 – 50	Solids from precipitation of SO ₄ ²⁻ and F ⁻ from scrubber effluents. This amount may be combined with the main flow of anhydrite co-product	
CaF ₂	6 – 70		

Tabelle 6.8: Reported emission levels for solid waste from the production of HF

6.4 Techniken, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind

6.4.1 Konstruktion der Wärmeübertragung

Beschreibung

Eines der wichtigsten Wärmeübertragungsprobleme bei der Herstellung von HF resultiert aus der Einschränkung, die Hauptreaktion mit genügend Energie zu versorgen. Diese Einschränkung geht zurück auf die:

- die Wahl der Werkstoffe einschränkende Eigenschaften der pulverförmigen Produkte, die viskos und klebrig werden sowie der korrosiven Produkte
- große Oberfläche der Anlagen. Sie führt, zusammen mit den Einschränkungen der Wandtemperaturen aufgrund von Korrosion und der mechanischen Widerstandsfähigkeit der Aggregate, zu bedeutenden Wärmeverlusten.

Tabelle 6.9 zeigt vier Möglichkeiten zur Verbesserung der Energieübertragung. Siehe auch Abbildung 6.2.

Erzielte Umweltvorteile

Höherer Wirkungsgrad.

Medienübergreifende Effekte

Die folgende Nummerierung bezieht sich auf die Nummerierung in der Tabelle 6.9.

3) die Kehrseite dieses Verfahrens besteht darin, dass etwa 2 – 5 % der Flotationshilfsmittel in Form geackter Produkte als organischer Kohlenstoff in die Luft emittiert werden.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Die folgende Liste bezieht sich auf die Nummerierung in der Tabelle 6.9.

- 1) bei neuen und bestehenden Anlagen anwendbar
- 2) allgemein anwendbar
- 3) allgemein anwendbar
- 4) allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Die folgende Liste bezieht sich auf die Nummerierung in der Tabelle 6.9.

- 1) sehr hohe Investitionskosten bei bestehenden Anlagen
- 2) relativ geringe Investitionskosten
- 3) hohe Investitionskosten
- 4) bedeutende Investitionen, hohe Instandhaltungskosten.

Anlass für die Umsetzung

Bei einem vorhandenen Drehrohrofen kann der Prozess optimiert und die Kapazität der Anlage gesteigert werden. Geringere Korrosionsrisiken und stabilere Reaktion.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[22, CEFIC, 2000], Lanxess (Vorwärmen des Flussspats), Arkema (Kneten in einem Drehrohrofen), Derivados del Fluor SA (Vorwärmen der H₂SO₄).

	Verfahren	Beschreibung
0	Grundlegendes Verfahren	Im grundlegenden Verfahren werden getrockneter Flussspat und Schwefelsäure in einem bestimmten Verhältnis einem Drehrohrofen direkt zugeführt. Die gesamte für die endotherme Reaktion notwendige Energie wird durch das Aufheizen des Mantels des Drehrohrofens geliefert. Dieses indirekte Beheizen führt, um das notwendige Produktionsniveau (ausgedrückt in Tonnen HF/m ² Oberfläche des Drehrohrofens) zu erreichen, zu einer höheren Heizgastemperatur. Folglich können in einigen Fällen höhere Korrosionsgrade des Drehrohrofens, sowie schlechtere Qualitäten des Anhydrits und des Roh-HF auftreten.
1	Doppelmäntel und optimierte Steuerung des Temperaturprofils	Die erste Verbesserung dieses grundlegenden Verfahrens besteht darin, mehrere Doppelmäntel um den Drehrohrofen einzubauen und die Heizgase so zuzuführen, dass die Temperaturen vom Eingang zum Ausgang des Drehrohrofens hin abnehmen. Damit wird innerhalb des Drehrohrofens eine bessere Kontrolle des Temperaturprofils sowie eine verbesserte Energieausnutzung möglich. Diese Änderungen des Mantels und der damit verbundenen Rohrleitungen sind nur bei neuen Anlagen kosteneffektiv. Bei einer bestehenden Anlage sind die notwendigen Investitionen für diese Verbesserung unerschwinglich.
2	Vorwärmen der H₂SO₄	Eine zweite Verbesserung wird dadurch erreicht, dass die H ₂ SO ₄ vor der Zufuhr in den Drehrohrofen vorgewärmt wird. Das Vorwärmen der zugeführten Schwefelsäure ist im Allgemeinen einfach. Falls diese etwas HF enthält sind jedoch spezielle Werkstoffe notwendig.
3	Vorwärmen des Flussspats	Für das indirekte Vorwärmen des pulverförmigen Flussspats ist eine komplexere Ausrüstung notwendig. Mit ansteigender Temperatur des Flussspats nimmt das Mitreißen von Staub (entweder aus dem Vorwärmer selbst oder aus dem Drehrohrofen) bedeutend zu. Die Ursache dafür liegt in der höheren Aktivität der heißen Reaktanten, welche wiederum zu einer begrenzten Maximaltemperatur führt. Beim Calcinieren von Flussspat kann man ein direktes Vorwärmen erreichen, indem man mit sauerstoffhaltigen Gasen direkt auf ungefähr 400 – 450 °C aufheizt. Diese Möglichkeit hat den Vorteil, dass der größte Teil der Flotationshilfsmittel entfernt wird. Dies führt zu einem mit der zugeführten Schwefelsäure leichter mischbaren Produkt, sowie zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die vom Drehrohrofen zu erbringende Leistung wird folglich beträchtlich verringert. Der Nachteil besteht darin, dass die Ausrüstung zum Calcinieren des Flussspats umfangreiche Investitionen erfordert.
4	Vorgeschalteter Reaktor	Eine weitere Verbesserung besteht darin, die Rohstoffe in einen vorgeschalteten Reaktor zuzuführen, bevor sie in den Drehrohrofen gelangen. Diese rotierende Anlage ist so konstruiert, dass die Reaktanten gemischt und erhitzt werden. Man erhält eine Ausbeute von etwa 50 % CaF ₂ . Die Anlage ist teuer, da sie komplex und aus speziellen korrosionsbeständigen Legierungen hergestellt ist. Sie muss mit klebrigen, korrosiven und heißen Reaktanten umgehen und ist einer starken Korrosion ausgesetzt. Die beträchtliche Umwandlung von CaF ₂ im vorgeschalteten Reaktor hat zwei wichtige nützliche Konsequenzen: Die vom Drehrohrofen zu erbringende Leistung wird verringert und der pasteuse und klebrige Zustand im Drehrohrofen wird nahezu vollständig unterdrückt. Dies führt zu einer besseren Wärmeübertragung und vermeidet viele Scalingprobleme. Der Einsatz eines vorgeschalteten Reaktors führt zu niedrigeren Heizgastemperaturen und folglich zu geringeren Korrosionsrisiken im Drehrohrofen selbst, sowie zu einer stabileren Reaktion.

Tabelle 6.9: Möglichkeiten, die Energieübertragung auf die Hauptreaktion zu verbessern

6.4.2 Rückgewinnung der Energie aus dem Aufheizen des Drehrohrofens

Beschreibung

In Abhängigkeit von der HF-Produktionsrate (ausgedrückt in Tonnen HF/m² Manteloberfläche des Drehrohrofens) steigt die Temperatur der aus dem Mantel des Drehrohrofens austretenden Gase auf etwa 400 °C. Um die Gastemperatur auf 200 / 250 °C zu verringern, führen mehrere Wärmerückgewinnungssysteme die Überschusswärme ab. Diese Abwärme wird entweder zum Vorwärmen der zugeführten Reaktanten, der Verbrennungsluft oder von anderen Flüssigkeiten in der Produktionsanlage genutzt.

Erzielte Umweltvorteile

Energieeinsparung. Die rückgewonnene Energie beträgt für die gesamte Anlage schätzungsweise etwa 20 % der insgesamt eingesetzten Energie.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Bei Neuanlagen allgemein anwendbar.

Der Einbau eines Rückgewinnungssystems in eine bestehende Anlage kann in bestimmten Fällen technisch eingeschränkt sein. Falls der Einbau eines Rückgewinnungssystems möglich ist, stehen die damit verbundenen Kosten und Änderungen für gewöhnlich in keinem Verhältnis zu den tatsächlichen Energieeinsparungen.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Energie- und Kosteneinsparungen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[22, CEFIC, 2000]

6.4.3 Verwertung des Anhydrits

Beschreibung

Zusammen mit der Flusssäure wird eine beträchtliche Menge Calciumsulfat als Anhydrit (CaSO_4 ohne das Kristallwasser) hergestellt. Dieses Produkt wird bevorzugt als Rohstoff eingesetzt. Es gibt zahlreiche mögliche Anwendungen des synthetischen Anhydrits: Gipsmörtel, Binder für Estrichböden, Additive für die Zementindustrie, Landwirtschaft, Füllstoffe für Kunststoffe, poröse Ziegelsteine. Bei einigen dieser Anwendungen stellt Anhydrit das bevorzugte Material dar, aber aus vielen Gründen, wie Rohstoffkonkurrenz, Ängsten vor Veränderungen und Qualitätsgründen, übersteigen die hergestellten Mengen von Anhydrit immer die Nachfrage. Für die überschüssigen Mengen stellt die Deponierung die häufigste Entsorgungsmöglichkeit dar. Drei Anlagen in Europa entsorgen durch Verdünnung in Oberflächengewässer oder in das Meer.

Erzielte Umweltvorteile

Einsatz von Anhydrit als Rohstoff verringert die Notwendigkeit der Entsorgung in die Umwelt.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Calciumsulfat-Koppelprodukte müssen immer noch mit natürlichen und synthetischem Anhydrit und Zement auf dem freien Markt konkurrieren. Deshalb ist die Rückgewinnung natürlich in den Ländern erleichtert, in denen die Verfügbarkeit von synthetischem Anhydrit oder Gips eingeschränkt ist. Anhydrit liegt manchmal nicht in gleicher Qualität wie andere Produkte vor. Die Bedingungen für dessen Wiedereinsatz als Rohstoff hängen von den physikalischen Eigenschaften und dem Spektrum seiner Verunreinigungen/Konzentrationen ab. In vielen Fällen ist eine Anhebung der Anhydritqualität (Aufwertung) notwendig und erhöht die Kosten. Anhydrit muss mit natürlichen Materialien konkurrieren. Zum Beispiel ist es für Anhydrit als Binder für Estrichböden - obwohl es nachgewiesene Vorteile gegenüber dem üblicherweise verwendeten Zement hat - schwierig, einen Markt zu entwickeln, weil örtliche Verkehrsverbindungen und Zölle dies erschweren, was zu einem Erliegen des Marktes führte.

Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[22, CEFIC, 2000]

6.4.4 Verwertung der Fluorkieselsäure

Beschreibung

Die Absorption von SiF_4 in Flusssäurelösungen ergibt eine 25 bis 35 %ige Lösung einer (Hexa)Fluorkieselsäure in technischer Reinheit. Die möglichen Anwendungen dieses Produktes sind:

- direkter Einsatz zur Fluorierung von Trinkwasser
- Herstellung von Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Blei-, Kupfer-, Zink-, Ammonium-Hexafluorosilikaten
- Herstellung von Natriumfluorid
- Herstellung von Kryolith (Natriumhexafluoroaluminat), Kaliumhexafluoroaluminat und Aluminiumfluorid für die Aluminiumerzeugung
- abhängig vom gewünschten Umfang Herstellung von HF.

Erzielte Umweltvorteile

Die Entsorgung des Nebenproduktes in die Umwelt wird vermieden.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Da diese Produktion im Wettbewerb mit dem HF aus dem Ätzen von Glas und mit den bei der Herstellung von Phosphorsäure anfallenden Nebenprodukten steht und da die Nachfrage beschränkt ist, wird das überschüssige Produkt mit Kalk zu CaF_2 und SiO_2 neutralisiert und deponiert.

Hinsichtlich der Herstellung von HF aus Fluorkieselsäure siehe Abschnitt 6.4.10.

Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[22, CEFIC, 2000, 24, Dreveton, 2000, 25, Davy, 2005]

6.4.5 Calcinieren des Flussspats

Beschreibung

25 % des gesamten Brennstoffs wird beim Calcinieren des zugeführten Flussspats in einem separaten Brenner eingesetzt. Der Flussspat wird durch Kontakt mit ungefähr 900 °C heißen, im Gegenstrom geführten Rauchgasen auf ungefähr 400 °C erwärmt. Die Gase verlassen den Calcinator mit ungefähr 110 °C. Wegen des hohen Energieinputs mit dem Feed in den Drehrohfen sind hierfür relativ klein dimensionierte Drehrohröfen erforderlich.

Erzielte Umweltvorteile

Bei der Reaktion der Flotationshilfsmittel mit Schwefelsäure entsteht kein SO₂.

Medienübergreifende Effekte

Etwa 2 – 5 % der Flotationshilfsmittel werden in Form gecrackter Produkte als organischer Kohlenstoff in die Luft emittiert.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Aufgrund der hohen Reaktivität des sehr heißen Flussspats müssen die Reaktanten ohne einen vorgeschalteten Reaktor dem Drehrohfen direkt zugeführt werden. Die Vorteile eines vorgeschalteten Reaktors gehen deshalb verloren. Das Verfahren ist zum Beispiel gegenüber Schwankungen der Zuführrate und der Säurekonzentrationen sehr empfindlich. Diese können wiederum im Drehrohfen zu heftigem Scaling (Hochtemperaturkorrosion, Verzunderung) führen.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Investitionskosten einer Anlage zum Calcinieren von Flussspat sind etwa 50 bis 100 % höher als die eines vorgeschalteten Reaktors. Teilweise kann dies durch den im Vergleich zu einem vorgeschalteten Reaktor geringeren Brennstoffverbrauch und durch die geringeren Instandhaltungskosten kompensiert werden.

Anlass für die Umsetzung

Steigerung der Anlagenkapazität eines vorhandenen Drehrohrens.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[22, CEFIC, 2000]

6.4.6 Abgaswäsche: Fluoride

Beschreibung

Gasförmiges HF kann leicht in Wasser oder in alkalischen Lösungen absorbiert werden. Die Absorption verläuft exotherm. Mit reinem Wasser wird eine saure Lösung hergestellt, die am Standort wieder eingesetzt werden kann. Die Wäsche eines HF-haltigen Abgases kann in einem Kontaktabsorber im einfachen Gegenstrom mit Wasser durchgeführt werden. Für gewöhnlich werden Konzentration und Menge des Abgases schwanken. Um eine wirksame Befeuchtung des Füllkörpers sicherzustellen, muss die Absorptionsanlage (häufig eine Füllkörperkolonne) auf maximale Gasmengen und minimale Flüssigkeitsmengen ausgelegt sein. Als Folge davon erhält man große Abwasserströme, bei denen ein Valorisieren der absorbierten HF nicht möglich ist.

Alternativ hierzu kann die Flüssigkeitsmenge dadurch erhöht werden, dass ein Teil der eingesprühten Flüssigkeit rückgeführt wird. Dies lässt eine höhere HF-Konzentration in der Flüssigkeit und eine Anhebung der Ausbeute zu. In diesem Fall liegt die HF-Konzentration im Gas am Ausgang der Anlage nicht bei Null. Die HF-Konzentration im vorhandenen Gas ist dabei durch ein thermodynamisches Gleichgewicht vorgegeben, welches von der Zusammensetzung der Flüssigkeit und von der Temperatur abhängt. Zusätzlich zu der sich entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht einstellenden HF-Konzentration können aufgrund der Gasführung in den Apparaten andere Quellen saurer Emissionen auftreten. Dabei verlässt nicht absorbiertes Gas die Absorptionsanlage oder wird mit den sauren Flüssigkeitströpfchen im Gasstrom mitgerissen. Wird eine alkalische Lösung zur Absorption eingesetzt, treten die zuletzt genannten Probleme normalerweise nicht auf. Eine Rückgewinnung der absorbierten Gase ist dann jedoch nicht durchführbar. Nach dem Wäscher kann auch ein Entnebler eingesetzt werden. Wann immer HF-Lösungen zurückgewonnen und sehr geringe Emissionen der Gase sichergestellt werden müssen, ist ein zweistufiges Absorptionssystem zu empfehlen.

Erzielte Umweltvorteile

Tabelle 6.10 zeigt die erreichbaren Emissionswerte für unterschiedliche Wäscheranordnungen. Durch alkalische Wäsche werden auch die SO₂-Emissionen drastisch gemindert [6, German UBA, 2000].

Medienübergreifende Effekte

Energie-, Wasser- und, im Falle der alkalischen Wäsche, Chemikalienverbrauch.

Betriebsdaten

Die für die HF-Absorption notwendige Anlagenausrüstung besteht charakteristischerweise aus mit Gummi ausgekleidetem Stahl oder massivem PVC, Polypropylen oder Polyethylen (optional auch mit Glasfaser verstärkt).

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Wäsche mit Wasser oder alkalischer Lösung ist eine weit verbreitete und bewährte Technik.

Für eingeschränkt oder periodisch auftretende HF-Ströme genügt eine *alkalische Absorption in flüssiger Phase* (einstufig). Da bei diesem Verfahren weder HF noch Lauge zurückgewonnen wird und große Mengen an NaF im Abwasser problematisch sein können, ist dieses Verfahren bei kontinuierlich anfallenden HF-Mengen nicht zu empfehlen. In diesem Falle stellt die Verfahrenskombination von Absorption in Wasser und Lauge die zu bevorzugende Lösung dar.

Für kleine feuchte HF-haltige Abgasströme stellt die *Absorption in festem Alkali* in einem Festbett eine wirtschaftliche Möglichkeit dar.

Wäscheranordnung	Fluorid-Emissionswert als HF in mg/Nm ³	Kostenschätzung
Einstufige Durchlauf-Absorption mit reichlichen Mengen von Ansetzwasser oder mehrstufige Wassersprüher	5 – 10	Die Anlagenausrüstung ist sehr einfach (weder Rückführung noch Temperaturkontrolle ist erforderlich). Auch die Investitionskosten sind beschränkt
Wasser, einstufig, geschlossener Kreislauf mit Herstellung von HF-Lösung	Die HF-Konzentration im austretenden Gas hängt von der Säurekonzentration im Kreislauf ab. Deshalb ist zur Reinigung des Abgases für gewöhnlich ein zweiter Wäscher notwendig	Die anfallende Säure wird durch Strippen gereinigt und kann mit Konzentrationen von bis zu 20 % zu anderen Zwecken wieder eingesetzt werden. Es kann erforderlich sein, die Temperatur der rückgeführten Lösung durch Kühlung zu steuern.
Zweistufige Wasserabsorption	Geringe Emissionswerte	
Alkalische Absorption in flüssiger Phase (einstufig)	Üblicherweise 1 – 5	
Kombination von Wasser- und alkalischer Absorption	Üblicherweise 1 – 5	Die Investitionen sind hoch (aufgrund der notwendigen Kontrollgeräte mehr als zweimal so teuer wie bei der Absorption mit Wasser)
Absorption in festem Alkali	< 5 mg	Bei kleinen Abgasströmen eine wirtschaftliche Möglichkeit

Tabelle 6.10: Erreichbare Fluorid-Emissionswerte bei verschiedenen Wäscheranordnungen [22, CEFIC, 2000]

Wirtschaftliche Aspekte

Siehe auch Tabelle 6.10.

Die Investitionskosten für die Behandlung einer Gasmenge von 100 m³/Stunde in einer einstufigen Durchlauf-Absorption liegen im Bereich von 50000 – 80000 EUR (für neue Anlagen gültige Daten).

Die Investitionskosten für eine zweistufige Behandlung des Gases liegen im Bereich von 150000 – 200000 EUR (neue Anlagen) oder 2000 – 4000 EUR pro 1000 m³/Stunde.

Wenn am Standort keine alkalische Lösung zur Verfügung steht, können bedeutsame zusätzliche Investitionskosten auftreten. In einem solchen Falle kann der Einbau eines Behälters, einer Rohrleitung und einer Entleerungsanlage notwendig werden. Die Betriebskosten umfassen hauptsächlich den Alkaliverbrauch (falls erforderlich), den Energieverbrauch, die Neutralisation des Abwassers und die Instandhaltungskosten. Der Alkaliverbrauch für die Rückgewinnung der HF-Lösung ist sehr gering (ohne Berücksichtigung der SO₂-Absorption). Wird kein HF zurückgewonnen, wird entweder in der Absorptionsstufe oder in der Abwasserneutralisationsstufe eine äquivalente Alkalimenge verbraucht. Dies trifft nicht zu, wenn durch eine andere Produktionsanlage ein alkalischer Strom geliefert wird und die beiden Ströme bei einer gemeinsamen Abwasserbehandlung gemischt werden. Dort tritt im Grunde nur der Energieverbrauch für das Pumpen des Wassers auf und ist für gewöhnlich nicht entscheidend.

Die Instandhaltungskosten betragen für gewöhnlich etwa 5 % der Investitionskosten pro Betriebsjahr.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[22, CEFIC, 2000], [6, German UBA, 2000], drei in dieser Referenz aufgelistete Beispielanlagen.

6.4.7 Gemeinsame Abgaswäsche von Fluoriden, SO₂ und CO₂

Beschreibung

SO₂ wird in Wasser nur eingeschränkt absorbiert. Bei niedrigem pH-Wert ist die SO₂-Absorption als Folge der Absorption von HF praktisch Null. Wenn in einem Durchlaufverfahren eine reichliche Menge alkalisch gepufferten Wassers eingesetzt wird, kann der Wirkungsgrad der Absorption trotzdem erhöht werden. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn Meerwasser zur Wäsche eingesetzt wird. Bei pH-Werten von 8 oder weniger wird CO₂ nicht absorbiert. In einigen Fällen kann eine oxidative Behandlung des Abwassers notwendig sein, um SO₂ zu Sulfat zu oxidieren (mit Sauerstoff, Wasserstoffperoxid). Hinsichtlich HF-Absorption siehe Abschnitt 6.4.6.

Erzielte Umweltvorteile

SO₂ wird in Sulfid umgewandelt und nach der Absorption dann durch Luftsauerstoff zu Sulfat weiter oxidiert. Durch diese Umwandlung zu neutralen Sulfaten werden jegliche Probleme in Oberflächengewässern aufgrund Einleitungen erhöhter CSB-Werte vermieden. Tabelle 6.11 zeigt die erreichbaren Emissionswerte.

Mit der Kombination von Wasser- und alkalischer Wäsche sind SO₂-Werte <20 mg/Nm³ erreichbar [6, German UBA, 2000].

Abhängig von der Variante (einstufig, zweistufig) und der Wäscherflüssigkeit sind SO₂-Werte <40 mg/Nm³ erreichbar [11, European Commission, 2003].

[28, Comments on D2, 2004] berichtet die in Tabelle 6.12 angegebenen Werte einer deutschen Referenzanlage.

Wäscheranordnung	SO ₂ -Emissionswert	Kostenschätzung
Einstufige Durchlauf-Absorption mit reichlichen Mengen von Ansetzwasser oder mehrstufige Wasserspüher	Wirkungsgrad der SO ₂ -Entfernung von 20 bis nahezu 100 %, abhängig von der Menge und Alkalität des eingesetzten Wassers	Die Anlagenausrüstung ist sehr einfach (weder Rückführung noch Temperaturkontrolle ist erforderlich). Auch die Investitionskosten sind beschränkt.
Wasser, einstufig, geschlossener Kreislauf mit Herstellung von HF-Lösung	SO ₂ wird praktisch nicht absorbiert (niedriger pH-Wert)	Die anfallende Säure wird durch Strippen gereinigt und kann, mit Konzentrationen von bis zu 20 % zu anderen Zwecken wieder eingesetzt werden. Es kann erforderlich sein, durch Kühlung der rückgeführten Lösung die Temperatur zu steuern.
Zweistufige Wasserabsorption		
Alkalische Absorption in flüssiger Phase (einstufig)	Die SO ₂ -Konzentration liegt typischerweise im Bereich von 5 bis 100 mg/m ³	
Kombination von Wasser- und alkalischer Absorption	1 – 100 mg/m ³ , abhängig vom pH-Wert und der Bauweise	Die Investitionen sind hoch (aufgrund der notwendigen Kontrollgeräte mehr als zweimal so teuer wie bei der Absorption mit Wasser).
Absorption in festem Alkali		

Tabelle 6.11: Erreichbare SO₂-Emissionswerte bei verschiedenen Wäscheranordnungen [22, CEFIC, 2000]

	kg/Tonne HF	mg/m ³
SO ₂	0,02	<10
HF	0,002	<0,6

Tabelle 6.12: Erreichte HF- und SO₂-Emissionswerte
[28, Comments on D2, 2004]

Medienübergreifende Effekte

Zusätzlicher Wasser- und Chemikalienverbrauch.

Betriebsdaten

Alkalische Absorption: pH 7 – 9.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Wäsche mit Wasser oder alkalischer Lösung ist eine weit verbreitete und bewährte Technik.

Wirtschaftliche Aspekte

Siehe Abschnitt 6.4.6.

Anlass für die Umsetzung

Emissionsminderung.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[22, CEFIC, 2000], [6, German UBA, 2000] und drei in diesen Referenzen aufgelistet Beispielanlagen.

6.4.8 Minderung der Staubemissionen aus Trocknung, Umschlag und Lagerung

Beschreibung

Die Hauptquellen von Staubemissionen bei der Herstellung von HF sind:

- CaF_2 -Staubemissionen aus der Trocknung des Flussspats (direkt beheizte Trockner), Umschlag (pneumatische Förderung) und Lagerung
- CaSO_4 -Staubemissionen aus der Behandlung des Anhydrits
- CaO - und/oder Ca(OH)_2 -Staubemissionen aus Umschlag und Lagerung.

Die Minderungstechniken umfassen Zyklone, Filter und Nasswäscher.

Erzielte Umweltvorteile

Minderung der Staubemissionen.

Die in [11, European Commission, 2003] angegebenen, mit BVT verbundenen Emissionswerte sind in Tabelle 6.13 dargestellt.

Technik	Emissionswert	Eliminationsrate
	mg/Nm^3	%
Gewebefilter	2 – 10	99 – 99,9
Trocken- oder Nass-Zyklon		20 – 99
Nasswäscher		50 – 99

Tabelle 6.13: Ausgewählte Minderungstechniken und damit erreichbare Staubemissionswerte [11, European Commission, 2003]

Medienübergreifende Effekte

Nasswäsche führt zu einem zusätzlichen Abwasserstrom.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor, siehe auch [11, European Commission, 2003].

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Minderung von Staubemissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[6, German UBA, 2000, 11, European Commission, 2003, 22, CEFIC, 2000].

6.4.9 Abwasserbehandlung

Beschreibung

Abwasser entsteht in den verschiedenen Stufen der Abgasbehandlung (Nasswäsche). Das Abwasser enthält anorganische Verbindungen und wird für gewöhnlich behandelt mittels

- Neutralisation mit Kalk
- Zugabe von Koagulationshilfsmittel
- Sedimentation
- Filtration.

Erzielte Umweltvorteile

Minderung der Abwasseremissionen.

Medienübergreifende Effekte

Verbrauch von Hilfschemikalien.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Minderung der Abwasseremissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[6, German UBA, 2000, 28, Comments on D2, 2004].

6.4.10 Fluorkieselsäure-Verfahren

Beschreibung

Fluorwasserstoff wird durch Zersetzung einer wässrigen Lösung von H_2SiF_6 in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure in einem Reaktor hergestellt. Zersetzungsprodukte sind SiF_4 und HF. HF verlässt den Reaktor mit der Schwefelsäurelösung. Um die gewünschte Produktqualität zu erhalten, wird HF verdampft und gereinigt. Danach verlässt das SiF_4 -Gas den Reaktor und wird in der zugegebenen H_2SiF_6 -Lösung absorbiert: Dadurch entsteht weiteres H_2SiF_6 und Kieselsäure. Abbildung 6.4 gibt einen Überblick.

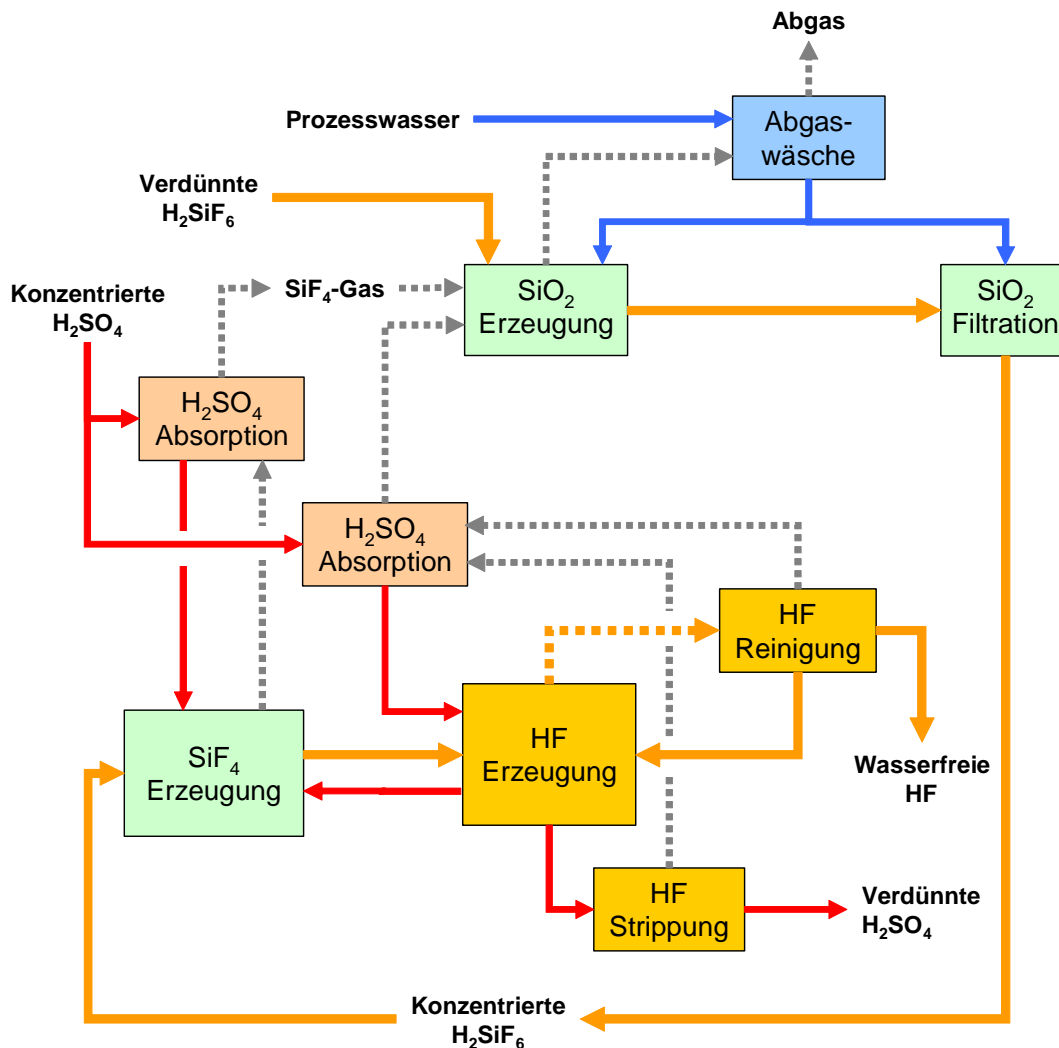


Abbildung 6.4: Überblick über das Fluorkieselsäure-Verfahren [25, Davy, 2005]

Erzielte Umweltvorteile

- Anstelle des Verbrauchs natürlicher Ressourcen Rückführung des in großem Maßstab anfallenden Nebenproduktes
- Bei Durchführung an einem integrierten Standort mit Herstellung von Phosphorsäure kann die verdünnte H_2SO_4 zurückgeführt werden.

Medienübergreifende Effekte

- 5 – 6 mal höherer direkter Energieverbrauch als beim Flussspat-Verfahren.

Betriebsdaten

Input-Spezifikationen:

- Fluorkieselsäure, F als H_2SiF_6 18 – 25 Gew.-%
- Schwefelsäure 96 – 98 %.

Output-Spezifikationen:

- H_2SiF_6 99,98 %
- Schwefelsäure 70 – 75 %
- Kieselsäure 1,35 – 1,8 Tonnen/Tonne HF
(zur Phosphorsäure-Anlage zurückgeführt).

Verbrauch pro Tonne wasserfreiem HF:

- H_2SiF_6 1,5 Tonnen
- Schwefelsäure 28 – 30 Tonnen (Rückführung zur Phosphorsäure-Anlage)
- HD-Dampf 5,5 Tonnen
- ND-Dampf 0,43 Tonnen
- Prozesswasser 4,5 Tonnen
- elektrischer Strom 220 kWh.

Anwendbarkeit

Nur bei integrierten Produktionsstandorten in Verbindung mit der Herstellung von Phosphorsäure anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[24, Dreveton, 2000, 25, Davy, 2005], Chemical Works Lubon S.A., Oswal (in Planung)

6.5 BVT für Flusssäure

BVT ist die Anwendung der gemeinsamen BVT in Abschnitt 1.5.

BVT hinsichtlich der Lagerung ist die Anwendung der BVT gemäß [5, European Commission, 2005].

BVT beim Flussspat-Verfahren ist die Anwendung einer Kombination der folgenden Techniken und die Einhaltung von Verbrauchswerte für Brennstoff, die sich innerhalb den in Tabelle 6.14 angegebenen Bereichen bewegen:

- Vorwärmen der zugeführten H_2SO_4 (siehe Abbildung 6.2 und Abschnitt 6.4.1)
- optimierte Bauweise des Drehrohrofens und optimierte Kontrolle des Temperaturprofils im Drehrohrofen (siehe Abschnitt 6.4.1)
- Einsatz eines vorgeschalteten Reaktorsystems (siehe Abbildung 6.2 und Abschnitt 6.4.1)
- Rückgewinnung der Energie aus dem Beheizen des Drehrohrofens (siehe Abschnitt 6.4.2)
- Calcinieren von Flussspat (siehe Abbildung 6.2 und Abschnitte 6.4.1 und 6.4.5).

	GJ/Tonne HF	Bemerkung
Brennstoff zum Aufheizen des Drehrohrofens	4 – 6,8	Bestehende Anlagen
	4 – 5	Neue Anlagen, Herstellung von wasserfreiem HF
	4,5 – 6	Neue Anlagen, Herstellung von wasserfreiem HF und HF-Lösungen

Tabelle 6.14: Mit der Anwendung von BVT erreichbare Verbrauchswerte bei der Herstellung von HF

BVT bei der Behandlung der Abgase aus dem Flussspat-Verfahren ist z. B. die Anwendung von Wasserwäsche und/oder alkalischer Wäsche und die Einhaltung der in Tabelle 6.15 angegebenen Emissionswerte (siehe Abschnitte 6.4.6 und 6.4.7).

	kg/Tonne HF	mg/Nm ³	Bemerkung
SO ₂	0,001 – 0,01		Jahresdurchschnitt
Fluoride als HF		0,6 – 5	

Tabelle 6.15: Mit der Anwendung von BVT erreichbare Emissionswerte bei der Herstellung von HF

BVT ist die Minderung von Staubemissionen aus der Trocknung, dem Umschlag und der Lagerung des Flussspats und die Einhaltung von Staub-Emissionswerte von 3 – 19 mg/Nm³ (siehe Abschnitt 6.4.8).

Abweichende Meinung: Ein Teil der Industrievertreter behauptet, dass die Staub-Emissionswerte deshalb nicht erreichbar sind, weil ein Wechsel des Filtermaterials des eingesetzten Gewebefilters von mehrmals als einmal im Jahr wirtschaftlich nicht vertretbar sei.

BVT ist die Behandlung von Abwasser aus der Nasswäsche durch Anwendung einer Kombination der folgenden Techniken (siehe Abschnitt 6.4.9):

- Neutralisation mit Kalk
- Zugabe von Koagulationshilfsmitteln
- Filtration, optional Sedimentation.

BVT beim Flussspat-Verfahren ist die Vermarktung des anfallenden Anhydrits und der Fluorkieselsäure, und, falls es dafür keinen Markt gibt, deren Entsorgung - z. B. durch Deponierung.

7 NPK AND CN

7.1 General information

[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

When defining compound fertilisers, the large number of N/P/K – ratios and the numerous processes applied in their production must be taken into account. Product types are PK, NP (e.g. DAP), NK and NPK. These products might contain:

- nitrogen, expressed as % of N, in ureic, ammoniacal and/or nitrate forms
- phosphorus, usually expressed as % of P_2O_5 , in forms soluble in water and/or neutral ammonia citrate and/or mineral acids
- potassium, usually expressed as % of K_2O , in forms soluble in water
- secondary nutrients, as calcium (CaO), magnesium (MgO), sodium (Na_2O) and/or sulphur (SO_3)
- microelements (zinc, copper, boron, etc.)
- other elements.

For example, NPK(Mg-S) with boron 20-6-12(3-20) 0.1B indicates that this particular grade contains 20 % nitrogen (N), 6 % phosphorous (P_2O_5), 12 % potassium (K_2O), 3 % magnesium (MgO), 20 % sulphur (SO_3) and 0.1 % boron (B). The typical content of nutrients (N + P_2O_5 + K_2O) will normally be in the range of 30 – 60 %. Tabelle 7.1 shows consumption levels for the most frequently used compound fertilisers.

The demand for NPK fertilisers in various compositions results basically in two plant types: production by the mixed acid route and production by the nitrophosphate route. Although the nitrophosphate route requires higher investment and integration with other fertiliser production, it offers the option to increase the P component in the product without using phosphoric acid. Five plants operate this process in Europe (BASF, Antwerp, AMI, Linz, Lovochemie, Lovosice, YARA, Porsgrunn, YARA, Glomfjord).

The plant size varies from some hundred to up to more than 3000 tonnes per day. A plant of typical size produces about 50 tonnes per hour (1200 tonnes per day or 350000 tonnes per year).

	Expressed as 1000 tonnes nutrient		
	N	P_2O_5	K_2O
NPK	2171	1739	2253
NP	461	807	0
PK	0	498	525

Tabelle 7.1: Consumption of the most frequently used compound fertiliser types in Western Europe [9, Austrian UBA, 2002]

Country	Company	Place	Approx. ktonnes of product
Austria	AMI	Linz	400
	Donauchemie	Pischelsdorf	150
Belgium	BASF	Antwerp	1200
	Rosier	Moustier	300
Czech Rep.	Lovochemie	Lovosice	160
Finland	Kemira GrowHow	Siilinjärvi	500
		Uusikaupunki	525
			425
France	Roullier Group	CFPR St Malo	250
		CFPR Tonnay-Charente	200
	Grande Paroisse	Grand-Quevilly/Rouen	400
			200
	CEDEST	Mont Notre Dame	150
	Yara France	Montoir	500
	Pec-Rhin	Ottmarsheim	200
	S.Engrais Chim.Orga.	Seco Ribecourt	300
Roullier Group	Sète	200	
Germany	Compo	Krefeld	250
Greece	PFI	Kavala	270
Hungary	Kemira GrowHow Kft	Veszprem	200
Italy	Yara Italy	Ravenna	480
	Roullier Group	Ripalta	200
Lithuania	Kemira GrowHow/Lifosa	Kedainiai	240
	Eurochem/Lifosa	Kedainiai	800
	Arvi & CO JSC	Marijampole	160
Netherlands	Amfert	Amsterdam	200
	DSM Agro	IJmuiden	230
	Zuid Chemie	Sas van Gent	260
200			
Poland	Fabryka Nawozow Fosforow	Gdansk	150
	Zaklady Police	Police	580
			550
Portugal	Aubos	Setúbal/Lisbon	250
			200
Slovakia	Duslo	Sala Nad Vahom	290
Spain	Fertiberia	Avilés	200
		Huelva	200
	Roullier Group	Lodosa	270
	Sader	Luchana	150
	Mirat SA	Salamanca	150
	Agrimartin	Teruel	200
Sweden	Yara Sweden	Koeping	330
UK	Kemira Grow How	Ince	630

Tabelle 7.2: Overview of major NPK plants in the EU-25 with a capacity bigger than 150000 tonnes per year as of February 2006

7.2 Applied processes and techniques

7.2.1 Overview

Abbildung 7.1 gives an overview of the production of NPK fertilisers. Compound fertilisers can be produced in four, basically different, ways:

- production by the mixed acid route, without phosphate rock digestion
- production by the mixed acid route, with phosphate rock digestion
- production by the nitrophosphate route (ODDA process)
- mechanical blending or compactation of single or multi-nutrient components (not included in the figure).

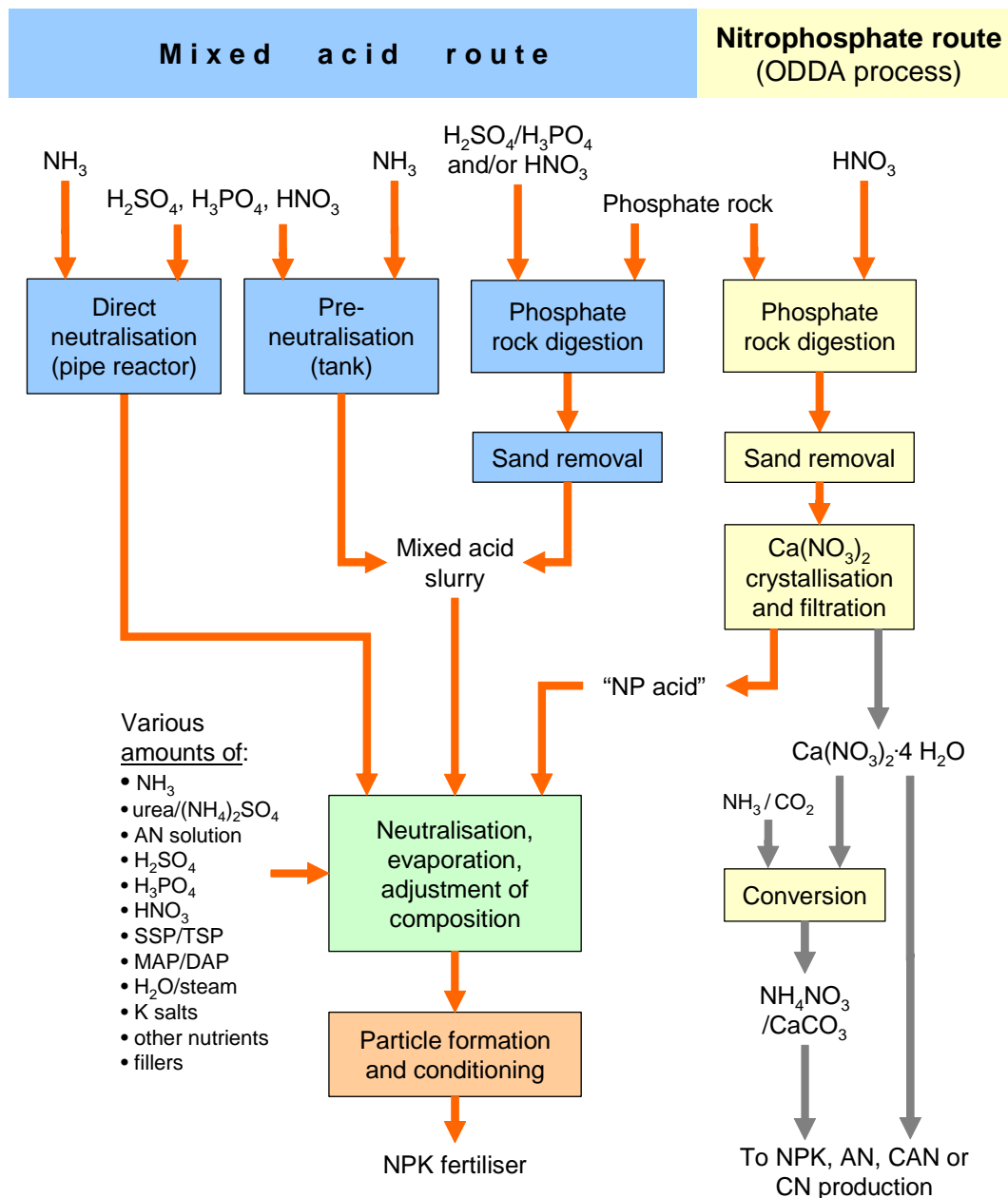


Abbildung 7.1: Overview of the production of NPK fertilisers from phosphate rock or SSP/TSP [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

7.2.2 Phosphate rock digestion

Phosphate rock digestion is carried out with nitric acid (nitrophosphate route) or with a combination of nitric, sulphuric and/or phosphoric acids (mixed acid route).

For digestion of phosphate rock, see

- production of phosphoric acid, Section 5.2.2 “Wet process”
- Section 7.2.2.1 “Nitrophosphate route”
- production of SSP/TSP, Section 10.2 ”Applied processes and techniques”.

Because of the required starting materials and the creation of co-products, the nitrophosphate route (also called the “ODDA” process) is usually realised integrated with ammonia, HNO_3 and CAN production. Additionally, liquid ammonia can be economically used to cool the nitrophosphoric acid section (crystallisation of CNTH).

7.2.2.1 Nitrophosphate route

For an overview of the nitrophosphate route, see Abbildung 7.2. The nitrophosphate process for producing NPK grades is characterised by the use of nitric acid for rock phosphate digestion and the subsequent cooling of the digestion solution in order to separate out most of the calcium ions from the solution as calcium nitrate crystals. The main difference to processes based on sulphuric acid is that it avoids the formation of gypsum. After filtration of the calcium nitrate crystals, the resultant NP solution is used for neutralisation and particulation as in other NPK processes. The final cooling temperature affects the range of NPK formulations possible with this process. The by-product calcium nitrate is converted into ammonium nitrate and calcium carbonate for CAN production or, after purification, marketed as CN fertiliser. Because of the required starting materials, the nitrophosphate route is usually realised integrated with ammonia, nitric acid and CAN production.

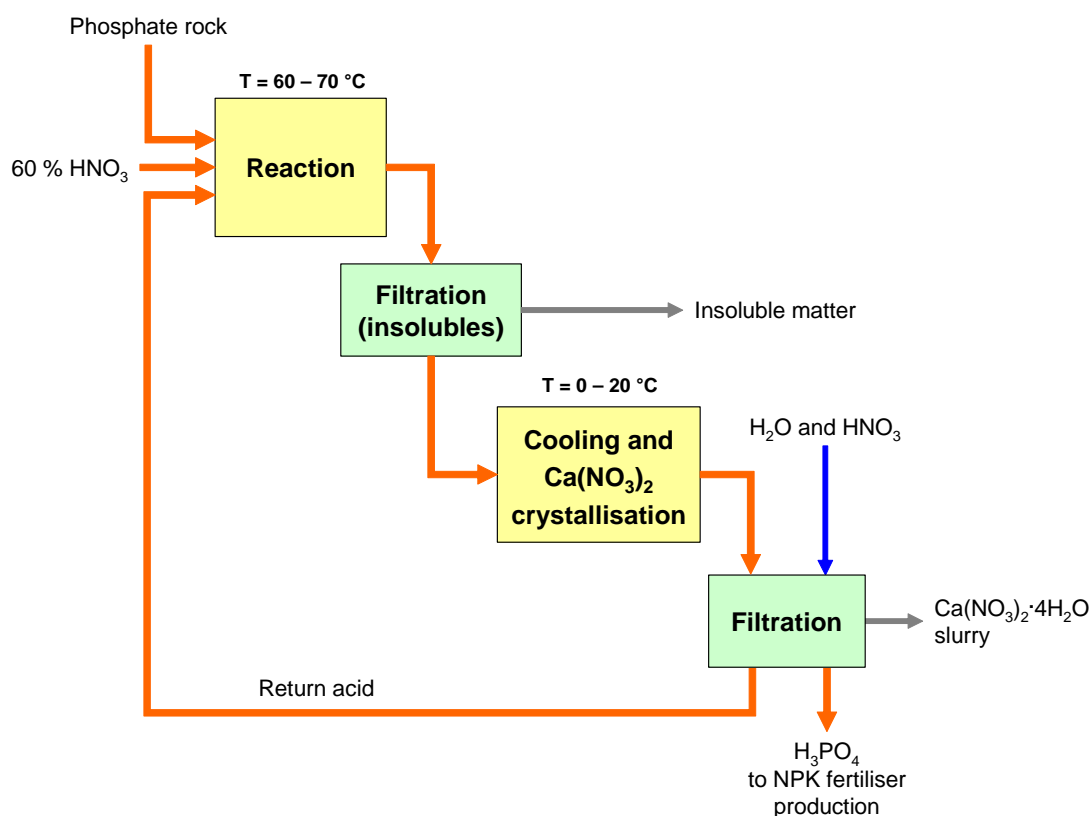


Abbildung 7.2: Overview of the nitrophosphoric acid process
Based on [29, RIZA, 2000].

7.2.3 Direct neutralisation (pipe reactor)

Various amounts of H_3PO_4 , H_2SO_4 and HNO_3 are neutralised in pipe reactors with gaseous or liquid NH_3 . The pipe reactor is usually fitted in the granulation drum. Another pipe reactor may be used in the dryer.

A wide range of grades can be produced, including ammonium phosphates (DAP/MAP). The heat of the reaction is used to evaporate the water contained in the phosphoric acid so the process can be operated at low recycle ratios and thus with low utilities consumption.

7.2.4 Pre-neutralisation

The conventional slurry process is carried out in a series of tanks/reactors, using a pre-neutraliser. Various amounts of H_3PO_4 , H_2SO_4 and HNO_3 are neutralised with NH_3 and the resulting slurry can be partly evaporated to achieve the water content necessary for the subsequent particle formation. This process can produce NPKs and ammonium phosphates (DAP/MAP) with a good final product quality but yields a slurry with a high water content and hence, a high recycle ratio and increased energy consumption.

7.2.5 Drum granulation with ammoniation

This process uses mainly solid raw materials. Some NH_3 is reacted with $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HNO}_3$ within the bed of solid raw and recycle material in the granulation drum. The process is very flexible and can produce a broad range of grades, including products with a low nitrogen content.

7.2.6 Particle formation and conditioning

The options for particle formation include:

- spherodiser, see Section 7.4.2
- granulation drum, see Section 7.4.3
- prill tower, see Section 7.4.4
- pugmill (also called blunger) granulation
- pan granulation (for use in CN production, see Section 7.4.8)
- compaction.

The required temperatures for particle formation and drying with spherodiser or drum granulation depend also on the composition of the NPK product. For example, for NPK 15-15-15 dryer inlet temperatures of about 320 °C and for NPK 20-8-8 dryer inlet temperatures <200 °C are usually applied. These temperatures are influenced by the type of product (e.g. products with high AN contents tend to melt at higher temperatures). Also, such lower temperatures of the air may be required, even though the total heat input may be similar, implying quite different daily production rates in the same plant.

After particle formation, the product is dried and then screened. Fines and crushed oversize material are recycled back into the process. The commercial product is then cooled and coated before storage in order to minimise the subsequent caking of the material. See also:

- for product cooling, see Section 7.4.5
- for recycling of warm air, see Sections 7.4.6 and 7.4.2
- concerning granulation recycle, see Section 7.4.7.

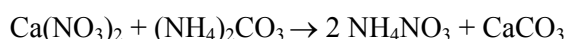
7.2.7 Conversion of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ into AN and lime

The production of NPK fertilisers by digestion of phosphate rock with HNO_3 in the ODDA process produces calcium nitrate tetra hydrate (CNTH, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) as a by-product. The conversion of CNTH with NH_3 and CO_2 results in the production of ammonium nitrate and lime, which can both be used for the production of CAN (see also Section 9.2.1).

For the conversion, NH_3 and CO_2 are dissolved in an NH_4NO_3 solution, which is circulated in a carbonising column, and forms ammonium carbonate according to:



The reaction is exothermic and the heat is removed by cooling. Also CNTH is dissolved in a NH_4NO_3 solution and both solutions react according to:



On completion, excess $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ is neutralised with HNO_3 and the approx. 65 % NH_4NO_3 (AN) solution is separated (belt filter) from the CaCO_3 (lime) and concentrated in a two stage evaporator (e.g. falling film type) using steam.

Alternatively, the CNTH may be converted into commercial calcium nitrate fertiliser.

7.2.8 Ammonium phosphates production

Ammonium phosphates, DAP/MAP, are a special case within the mixed acid route (ammonium phosphates can not be produced by the nitrophosphate route). Production is usually carried out in a big, dedicated unit. Large quantities of diluted phosphoric acid are neutralised with ammonia in a pre-neutraliser, or a pipe reactor, or a combination of both. The resulting slurry is later granulated, dried and conditioned in a conventional granulation loop. Exhaust gas treatment is made by a combination of high performance cyclones and intensive wet scrubbing with phosphoric acid liquors and acidic water.

7.2.9 Emission sources into air and exhaust gas treatment

Exhaust gases arise from various sources. The main pollutants are:

NO_x (mainly NO and NO_2) with some nitric acid. The main source of NO_x is the dissolution of phosphate rock in nitric acid. The amount of NO_x formed during particulate formation depends on the grade produced (reaction temperature, drying rate, etc.) and the production process (amount of HNO_3 used). The nature of the rock, for example organic matter and iron contents and the reaction temperature, also affect the amount of NO_x .

NH_3 originating from the neutralisation process (pipe reactor, pre-neutralisation tank, granulation drum ammoniation or ammoniation tanks). The amount depends basically on the grade produced (amount of ammonia to be reacted, pH, temperature and slurry viscosity, drying rate) and the production process (again the amount of ammonia to be reacted, availability of acidic scrubbing liquors, etc.). Some ammonia also evaporates in the spherodiser (when used) or in the drying drum, because of the applied temperatures.

In the nitrophosphate route, there are also ammonia emissions originating from the CNTH conversion section and the AN evaporation section.

Fluorine compounds originating from the phosphate rock. In practice, the main part of the fluorine compounds goes through the process into the fertiliser and the remaining part is released into the gaseous phase.

The main sources for **fertiliser dust** are the drying and granulation drums, spherodiser and/or prilling towers, with dust also coming from the cooling drum, screens, crushers and conveyors.

The optimum exhaust gas treatment to be used depends strongly on the source of the emissions, the inlet concentration of the pollutants, the availability of optimum scrubbing liquors and at the end, on the production process being used and on the grade produced.

Exhaust gas treatment might include:

- wet scrubbing of exhaust gases from phosphate rock digestion, see Section 7.4.9
- condensation of neutralisation/evaporation vapours
- combined scrubbing of exhaust gases from neutralisation/evaporation and particle formation and conditioning, see Section 7.4.10
- cyclones and fabric filters for dry dedusting.

7.3 Current emission and consumption levels

Tabelle 7.3 shows the reported energy consumption levels for the production of NPK fertilisers, Tabelle 7.4 shows the reported water consumption levels, Tabelle 7.5 the reported emissions to air, and Tabelle 7.6 shows the reported emission levels to water.

	Per tonne product			Remark	Reference	
	kWh	Nm ³	kg			
Total energy for drying	89			At a production level of 50 tonnes/hour (1200 tonnes/day or 350000 tonnes/year)	Granulation with a pipe reactor	[77, EFMA, 2000]
	125				Mixed acid route with rock digestion	
	83				Drum granulation with ammoniation	
Electricity	34			NPK types	Mixed acid route, starting from SSP/TSP	Donauchemie
	28			PK types		
	109			NP and NPK	Nitrophosphate route	AMI, Linz
	25 – 80			NPK	Mixed acid route	Compo, Krefeld
	30			Steam / water granulation	Mixed acid route	[52, infoMil, 2001]
	50			Chemical granulation	Nitrophosphate route	
	33			At a production level of 50 tonnes/hour (1200 tonnes/day or 350000 tonnes/year)	Drum granulation with ammoniation	[77, EFMA, 2000]
	50				Mixed acid route with rock digestion	
30			Granulation with a pipe reactor			

	Per tonne product			Remark	Reference	
	kWh	Nm ³	kg			
Natural gas	80.7	8		NPK types, drying	Mixed acid route, starting from SSP/TSP	Donauchemie
	100.8	10		PK types, drying		
		23		NP and NPK	Nitrophosphate route	AMI, Linz
	209			Steam / water granulation	Mixed acid route	[52, infoMil, 2001]
	116			Chemical granulation	Nitrophosphate route	
Heavy fuel oil			10 – 35	For spherodiser heating	50 % of the S content (1.8 %) remain in the product, the rest is emitted	Compo, Krefeld
Steam			80	NPK types, granulation	Mixed acid route, starting from SSP/TSP	Donauchemie
			60	PK types, granulation		
			170	NP and NPK	Nitrophosphate route	AMI, Linz
				20000 tonnes/year	Mixed acid route	BASF, Ludwigshafen
			60	Steam / water granulation	Mixed acid route	[52, infoMil, 2001]
			310	Chemical granulation	Nitrophosphate route	
Compressed air		38		NP and NPK	Nitrophosphate route	AMI, Linz

Tabelle 7.3: Energy consumption levels for the production of NPK fertilisers

	m³/tonne product	Remark		
Cooling water	17		Nitrophosphate route	AMI, Linz
Granulation and exhaust gas scrubbing	1.4	NPK	Pipe reactor, mixed acid route starting from SSP/TSP	Donauchemie
	0.9	PK		

Tabelle 7.4: Water consumption levels for the production of NPK fertilisers [9, Austrian UBA, 2002]

	Emission level			Remark	Reference
	mg/Nm ³	ppm	kg/hour		
NO _x as NO ₂	100		0.8 – 1.2	8000 – 12000 m ³ /hour, exhaust gases from wet process part (phosphate rock digestion), wet scrubbers	Compo, Krefeld
	<100		1.9	19000 m ³ /hour, exhaust gas from digestion of Kola phosphate rock, wet scrubber	BASF, Ludwigshafen
	425		8.1	19000 m ³ /hour, exhaust gas from digestion of Florida phosphate rock, wet scrubber	BASF, Ludwigshafen
	50		4.5	90000 m ³ /hour, exhaust gases from dry process part, cyclones only	Compo, Krefeld
	206		5.15	25000 m ³ /hour, levels from 2001, digestion of phosphate rock, multistage scrubbing (see Section 7.4.9 Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.)	AMI, Linz
	245		6.12	25000 m ³ /hour, levels from 2000, digestion of phosphate rock, multistage scrubbing (see Section 7.4.9)	AMI, Linz
	22		5.6	250000 m ³ /hour, combined scrubbing of exhaust gas from neutralisation/evaporation and granulation (see Section 7.4.10)	AMI, Linz
	500	250		Mixed acid route, indicative levels	[77, EFMA, 2000]
	500			Nitrophosphate route	[77, EFMA, 2000]
NH ₃	16		1.4	90000 m ³ /hour, exhaust gases from dry process part, cyclones only	Compo, Krefeld
	6		0.05	8000 – 12000 m ³ /hour, exhaust gases from wet process part (phosphate rock digestion), wet scrubbers	Compo, Krefeld
		21 – 34		Mixed acid route, pipe reactor, 3-stage scrubbing	CFL, India [79, Carillo, 2002]
	0 – 10		0 – 3.4	340000 m ³ /hour, exhaust gases from neutralisation, granulation, drying, cyclones and scrubber	BASF, Ludwigshafen
	4.6		0.74	160000 m ³ /hour, exhaust gas from granulation/pipe reactor, drying, cooling and screening, cyclones and 3-stage scrubbing	Donauchemie
	7.4		1.9	250000 m ³ /hour, combined scrubbing of exhaust gas from neutralisation/evaporation and granulation (see Section 7.4.10)	AMI, Linz
	60	100		Mixed acid route, indicative levels	[77, EFMA, 2000]

	Emission level			Remark	Reference
	mg/Nm ³	ppm	kg/hour		
	60			Nitrophosphate route, including conversion units	[76, EFMA, 2000]
Fluoride as HF	6		0.05 – 0.07	8000 – 12000 m ³ /hour, exhaust gases from wet process part (phosphate rock digestion), wet scrubbers	Compo, Krefeld
	1 – 3		0.02 – 0.06	19000 m ³ /hour, exhaust gas from digestion of Florida phosphate rock, wet scrubber	BASF, Ludwigshafen
	1 – 2.7		0.34 – 0.92	340000 m ³ /hour, exhaust gases from neutralisation, granulation, drying, conditioning, cyclones and scrubber	BASF, Ludwigshafen
	3.2		0.51	160000 m ³ /hour, exhaust gas from granulation/pipe reactor, drying, cooling and screening, cyclones and 3-stage scrubbing	Donauchemie
	1.65		0.4	250000 m ³ /hour, combined scrubbing of exhaust gas from neutralisation/evaporation and granulation (see Section 7.4.10)	AMI, Linz
	0.34		0.008	25000 m ³ /hour, levels from 2001, digestion of phosphate rock, multistage scrubbing (see Section 7.4.9)	AMI, Linz
	0.30		0.008	25000 m ³ /hour, levels from 2000, digestion of phosphate rock, multistage scrubbing (see Section 7.4.9)	AMI, Linz
		1.4 – 2.0		Mixed acid route, pipe reactor, 3-stage scrubbing	CFL, India [79, Carillo, 2002]
		5	6	Mixed acid route, indicative levels	[77, EFMA, 2000]
		5		Nitrophosphate route and conversion units	[76, EFMA, 2000]
Dust	40 – 75		3.6 – 6.8	90000 m ³ /hour, exhaust gases from dry process part, cyclones only	Compo, Krefeld
	16.8			Drum granulator, drying drum, cyclones and scrubber	AMFERT, Amsterdam
	10 – 35		3.4 – 11.9	340000 m ³ /hour, exhaust gases from neutralisation, granulation, drying, conditioning, cyclones and scrubber	BASF, Ludwigshafen
	26.6		6.7	250000 m ³ /hour, combined scrubbing of exhaust gas from neutralisation/evaporation and granulation (see Section 7.4.10)	AMI, Linz
	70		11.2	160000 m ³ /hour, exhaust gas from granulation/pipe reactor, drying, cooling and screening, cyclones and 3-stage scrubbing	Donauchemie

	Emission level			Remark	Reference
	mg/Nm ³	ppm	kg/hour		
		30 – 40		Mixed acid route, pipe reactor, 3-stage scrubbing	CFL, India [79, Carillo, 2002]
	5		2.5	500000 m ³ /hour, nitrophosphate route, emission from prill tower, no abatement	[76, EFMA, 2000]
	20		7.4	370000 m ³ /hour, CN production, emission from prill tower, no abatement	
	50			Wet dust expressed as dry matter, mixed acid route	
HCl	23		3.7	160000 m ³ /hour, exhaust gas from granulation/pipe reactor, drying, cooling and screening, cyclones and 3-stage scrubbing	Donauchemie
	3.7			Exhaust gas from drying drum, cyclones and scrubber	AMFERT
	15			Exhaust gas from drum granulator and drying	Zuid-Chemie
	<30			Dedusting shop floor, transportation, sieves, two fabric filters	
	<30			Exhaust gas from drum granulator, cyclones, two scrubbers	
19.1			PK production, scrubber	Amfert Ludwigshafen	

Tabelle 7.5: Emissions to air from the production of NPK fertilisers

m ³ /day	Parameter	kg/day	kg/tonne P	kg/tonne P ₂ O ₅	Remark	Reference
2400 – 4000	P	237		1.12	Waste water from exhaust gas scrubbing (rock digestion with HNO ₃), sand washing, cleaning and rinsing, production of about 210 tonnes P ₂ O ₅ /day. Biological waste water treatment	BASF, Ludwigshafen [78, German UBA, 2001]
	F	282		1.33		
	NO ₃ -N = N _{total}	901		4.26		
3450	pH = 6.8	--	--	--	Waste water from the ODDA plant, based on a production capacity of 1200 tonnes NPK fertiliser, discharge after neutralisation, including waste water from CNTH conversion	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	FS	215	1.47			
	PO ₄	77	0.53			
	NH ₄ -N	100	0.68			
	NO ₃ -N	124	0.85			
	NO ₂ -N	2	0.01			
	Fluoride	43	0.29			
Cd	0.0014	0.00001				
	N _{total}			1.2	Nitrophosphate route, rock digestion and CNTH conversion	[76, EFMA, 2000]
	P ₂ O ₅			0.4		
	Fluoride			0.7		
	N _{total}			0.2 ^x	Nitrophosphate route, neutralisation, granulation, drying, coating	[76, EFMA, 2000]
	Fluoride			0.03 ^x		
	N _{total}			0.2 ^x	Mixed acid route	[77, EFMA, 2000]
	Fluoride			0.03 ^x		
^x kg/tonne NPK						

Tabelle 7.6: Emissions to water from the production of NPK fertilisers

7.4 Techniken, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind

7.4.1 Minimierung der NO_x-Bildung

Beschreibung

Die in den Abgasen des Aufschlusses von Rohphosphat enthaltenen NO_x-Mengen können durch Wahl geeigneter Betriebsbedingungen minimiert werden, z. B. durch Regelung der Temperatur und korrektem Verhältnis zwischen Rohphosphat und Säure. Ist die Aufschlusstemperatur zu hoch, wird übermäßig NO_x gebildet. Die NO_x-Bildung kann auch durch Einsatz von Rohphosphat mit geringen Gehalten von organischen Verbindungen und Eisensalzen verringert werden.

Erzielte Umweltvorteile

Minimierung der NO_x-Bildung. Durch [78, German UBA, 2001] wurde ein Beispiel berichtet:

NO_x-Emission bei Einsatz von Florida-Rohphosphat (IMC): etwa 425 mg/m³
NO_x-Emission bei Einsatz von Russischem Rohphosphat (Kola): <100 mg/m³.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar, kann aber durch die Verfügbarkeit des hochreinen Rohphosphates eingeschränkt sein. Florida-Rohphosphat ist jedoch auf dem europäischen Markt in der Praxis von untergeordneter Bedeutung.

[52, infoMil, 2001]: Der organische Gehalt des Rohphosphats kann auch zu Geruchsproblemen führen.

Siehe auch Abschnitte 5.4.9 und 5.4.10 zur Auswahl der Rohphosphate.

Wirtschaftliche Aspekte

Es kann davon ausgegangen werden, dass für Rohphosphat mit geringen Verunreinigungen die Preise ansteigen werden.

Anlass für die Umsetzung

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[9, Austrian UBA, 2002, 78, German UBA, 2001]

7.4.2 Formgebung (1): Spherodizer (beschaukelte Granuliertrommel)

Beschreibung

Die Granulierung der beim Rohphosphataufschluss anfallenden Maische wird häufig in Spherodizern durchgeführt. Dieses Verfahren kombiniert Granulierung und Trocknung in einem einzigen Verfahrensschritt. Es besteht aus einer geneigten Rotationstrommel, die in eine Granulierungs- und eine Trocknungszone eingeteilt ist.

Feinkorn und zerkleinertes Grobkorn werden in die Granulierungszone zurückgeführt (Granulierungskreislauf). Die zurückgeführten Körner bilden in der Trommel ein Schwebebett, in welches die 10 – 20 % Wasser enthaltende Maische eingesprüht wird. Die mit Gasbrennern auf 400 ° C vorgewärmte Luft fließt im Gegenstrom durch den Spherodizer, verdampft das Wasser und bildet trockene Körner mit einem Wassergehalt von <1,5 %.

Ein Teil der Granulationsluft kann durch warmes Abgas aus dem nachfolgenden Kühschritt (“Rückführung von Warmluft”, siehe auch Abschnitt 7.4.6) und aus Entstaubungsverfahren (Volumenströme aus Fördereinrichtungen und Hebewerken) ersetzt werden.

Erzielte Umweltvorteile

In Tabelle 7.7 sind die Kenngrößen des Rohgases eines Spherodizers dargestellt.

	Rohgas			
	mg/Nm ³	kg/Stunde	Nm ³ /Stunde	
Staub	150	37	Etwa 245000	NPK-Herstellung über das Nitrophosphat-Verfahren. Das Rohgas wird zusammen mit den Abgasen aus der Neutralisation/Eindampfung behandelt (siehe Abschnitt 7.4.10)
NH ₃	150	37		
NO _x	25	6		

Tabelle 7.7: Kenngrößen von Rohgas aus dem Spherodizer
[9, Austrian UBA, 2002]

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz (Nitrophosphat-Verfahren), Kompo, Krefeld (Mischsäure-Verfahren)

7.4.3 Formgebung (2): Trommelgranulierung

Beschreibung

Die aus der Neutralisation bei ungefähr 135°C erhaltene NP-Flüssigkeit mit einem Wassergehalt von etwa 4 – 12 % wird mit den erforderlichen Salzen und den rückgeführten Produkten gemischt und zu einem Rotationstrommel-Granulator gepumpt und dort eingesprüht. Das in der Trommel verdampfte Wasser wird durch einen Luftstrom im Gegenstrom abgeführt. Die geformten Granalien werden in einer rotierenden Trocknungstrommel durch heiße Luft getrocknet. Der Wassergehalt der Granalien liegt für gewöhnlich unter 1,5 %. Die Luft, welche die Trommeln verlässt - bei der Herstellung von 55 Tonnen pro Stunde des NPK 15-15-15 etwa 100000 Nm³/Stunde - enthält Wasserdampf, Staub, Ammoniak und Verbrennungsgase. Die Luft aus den Trommeln der Granulierung und aus der Trocknung wird in Hochleistungszyklonen behandelt. Nach dem Durchgang durch die Zyklone werden niedrige Staubwerte (<50 mg/Nm³) erreicht. Die in den Trommeln der Granulierung und Trocknung verlorene Ammoniakmenge hängt, wie beim Prillturm, von der Betriebstemperatur und dem Schluss-pH der neutralisierten Maische ab. Wenn der Schluss-pH bei etwa 5 gehalten wird, liegt der durchschnittliche Ammoniakgehalt bei Normalbedingungen unter 150 mg/Nm³. Das NPK-Produkt wird nach der Trocknung gesiebt und das heiße Material in Produktgröße dem Konitionierungsabschnitt zugeführt. Das Grobkorn nach Zerkleinerung und das Feinkorn werden zum Granulator rückgeführt. Siebe, Zerkleinerungsapparate und Übergabepunkte der Fördereinrichtungen werden entstaubt. Bei dieser Betriebsweise wird die durch die Trommeln fließende Luft genutzt.

Erzielte Umweltvorteile

- niedrige Staubwerte im Abgas nach der Behandlung in den Zyklonen: <50 mg/Nm³, aber auch bis zu 75 mg/Nm³ (über Nitrophosphat-Verfahren)
- durchschnittlicher Ammoniakgehalt von <150 mg/Nm³ (über Nitrophosphat-Verfahren) in den Abgasen bei einem pH-Wert von 5
- AMFERT Amsterdam erreicht durch Behandlung der Abgase aus den Trommeln der Granulierung und aus der Trocknung mittels Zyklonen und Wäsche Staubwerte von 16,8 mg/Nm³. Bei AMFERT handelt es sich um eine Mehrzweckanlage (über Mischsäure-Verfahren)
- Zuid Chemie erreicht durch Behandlung der Abgase aus Linie 1 ihrer Mehrzweckanlage mit einem Zyklon und zwei in Reihe geschalteten Wäschern (Säure/Wasser) NH₃-Emissionen <100 mg/Nm³
- Zuid Chemie erreicht durch Behandlung der Abgase aus Linie 2 ihrer Mehrzweckanlage mit einem Zyklon und zwei in Reihe geschalteten Wäschern (Säure/Wasser) NH₃-Emissionen <30 mg/Nm³.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

- Bei einer Herstellung eines NPK 15-15-15 von 55 Tonnen pro Stunde beträgt der Abgasvolumenstrom etwa 100000 Nm³/Stunde (Nitrophosphat-Verfahren).

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[76, EFMA, 2000]

7.4.4 Formgebung (3): Prillturm

Beschreibung

Die eingedampfte NP-Flüssigkeit aus der Neutralisation wird mit den erforderlichen Salzen und dem rückgeführten Produkt gemischt. Der Wassergehalt liegt am Schluss bei ungefähr 0,5 %. Der Mischer läuft in eine rotierende Prillschaufel über, von wo aus die Maische in den Prillturm gesprüht wird. Ein Gebläse am Fuß des Turms führt Umgebungsluft im Gegenstrom zu den durch Erstarrung gebildeten Tröpfchen. Die festen Prills fallen in einen sich drehenden Turmboden und werden abgeschabt und zur trockenen Bearbeitung befördert. Damit die Produktspezifikationen eingehalten werden, wird das den Prillturm verlassende Produkt überprüft. Grobkorn und Feinkorn werden in den Prozess zurückgeführt. Das NPK-Produkt wird zum Konditionierungsabschnitt gefördert.

Erzielte Umweltvorteile

In Tabelle 7.8 sind die Emissionswerte der Prilltürme bei der Herstellung von NPK-Dünger und CN aufgeführt.

	Emission			
	mg/m ³	kg/Stunde	m ³ /Stunde	
Staub	5	2,5	500000	Herstellung von NPK über das Nitrophosphat-Verfahren, Werte ohne Minderungstechnik (die Staubemissionen sind vom AN-Gehalt abhängig, die NH ₃ -Emissionen korrelieren mit dem pH-Wert, der Temperatur und dem NH ₃ /P ₂ O ₅ -Verhältnis der NP-Säure)
NH ₃	10 – 15	5 – 7,5		
CN-Staub	20	7,4	370000	Herstellung von CN, die Werte beziehen sich auf eine Anlage mit 40 Tonnen/Stunde

Tabelle 7.8: Emissionswerte von Prilltürmen bei der Herstellung von NPK und CN
[76, EFMA, 2000]

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. In Westeuropa ist heute nur noch ein NPK-Prillturm in Betrieb. Wird das NPK-Prilling nicht in einer klimatisch begünstigten Umgebung durchgeführt, sind hohe Investitionskosten zu erwarten.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[76, EFMA, 2000], YARA, Porsgrunn

7.4.5 Produktkühlung mittels Plattenwärmetauscher

Beschreibung

Um bei der Lagerung mögliche Verbackungen zu vermeiden, benötigen die meisten Düngemittelprodukte nach Trocknung und Überprüfung eine zusätzliche Kühlung. Typischerweise werden folgende wesentliche Kühlerarten in Betracht gezogen:

- Rotationstrommel
- Fließbett
- Plattenwärmetauscher (oder Schüttgutwärmetauscher).

Die Rotationstrommel arbeitet mit Umgebungsluft oder gekühlter Luft als Kühlmedium. Sie ist wahrscheinlich die in der Industrie am weitesten verbreitete Anlage. Obwohl sie ziemlich teuer ist - sowohl unter finanziellem als auch betrieblichem Gesichtspunkt - hat sie sich als verlässlich erwiesen. Auch Fließbettkühler arbeiten mit Luft als Kühlmedium. Sie werden in Übersee häufig eingesetzt. Im Vergleich zu Rotationstrommeln handelt es sich dabei um kleinere Anlagen mit geringeren Investitionskosten. Die Betriebskosten sind jedoch aufgrund des notwendigen höheren Luftstroms bei einem höheren Druckverlust bedeutend höher.

Eine weitere Möglichkeit mit bedeutenden Vorteilen bei Investitions- und Betriebskosten stellt der Plattenwärmetauscher dar. Er wurde in letzter Zeit erfolgreich in mehreren Anwendungsfällen eingesetzt. Das Konzept der Verwendung eines Plattenwärmetauschers zur Kühlung eines festen Produktes ist sehr einfach. Das Aggregat besteht aus einer vertikalen Reihe hohler, unlegierter Stahlbleche. Das Schüttgut durchläuft einen Fülltrichter und strömt langsam zwischen den Blechen hindurch, während im Gegenstrom Kühlwasser durch die hohlen Bleche geführt wird. Die Anordnung der Bleche ist entscheidend zum Erreichen einer wirksamen Kühlung, ohne eine Brückenbildung der Festkörper zu verursachen. Das abgekühlte Material wird über einen Schließmechanismus, der sich am Boden des Kühlers befindet, ausgeschleust. Der Kühler ist auf Maximalbetrieb ausgelegt. Das Öffnen des Schließmechanismus wird durch das Füllniveau im Befülltrichter gesteuert. Eine kleine Menge trockener Luft wird dazu verwendet, die Anlage von Feuchtigkeit frei zu spülen und Verbackungen zu vermeiden. Abbildung 7.3 vermittelt einen Eindruck.

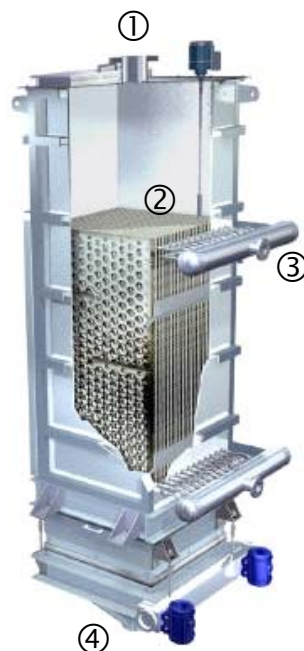


Abbildung 7.3: Beispiel eines Plattenwärmetauschers zur Kühlung

① Zulauf der warmen Granalien, ② Plattenwärmetauscher, ③ Kühlwasserverteiler, ④ Ablauf der gekühlten Granalien

[55, Piché and Eng, 2005]

Erzielte Umweltvorteile

- verringerte Emissionen in die Luft. Der Luftstrom für die Spülung stellt einen winzigen Bruchteil (in einer Größenordnung von 1 %) des üblicherweise für einen Rotations- oder Fliessbettkühler erforderlichen Luftstroms dar
- hinsichtlich Energieeinsparung siehe Tabelle 7.9.

	pro Tonne Produkt	
Rotationskühler	3 kWh	Der Rotationskühler benötigt ziemlich große Motoren für den Antrieb der Kühler, des Abgasgebläses und der Umwälzpumpe des Wäschers
Fliessbettkühler	5 kWh	Der Fliessbettkühler benötigt noch größere Motoren für das Abgasgebläse und die Umwälzpumpe des Wäschers
Plattenwärmetauscher	0,6 kWh	Einzig Motoren für eine kleine Kühlwasserpumpe, Gebläse und Fördereinrichtung werden benötigt

Tabelle 7.9: Vergleich des Energiebedarfs verschiedener Produktkühlensysteme
[54, Snyder, 2003]

Medienübergreifende Effekte

Kühlwasser: 280 – 4200 Liter/Minute [52, infoMil, 2001]
200 – 300 m³/Stunde (BASF, Antwerpen)
150 m³/Stunde (AMI, Linz).

Die Energieeinsparung wird teilweise durch den Energiebedarf für das interne Kühlsystem und die Trocknung/Verdichtung der Spülluft aufgewogen. Zum Beispiel verwendet BASF (Antwerpen) 10000 m³/Stunde, AMI (Linz) setzt 300 m³/Stunde getrocknete Spülluft ein [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Im Gegensatz zur Entfernung des Feinkorns in der Trocknungstrommel und im Fliessbettkühler wird in einem Plattenwärmetauscher das im Produkt enthaltene Feinkorn nicht entfernt [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Betriebsdaten

[52, infoMil, 2001]:

Typischer Durchsatz: 5 – 60 Tonnen/Stunde
Ungefähre Wärmekapazität: 209300 – 3140000 kJ/Stunde
Geräteluft: 10 Liter/Minute.

Der Kühlwasserzulauf sollte eine um 10 °C niedrigere Temperatur als die für das zu kühlende Material angestrebte Temperatur haben.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Der Plattenwärmetauscher hat eine kompakte Bauweise. Für eine Anlage von 100 Tonnen pro Stunde waren ungefähr 1,8 m im Quadrat als Grundfläche und 9 m Höhe notwendig. Die große Höhenausdehnung war notwendig aufgrund der zwei Stufen der Plattenwärmetauscher, wobei eine sofort über der anderen anschließt. Außerdem erfordert dieser Kühlertyp nicht annähernd die gleiche Menge an Hilfsausrüstung. Das Produkt wird schonend

behandelt - das Produkt tropft langsam durch die Anlage, ohne messbare Entstehung von Staub oder Produktzersetzung. In [52, infoMil, 2001] ist die Technik für Harnstoff beschrieben, aber auch Beispielanlagen für andere Düngemittel sind genannt.

Plattenwärmetauscher wurden zur Kühlung der gesamten Bandbreite der Düngemittel eingesetzt: Harnstoffgranalien und -prills, Ammoniumnitrat und KAS, NPKs, MAP, DAP, TSP, Ammoniumsulfat [55, Piché and Eng, 2005].

Es ist möglich, dass Plattenwärmetauscher bei NPK-Düngemitteln auf Basis von Harnstoff und AN/KAS-Düngemitteln nicht als Primärkühler anwendbar sind. Es ist möglich, dass Plattenwärmetauscher bei SSP/TSP-Düngemitteln nicht anwendbar sind [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile beim Betrieb.

Geringe Investitionskosten. Für Schüttgutkühlersysteme sind insgesamt folgende Posten erforderlich [54, Snyder, 2003]:

- Plattenwärmetauscher
- Kühlwasserpumpe
- Spülluft-Baugruppe (Gebläse und Lufttrocknung)
- interne Kühlung, z. B. kleine Kühlturm-Baugruppe (u. U. verzichtbar)
- ein zusätzliches Hebewerk kann erforderlich sein [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]
- für eine Anlage mit 100 Tonnen pro Stunde werden die gesamten Investitionskosten auf ungefähr 1400000 – 1800000 USD geschätzt. Es wird geschätzt, dass dies geringfügig weniger ist als für ein Fließbettkühlersystem und deutlich weniger als für ein Rotationskühlersystem - auch wenn dabei die Kosten eines bei dieser Kühlerart erforderlichen Wäschersystems nicht berücksichtigt sind. Der Preisvergleich fällt bei kleineren Größen noch deutlicher für ein Schüttgutkühlersystem aus.
- geringe Betriebskosten – ein Schüttgutkühlersystem verbraucht deutlich weniger elektrische Energie als ein Rotations- oder Fließbettkühlersystem. Die Einsparungen der Nettokosten liegen bei Verwendung eines Plattenwärmetauschers (im Vergleich zu anderen Kühlerarten) im Bereich von 0,12 – 0,22 USD pro Tonne.

Die wirtschaftliche Berechtigung dieser Option steigt bedeutend, wenn Kühler (und/oder Wäscher) bereits repariert, erweitert oder ersetzt werden müssen. Wie zuvor bemerkt, zeigte eine Fallstudie, bei der ein Schüttgutkühlersystem eingesetzt wurde, dass aufgrund des verringerten Luftstroms eine Minderung der Emissionen erreicht wurde und deshalb eine Erweiterung des Wäschers nicht mehr notwendig war.

Wo höhere Volumenströme getrockneter Spülluft verwendet werden müssen, können höhere Kosten zu erwarten sein [154, TWG on LVIC-AAF, 2006], siehe auch unter „Medienübergreifende Effekte“.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[52, infoMil, 2001, 54, Snyder, 2003], BASF Antwerp, AMI Linz, Yara, Porsgrunn, P.F.i., Kavala

7.4.6 Warmluftrückführung

Beschreibung

Die herkömmliche Praxis beim Umgang mit Abluft aus dem Produktkühler (und den Entlüftungen der Aggregate) bestand darin, diese über ein Wäschersystem zu führen. Es ist jedoch nicht notwendig oder effizient ein Nass-Rückgewinnungssystem einzusetzen. Die bevorzugte Option besteht darin, zunächst diese Warmluft (etwa 60 – 65 °C und etwa 40000 m³/Stunde) zu verwenden und ein Gewebefilter oder Hochleistungszyklone einzusetzen, um den Staub zurückzugewinnen. Nach der Entfernung des Staubs wird dann als Ersatz für Umgebungsluft die Warmluft als Verdünnungsluft in das Verbrennungssystem des Trockners zurückgeführt. Für eine Reihe von Anlagen, bei denen zu diesem System gewechselt wurde, wurden gute Erfahrungen berichtet. Dieses System hat sich sowohl bei trockenem (westliche USA) als auch feuchtem (Golfküste USA) Klima als anwendbar erwiesen. Der Feuchtigkeitsgehalt der rückgeführten Luft stellt jedoch einen empfindlichen, sorgfältig zu bewertenden Parameter dar.

Abbildung 7.4 gibt einen Überblick über den von der herkömmlichen Anordnung zur optimierten Anordnung vorgenommenen Wechsel. Diese geänderte Anordnung besteht aus folgenden Hauptkomponenten:

- Entfernung der alten Ausrüstung und Leitungsführung
- neue Gewebefilter (oder Hochleistungszyklone)
- neues Gebläse für die "Rückluft" (falls die bestehende Anlage nicht zur Verfügung steht oder nicht ausreicht)
- geänderte Leitungsführung.

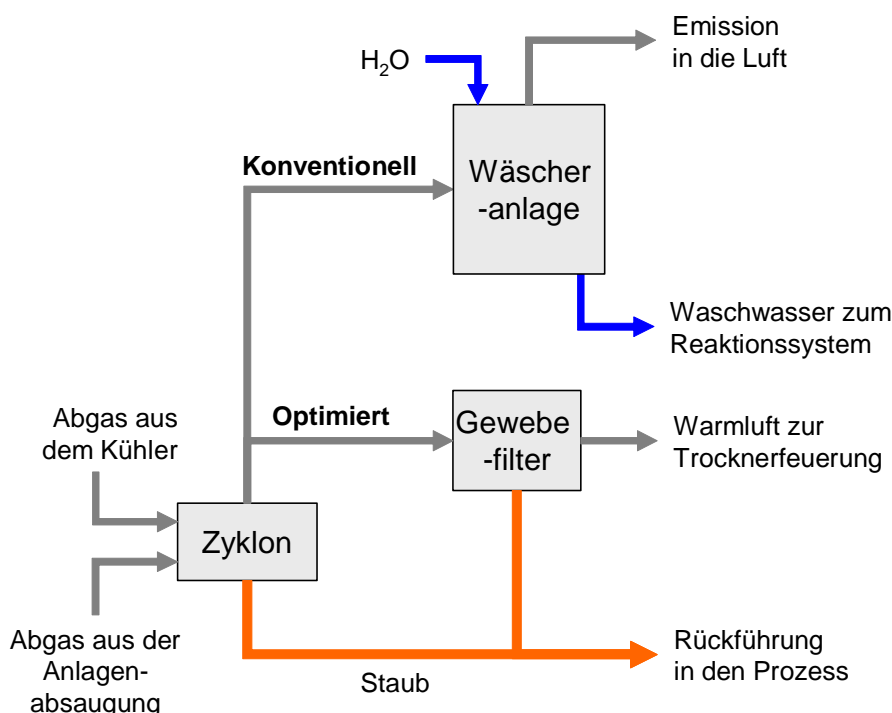


Abbildung 7.4: Überblick über die Rückführung von Warmluft [54, Snyder, 2003]

Erzielte Umweltvorteile

Im Allgemeinen ist zu erwarten, dass ein trockenes Rückgewinnungssystem einen einfacheren und effizienteren Betrieb mit weniger Anschlüssen, weniger Korrosion und daraus resultierender Instandhaltung mit sich bringt. Ein Warmluftrückführungssystem hat folgende typische Vorteile:

- Wärmenutzung der Warmluft führt beim Trockner zu Brennstoffeinsparungen
- verschiedene Vorteile aufgrund des geringeren durch das Wäschersystem geführten Volumenstroms, wie z. B.:
 - ❖ verringerte Gebläseleistung (geringere mit dem Gewebefilter oder Zyklon verbundene Druckverluste)
 - ❖ verringerte Leistung der Umwälzpumpe des Wäschers
 - ❖ verringerter Bedarf an Auffüllwasser (und der daraus resultierenden erforderlichen Eindampfung)
 - ❖ verringerte Fluorid-Emissionen in die Atmosphäre aufgrund des geringeren feuchten Gasstroms.

Die gesamten Brennstoffeinsparungen des Trockners bewegen sich überschlägig im Bereich von 6 – 12 %, was umgerechnet ungefähr 0,1 – 0,2 USD pro Tonne entspricht. Die gesamten Einsparungen von Strom werden mit ungefähr 2 kWh pro Tonne oder 0,1 USD pro Tonne abgeschätzt.

Medienübergreifende Effekte

Diese Technik erfordert eine bestimmte Brennerbauweise. Es sind höhere NO_x-Emissionen zu erwarten (immer noch unter 200 mg NO_x /Nm³ bei 3 % O₂ [52, infoMil, 2001]).

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Bei allen Düngemittelarten allgemein anwendbar. Probleme bei der Einführung/Anwendung dieser Technik haben bei Fertiberia (Huelva) und BASF (Ludwigshafen) zu einem Wechsel zurück zur ursprünglichen Anlagenkonfiguration geführt. Die wichtigsten Gründe dafür waren verstärktes Verstopfen der Aggregate und erhöhte Instandhaltungskosten [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Bei der Rückführung von Warmluft bei der Herstellung von AN/KAS sollten Belange der Anlagensicherheit berücksichtigt werden [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Wirtschaftliche Aspekte

Für eine Anlage mit 100 Tonnen pro Stunde betragen die gesamten Investitionskosten eines Systems zur Warmluftrückführung überschlägig 600000 – 1000000 USD. Die wirtschaftliche Berechtigung dieser Option steigt bedeutend, wenn Kühler (und/oder Wäscher) bereits repariert, erweitert oder ersetzt werden müssen.

Bei der Beispielanlage werden (basierend auf einem Erdgaspreis von 0,14 EUR/m³) Brennstoffeinsparungen von etwa 61000 EUR pro Jahr erreicht.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile durch Brennstoffeinsparungen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[52, infoMil, 2001, 54, Snyder, 2003], AMFERT, Amsterdam, AMI, Linz

7.4.7 Optimierung der Rückföhrtrate zur Granulierung

Beschreibung

Eine andere Methode zum Maximieren des Anlagenwirkungsgrades besteht darin, die von den Sieben und Mühlen über den Granulator und Trockner rückgeföhrte Stoffmenge zu steuern und zu minimieren. Um dies zu erreichen, gibt es mehrere Herangehensweisen:

- Wahl einer geeigneten Kombination von Sieben und Mühlen
- Online-Management der Produktgrößenverteilung
- Mühlen, z. B. Walzen- oder Kettenmühlen
- Fülltrichter.

Erzielte Umweltvorteile

Der Hauptvorteil besteht in einer verringerten Rückföhrtrate, was zu einer Steigerung der Anlagenkapazität und zu einem effizienten Stromverbrauch föhren kann.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor, aber Kostenvorteile können angenommen werden.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[54, Snyder, 2003, 154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

7.4.8 Umsetzung von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ zu CN

Beschreibung

Hinsichtlich eines Überblicks über die Umsetzung von CNTH zu CN siehe Tabelle 7.10.

Verfahren	Beschreibung
Neutralisation and Eindampfung	Die CNTH-Kristalle aus der Nitrophosphorsäurestufe werden erhitzt. Die gebildete Schmelze wird zur Neutralisation mit gasförmigem Ammoniak unter Normaldruck in ein zweistufiges Tankreaktor-System gepumpt. Die Reaktion zwischen Ammoniak und den in der CNTH-Schmelze verbliebenen Säuren ist exotherm. Die Entlüftungsgase aus den zwei Reaktoren werden mit Wasser gewaschen, bevor sie in die Atmosphäre abgeleitet werden. Bei einer Anlage für 100 Tonnen/Stunde beträgt die gesamte Emission aus den Wäschern $<0,3 \text{ kg} (\text{NO}_3\text{-N und NH}_4\text{-N})/\text{Stunde}$. Die Konzentration beträgt $<35 \text{ mg N}/\text{Nm}^3$ Abgas. Die 60 %ige CNTH-Schmelze, die kleine Mengen Ammoniumnitrat enthält, wird in einer oder zwei Stufen zu einer Schlusskonzentration von 85 % eingedampft. Diese konzentrierte Lösung wird dann zum Prilling- oder Pan-Granulationsverfahren befördert. Der ammoniakhaltige Prozessdampf wird mit Kondensat gewaschen und zur Energierückgewinnung verdichtet, um in den Eindampfanlagen genutzt zu werden. Ein Teil des Kondensats wird als Abwasser eingeleitet, der Rest wird in den Prozess zurückgeführt. Die Abwassereinleitungen von $\text{NO}_3\text{-}$ und $\text{NH}_4\text{-}$ Stickstoff aus einer 100 Tonnen/Stunde CN-Anlage beträgt etwa 30 kg/Stunde, falls im Nassteil des Prozesses ein Sammelsystem für Leckflüssigkeiten eingebaut ist. Die gesammelten Leckflüssigkeiten werden in den Prozess zurückgeführt.
Pan-Granulation	Die konzentrierte Schmelze aus der Eindampfanlage wird zusammen mit dem zurückgeführten Feinkorn in den Pangranulator eingesprüht. Die Granalien werden in einer Glätttrommel geglättet und in einem Wirbelbett luftgekühlt. Das abgekühlte Produkt wird in zwei Stufen gesiebt und das Produkt mit einheitlicher Größe wird in eine Coatingtrommel und schließlich zur Lagerung gefördert. Das Grobkorn wird zerkleinert und mit dem Feinkorn vermischt in den Granulator rückgeführt. Die Entlüftungsgase aus der Granulierung und dem trockenen Teil des Prozesses werden, bevor sie in die Atmosphäre abgeleitet werden, mit Wasser und Prozesskondensat aus dem Nassteil des Prozesses gewaschen und in einem Lamellenabscheider gereinigt. Die Emission CN-haltiger Aerosole in die Luft ist normalerweise $<4 \text{ mg NO}_3\text{-N}/\text{Nm}^3$ Abgas. Der Volumenstrom der Entlüftung aus einem Pan-Granulator zur Herstellung von 50 Tonnen CN-Düngemittel/Stunde beträgt $170000 \text{ Nm}^3/\text{Stunde}$. Das Kondensat aus dem Lamellenabscheider, das Calciumnitrat enthält, wird mit den gesammelten Leckflüssigkeiten aus dem trockenen Teil des Prozesses gemischt und zur Neutralisationsanlage zurückgeführt. Aus dem trockenen Teil des Prozesses wird kein $\text{NO}_3\text{-N}$ als Abwasser eingeleitet.
Prilling	Hinsichtlich Prilling siehe Abschnitt 7.4.4.

Tabelle 7.10: Umsetzung von CNTH zum CN

Erzielte Umweltvorteile

Hinsichtlich erreichbarer Emissionswerte siehe Tabelle 7.10.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Der Volumenstrom der Entlüftung eines Pan-Granulators zur Herstellung von 50 Tonnen CN-Düngemittel/Stunde beträgt 170000 Nm³/Stunde.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Anwendbar bei Produktionen über das Nitrophosphat-Verfahren.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[76, EFMA, 2000]

7.4.9 Mehrstufige Wäsche NO_x-haltiger Abgase

Beschreibung

Bei der Herstellung von NPK werden für die mehrstufige Wäsche Abgase aus folgenden Quellen gesammelt:

- Rohphosphat-Aufschluss
- Abtrennung/Wäsche des Sandes
- Filtration/Wäsche des Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O (CNTH).

Als Wäschermedium wird eine 10 %ige AN-Lösung eingesetzt und mit ausreichender Konzentration in die NPK-Produktion zurückgeführt. Die Abfolge, mit der die Abgase den Wäschern zugeführt werden, stellt sicher, dass die höher befrachteten Gase durch eine größere Zahl von Wäscherstufen geführt werden.

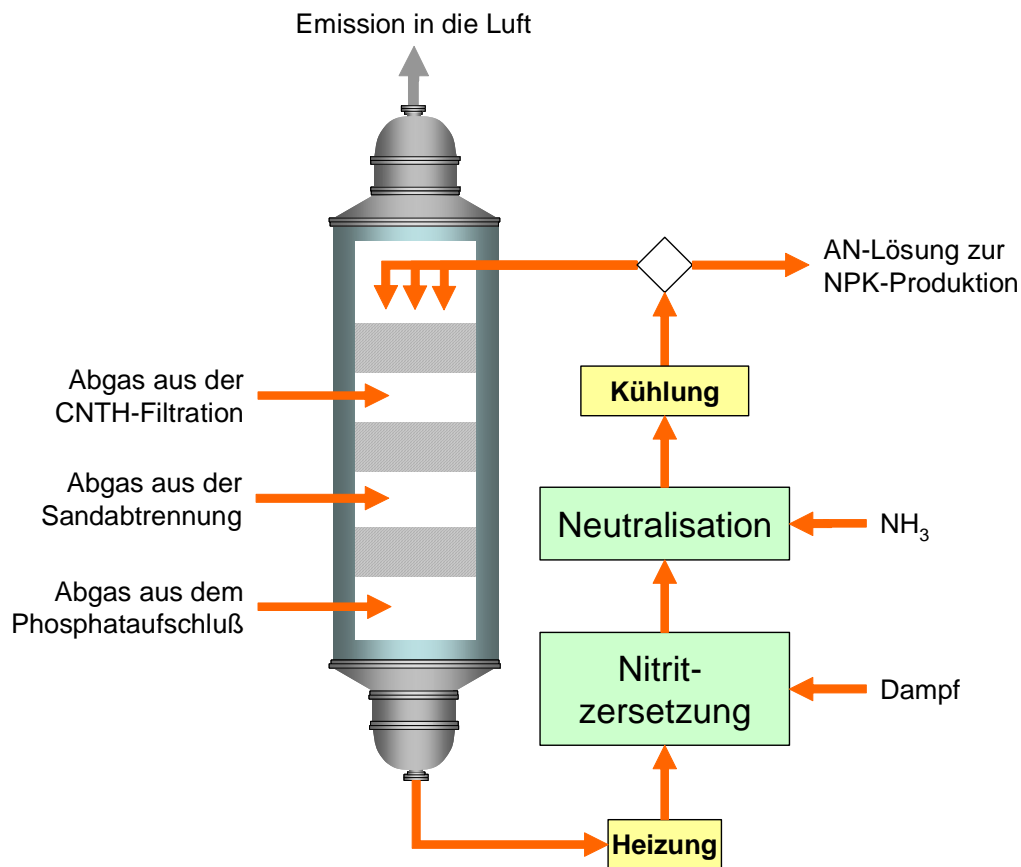


Abbildung 7.5: Mehrstufige Wäsche NO_x-haltiger Abgase
Abbildung nach [9, Austrian UBA, 2002]

Erzielte Umweltvorteile

Die Technik bietet eine mehrstufige Wäsche mit Rückführung von Nährstoffen. In Tabelle 7.11 sind die erreichten Emissionswerte dargestellt.

	Rohgas		Emissionswert		Wirkungsgrad	Referenz
	mg/Nm ³	Nm ³ /Stunde	mg/Nm ³	kg/Stunde	%	
NO _x		25000	160 – 288 ^x	5,2 – 6,1		AMI, Linz
HF			0,30 – 1,40	0,035		
^x bei Einsatz von Marokkanischem Rohphosphat. Die höheren Werte resultieren aus dem Betrieb bei Vollaustattung.						

Tabelle 7.11: Durchschnittlich erreichte Emissionswerte und Wirkungsgrade bei mehrstufiger Wäsche
[9, Austrian UBA, 2002]

Medienübergreifende Effekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Anwendbar bei der Herstellung von NPK ausgehend von AN.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Minderung der NO_x-Emissionen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz

7.4.10 Gemeinsame Behandlung der Abgase aus Neutralisation/ Eindampfung und Granulierung

Beschreibung

In der Beispielanlage wurde die NPK-Düngemittelproduktion erneuert und ein neuer Abgaswäscher zur gemeinsamen Behandlung der Abgase/Dämpfe aus der Neutralisation/ Eindampfung und der Abgase aus zwei Sphärodizern eingebaut. Die frühere Anordnung (Venturiwäscher und Mischkondensation der Abgasdämpfe aus der Neutralisation/ Eindampfung, Wäsche der mit NH_3 beladenen Gase) wurde ersetzt. In Abbildung 7.6 ist die gemeinsame Behandlung dargestellt.

Anstelle die Dämpfe aus Neutralisation/Eindampfung zu kondensieren, werden sie mit dem heißen Abgas aus dem Sphärodizer (etwa $100\text{ }^\circ\text{C}$, nicht mit H_2O gesättigt) vereint. Die zusätzliche Wärme führt zu einer zusätzlichen Eindampfung von H_2O im Wäscher. Die zusätzliche H_2O -Entfernung ermöglicht die Rückführung der gesamten Wäscherflüssigkeiten (und der darin enthaltenen Nährstoffe) in den Produktionsprozess.

Im Beispielfall handelt es sich um einen Gasvolumenstrom von insgesamt etwa $250000\text{ Nm}^3/\text{Stunde}$. Etwa 1800 m^3 Wäscherflüssigkeit/Stunde wird im Kreis geführt. Eine Menge von etwa 1 m^3 Wäscherflüssigkeit/Stunde, die etwa 25 Gew.-% AN enthält, wird abgezogen, um in die NPK-Produktion zurückgeführt zu werden. Dem Wäscher werden flüssige Ströme aus der NPK-Produktion zugeführt. Der Wäscher ist mit einem Entnebler (Demister) ausgerüstet, der sich über dem Füllkörper des Wäschers befindet. Er benötigt eine regelmäßige Reinigung, weil unlösliche Verbindungen in den Abgasen, z. B. Dolomit, CaSO_4 und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Verstopfungen verursachen können.

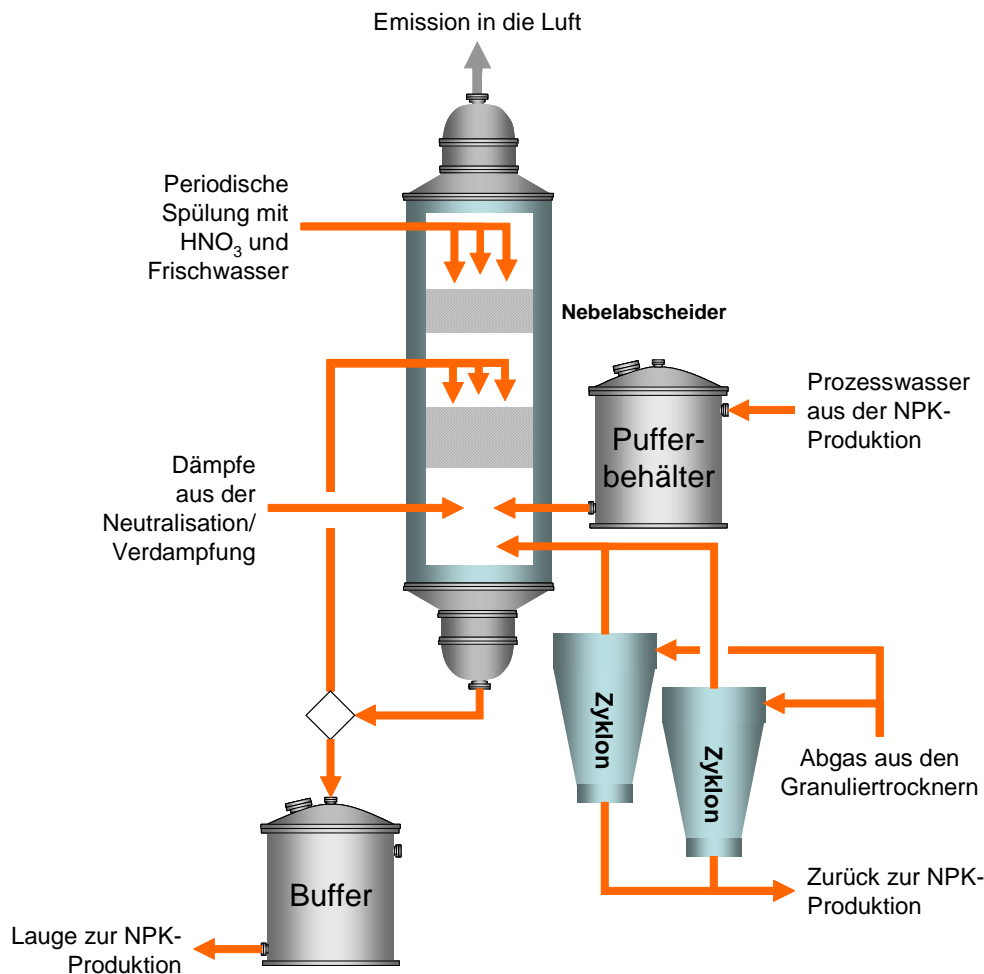


Abbildung 7.6: Gemeinsame Behandlung der Abgase aus der Herstellung von NPK
Abbildung auf der Basis von [9, Austrian UBA, 2002]

Erzielte Umweltvorteile

Bei der gemeinsamen Behandlung wird eine beträchtliche Abwassermenge aus der Wäsche der Abgase aus der Neutralisation/Eindampfung und den Spherodizern vermieden. Die AN-Lösung kann in den Prozess zurückgeführt werden.

In Tabelle 7.12 sind die bei der gemeinsamen Behandlung der Abgasdämpfe aus Neutralisation/Eindampfung und den Spherodizern erreichten Emissionswerte dargestellt.

	Rohgas		Emissionswert		Wirkungsgrad	Referenz
	mg/Nm ³	Nm ³ /Stunde	mg/Nm ³	kg/Stunde	%	
Staub	150	Etwa 250000	11,1 – 26,6	6,7	82	AMI, Linz (Nitrophosphat- Verfahren)
NH ₃	200		7,4 – 11,2	1,9	96	
NO _x	25,3		4 – 22,4	5,6	12	
HF			0,2 – 1,7	0,4		
Staub		Etwa 340000	20	6,8		BASF, Ludwigshafen (Mischsäure- Verfahren mit HNO ₃)
NH ₃			0 – 10	0 – 3,4		
HF			0,4	0,5		

Tabelle 7.12: Durchschnittlich erreichte Emissionswerte und Wirkungsgrade bei der gemeinsamen Wäsche [9, Austrian UBA, 2002, 78, German UBA, 2001]

[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]: im Falle der Herstellung von DAP und mit mehrstufiger Wäsche mit H₃PO₄ sind HF-Werte von bis zu 10 mg/Nm³ zu erwarten.

Medienübergreifende Effekte

Energieverbrauch.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Nur anwendbar bei der Herstellung von NPK-Dünger ausgehend von AN.

Wirtschaftliche Aspekte

[9, Austrian UBA, 2002] führt folgende Kosten auf:

- Investitionen: 5600000 EUR
- Instandhaltung (4 % der Investitionen) 225000 EUR pro Jahr.

Anlass für die Umsetzung

Nachrüstung der Anlage.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz (Nitrophosphat-Verfahren), BASF, Ludwigshafen (über Mischsäure-Verfahren)

7.4.11 Rückführung von Wäscher- und Waschflüssigkeiten

Beschreibung

Folgende Maßnahmen führen zu beträchtlichen Einsparungen von Abwassermengen aus der Herstellung von NPK:

- Rückführung NO_x -befrachteter Wäscherflüssigkeiten aus der Behandlung der Abgase aus dem Rohphosphataufschluss
- Rückführung von Waschflüssigkeit aus der Sandwäsche
- Vermeidung von Mischkondensation von Dämpfen aus der Eindampfung
- Rückführung von Wäscherflüssigkeiten aus der Wäsche der Abgase aus der Neutralisation
- gemeinsame Wäsche der Abgase aus der Neutralisation/Eindampfung und den Granulieranlagen (siehe Abschnitt 7.4.10)
- Einsatz von Abwasserströmen als Wäschermedium.

Erzielte Umweltvorteile

In Tabelle 7.13 sind erreichbare Emissionsminderungen dargestellt.

	Rückführung		
	ohne	mit	
Rückführung von NO_x - Wäscherflüssigkeiten	1,2	0,6	kg N/Tonne P_2O_5
	0,7	0,02	kg F/Tonne P_2O_5
Rückführung von Waschflüssigkeit aus der Sandwäsche	0,4	0,02	kg P_2O_5 /Tonne P_2O_5

Tabelle 7.13: Erreichbare Emissionen bei der Rückführung von Wäscher- und Waschflüssigkeiten

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Das Ausmaß der Rückführung von Wasser in den Prozess wird jedoch von der Wasserbilanz der betreffenden NPK-Produktion abhängen. Hinsichtlich eines Beispiels einer Wasserbilanz siehe [9, Austrian UBA, 2002].

Am Standort der Kompo, Krefeld, werden alle Wasch- und Wäscherflüssigkeiten zurückgeführt. Es entsteht kein Abwasser [78, German UBA, 2001].

Am Standort der Donauchemie entsteht bei der Herstellung von NPK kein Abwasser. Alle Wäscherflüssigkeiten werden in den Prozess zurückgeführt. Für gewöhnlich werden Spül- und Reinigungswässer gesammelt und als Wäscherflüssigkeit in der folgenden

Produktionskampagne eingesetzt, falls die Produktion abwechselnd unter sauren (PK) und alkalischen (NPK) Bedingungen durchgeführt wird. Nur wenn bei zwei aufeinander folgenden Kampagnen der gleiche Düngemitteltyp hergestellt wird, entsteht Abwasser [9, Austrian UBA, 2002].

[79, Carillo, 2002] beschreibt Techniken, die günstige natürliche Bedingungen nutzen, um die Wasserbilanz bei der Herstellung von NPK durch Eindampfung zu verbessern. Es gibt Varianten, die nur Wind und Sonne nutzen oder solche, die durch Ventilatoren oder durch Nutzung von Abwärme aus anderen Prozessen unterstützt werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Minderung der Emissionen ins Wasser.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[9, Austrian UBA, 2002, 76, EFMA, 2000, 77, EFMA, 2000, 78, German UBA, 2001], Compo, Krefeld, AMI, Linz

7.4.12 Abwasserbehandlung

Beschreibung

Abwasser, das nicht vermieden werden kann, wird nach geeigneter Behandlung, z. B. biologischer Abwasserbehandlung mit Nitrifikation/Denitrifikation und Fällung von Phosphorverbindungen, eingeleitet.

Erzielte Umweltvorteile

Geringere Abwasseremissionswerte.

Medienübergreifende Effekte

Energie- und Chemikalienverbrauch.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Geringere Abwasseremissionswerte.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz, BASF, Ludwigshafen

7.5 BVT für NPK-Düngemittel

BVT ist die Anwendung der gemeinsamen BVT in Abschnitt 1.5.

BVT hinsichtlich der Lagerung ist die Anwendung der BVT gemäß [5, European Commission, 2005].

BVT ist die Minderung von Staubemissionen aus dem Mahlen von Gestein, z. B. durch den Einsatz von Gewebefiltern oder Keramikfiltern und die Einhaltung von Staubemissionswerten von 2,5 – 10 mg/Nm³ (siehe Abschnitt 10.4.2).

BVT ist die Vermeidung der Ausbreitung von Rohphosphat-Staub durch die Verwendung von geschlossenen Förderbändern, eingehauste Lagerung und häufiges Reinigen/Kehren der Anlageflächen und des Kais (siehe Abschnitt 5.4.8).

BVT ist die Verbesserung der Umweltbilanz bei der Weiterverarbeitung zum Endprodukt durch eine oder eine Kombination der folgenden Techniken:

- Plattenwärmetauscher zur Produktkühlung verwenden (siehe Abschnitt 7.4.5)
- Rückführung von Warmluft (siehe Abschnitt 7.4.6)
- passende Größen von Sieben und Mühlen wählen, z. B. Walzen- oder Kettenmühlen (siehe Abschnitt 7.4.7)
- Befülltrichter zur Steuerung des Granulatkreislaufs einsetzen (siehe Abschnitt 7.4.7)
- Online-Messung der Produktgrößenverteilung zur Regelung des Granulatkreislaufs einsetzen (siehe Abschnitt 7.4.7).

BVT ist die Minimierung der NO_x-Fracht in Abgasen aus dem Aufschluss des Rohphosphats durch eine oder eine Kombination der folgenden Maßnahmen:

- exakte Regelung der Temperatur (siehe Abschnitt 7.4.1)
- passendes Rohphosphat/Säure-Verhältnis (siehe Abschnitt 7.4.1)
- Auswahl der Rohphosphate (siehe Abschnitte 5.4.9 und 5.4.10)
- oder Kontrolle anderer relevanter Verfahrensparameter.

BVT ist die Minderung von Emissionen in die Luft aus dem Aufschluss des Rohphosphats, der Sandwäsche und der CNTH-Filtration durch Anwendung von z. B. mehrstufiger Wäsche und die Einhaltung der in Tabelle 7.14 angegebenen Emissionswerte (siehe Abschnitt 7.4.9).

BVT ist die Minderung der Emissionswerte in die Luft aus der Neutralisation, Granulierung, Trocknung, dem Coating und der Kühlung durch Anwendung folgender Techniken und die Einhaltung der in Tabelle 7.14 angegebenen Emissionswerte oder Eliminationsgrade:

- Entstaubung, wie Zyklone und/oder Gewebefilter (siehe Abschnitte 7.4.6 und 7.4.10)
- Nasswäsche, z. B. gemeinsame Wäsche (siehe Abschnitt 7.4.10).

BVT ist die Minimierung der Abwassermengen durch Rückführung von Wasch- und Spülwässern und Wäscherflüssigkeiten in den Prozess, z. B. durch Nutzung der Abwärme zur Eindampfung von Abwasser (siehe Abschnitte 7.4.10 und 7.4.11).

Es ist BVT, die verbleibenden Abwassermengen entsprechend Abschnitt 7.4.12 zu behandeln.

	Parameter	Werte	Eliminationsgrade in %
		mg/Nm ³	
Rohphosphataufschluss, Sandwäsche, CNTH-Filtration	NO _x als NO ₂	100 – 425	
	Fluorid als HF	0,3 – 5	
Neutralisation, Granulierung, Trocknung, Coating, Kühlung	NH ₃	5 – 30 ^x	
	Fluoride as HF	1 – 5 ^{xx}	
	Staub	10 – 25	>80
	HCl	4 – 23	
<p>^x der untere Teilbereich wird mit Salpetersäure als Wäschermedium erreicht, der obere Teilbereich wird mit anderen Säuren als Wäschermedium erreicht. Abhängig von der tatsächlich hergestellten NPK-Qualität (z. B. DAP) können sogar bei Einsatz mehrstufiger Wäsche höhere Emissionswerte zu erwarten sein.</p> <p>^{xx} im Falle der Herstellung von DAP sind bei mehrstufiger Wäsche mit H₃PO₄ Werte von bis zu 10 mg/Nm³ zu erwarten</p>			

Tabelle 7.14: Mit der Anwendung von BVT erreichbare Emissionswerte in die Luft

8 UREA AND UAN

8.1 General information

The take up in use of urea as a fertiliser at first was rather slow but it has since become the most used solid nitrogen fertiliser in the world, mainly because of its use for flooded rice. The biggest demand for urea is now in Asia. Urea is also used as a raw material for the manufacture of melamine and for various urea/formaldehyde resins/adhesives and as a cattle feed supplement, where it is an inexpensive source of nitrogen for the build-up of protein. Another application of urea is the DeNO_x treatment of waste gases (SCR and SNCR). The annual global production has increased by approximately 30 Mtonnes in the last 10 years. Current world output amounts to more than 100 Mtonnes/year. 16 urea plants were in operation in Western Europe in the year 2000. The total capacity was 5.141 Mtonnes in 1999/2000. New urea installations vary in size of up to 3500 tonnes/day and are typically 2000 tonnes/day units.

Urea ammonium sulphate compounds are produced in some facilities by adding ammonium sulphate to the urea melt before granulation.

Urea ammonium nitrate (UAN)

UAN solutions typically contain 28 to 32 % N but other customised concentrations (including additional nutrients) are produced. Plant capacities for the production of UAN solutions range between 200 and 2000 tonnes/day. Most of the large scale production units are located within integrated plants where either urea or ammonium nitrate or both are produced. Western European consumption of UAN in 1998/99 was 3.72 Mtonnes of solution, 41 % of which was imported.

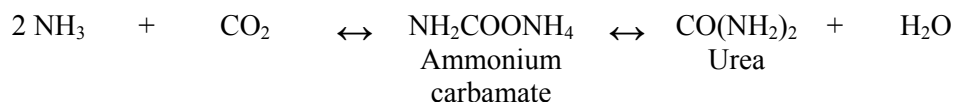
Country	Company	Location	Year startup	Capacity in kt/y	Comment
Austria	Agrolinz	Linz	1977	380	Captive use
Czech Republic	Chemopetrol	Litvinov	1973	204	
Estonia	Nitrofert	Kothla Jarve	1968	90	
			1969	90	
France	Grande Paroisse	Oissel	1969	120	
	Yara	Le Havre	1970	300	
Germany	BASF	Ludwigshafen	1968	545	Captive use
	SKW	Piesteritz	1974	1221	Three plants after revamp 2004
			1975		
			1976		
Yara	Brunsbüttel	1979	530		
Hungary	Nitrogenmuvek	Petfuerdoe	1975	198	
Italy	Yara	Ferrara	1977	500	
Lithuania	Achema	Jonava	1970	445	Status unknown
Netherlands	DSM	Geleen	1998	525	Captive use melamine
	Yara	Sluiskil	1971	425	
			1979	325	
Poland	Zaklady Azotowe ZAK	Kedzierzyn	1957	167	
	Zaklady Azotowe ZAP	Pulawy	1998	561	
			1998	214	
Zaklady Chemiczne	Police	1986	400		
Portugal	Aubos	Lavradio	1963	80	
Slovakia	Duslo	Sala Nad Vahom	1973	204	
Spain	Fertiberia	Palos	1976	250	Revamped 1988
		Puertollano	1970	135	

Tabelle 8.1: Urea production plants in the European Union as of July 2006
[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

8.2 Applied processes and techniques

8.2.1 Urea

The commercial synthesis of urea is achieved by the reaction of ammonia and carbon dioxide at high pressure forming ammonium carbamate, which is then dehydrated by applying heat, forming urea and water:



Both reactions take place in the liquid phase in the same reactor and are in equilibrium. The yield depends on various operating parameters. The most typical production conditions are summarised in Tabelle 8.2. Reaction 1 is fast and exothermic and essentially goes to completion under the industrial reaction conditions used. Reaction 2 is slower and endothermic and does not go to completion. The conversion (on a CO₂ basis) is usually in the order of 50 – 80 %. The conversion increases with increasing temperature and NH₃/CO₂ ratio and decreases with increasing H₂O/CO₂ ratio.

Parameter		Unit
Pressure	140 – 250	bar
Temperature	180 – 210	°C
NH ₃ /CO ₂ ratio	2.8:1 – 4:1	molar ratio
Retention time	20 – 30	minutes

Tabelle 8.2: Typical urea production parameters
[121, German UBA, 2001]

Several side reactions may occur in urea synthesis. The most relevant equilibrium reactions are

- hydrolysis of urea: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_2\text{COONH}_4 \leftrightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2$
- formation of biuret: $2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \leftrightarrow \text{NH}_2\text{CONHCONH}_2 + \text{NH}_3$
- formation of isocyanic acid: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \leftrightarrow \text{NH}_4\text{NCO} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{HNCO}$.

The hydrolysis reaction is the reverse reaction of the urea formation and only takes place in the presence of water. Acids or alkaline solutions can also accelerate the rate of hydrolysis. In practice, residence times of urea solutions with low NH₃ content at high temperatures must be minimised. Biuret must be limited in fertiliser urea (preferably maximum of 1.2 % EC), since biuret might cause crop damage, notably during foliage spraying. In technical urea (e.g. used in the production of synthetic resins), the biuret content is generally up to 0.3 – 0.4 % or much lower (even <0.15 %) depending on customer requirements. Low NH₃ concentrations and high temperatures also favour the formation of isocyanic acid, especially in the evaporation section of the plant, the reaction equilibrium forming isocyanic acid is shifted to the right.

At an economical conversion rate of NH₃ and CO₂ to urea, the process design intends nowadays to efficiently separate product urea from the other reaction components, to recover excess NH₃, and to decompose residual ammonium carbamate to NH₃ and CO₂ for recycling into the process (“total recycling processes”). This is usually realised by stripping (still at high pressure) and subsequent depressurisation/heating of the urea solution or combinations of both.

Various strategies have been developed to realise “total recycling processes”, these include:

- conventional processes without stripping (older plants, provided by various suppliers, see Section 8.4.1)
- CO₂ stripping processes, e.g. by Stamicarbon or Toyo's ACES process (see Section 8.4.2)
- NH₃ stripping processes, e.g. by Snamprogetti (see Section 8.4.3)
- the Isobaric Double Recycling process (IDR), applying stripping with NH₃ and CO₂, by Montedison (see Section 8.4.4).

Finally, the urea solution from the synthesis/recycling stages of the process is concentrated via evaporation or crystallisation to a urea melt for conversion to a solid prilled or granular product for use as a fertiliser or technical grade. In some cases, urea is produced solely for melamine production.

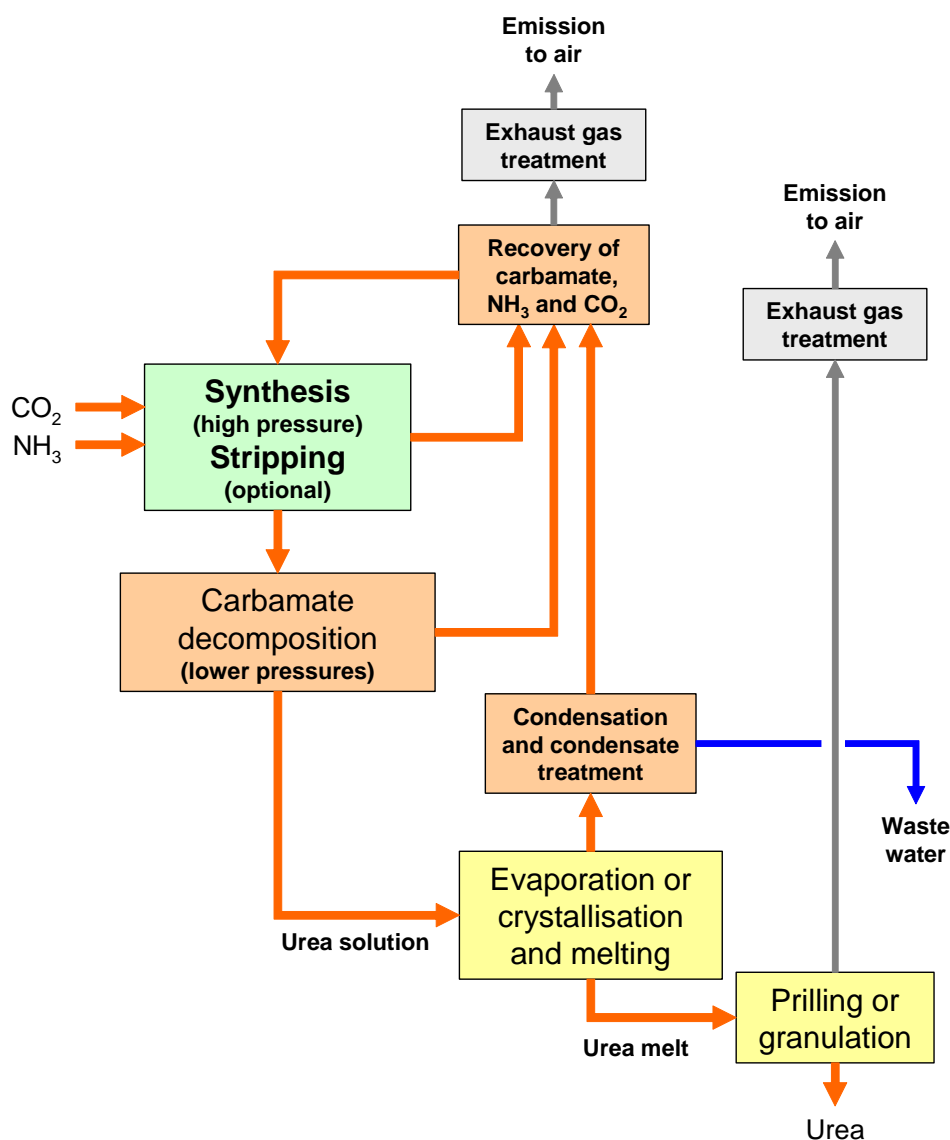


Abbildung 8.1: Overview of the production of urea by total recycling processes
Figure based on [52, infoMil, 2001]

8.2.1.1 Particle formation

Prilling

Concentrated urea melt is sprayed through a spinning bucket or prill head located at the top of a tower. The liquid droplets (“prills”) that are formed fall through the tower and are cooled against a countercurrent flow of air which allows the prills to solidify. Further cooling is usually required. With some plant designs, the cooler is incorporated into the base of the prill tower; in others, a cooling takes place after the prills have been removed from the tower.

Granulation

Various types of granulation equipment are available, including drum granulators, pan granulators and fluidised bed granulators. The basic principle of the process involves the spraying of concentrated melt onto recycled seed particles circulating in the granulator. An increase in granule size and drying of the product take place simultaneously. Air passing through the granulator solidifies the melt deposited on the seed material. All commercial processes are characterised by product recycling. After the formation of the granules, it may be necessary to dry and/or to cool the product.

8.2.2 UAN

For production of UAN using the partial recycle CO₂ stripping process, see Section 8.4.14.

Continuous and batch type processes are used for the production of UAN. In both processes concentrated urea and ammonium nitrate solutions are measured, mixed and then cooled. Abbildung 8.2 gives an overview.

In the **continuous process**, the ingredients of the UAN solution are continuously fed to and mixed in a series of appropriately sized static mixers. Raw material flow as well as finished product flow, pH and density are continuously measured and adjusted. The finished product is cooled and transferred to a storage tank for distribution.

In the **batch process**, the raw materials are sequentially fed to a mixing vessel fitted with an agitator and mounted on load-cells. The dissolving of the solid raw material(s) can be enhanced by recirculation and heat exchange as required. The pH of the UAN product is adjusted prior to the addition of the corrosion inhibitor.

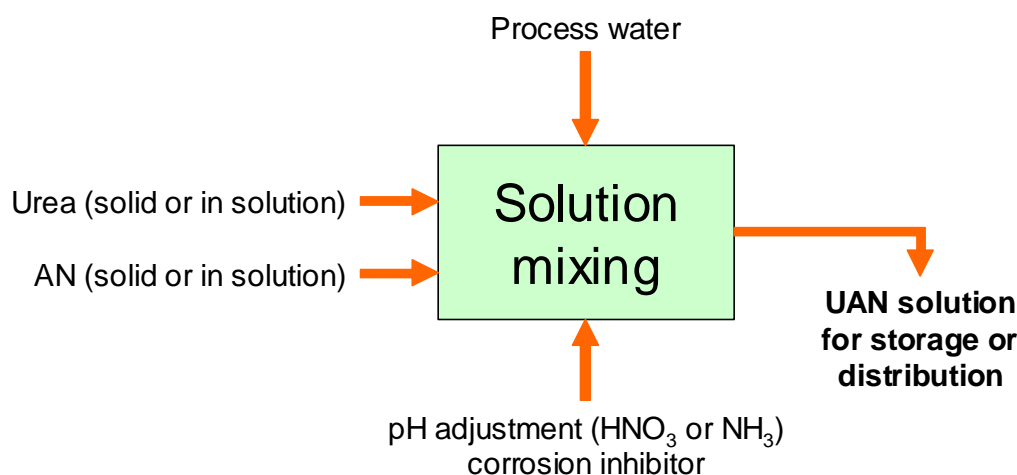


Abbildung 8.2: Overview of the production of UAN solution
[128, EFMA, 2000]

8.3 Current emission and consumption levels

Consumption of	Per tonne urea	Unit	Remarks	Reference
NH ₃	567	kg	Snamprogetti NH ₃ stripping	[9, Austrian UBA, 2002]
	570		Other stripping processes	
	567		CO ₂ stripping	[52, infoMil, 2001]
	567		NH ₃ stripping	
	570		IDR process	
	570		ACES process	
	564		Specification for new plants	[130, Uhde, 2004]
	580 – 600		Typical figures for conventional processes	[124, Stamicarbon, 2004]
CO ₂	735	kg	Snamprogetti NH ₃ stripping	[9, Austrian UBA, 2002]
	740 – 750		Other stripping processes	
	730		Specification for new plants	[130, Uhde, 2004]
	733		CO ₂ stripping	[52, infoMil, 2001]
	735		NH ₃ stripping	
	740		ACES process	
	740		IDR process	

Tabelle 8.3: Reported raw material consumption levels for the production of urea

Consumption of	Per tonne urea	Unit	Remarks	Reference
Cooling water	80	m ³	Snamprogetti NH ₃ stripping	[9, Austrian UBA, 2002]
	60 – 70	m ³	CO ₂ stripping process	
	75 – 80	m ³	NH ₃ stripping process, CO ₂ compression with steam turbine	[52, infoMil, 2001]
	60	m ³	CO ₂ stripping process, CO ₂ compression with electromotor	
	70	m ³	CO ₂ stripping process, CO ₂ compression with steam turbine	
	60 – 80	m ³	ACES process, CO ₂ compression with steam turbine	
	51	m ³	ACES process, CO ₂ compression with electromotor	
	60	m ³	IDR process, CO ₂ compression with electromotor	
	75	m ³	IDR process, CO ₂ compression with steam turbine	
	70	m ³	Stamicarbon CO ₂ stripping process	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
	75	m ³	Snamprogetti NH ₃ stripping process	Yara, Brunsbüttel [121, German UBA, 2001]
100	m ³	Typical figures for conventional processes	[124, Stamicarbon, 2004]	

Tabelle 8.4: Reported cooling water consumption levels for the production of urea

Consumption of	Per tonne urea	Unit	Remarks	Reference
Steam	0.76	tonne	Snamprogetti NH ₃ stripping	At 108 bar [9, Austrian UBA, 2002]
	0.77 – 0.92	tonne	CO ₂ stripping process, CO ₂ compression with steam turbine	At 120 bar [52, infoMil, 2001]
	0.77	tonne	CO ₂ stripping process, CO ₂ compression with steam turbine	At 120 bar [9, Austrian UBA, 2002]
	0.8	tonne	CO ₂ stripping process, CO ₂ compression with electromotor	At 24 bar [9, Austrian UBA, 2002]
	0.8	tonne	CO ₂ stripping process, CO ₂ compression with electromotor	At 24 bar [52, infoMil, 2001]
	1.3	tonne	Conventional total recycle process (Toyo)	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
	1.6 – 1.8	tonne	Typical figures for conventional processes	At 13 bar [124, Stamicarbon, 2004]
	0.92	tonne	Stamicarbon CO ₂ stripping process	At 20 – 25 bar SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
	0.85	tonne	Snamprogetti NH ₃ stripping process	Yara, Brunsbüttel [121, German UBA, 2001]
	0.76 – 0.95	tonne	NH ₃ stripping process, CO ₂ compression with steam turbine	At 108 bar
	0.7 – 0.8	tonne	ACES process, CO ₂ compression with steam turbine	At 98 bar
	0.57	tonne	ACES process, CO ₂ compression with electromotor	At 24.5 bar
	0.84	tonne	IDR process, CO ₂ compression with electromotor	At 24 bar
	0.6	tonne	IDR process, CO ₂ compression with steam turbine	At 105 bar

Tabelle 8.5: Reported steam consumption levels for the production of urea

Per tonne urea	Unit	Remarks	Reference
21.1	kWh	Snamprogetti NH ₃ stripping	[9, Austrian UBA, 2002]
21 – 23		Snamprogetti NH ₃ stripping, excluding CO ₂ compression	Yara, Brunsbüttel [121, German UBA, 2001]
115		Snamprogetti NH ₃ stripping, including CO ₂ compression	
21.1		CO ₂ stripping process, CO ₂ compression with steam turbine	[9, Austrian UBA, 2002]
110		CO ₂ stripping process, CO ₂ compression with electromotor	[9, Austrian UBA, 2002]
70		Conventional total recycle process (Toyo), the figure does not include electricity for CO ₂ compression	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
43		Stamicarbon CO ₂ stripping process. The figure does not include electricity for CO ₂ compression. The figure includes 23 kWh/tonne for the granulation	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
76 – 82		MJ	NH ₃ stripping process, CO ₂ compression with steam turbine
54	CO ₂ stripping process, CO ₂ compression with steam turbine		
396	CO ₂ stripping process, CO ₂ compression with electromotor		
54 – 108	ACES process, CO ₂ compression with steam turbine		
436	ACES process, CO ₂ compression with electromotor		
425	IDR process, CO ₂ compression with electromotor		
79	IDR process, CO ₂ compression with steam turbine		

Tabelle 8.6: Reported electrical power consumption levels for the production of urea

Per tonne urea in GJ	Remarks	Reference
2.7	Conventional total recycle process (Toyo), electricity for CO ₂ compression not included	[121, German UBA, 2001]
1.9	Stamicarbon CO ₂ stripping process, electricity for CO ₂ compression not included	
1.7	Snamprogetti NH ₃ stripping, electricity for CO ₂ compression not included	
3.3	Modern total recycling stripping process, conversion of ammonia to solid urea	[107, Kongshaug, 1998]
4.1	Average requirements for European plants	
4.6	Best plants 30 years ago	
3.1	Specification for new plants (steam + electricity), including CO ₂ compression	[130, Uhde, 2004]
2.7	Stamicarbon CO ₂ stripping process (steam + electricity)	SKW Piesteritz
2.9	NH ₃ stripping, prilling, CO ₂ compression with steam turbine, prilling	[126, Snamprogetti, 1999]
2.0	NH ₃ stripping, prilling, CO ₂ compression with electromotor, prilling	[126, Snamprogetti, 1999]
3.1	NH ₃ stripping, prilling, CO ₂ compression with steam turbine, granulation	[126, Snamprogetti, 1999]
1.9	NH ₃ stripping, prilling, CO ₂ compression with electromotor, granulation	[126, Snamprogetti, 1999]
5.5	Existing installation, conventional total recycling, crystallisation, natural draft prilling, compression with steam turbine	[122, Toyo, 2002]
3.8	Revamp study, CO ₂ stripping, vacuum evaporation, prilling with fan, process condensate treatment	
3.9	Revamp study, CO ₂ stripping, vacuum evaporation, granulation, process condensate treatment	
3.0	CO ₂ stripping (ACES21), spout fluid bed granulation, CO ₂ /NH ₃ /carbamate pumps driven by steam turbine	[123, Toyo, 2003]
2.7	CO ₂ stripping (ACES21), spout fluid bed granulation, only the CO ₂ pump driven by steam turbine	

Tabelle 8.7: Reported total energy consumption levels for the production of urea (sum of steam and electricity import and exports)

Waste water per tonne urea						Remark	Reference	
m ³	COD	Urea-N	NO ₃ -N	NH ₃ -N	N _{total}			
	g							
						No waste water discharge	Conventional total recycle process. Process water remains in product urea solution for downstream glue production, waste water from vacuum processes are used in a cooling tower	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
0.46	50				100	To biological waste water treatment	Stamicarbon CO ₂ stripping process. The volume includes 0.3 tonne process water (loaded with 6 % NH ₃ , 4 % CO ₂ and 1 % urea) from the reaction, and additionally rinsing/cleaning water and steam	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
0.65	48					To process water treatment plant	Snamprogetti NH ₃ stripping. The process water contains about 0.08 kg NH ₃ /tonne urea and 0.06 kg urea/tonne urea	Yara, Brunsbüttel [121, German UBA, 2001]
		75	341	120		To process water treatment plant	Part of the process water is used as cooling water, the remainder and the cooling water is forwarded to waste water treatment. Levels include cooling and scrubbing water	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
		3.7 – 5.2	51 – 102	6 – 8.4		After treatment		
			95.7		96.4 ^x	To biological treatment	Levels include cooling and scrubbing water.	Yara Sluiskil 5 + 6 [52, infoMil, 2001]
			<500		338 ^x		Levels include cooling and scrubbing water.	Kemira Rozenburg [52, infoMil, 2001]
	12			51	131 ^x	Direct discharge	Total volume of 40000 m ³ /day, including cooling water. Scrubbing solution is partially recycled to other fertiliser production. Levels converted from kg/tonne N by division with 4.29	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]

^x Kjeldahl-N

Tabelle 8.8: Reported specific waste water levels expressed per tonne of urea

Process water after treatment ppm w/w		Utilisation	Remark	Reference
Urea	NH ₃			
		Boiler feed-water	The reaction produces 0.3 tonnes process water per tonne urea. Additional sources may increase the level to a final quantity of about 0.5 m ³ /tonne urea	[128, EFMA, 2000]
1	1		Typical effluent values achieved with 1 st desorber/hydroliser/2 nd desorber/reflux condenser	[125, Stamicarbon, 2003]
<5	<5	None	Performance figures in recent plants, achieved with 1 st desorber/hydroliser/2 nd desorber/reflux condenser	[125, Stamicarbon, 2003]
<1	1.2	Cooling water		
<1	<1	Boiler feed-water		
<1	<1	Boiler feed-water		
<1	<1	Boiler feed-water		
1	1	E.g. boiler feed-water		[126, Snamprogetti, 1999]
1	1		Achievable with condensate stripper/urea hydroliser system	[127, Toyo, 2006]
	66	None	Ammonia recovery by distillation, level before treatment: 37000 ppm w/w	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
<10	<10	Partially for cooling	Desorption/hydrolisation. The water is forwarded to biological treatment	SKW Piesteritz
3 – 5	3 – 5	E.g. as boiler feed-water	Achievable with a stripping/hydrolysis system	[128, EFMA, 2000]
1	5		Achievable with a distillation/hydrolysis system	
1	5		Achievable with desorber/hydrolysis/desorber system	
1	1			Specification for new plants

Tabelle 8.9: Reported concentration levels in treated process condensates

Pollutant	Source	g/tonne urea	mg/m ³	Remarks	Reference
Dust	Prilling	270	15 – 23	Wet scrubbing, 300000 – 350000 Nm ³ /hour. Raw gas concentrations of 60 – 130 mg/Nm ³	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	Central dedusting unit		18.8 – 20		
	Prilling	500 – 2200	35 – 125	No treatment	[128, EFMA, 2000]
	Granulation	100 – 550	30 – 75	Scrubbing	
	Prilling or granulation		30	Packed bed scrubber	[127, Toyo, 2006]
	Prilling		25 – 30	Scrubber	[129, Stamicarbon, 2006]
	Urea drying	<20	<20	Except from prilling, all exhaust gases are treated in a scrubber (slightly acidic)	SKW Piesteritz
	Prilling	1500/1250	50/75		
	Granulation	200	up to 30		
	Urea drying (1+2)	30	20	Cyclone	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
	Urea drying 3	30	20	Cyclone and scrubbers	
	Prilling	1000 – 1300	55	Scrubber	
	Prilling	510	40	No treatment	Yara, Brunsbüttel [121, German UBA, 2001]
Granulation		30	Specification for new plants	[130, Uhde, 2004]	

* Table continues on the next page.

Pollutant	Source	g/tonne urea	mg/m ³	Remarks	Reference
NH ₃	Prilling	500 – 2700	35 – 245	No treatment	[128, EFMA, 2000]
	Granulation	200 – 700	60 – 250	Scrubbing	
	Granulation		30	Specification for new plants, including acidic scrubbing	[130, Uhde, 2004]
	Process vent	2.5	<700	Scrubbing with water, 420 m ³ /hour	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	Prilling	60	3 – 9	Wet scrubbing, 300000 – 350000 Nm ³ /hour. Raw gas concentrations of 70 – 140 mg/Nm ³	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	Central dedusting unit		6.8 – 19.2		
	Synthesis section		1.5 – 1.73	Snamprogetti NH ₃ stripping process, scrubbing. CH ₄ : 22.9 mg/Nm ³ , CO: 2.5 mg/Nm ³	
	Emergency valve system		1.7 – 3.7		
	Synthesis section	70	2000	Stamicarbon CO ₂ stripping, low pressure scrubber	SKW Piesteritz
	Urea drying	<20	<20	Except from prilling, all exhaust gases are treated in a scrubber (slightly acidic)	
	Prilling	1600	60		
	Granulation	300	10 – 20		
	Urea drying (1+2)	90	60	Cyclone	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
	Urea drying 3	55	35	Cyclone and scrubbers	
	Prilling	600 – 700	30	Scrubber	
	Carbamate decomposition	180	16700	Snamprogetti NH ₃ stripping process, scrubber	Yara, Brunsbüttel [121, German UBA, 2001]
	Concentration	150	29300	Snamprogetti NH ₃ stripping process, no treatment	
	Prilling	400	30	No treatment	

Tabelle 8.10: Reported emission levels to air for the production of urea

Plant	Emission	Amount (tonne/year)	Measurement/estimation
DSM, Geleen	NH ₃	<11	Estimation
YARA Sluiskil 5	NH ₃	12.4	Estimation
	CO ₂	15.2	Estimation
YARA Sluiskil 6	NH ₃	11.6	Estimation
	CO ₂	12.9	Estimation
Kemira Rozenburg	NH ₃	10	Estimation

Tabelle 8.11: Diffuse emissions to atmosphere from Dutch plants
[52, infoMil, 2001]

Raw material	Per tonne 30 % UAN solution
Urea	327.7 kg
AN	425.7 kg
NH ₃	0.3 kg
Corrosion inhibitor	1.4 kg
Water	244.9 kg
Steam and electricity	10 – 11 kWh

The urea used has a nitrogen content of 46 %, a minimum concentration of 75 % and a pH of 9 – 10. The AN has a nitrogen content of 33 – 34 %, a minimum concentration of 85 % and a pH of 4 – 5. The corrosion inhibitor is used for the protection of carbon steel storage tanks, if necessary. HNO₃ or NH₃ gas can be needed for pH adjustment of the final solution. The condensate containing nitrogen from AN or urea plants can be used as solvent in this process. Steam and electricity use are a function of the type of the raw material (solid or solution) and the ambient temperature

Tabelle 8.12: Raw material and utility consumption for the production of UAN
[128, EFMA, 2000]

8.4 Techniken, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind

- hinsichtlich Produktkühlung siehe Abschnitt 7.4.5
- hinsichtlich Granulatkreislauf siehe Abschnitt 7.4.7.

8.4.1 Konventionelles Lösungs-Kreislauf-Verfahren

Beschreibung

Tabelle 8.13 gibt einen Überblick über das konventionelle Lösungs-Kreislauf-Verfahren. Hauptmerkmal dieses Verfahrens ist die Abtrennung von NH_3 und CO_2 aus der Reaktionslösung durch stufenweise Druckverminderung (Zersetzer) und deren Rückführung in den Reaktor (als Carbamat oder NH_3).

Um den Abwasseranfall zu minimieren, wird das an verschiedenen Stellen anfallende NH_3 -Wasser in den Reaktor rückgeführt. Dies verringert aufgrund des höheren Wassergehaltes die Umsetzung zu Harnstoff im Reaktor. Um dennoch hohe Produktausbeuten zu erreichen, wird die Rückführung von Carbamat und NH_3 erhöht. Dies hat einen zusätzlichen Energiebedarf zur Folge.

Verfahrensschritte	Stufen und Reaktionsbedingungen	
Reaktor	NH_3/CO_2 -Verhältnis	4:1
	Ausbeute	65 – 67 % bezogen auf das eingesetzte CO_2
	Druck	200 Bar
Carbamat-Zersetzung (Wärmedestillation)	Zersetzer 1	bei 16 – 20 Bar
	Zersetzer 2	bei 3 Bar
	Zersetzer 3	bei 1 Bar
Carbamat-Rückführung	Absorption/Rektifikation	
NH_3 -Rückführung	Kondensation, NH_3 -Puffer	
Behandlung der Abluft (aus der Zersetzung)	Wäsche mit H_2O , die flüssige Phase (NH_3 -Lösung) wird in den Prozess zurückgeführt	
Formgebung und Weiterverarbeitung zum Endprodukt	Vakuumkristallisation, Behandlung des Kondensats (Strippung)	
	Zentrifugation	
	Trocknung, (Nass)Zyklone, Abgasbehandlung mittels Wäsche	
	Schmelze	
	Prilling, Abgasbehandlung mittels Wäsche	

Tabelle 8.13: Beispiel eines konventionellen Lösungs-Kreislauf-Verfahrens [121, German UBA, 2001], BASF, Ludwigshafen

Erzielte Umweltvorteile

- ermöglicht eine nahezu vollständige Rückgewinnung der Rohstoffe.

Medienübergreifende Effekte

Im Vergleich zu den neueren (Stripping-)Verfahren größerer Energieverbrauch (siehe auch Tabelle 8.5).

Betriebsdaten

Siehe Tabelle 8.13.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Anlagen nach dem konventionellen Lösungs-Kreislauf-Verfahren wurden bis in die frühen 90er Jahre gebaut. Neue Anlagen werden nach dem Stripping-Verfahren gebaut. Sie haben einen besseren Wirkungsgrad.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Zum damaligen Zeitpunkt wirtschaftlichste Verfahrensanordnung.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 122, Toyo, 2002, 123, Toyo, 2003, 128, EFMA, 2000], BASF, Ludwigshafen (1968 in Auftrag gegeben, 1979 erweitert), Achema, Litauen

8.4.2 CO₂-Stripping-Verfahren

Beschreibung

Tabelle 8.14 gibt einen Überblick über das Kreislauf-CO₂-Stripping-Verfahren. Hauptmerkmal dieses Verfahrens ist die Abtrennung des größten Teils des nicht umgesetzten Carbamats und NH₃ aus der Reaktionslösung mittels CO₂ in einem Hochdruckstripper. Im Vergleich zu den konventionellen Verfahren bringt dies beträchtliche Energieeinsparung bei der Zersetzung bei niedrigen Drücken und der Wiederverdichtung zum Zwecke der Rückführung in den Prozess.

Verfahrensschritte	Stufen und Reaktionsbedingungen	
Reaktor	NH ₃ /CO ₂ -Verhältnis	2,8, CO ₂ wird über den Hochdruckstripper eingespeist
	Temperatur	180 °C
	Druck	140 Bar
Strippung mit CO ₂ und Rückführung bei Hochdruck	HD-Stripper	
	HD-Kondensator	
Abluft (aus dem Reaktor)	Behandlung im HD-, ND-Wäscher (4 Bar), NH ₃ -Lösungen werden rückgeführt	
Carbamat-Zersetzer (Rektifikation)	Druck	3 Bar
Carbamat-Rückführung	Kondensation, Abgasbehandlung mittels Wäsche	
NH ₃ -Rückführung	Kondensation, NH ₃ -Puffer, NH ₃ -Lösung wird rückgeführt	
Formgebung und Weiterverarbeitung zum Endprodukt	Vakuumkristallisation, Behandlung des Kondensats (Desorption/Hydrolyse/Desorption)	
	Zentrifugation	
	Trocknung, Zyklon, Abgasbehandlung mittels saurer Wäsche	
	Schmelze	
	Prilling oder Granulierung	

Tabelle 8.14: Beispiel eines Kreislauf-CO₂-Stripping-Verfahrens [121, German UBA, 2001]

Erzielte Umweltvorteile

- ermöglicht eine nahezu vollständige Rückgewinnung der Rohstoffe
- Energieeinsparung im Vergleich zu den konventionellen Verfahren.

Medienübergreifende Effekte

Im Vergleich zu den anderen Verfahren zur Herstellung von Harnstoff wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Siehe Tabelle 8.14.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Das CO₂-Stripping-Verfahren ist heutzutage der häufigste Anlagentyp zur Herstellung von Harnstoff.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Im Vergleich zum konventionellen Lösungs-Kreislauf-Verfahren verbesserter Wirkungsgrad.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 124, Stamicarbon, 2004, 125, Stamicarbon, 2003, 128, EFMA, 2000], SKW, Piesteritz

8.4.3 NH₃-Stripping-Verfahren

Beschreibung

Tabelle 8.15 zeigt einen Überblick über ein Kreislauf-NH₃-Stripping-Verfahren. Hauptmerkmal dieses Verfahrens ist die Abtrennung des größten Teils des nicht umgesetzten Carbamats aus der Reaktionslösung durch Freisetzung des überschüssigen NH₃ (self-stripping) in einem Hochdruckstripper. Im Vergleich zu den konventionellen Verfahren bringt dies bei der Zersetzung bei niedrigen Drücken und der Wiederverdichtung zum Zwecke der Rückführung in den Prozess beträchtliche Energieeinsparung.

Verfahrensschritte	Stufen und Reaktionsbedingungen	
Reaktor	NH ₃ /CO ₂ -Verhältnis	3,5
	Temperatur	170 °C
	Druck	150 Bar
Strippung mit NH ₃ und Rückführung bei Hochdruck	HD-Stripper (NH ₃ wird über den Stripper oder Selbststripper eingespeist)	
	HD-Kondensator	
Carbamat-Zersetzung	Vorgeschalteter Zersetzer	
	Zersetzer 1	17 Bar
	Zersetzer 2	4,5 Bar
Carbamat-Rückführung	Kondensation	
NH ₃ -Rückführung	Kondensation	
Abluft (aus der Zersetzung)	Behandlung in einem 2-stufigen Wäscher, NH ₃ -Lösungen werden rückgeführt	
Formgebung	Vakuum-Zersetzer	Kondensatbehandlung (Desorption, Hydrolyse mit 25 Bar-Dampf, Hydrolyse mit 70 Bar-Dampf)
	Eindampfung	
	Prilling	

Tabelle 8.15: Beispiel eines Kreislauf-NH₃-Stripping-Verfahrens [121, German UBA, 2001]

Erzielte Umweltvorteile

- ermöglicht eine nahezu vollständige Rückführung der Rohstoffe
- Energieeinsparung im Vergleich zu konventionellen Verfahren.

Medienübergreifende Effekte

Im Vergleich zu anderen Harnstoff-Herstellungsverfahren wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Siehe Tabelle 8.14.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Das NH_3 -Stripping-Verfahren ist ein bei der Harnstoffherstellung häufig eingesetztes Verfahren.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Im Vergleich zum konventionellen Lösungs-Kreislauf-Verfahren verbesserter Wirkungsgrad.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 126, Snamprogetti, 1999, 128, EFMA, 2000], Yara, Brunsbüttel; AMI, Linz

8.4.4 Verfahren mit isobarer doppelter Rückführung (IDR)

Beschreibung

Bei diesem Verfahren findet die Harnstoff-Synthese bei 180 - 200 Bar und 185 - 190 °C statt. Das NH_3 : CO_2 -Verhältnis beträgt ungefähr 3,5 – 4. Damit wird pro Durchlauf ein CO_2 -Umsatz von etwa 70 % erreicht.

Der größte Teil der nicht umgesetzten Stoffe im Ablauf des Reaktorsumpfs wird durch Aufheizen und Strippen in zwei hintereinander geschalteten bei Reaktordruck betriebenen und durch 25 Bar-Dampf beheizten Strippern abgetrennt. Carbamat wird im ersten Stripper zersetzt, der zurückbleibende NH_3 wird im zweiten Stripper mittels CO_2 als Strippgas entfernt. Die Kopffractionen aus dem ersten Stripper werden in den Reaktor direkt eingespeist. Die Kopffractionen aus dem zweiten Stripper werden über den Carbamat-Kondensator in den Reaktor zurückgeführt. Die Kondensationswärme wird in 7 Bar-Dampf umgewandelt und im Prozess weiter genutzt.

Während das gesamte Kohlendioxid über den zweiten Stripper in die Anlage eingespeist wird, werden dem Carbamat-Kondensator nur 40 % des Ammoniaks zugeführt. Der Rest gelangt direkt in den Reaktor, um dort die Temperatur konstant zu halten. Die ammoniakreichen Dämpfe aus dem ersten Stripper werden dem Harnstoff-Reaktor direkt zugeführt. Die kohlendioxidreichen Dämpfe aus dem zweiten Stripper werden, befeuchtet mit der aus dem Mitteldruck-Abschnitt der Anlage zurückgewonnenen Carbamat-Lösung, über den Carbamat-Kondensator in den Reaktor zurückgeführt.

Die Kondensationswärme wird in 7 Bar-Dampf umgewandelt und im weiteren Prozess genutzt. Die den IDR-Kreislauf verlassende Harnstoff-Lösung enthält nicht umgesetzten Ammoniak, Kohlendioxid und Carbamat. Diese Rückstände werden zersetzt und in hintereinander geschalteten Destillationskolonnen verdampft, die mit Mitteldruckdampf und mit rückgewonnenen Niederdruckdampf beheizt werden. Danach werden die Dämpfe kondensiert und die resultierende Carbamat-Lösung in den Synthese-Kreislauf zurückgeführt. Die die ND-Zersetzung verlassende Harnstoff-Lösung wird zum Zwecke einer weiteren Aufkonzentration zwei hintereinander geschalteten Vakuumverdampfern zugeführt. Dabei entsteht die Harnstoff-Schmelze für das Prilling und die Granulierung.

Erzielte Umweltvorteile

- ermöglicht nahezu vollständige Rückgewinnung der Rohstoffe
- Energieeinsparung im Vergleich zu konventionellen Verfahren.

Medienübergreifende Effekte

Im Vergleich mit anderen Verfahren zur Herstellung von Harnstoff wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Siehe Beschreibung.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Verbesserter Wirkungsgrad im Vergleich zum konventionellen Lösungs-Kreislauf-Verfahren.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[52, infoMil, 2001, 128, EFMA, 2000], Yara, Ferrara, Zakłady Azotowe Pulawy, Pulawy.

8.4.5 Sicheres Auswaschen von NH_3 aus Inertstoffen

Beschreibung

Um aus dem im Anlagenteil der Harnstoffsynthese entstehenden inerten Gasstrom der Entspannung unter sicheren Bedingungen NH_3 zu entfernen, wurde ein spezielles Waschverfahren entwickelt. Das Verfahren besteht aus einer Wasserwäsche der Inertstoffe nach Zugabe einer bestimmten Menge eines entflammaren Gases, z. B. Erdgas, so dass die Zusammensetzung noch sicher unterhalb der Explosionsgrenzen bleibt. Die ausgewaschenen Inertstoffe werden zusammen mit dem Erdgas einem Brenner zugeführt.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der NH_3 -Emissionen
- Rückgewinnung von NH_3
- Wärmerückgewinnung aus H_2 .

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Die Anwendbarkeit hängt ab von:

- der Verfügbarkeit des entflammaren Gases mit geeignetem Druck am Standort
- der Verfügbarkeit von Systemen zur Rückgewinnung von NH_3
- der Möglichkeit, den anfallenden Gasstrom als Brennstoff, z. B. in einem Dampferzeuger, zu nutzen.

Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile können angenommen werden.

Anlass für die Umsetzung

Minderung der NH_3 -Emission und Energierückgewinnung aus dem Inertgas.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

YARA, Ferrara.

8.4.6 Rückführen der Feinstoffe in die konzentrierte Harnstoff-Lösung

Beschreibung

Wird als Technik zur Weiterverarbeitung zum Endprodukt die Granulierung eingesetzt, werden Grobkorn und Feinkorn in den Granulator zurückgeführt, um dort Keime für die Körner zu bilden. Häufig wird der Staub nach dem Granulator abgetrennt und auch in die Anlage rückgeführt. Dort wird er mit der Fluidisierungsluft in den Wäscher mitgeführt und verbleibt schließlich in einer verdünnten Lösung. Diese Lösung wird mittels Eindampfung aufkonzentriert. Es ist jedoch auch möglich, den Staub, anstelle zum Granulator, in die konzentrierte Lösung rückzuführen [52, infoMil, 2001].

Erzielte Umweltvorteile

Energieeinsparung.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Bei allen Harnstoffanlagen anwendbar, bei denen Formgebungsverfahren zur Anwendung kommen.

YARA Sluiskil setzt diese Technologie seit 1999 ein und spart etwa pro Jahr 32000 Tonnen Dampf [52, infoMil, 2001].

Wirtschaftliche Aspekte

Die Projektkosten betragen 143000 EUR, 1999 in Betrieb genommen.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[52, infoMil, 2001], YARA, Sluiskil

8.4.7 Nachrüstung konventioneller Anlagen mit Stripping-Technologie

Beschreibung

Die Nachrüstung einer konventionellen Anlage mit Stripping-Technologie umfasst üblicherweise eine oder mehrere der folgenden Änderungen:

- Erhöhung der Eingangs-Produktionskapazität
- Verringern des Betriebsmittelverbrauchs
- Möglichkeit der Verringerung der Umweltbelastungen
- Verringerung von Instandhaltungskosten
- Erhöhung der Anlagenverfügbarkeit.

In Tabelle 8.16 sind Beispiele von Nachrüstungen konventioneller Anlagen mit Stripping-Technologie und in Tabelle 8.17 Falluntersuchungen eines Nachrüstungsvorhabens dargestellt.

	Beispiel 1	Beispiel 2	
Kapazität vor / nach Nachrüstung	1620 / 2460	1065 / 1750	Tonnen/Tag
Energieeinsparung	30 %		pro Tonne Harnstoff
Dampfverbrauch vor / nach Nachrüstung		1,6 / 1	Tonne/Tonne Harnstoff
Kühlwasserverbrauch vor / nach Nachrüstung		100 / 73	m ³ /Tonne Harnstoff
CO ₂ -Verdichtung	Neue Zentrifugal-Verdichter		
Einbau HD-Stripper	Verbessertes ACES	Stamicarbon	
Einbau Kondensator	VSCC ^x	Pool-Kondensator ^x	
HD-NH ₃ -Pumpen	Verzicht auf NH ₃ -Rückführung, trotz erhöhter Kapazität geringere Pumpenleistung erforderlich		
Synthese-Reaktor	Auskleidung mit 25Cr-22Ni-2Mo-Stahl		
	Einbau von Trennwänden	Einbau von Scheiben	
	Kontinuierliche Überwachung des N/C-Verhältnisses		
^x siehe auch Abschnitt 8.4.9			

Tabelle 8.16: Beispiele von Nachrüstungen konventioneller Anlagen mit Stripping-Technologie [123, Toyo, 2003, 124, Stamicarbon, 2004]

	Bestehende Anlage	Fall 2 Nachrüstungsoption	Fall 3 Nachrüstungsoption
Einige Merkmale	Konventionell, Kristallisation, Natur-Kaminzug-Prilling	CO ₂ -Stripping, Vakuum-Eindampfung, Prilling mit Gebläse, Behandlung des Prozesskondensats	CO ₂ -Stripping, Vakuum-Eindampfung, Granulierung, Behandlung des Prozesskondensats
Energieverbrauch in GJ/Tonne Harnstoff			
Dampf	4,6	3,1	3,1
Elektrizität	0,9	0,7	0,8
Gesamt	5,5	3,8	3,9

Tabelle 8.17: Untersuchungen des Dampf- und Stromverbrauchs eines Nachrüstungsprojektes [122, Toyo, 2002]

Erzielte Umweltvorteile

- besonderes Potenzial zur Minderung des Dampfverbrauchs (siehe auch Tabelle 8.5)
- beträchtliches Potenzial zur Minderung des Verbrauchs an elektrischer Energie
- beträchtliches Potenzial zur Minderung des Kühlwasserverbrauchs.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar bei bestehenden konventionellen Anlagen nach dem Kreislaufverfahren. Verschiedene Anbieter technischer Anlagen nehmen in Anspruch, dass ihre Stripping-Ausrüstungen mit den verschiedenen bestehenden Anlagensystemen kompatibel sind.

Wirtschaftliche Aspekte

Die höheren Investitionskosten amortisieren sich durch beträchtliche Einsparungen aufgrund

- erhöhter Kapazität, wobei anzunehmen ist, dass dies zusätzliche Kapazitäten für die CO₂-Verdichtung und für die Weiterverarbeitung zum Endprodukt erfordert
- geringere Anforderungen an Versorgungseinrichtungen (Betriebsmittel)
- geringere Instandhaltungskosten
- erhöhte Anlagenverfügbarkeit.

Anlass für die Umsetzung

Höhere Produktionskapazität.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[52, infoMil, 2001, 123, Toyo, 2003, 124, Stamicarbon, 2004, 126, Snamprogetti, 1999]

- Sichuan Chemical Works Ltd rüstete 2004 eine Toyo TR-Ci zu einem verbesserten ACES-System um.
- PIC Kuwait rüstete im Jahr 2004 eine konventionelle 1065 Tonnen/Tag-Anlage mit CO₂-Stripping-Technologie und einem Pool-Kondensator zu einer Anlage mit einer Kapazität von 1750 Tonnen/Tag um.

8.4.8 Wärmeintegration in Stripping-Anlagen

Beschreibung

Eine Wärmeintegration zwischen dem Syntheseabschnitt und den nachgelagerten Verfahrensabschnitten verringert den Energiebedarf. Um den überschüssigen NH_3 und das Carbamat im Stripper zu zersetzen und abzutrennen, wird die Synthese mit MD-Dampf versorgt. Das gestrippte CO_2 und das NH_3 -Gasgemisch wird dem Carbamat-Kondensator zugeführt. Die Kondensationswärme wird als ND-Dampf oder durch Wärmeaustausch zwischen den Prozessen im Anlagenteil der MD- und ND-Zersetzung und den Eindampferstufen genutzt. Abhängig vom Ausmaß der Wärmeintegration expotiert die Harnstoff-Anlage sogar ND-Dampf.

Siehe auch Abschnitt 8.4.7 "Nachrüstung konventioneller Anlagen mit Stripping-Technologie".

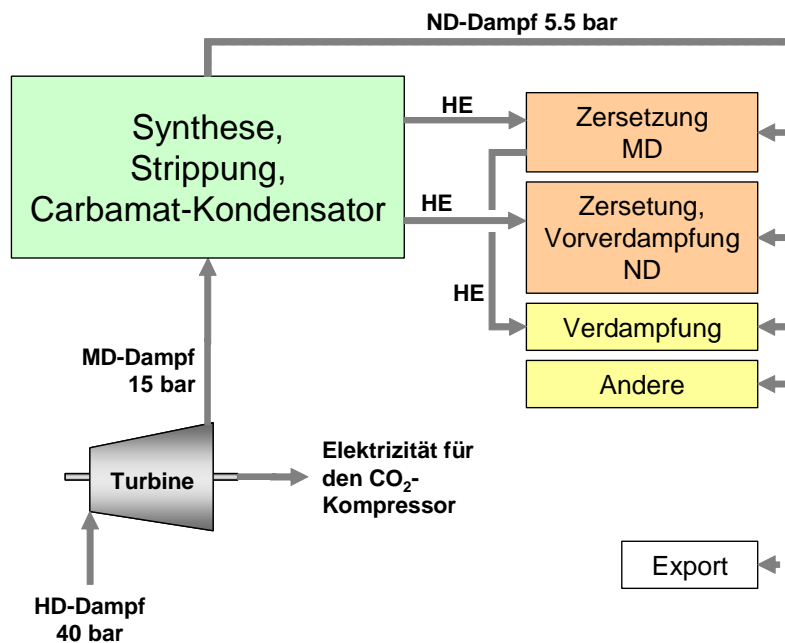


Abbildung 8.3: Beispiel einer Wärmeintegration bei einer Kreislauf-Stripping-Anlage

HE: Wärmeaustausch zwischen den Prozessen

Basierend auf [124, Stamicarbon, 2004]. Ähnlich: [122, Toyo, 2002, 126, Snamprogetti, 1999]

Erzielte Umweltvorteile

- Geringerer Energiebedarf.

Bei einem modernen Kreislauf-Verfahren sind für die Umsetzung von Ammoniak zu festem Harnstoff 3,3 GJ/Tonne Harnstoff erforderlich. Es wird davon ausgegangen, dass der durchschnittliche Energiebedarf europäischer Anlagen 4,1 GJ/Tonne beträgt [107, Kongshaug, 1998].

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor, es werden aber beträchtliche Einsparungen angenommen.

Anlass für die Umsetzung

Verringerte Energiekosten.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[122, Toyo, 2002, 124, Stamicarbon, 2004, 126, Snamprogetti, 1999]

8.4.9 Gemeinsame Kondensation und Reaktion in einem Behälter

Beschreibung

Bei der gemeinsamen Kondensation und Reaktion in einem Behälter sind grundsätzlich zwei Anordnungen möglich:

- Stripper + gemeinsame Kondensation/Teilreaktion + Reaktor (eher als Nachrüstungsoption)
- Stripper + gemeinsame Kondensation und Reaktion (eher für neue Anlagen).

Pool-Reaktor. Die Stripperabgase werden in einem getauchten Horizontalkondensator kondensiert, der einen intrinsischen Bestandteil des Harnstoffreaktors darstellt. Auf diese Weise können zwei vollständige Verfahrensschritte, nämlich Kondensation und Dehydratisierung zusammen in einem Behälter durchgeführt werden. Der CO₂-Stripper bleibt unverändert. Die Stripperabgase werden jedoch zusammen mit der Carbamat-Lösung und dem zuzugebenden Ammoniak dem Pool-Reaktor zugeführt. Die flüssige Phase wird durch die Gase aus dem Stripper kräftig umgewälzt. Die Kondensationswärme wird genutzt, um die Dehydrationsreaktion zu unterstützen und um im Rohrbündel Dampf zu erzeugen. Der Druck des erzeugten Dampfes bestimmt die Kondensationsgeschwindigkeit. Der mit dem Rohrbündel ausgerüstete Teil des Pool-Reaktors stellt die Kondensationszone des Reaktors dar. Der andere Abschnitt kann als Reaktionszone bezeichnet werden. Der Druck auf der Seite des Reaktormantels beträgt 140 Bar, die Temperatur am Reaktorausgang 185 °C [52, infoMil, 2001, 124, Stamicarbon, 2004].

Pool-Kondensator. Es ist auch möglich, lediglich einen Pool-Kondensator einzubauen. Der Pool-Kondensator besteht grundsätzlich aus einem Horizontalkessel mit einem getauchten U-förmigen Rohrbündel. Es wird aus unlegiertem Stahl, die Einbauten und die Auskleidung aus Edelstahl hergestellt. Die Strippgase werden in einem Flüssigkeitssee (Pool) auf der Mantelseite kondensiert. Auf der Rohrseite wird Niederdruckdampf erzeugt. Die Anwendung einer passenden Verweilzeit ermöglicht einen Verlauf der Reaktion vom Ammoniumcarbamat zu Harnstoff und Wasser von bis zu 60 % des Gleichgewichts. Die hohe Kondensationstemperatur auf der Mantelseite resultiert aus der Bildung hochsiedender Harnstoff-Wasser-Verbindungen. Dies führt für den Austauscher zu einer höheren Temperaturdifferenz. Die Bildung von Gasbläschen stellt eine hohe Turbulenz sicher und sorgt für eine große Oberfläche für den Stoff- und Wärmeübergang. Beide Phänomene tragen zu einem höheren Wärmeübergang bei [52, infoMil, 2001, 124, Stamicarbon, 2004].

Vertikal getauchter Carbamat-Kondensator (VSCC/ACES21). Die aus dem Stripper ausgestriipten Gase werden einem vertikal getauchten Carbamat-Kondensator zugeführt, wo NH₃ und CO₂ kondensieren und sich auf seiner Mantelseite Ammoniumcarbamat und Harnstoff bilden. Die Kondensationswärme wird genutzt, um auf der Rohrseite Niederdruckdampf zu erzeugen. Am Kopf des Carbamat-Kondensators befindet sich ein Füllkörper-Wäscherbett, um nicht kondensiertes NH₃ und CO₂ in die (vom Mitteldruck-Abschnitt kommende) Recycling-Carbamatlösung zu absorbieren. Im Carbamat-Kondensator wird teilweise Harnstoff gebildet. Im Reaktor wird die Reaktion vervollständigt [122, Toyo, 2002, 123, Toyo, 2003].

Technische Vorteile des kombinierten Kondensator/Reaktors sind:

- der Wärmeübergang in den Reaktor/ das Kondensatorbündel ist viel besser als in Fallfilmkondensatoren
- die Ablenkbleche im Reaktor verhindern eine Rückvermischung
- eine ‚inverse response‘ des Synthesekreislaufes wird vermieden
- die Synthese ist deutlich weniger empfindlich gegenüber Abweichungen beim N/C-Verhältnis.

Technische Vorteile der Kombination Kondensator/ vorgeschalteter Reaktor sind:

- das Volumen des Harnstoff-Reaktors ist geringer, bzw. die Leistungsfähigkeit des Reaktors ist entsprechend erhöht
- geringere Wärmeaustauschoberfläche
- die horizontale Anordnung bietet strukturelle Alternativen
- geringere Stresskorrosion
- größere betriebliche Flexibilität.

Erzielte Umweltvorteile

- bei Einsatz eines Pool-Reaktors ist in der Synthesephase eine Ammoniak-Emission von 2,5 g/Tonne Produkt ($<700 \text{ mg/m}^3$) erreichbar
- gewisses Energieeinsparpotenzial.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Der kombinierte Kondensator/Reaktor ist hauptsächlich bei neuen Anlagen anwendbar. Es ist möglich, dass der Einbau dieses Reaktortyps in eine bestehende Harnstoff-Anlage ökonomisch nicht durchführbar ist. Kombinierte Systeme mit Kondensator/vorgeschaltetem Reaktor sind allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor. Es ist möglich, dass der Einbau der Kombination Kondensator/ Reaktor in eine bestehende Harnstoff-Anlage ökonomisch nicht durchführbar ist. Allgemein sind Einsparungen durch erhöhten Wirkungsgrad und geringeren Betriebsmittelverbrauch zu erwarten.

Anlass für die Umsetzung

Erhöhte Leistungsfähigkeit des Reaktors.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[132, Stamicarbon, 2001], [52, infoMil, 2001], [122, Toyo, 2002], [123, Toyo, 2003], [124, Stamicarbon, 2004], [125, Stamicarbon, 2003], [127, Toyo, 2006], [129, Stamicarbon, 2006], [130, Uhde, 2004], [131, Toyo, 2002].

DSM Geleen (1998, 525 kTonnen/Jahr): Pool-Reaktor
Karnaphulli Fertilizers Company, Bangladesh: Pool-Kondensator
P.T. Pupuk Kujang, Indonesia: ACES21
Sichuan Chemical Works, China: ACES21

8.4.10 Minimierung der NH₃-Emissionen aus der Granulation

Beschreibung

Die dem Verfahrensschritt der Formgebung - entweder als Schmelze oder als konzentrierte Lösung - zugeführte Harnstofflösung enthält etwas gelöstes NH₃. Dieses NH₃ entsteht aus Restspuren von Ammoniumcarbonat, Harnstoff-Zersetzungsprodukten und der Dimerisation zum Biuret. Während des Formgebungsverfahrens wird dieses Rest-NH₃ gestrippt/verdampft und zusammen mit der Kühlluft in die Atmosphäre freigesetzt.

Formaldehyd wird verdampft, indem ein feiner Flüssigkeitsnebel in den heißen Luftstrom am Granulatorabzug eingespritzt wird. Der gasförmige Formaldehyd reagiert bevorzugt mit dem gestrippten NH₃ und bildet HMTA (Hexamethylentetraamin). In dieser heißen trockenen Atmosphäre stellt dies, anstelle der Standardreaktion von Harnstoff mit Formaldehyd, die bevorzugte Reaktion dar. In der verdünnten Harnstofflösung der nachgeschaltet betriebenen Wäsche würde die Reaktion von Harnstoff mit Formaldehyd dominieren. Die instabile Verbindung HMTA löst sich in der verdünnten Wäscherflüssigkeit (in diesem Beispiel dem Prozesswasserkondensat) und wird zum Aufkonzentrationsschritt unter Vakuum zurückgeführt. Dort zersetzt sich HMTA zu NH₃ und Formaldehyd. Der Formaldehyd verbleibt in der Lösung, wo es mit dem in hohem Überschuss vorliegenden Harnstoff reagiert und schließlich Teil des Granulationshilfsstoffes wird. Durch Absorption im Prozesswasserkondensat wird NH₃ zum Verfahrensschritt der Harnstoff-Synthese zurückgeführt. Der Formaldehyd verbleibt schließlich im Produkt Harnstoff, wo es ohnehin als Standardadditiv eingesetzt wird.

Erzielte Umweltvorteile

- 50 %ige Minderung der NH₃-Emission.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine, da anzunehmen ist, dass der Formaldehyd ohnehin als Standardadditiv eingesetzt wird.

Betriebsdaten

Siehe Beschreibung.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Verringerte Emissionswerte.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[133, Hydro Fertilizer Technology, 2000], YARA, Sluiskil und Incitec, Brisbane

8.4.11 Behandlung der Abgase aus Prilling/Granulierung

Beschreibung

In modernen Harnstoffanlagen resultieren die wichtigsten Umweltbelastungen aus der Weiterverarbeitung zum Endprodukt, dem Prilling oder der Granulierung. In beiden Fällen übersteigt die Schadstofffracht (0,4 – 0,6 % des gesamten Feeds in die Anlage) die Schadstofffracht aus dem Nassteil der Anlage um mindestens eine Größenordnung (etwa 0,005 – 0,05 % des gesamten Feeds). Bei der Weiterverarbeitung zum Endprodukt (egal ob Prilling oder Granulierung) kommt eine riesige Luftmenge mit heißer Harnstofflösung und festem Harnstoff in Kontakt. Dabei werden die Abgase mit NH_3 und Staub befrachtet. Ein Vergleich von Granulierung und Prilling hinsichtlich der Abgasbehandlung führt zu folgenden Ergebnissen:

- für bestimmte industrielle nachgeschaltete Anwendungen können Harnstoffprills zu bevorzugen sein
- eine teure Behandlung wiegt den wichtigsten Vorteil des Prilling auf, nämlich die niedrigen Kosten
- Granulierung benötigt weniger Luft
- Staub aus der Granulierung ist gröber (größere Korngrößen) und vereinfacht damit die Entstaubung.

Die Wirkungsgrade der NH_3 -Entfernung hängen hauptsächlich vom eingesetzten Wäschermedium (saure Wäsche oder Wasserwäsche) und der Anzahl der Absorptionsstufen ab. Die Wäscherflüssigkeit enthält NH_3 und Harnstoffstaub. Sie kann im Falle der Wasserwäsche in den Harnstoffprozess zurückgeführt werden.

Quelle	Behandlung	Erreichbare Werte in mg/Nm^3		Referenz
		Staub	NH_3	
Prilling	(keine Behandlung)	60 – 130	70 – 140	b
	Saure Wäsche, bis zu 350000 $\text{Nm}^3/\text{Stunde}$	15 – 23	3 – 9	b
	Wäsche, 1 kWh/1000 Nm^3	25 – 30 ^x		a
		15	20 ^{xx}	f
	Wasserwäsche	55	30	e
	Wäscher mit Füllkörper	30		d
Granulierung		30	30 ^{xx}	c
	Wäscher mit Füllkörper	30		d
	Wasserwäscher, leicht sauer	Bis zu 30	10 – 20	g
		15	20 ^{xx}	f

^x niedrigere Werte sind erreichbar, aber mit einem raschen Anstieg des Druckverlustes und Energieverbrauch verbunden
^{xx} einschließlich saurer Wäsche
a [129, Stamicarbon, 2006]
b [9, Austrian UBA, 2002], durchschnittliche Werte, für beide ist der genehmigte Wert 30 mg/Nm^3 , saurer Wäscher
c [130, Uhde, 2004], Verfahrenspezifikationen
d [127, Toyo, 2006]
e [121, German UBA, 2001]
f [126, Snamprogetti, 1999]
g SKW Piesteritz

Tabelle 8.18: Überblick über die Behandlung der Abgase aus der Weiterverarbeitung von Harnstoff zum Endprodukt

Erzielte Umweltvorteile

Verringerte Emissionen in die Luft. Hinsichtlich erreichbarer Werte siehe Tabelle 8.18.

Medienübergreifende Effekte

- Wasserverbrauch
- Rückführung von mehr Wasser in die Harnstoff-Synthese kann die Umsatzrate pro Durchlauf negativ beeinflussen. Als Folge davon kann der Energieverbrauch in der nachgeschalteten Zersetzung und Wiederverdichtung ansteigen. Dies ist insbesondere in konventionellen Lösungs-Kreislauf-Anlagen relevant [121, German UBA, 2001]
- zusätzlicher Verbrauch elektrischer Energie.

Betriebsdaten

Siehe Beschreibung.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wenn HNO_3 als Wäschermedium eingesetzt wird, muss die Bildung von Harnstoffnitrat als Sicherheitsproblem angesehen werden [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Der zur Verfügung stehende Platz oder die baulichen Eigenschaften des Fundaments können den Einbau einer Wäscheranlage mit ausreichender Kapazität am Kopf eines Harnstoff-Prillturms verhindern. Ein Wäscher auf Bodenebene ist für gewöhnlich übermäßig teuer.

Wirtschaftliche Aspekte

Wirtschaftliche Aspekte beim Einbau eines Wäschersystems für das Prilling im Jahre 1994 [9, Austrian UBA, 2002]:

- Investitionen: 2900000 EUR (am Kopf des Prillturms)
- gesamte Betriebskosten: 110000 EUR pro Jahr.

Anlass für die Umsetzung

Verringerte Emissionswerte.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 127, Toyo, 2006, 129, Stamicarbon, 2006]

BASF, Ludwigshafen; SKW Piesteritz, AMI, Linz

8.4.12 Prozesswasserbehandlung

Beschreibung

Bei einer 1000 Tonnen/Tag Harnstoff-Anlage fallen pro Tag ungefähr 500 m^3 Prozesswasser an. Die hauptsächliche Anfallstelle dieses Wasser ist die Synthesereaktion, wo $0,3$ Tonnen Wasser pro Tonne Harnstoff entsteht. Andere Anfallstellen von Wasser sind der Ejektordampf, Spül- und Sperrwasser, sowie der in der Abwasserbehandlungsanlage eingesetzte Dampf.

Abbildung 8.4 zeigt ein Beispiel einer Prozesswasserbehandlung. Beheiztes Prozesswasser wird dem Kopf des Desorbers 1 zugeführt, wo NH_3 und CO_2 durch den Gasstrom aus dem Desorber 2 und dem Hydrolysator entfernt werden. Die den Sumpf des Desorbers 1 verlassende Flüssigkeit wird vorgewärmt und unter Druck dem Kopf des Hydrolysators zugeführt. Dampf wird am Boden des Hydrolysators zugeführt. Unter diesen Bedingungen wird der Harnstoff zersetzt und die Gase im Gegenstrom gestrippt. Die Dämpfe gelangen in den Desorber 1. Die den Hydrolysator verlassende harnstofffreie Flüssigkeit wird genutzt, um den dem Hydrolysator zugeführten Strom vorzuwärmen. Sie wird nach Entspannung dem Desorber 2 zugeführt, wo ND-Dampf im Gegenstrom die verbleibenden Gase NH_3 und CO_2 ausstrippt. Die Abgase gelangen zum Desorber 1.

Die Abgase aus dem Desorber 1 werden in einem gekühlten Rückflusskondensator / Separator kondensiert. Ein Teil der abgetrennten Flüssigkeit wird zum Desorber 1 zurückgepumpt. Der Rest wird in den Harnstoffprozess zurückgeführt. Rest- NH_3 im Abgas des Separators wird in einem Absorber bei Normaldruck regeneriert und auch in den Prozess zurückgeführt.

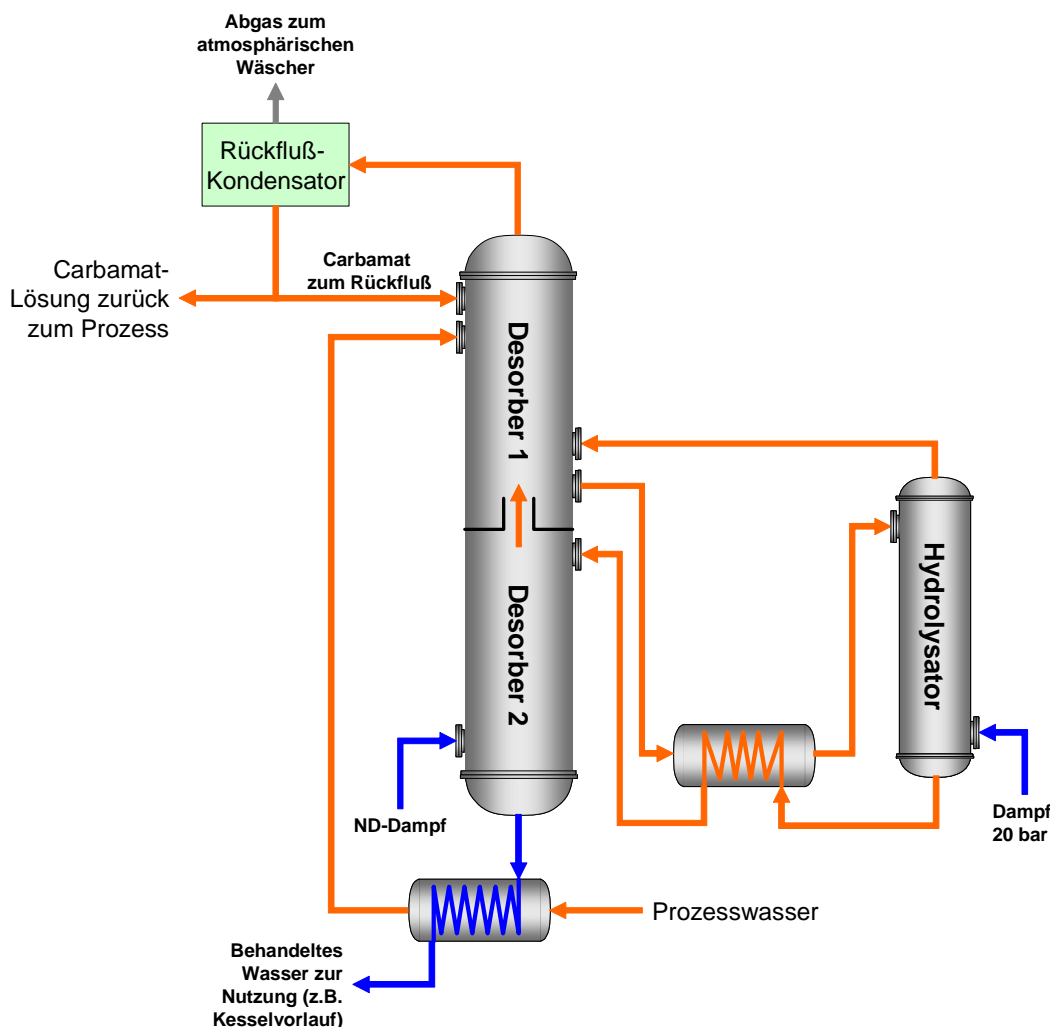


Abbildung 8.4: Beispiel einer Prozesswasserbehandlung [52, infoMil, 2001, 125, Stamicarbon, 2003]

Andere Möglichkeiten zur Prozesswasserbehandlung sind u. a.:

- Destillation und Hydrolyse [52, infoMil, 2001]
- Strippung und Hydrolyse [52, infoMil, 2001]
- CO₂/NH₃-Entfernung (Destillation, Strippung) und nachfolgende biologische Abwasserbehandlung [52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001].

Erzielte Umweltvorteile

- geringerer Wasserverbrauch, falls das behandelte Prozesswasser eingesetzt werden kann
- geringere Abwasseremissionen (hinsichtlich erreichbarer Werte siehe Tabelle 8.9)
- Rückführung von NH₃ und CO₂ in den Prozess.

Medienübergreifende Effekte

- Energieverbrauch.

Betriebsdaten

Siehe Beschreibung.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Eine Kombination mit biologischer Behandlung ist nur dort anwendbar, wo die erforderliche C-Quelle und das Neutralisationsmittel verfügbar sind, z. B. im Falle einer gemeinsamen Behandlung in einer kommunalen Abwasserbehandlung [52, infoMil, 2001].

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Vorteile beim Umweltschutz.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 125, Stamicarbon, 2003, 126, Snamprogetti, 1999, 127, Toyo, 2006]

- [125, Stamicarbon, 2003] bezieht sich auf 36 Referenzanlagen, die mit Hydrolyse im Gegenstrom arbeiten
- alle Harnstoffanlagen in den Niederlanden behandeln ihr Prozesswasser und setzen das behandelte Wasser teilweise wieder ein
- Sichuan Chemical Works Ltd hat ein System zur Hydrolyse/Desorption nachgerüstet
- SKW Piesteritz wendet CO₂/NH₃-Entfernung und biologische Abwasserbehandlung an
- BASF wendet Strippen an und setzt das behandelte Wasser im Kühlturm ein.

8.4.13 Überwachung von Leitparametern für die Anlagenleistung

Beschreibung

Überwachung von Leitparametern für die Anlagenleistung schafft eine Grundlage für Verbesserungsstrategien und erlaubt ein Benchmarking. Hinsichtlich eines Überblicks über Leitparameter für die Anlagenleistung bei der Herstellung von Harnstoff siehe Tabelle 8.19.

			Wert	
Rohstoffe	NH ₃	Gesamt		Tonnen/Tag
		Druck		Bar
		Phase		Flüssigkeit oder Gas
	CO ₂	Gesamt		Tonnen/Tag
		Druck		Bar
		Phase		Flüssigkeit oder Gas
	Andere	Gesamt		Tonnen/Tag
		Beschreibung		z. B. Passivierungsluft
		Bedingungen		z. B. Druck
Betriebsmittelverbrauch	Energie			MWh/Tag
	Dampf 1	Temperatur		°C
		Druck		Bar
		Menge		Tonnen/Tag
		Kond. rückfluss		%
	Dampf 2	Temperatur		°C
		Druck		Bar
		Menge		Tonnen/Tag
		Kond. rückfluss		%
erzeugte Betriebsmittel	Power			MWh/Tag
	Dampf 4	Temperatur		°C
		Druck		Bar
		Menge		Tonnen/Tag
	Dampf 5	Temperatur		°C
		Druck		Bar
		Menge		Tonnen/Tag
	Kondensat	Temperatur		°C
		Menge		Tonnen/Tag
Produkte	Harnstoff	Gesamt		Tonnen/Tag
		Gehalt		Gew.-%
		Temperatur		°C
	Wasser	Gesamt		Tonnen/Tag
		NH ₃		Gew.-%
		Temperatur		°C
	Andere	Gesamt		Tonnen/Tag
		Beschreibung		Gew.-%

Anmerkung: Die Energieverbrauchsdaten umfassen nicht Prilling und/oder Granulierung

Tabelle 8.19: Beispiel einer Reihe von Leitparametern für die Anlagenleistung bei der Herstellung von Harnstoff.

Benchmark questionnaire (Process Design Center)

Erzielte Umweltvorteile

Leitparameter für die Anlagenleistung schaffen eine Grundlage für Verbesserungsstrategien.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Keine.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Benchmarking.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

AMI, Linz

8.4.14 Harnstoffammoniumnitrat (HAN): CO₂-Stripping mit partiellem Recycling

Beschreibung

Beim CO₂-Stripping-Verfahren mit partiellem Recycling werden nicht umgesetztes NH₃ und CO₂ aus der gestrippten Harnstoff-Lösung, zusammen mit den Gasen aus der Wasserbehandlungsanlage Umschlagiert, um zu HAN-Lösungen umgesetzt zu werden.

In diesen Anlagen stellt die HAN-Produktion einen integralen Bestandteil des Düngemittelkomplexes dar. HAN aus Wäschersystemen, Siebmaschinen, etc., wird einem zentralen HAN-System zugeführt. Dort können Qualitätsanpassungen vorgenommen werden.

Erzielte Umweltvorteile

- durch Wegfall verschiedener Schritte zur Weiterverarbeitung des Harnstoffs zum Endprodukt beträchtliche Einsparungen beim Betriebsmittelverbrauch.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor, aber Kosteneinsparungen können angenommen werden.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile durch Wegfall verschiedener Schritte zur Weiterverarbeitung des Harnstoffs zum Endprodukt.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[9, Austrian UBA, 2002, 128, EFMA, 2000]

8.5 BAT für Harnstoff und HAN

BVT ist die Anwendung der gemeinsamen BVT in Abschnitt 1.5.

BVT hinsichtlich der Lagerung ist die Anwendung der BVT gemäß [5, European Commission, 2005].

BVT ist die Verbesserung der Umweltbilanz bei der Weiterverarbeitung zum Endprodukt durch eine oder eine Kombination der folgenden Techniken:

- Plattenwärmetauscher bei der Produktkühlung einsetzen (siehe Abschnitt 7.4.5)
- Abrieb des Harnstoffs in die konzentrierte Harnstofflösung zurückführen
- geeignete Größen von Sieben und Mühlen, z. B. Walzen- oder Kettenmühlen wählen
- Befülltrichter für die Steuerung des Recycling bei der Granulierung einsetzen
- Messung und Kontrolle der Produktgrößenverteilung.

BVT bei der Herstellung von Harnstoff ist die Optimierung des Gesamtenergieverbrauchs durch Anwendung einer oder einer Kombination der folgenden Techniken:

- bei bestehenden Stripping-Anlagen weiterhin Stripping-Technologie einsetzen
- bei neuen Anlagen Kreislauf-Stripping-Verfahren einsetzen (siehe Abschnitte 8.4.2, 8.4.3 und 8.4.4)
- bestehende konventionelle Lösungs-Kreislauf-Anlagen nur im Falle wesentlicher Kapazitätserhöhungen der Harnstoffanlage mit Stripping-Technologie nachrüsten (siehe Abschnitt 8.4.7)
- Steigerung der Wärmeintegration bei Stripping-Anlagen 8.4.8)
- Techniken der gemeinsamen Kondensation und Reaktion in einem Behälter nutzen (siehe Abschnitt 8.4.9).

BVT ist die Behandlung aller Abgase aus dem Nassteil mittels Wäsche, dabei ist die untere Explosionsgrenze zu berücksichtigen und die anfallenden Ammoniak-Lösungen sind in den Prozess zurückzuführen (siehe z. B. Abschnitt 8.4.5).

BVT ist die Minderung der Ammoniak- und Staubemissionen aus dem Prilling oder der Granulierung und die Einhaltung von Emissionswerten von 3 – 35 mg Ammoniak /Nm³, z. B. durch Wäsche oder Optimierung der Betriebsbedingungen von Prilltürmen sowie die Wäscherflüssigkeiten am Standort wieder einzusetzen (siehe Abschnitt 7.4.11). Falls die Wäscherflüssigkeit wieder eingesetzt werden kann, wird vorzugsweise saure Wäsche, andernfalls Wasserwäsche durchgeführt. Wenn die Emissionswerte zu den oben genannten Werten hin optimiert werden, wird angenommen, dass Staubemissionswerte von 15 – 55 mg/Nm³ erreicht werden - sogar bei Wasserwäsche.

Wo Prozesswasser mit oder ohne Behandlung nicht wieder eingesetzt wird, ist es BVT, das Prozesswasser zu behandeln, z. B. mittels Desorption und Hydrolyse und die in Tabelle 8.20 angegebenen Werte zu erreichen (siehe Abschnitt 8.4.12). Werden in bestehenden Anlagen die Werte nicht erreicht, ist es BVT, eine nachgeschaltete biologische Abwasserbehandlung durchzuführen.

		NH ₃	Harnstoff	
Nach Prozesswasser- behandlung	Neue Anlagen	1	1	ppm (Gew.-%)
	Bestehende Anlagen	<10	<5	

Tabelle 8.20: BVT-Werte bei der Behandlung von Prozesswasser aus der Harnstoff-Herstellung

BVT bei der Herstellung von Harnstoff ist die Überwachung von Leitparametern für die Anlagenleistung entsprechend Abschnitt 8.4.13.

9 AN AND CAN

9.1 General information

Ammonium nitrate (AN) is used extensively as a nitrogenous fertiliser. The main marketable products are: hot solution of ammonium nitrate, ammonium nitrate containing 33.5 – 34.5 % nitrogen and calcium ammonium nitrate containing less than 28 % nitrogen. The world production of AN solution (ANS) is estimated to be 40 – 45 Mtonnes per year.

Calcium ammonium nitrate (CAN) is obtained from AN solution by mixing with dolomite, limestone or calcium carbonate and represents Western Europe's most applied fertiliser product. Plants for the production of AN and CAN generally produce from a few hundred tonnes per day up to 3600 tonnes per day.

Other products, similarly obtained by mixing are **magnesium ammonium nitrate, MAN** (addition of relatively large quantities of dolomite), **ammonium sulphate nitrate, ASN** (addition of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ or H_2SO_4) and NS fertilisers (generally based on gypsum).

Fertiliser products must comply with EU regulation 2003/2003/EC. AN and CAN fertilisers containing an excess of the specified thresholds of ammonium nitrate are classified as oxidising substances under the UN Transport Regulations.

Country	Company	Location	Year startup	Capacity in kt/yr	Comment
Austria	Agrolinz	Linz	1989	630	
Belgium	BASF	Antwerp	1990	650	
Czech Republic	Lovochemie	Lovosice	1991	415	
France	Grande Paroisse	Mazingarbe	1971	250	
Germany	Yara	Rostock	1985	633	Line 1
		Rostock	1985	633	Line 2
Lithuania	Achema	Jonava	2003	415	Status unknown
The Netherlands	DSM	Geleen	1979	1150	
			1993		
Poland	Anwil	Wloclawek	2000	500	
	Zaklady Azotowe	Kedzierzyn	1987	616	
	Zaklady Azotowe	Tarnow	1965	360	
Portugal	Adubos	Alverca	1961	290	
Slovakia	Chemko Strazske	Straske	1997	75	
	Duslo	Sala Nad Vahom	1976	500	
Spain	Fertiberia	Avilés	1970	250	
Switzerland	Lonza	Visp	1982	120	Number of plants and status unknown

Tabelle 9.1: CAN production plants in the European Union as of July 2006
[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

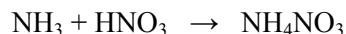
Country	Company	Location	Year startup	Capacity in kt/y	Comment
Belgium	BASF	Antwerp	1980	300	
	Kemira GrowHow	Tertre	1990	900	
France	Grande Paroisse	Grandpuits	1970	300	
		Rouen	1989	550	
		Mazingarbe		150	Technical
	PEC RHIN	Ottmarsheim	1970	330	
	Yara	Ambès	1990	500	
		Montoir	1972	260	
		Pardies	1990	120	Technical
Germany	Yara	Rostock	1985	65	Technical
Greece	PFI	Kavala	1982	300	
Hungary	Nitrogenmuvek	Petfuerdoe	1975	479	
			1991	200	
Italy	Yara	Ravenna	1970	500	
Lithuania	Achema	Jonava	1972	550	Status unknown
The Netherlands	DSM	IJmuiden	1948	550	
			1997		
	Yara	Sluiskil	1983	550	
			1989	1100	
Poland	Anwil	Wloclawek	2000	353	
	Zaklady Azotowe	Pulawy	1968	1100	
Spain	Fertiberia	Luchana	1974	300	Shutdown June 2006
		Puertollano	1959	215	Revamped 1980
		Sagunto	1988	500	
Sweden	Dyno	Ljungaverk		44	Technical
	Yara	Koeping	1991	170	Technical
UK	Kemira GrowHow	Ince	1971	400	Prilling
	Terra	Billingham	1979	500	
		Sevenside	1965	500	

Tabelle 9.2: AN/CAN production plants in the European Union as of July 2006
 [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

9.2 Applied processes and techniques

9.2.1 Overview

AN (NH_4NO_3) is produced by neutralising 50 – 70 wt-% aqueous HNO_3 with gaseous NH_3 :



The reaction is highly exothermic and proceeds rapidly. The heat produced is often used to generate steam. The obtained AN solution can be concentrated by evaporation. Most applied production processes comprise three main operations: neutralisation, evaporation and solidification (prilling or granulation).

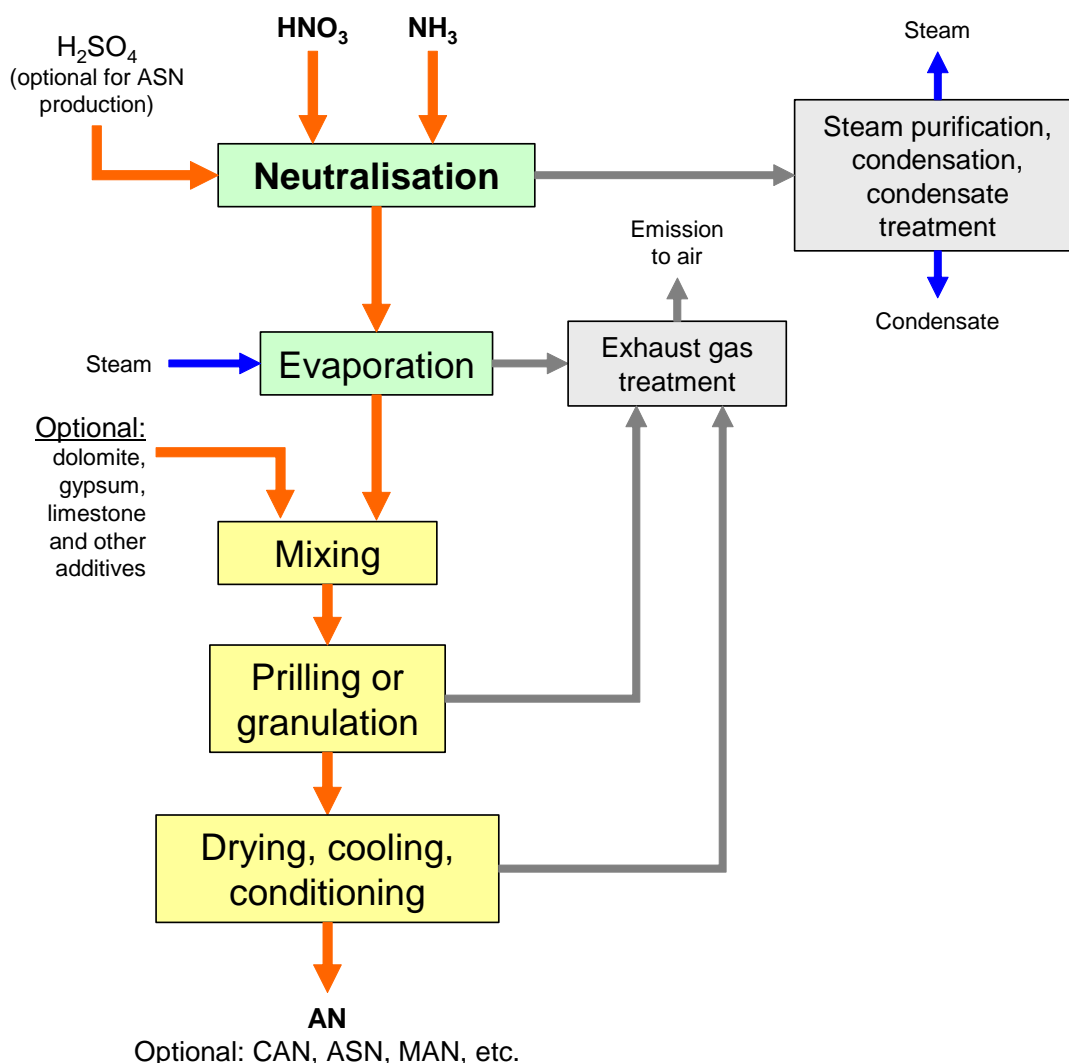


Abbildung 9.1: Overview of the production of AN and related products
This figure is based on [52, infoMil, 2001] and descriptions in [148, EFMA, 2000]

9.2.2 Neutralisation

The exothermic neutralisation of HNO_3 with NH_3 gas produces ANS (ammonium nitrate solution) and steam. The HNO_3 is normally preheated in corrosion-resistant equipment, particularly if the concentration of nitric acid is at the lower end of the 50 – 70 % range. Preheating using steam or hot condensate from the AN process is the most effective use of this excess heat.

The amount of preheat required can be estimated from an enthalpy energy balance using the concentration of the HNO_3 and the concentration of AN from measured physical data. Neutralisation is carried out in a single-stage or in two-stages. A two-stage neutraliser operates with a low pH in the first stage (acidic conditions) and a neutral pH in the second stage. The equipment can operate at a variety of operating pressures and temperatures. Pressure, temperature and concentrations in most neutralisers are linked by the boiling point characteristics of the AN solutions, with only two of these variables being independent. As an example, when operating a neutraliser at 4 bar and controlling the ANS at 76 % w/w, the temperature is 180 °C.

For safety reasons, the temperature in the neutraliser has to be limited. To achieve this, a part of the condensed steam may be recycled back to the neutraliser. Alternatively this may be achieved by limiting the acid strength led to the neutraliser. The same temperature would be achieved by feeding the neutraliser with a 55 % HNO_3 . Hence, in a conventional process, it is not possible to take full advantage of using a high concentrated HNO_3 for reduction of the water content.

NH_3 gas may contain small quantities of unreacted H_2 and inert N_2 . These are vented from the neutraliser system at a suitable point, depending on the characteristics of the particular process. At the operating temperature of the neutraliser, impurity control is of great importance because a safety incident would constitute a significant environmental incident. Some manufacturers do not recycle AN screenings to the neutraliser for this reason. Recycling is especially to be avoided if the screenings are contaminated by an organic anticaking additive. It should be noted that an acidic ANS is more unstable than an alkaline solution.

The selection of neutraliser pressure involves, amongst other things, a trade off between inherent safety and energy efficiency.

Neutralisers may be free boiling vessels, circulating systems, or pipe reactors. The factors which influence the choice of neutraliser are:

- a two-stage neutraliser produces most of the boil-off steam in the first stage and most of the NH_3 emission in the second stage. This reduces the total NH_3 emission
- a single-stage neutraliser is simpler and cheaper
- neutralisation at an elevated pressure will produce steam at a higher temperature. This steam is more usable for downstream processes such as evaporation and drying
- the control of the neutraliser is a critical parameter. The pH and the temperature must both be strictly controlled to limit losses from the neutraliser. All installations must, therefore, include pH and temperature controls, using reliable equipment, which must be tested on a routine basis.

An example of a neutraliser is the pipe reactor. The neutralisation reaction is carried out in a pipe. The design allows an efficient mixing of HNO_3 and NH_3 , which in turn allows minimisation of the residence time. Both, NH_3 and HNO_3 are preheated using a part of the process steam generated in the reaction. Raw material dosing is optimised by flowrate measurement. Because of the mixing and the reaction, the pressure decreases within the pipe from about 4 – 7 bar at the reactor head to about 1 bar in the following separator tank, where the outlet of the pipe reactor is located. In the separator, the ANS flows down to the bottom and the generated process steam flows up. The ANS overflows by gravity to a buffer, where the pH is

automatically adjusted by a small flow of gaseous NH_3 . The pipe reactor process can be operated with 63 % HNO_3 (preheated to 60 °C) and can yield a 97 % w/w ANS without further concentration/evaporation.

ANS is the product from the neutraliser. The concentrations are variable depending on the feed materials and/or operating conditions. The product solution may be sent to storage without further processing. If it is to be used in the manufacture of solid AN, CAN or NPK fertiliser, it is normally concentrated by evaporation.

The starting materials AN and calcium carbonate may be derived from a nitrophosphate process, see Section 7.4.8.

9.2.3 Evaporation

The ANS is normally concentrated in an evaporator to the water content required for the particular product finishing. The water concentration is normally below 1 % for a prilled product and up to 8 % for some granulation processes.

Steam from the neutraliser or from a steam raising facility on the site is used as the heat source for evaporation. Saturated steam at a controlled temperature must be used to avoid the decomposition of AN. Evaporation may be carried out at atmospheric pressure or under vacuum. The latter allows for the re-use of neutraliser steam, but it is more capital intensive.

There is a large variety of evaporator systems in industrial use; these include circulatory, shell and tube heat exchangers and falling film evaporators. Falling film evaporators have the advantage of utilising a small working volume and a short residence time. Steam formed during the evaporation process might be contaminated with ammonia, along with droplets of ammonium nitrate. Techniques for decontamination include:

- droplet separators, as used in the neutralisers
- scrubbers, as used for the removal of fine dusts and fumes in the production of solid product
- using steam, which can be condensed and used in the system to purify neutraliser condensate.

The AN solution produced must be kept at a concentration and temperature that prevents crystallisation of the AN. In order to minimise effluents from downstream equipment, the solution from the evaporator may need to be cooled.

9.2.4 Process steam purification

The process steam leaving the neutraliser can be used directly or is purified, or it can be condensed and then purified. The steam may be used in the evaporator or it may be used to preheat and evaporate ammonia, and also to preheat the nitric acid. The following techniques have been used for the purification of the steam:

Droplet separation techniques:

- knitted wire mesh demister pads
- wave plate separators
- fibre pad separators using, for example PTFE fibres.

Scrubbing devices

- packed columns
- venturi scrubbers
- irrigated sieve plates.

AN emissions from neutralisers are very difficult to remove because the particles are very fine. A combination of droplet separators and scrubbers can be used. For all the above, scrubbers would require the addition of acid, normally nitric acid, to neutralise any free ammonia and to optimise its removal. Process to process heat exchange is preferred where practicable for condensation of the steam. Alternatively, water or air cooled exchanger(s) are required.

9.2.5 Prilling and granulation

The prilling technique (the formation of spheres by the solidification of liquid droplets of fertiliser material) is used in many plants for the production of AN and in some plants for CAN. The granulation of AN may be carried out in a dedicated plant, or in one which can also produce CAN. CAN and NPK fertilisers can be produced in the same installation.

9.2.5.1 Prilling

The AN from a prilling tower needs to be virtually anhydrous. To achieve this, the slurry is sprayed through one-component nozzles, perforated plates, or perforated centrifuges at the top of the tower. Cold air is drawn through the tower countercurrently to extract the heat of crystallisation. The droplets solidify into round granules as they fall through the tower, and are removed at the foot of the prilling tower, where they are then cooled and screened. When CAN is being produced, ground filler material (limestone and/or dolomite) is added before the slurry is prilled. Sometimes prills from the prilling tower may be increased in size by processing in a fattening drum.

NH₃ and AN (and filler material in CAN production) become entrained in the air discharged at the top of the prilling tower. A lower melt temperature can reduce emissions. Ammonia is usually removed by absorption in a wet scrubber. Small particles of ammonium nitrate (miniprills) are carried out with the air and these can be removed using comparatively simple equipment. AN fume is also lost from the surface of the prills, which are submicron in size and more difficult to remove.

9.2.5.2 Granulation

Granulation, in contrast to the prilling technique, needs a more complicated plant and a variety of equipment, including rotating pans and drums, fluidised beds and other more specialised equipment. The main advantage of granulation, environmentally, is that, although the nature of the effluent is similar, the quantity of air to be treated is much smaller so typically the abatement equipment is more cost effective. The granular product can also be made in a wide range of particle sizes, which are larger than prills. Some granulation processes can use AN containing up to 8 % water but this water still has to be removed in the process. However, as the temperature needed is lower, a better overall energy economy is possible.

Some examples of granulators used in AN/CAN plants include rotary pans and drums, spherodisers, pugmills and fluidised beds. The filler is normally added in the process before the

granulator if CAN is to be produced, with the AN being added to the granulator as a spray of hot concentrated solution. No further drying of the granules will normally be required. The granules are screened and the oversized granules are crushed and, together with the fines, recycled to the granulator. CAN and CAN/NPK granulators include drums and pugmills, where the filler may be mixed with the AN solution before granulation or in the granulator itself. Granules from this process will normally require drying in a fluidised bed or rotary drier. When drying CAN, it might not be necessary to add any additional heat as the granules may have retained sufficient heat to provide the necessary driving force. Such a process is known as an autothermal process. The granules are screened after drying.

9.2.6 Cooling

Both granulators and prill towers normally produce a product which needs further cooling in rotary or fluidised bed coolers, with the air cleaned. Air cleaned in a dry system can generally be re-used as secondary air to the drier, after dedusting.

A bulk flow heat exchanger may be used. The product is cooled by transferring the heat to water from a cooling tower in a development of a plate heat exchanger. This has minimal atmospheric effluents.

Sometimes two-stage cooling is used where the bulk flow heat exchanger normally works as the second stage [28, Comments on D2, 2004].

9.2.7 Conditioning

AN and CAN tend to cake during storage and are therefore conditioned. Anticaking agents may be included as part of the product or applied as a coating to the outside. These additives can also minimise dust formation and moisture absorption during storage.

9.3 Current emission and consumption levels

Product	Steam	Electricity	Cooling water	Total	
	kg/tonne product	kWh/tonne product	m ³ /day	GJ/tonne product	
CAN	13	13.2	24500 ^x		AMI, Linz
	150 – 200	10 – 50			[148, EFMA, 2000] / [52, infoMil, 2001]
Solid AN		25 – 60			New AN facility [148, EFMA, 2000]
	0 – 50				[148, EFMA, 2000]
				0.7	European average [52, infoMil, 2001]
				0.09 – 0.22	Modern AN plants [52, infoMil, 2001]
ANS	- 170 ^{xx}	5			[148, EFMA, 2000]
^x with a ΔT of 10 °C, production of 663000 tonnes CAN in 2000 ^{xx} steam export					

Tabelle 9.3: Energy and cooling water consumption for the production of CAN/AN

Pollutant	mg/Nm ³	g/tonne product	Remark	Reference	
Dust	14.5 – 14.8	17.4	Central waste gas scrubber (waste gas volume 92250 Nm ³ /hour)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]	
	5 – 6.5	13.5	From cooling drum, cyclones (waste gas volume 107750 Nm ³ /hour)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]	
	5		From cooling drum, cyclones (waste gas volume 91500 Nm ³ /hour)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]	
	5	20.5	From prilling tower producing technical grade AN, about 100000 Nm ³ /hour, scrubbing in a packed column, emission volume flow of 10000 Nm ³ treated with candle filters	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]	
	15		From prill tower of new plants, no insoluble solids	[148, EFMA, 2000]	
	30		New plants, other point sources than prilling, no insoluble solids	[148, EFMA, 2000]	
	50		New plants, with insoluble solids present, including CAN	[148, EFMA, 2000]	
	72	12	Concentration, high efficiency scrubber	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]	
	1	1	Granulation, rotary drum dryer 1, fabric filter	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]	
	1	2	Granulation, rotary drum dryer 2, fabric filter	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]	
	1	2	Granulation, rotary drum dryer 3, fabric filter	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]	
	37	86	Fluid bed cooling 1	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]	
	44	99	Fluid bed cooling 2	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]	
	26	70	Fluid bed cooling 3	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]	
	25	17	Dedusting system granulation	DSM IJmuiden, [52, infoMil, 2001]	
			400	From prill towers and coolers, CFCA shroud abatement	Terra, Billingham [28, Comments on D2, 2004]
			30	From prilling tower (“with state-of-the-art abatement”)	Terra, Severnside [28, Comments on D2, 2004]

Pollutant	mg/Nm ³	g/tonne product	Remark	Reference
NH ₃	2	4	Fluid bed cooling 1	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	2	4	Fluid bed cooling 2	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	2	4	Fluid bed cooling 3	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	36	47	Rotary drum dryer 1, fabric filter	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	38	47	Rotary drum dryer 2, fabric filter	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	41	49	Rotary drum dryer 3, fabric filter	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	0	0	Concentration, high efficiency scrubber	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	1.30 – 5.07	1.6	Central waste gas scrubber (waste gas volume 92250 Nm ³ /hour)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	2.75 – 3.65	6.7	From cooling drum, cyclones (waste gas volume 107750 Nm ³ /hour)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	3.2 – 3.05		From cooling drum, cyclones (waste gas volume 91500 Nm ³ /hour)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	4.25 – 6.55	13.7	From prilling tower producing technical grade AN, about 100000 Nm ³ /hour, scrubbing in a packed column, emission volume flow 10000 Nm ³ treated with candle filters	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	10		From prill tower of new plants, no insoluble solids	[148, EFMA, 2000]
	50		New plants, other point sources than prilling, no insoluble solids	[148, EFMA, 2000]
50		New plants, with insoluble solids present, including CAN	[148, EFMA, 2000]	
F as HF	0.40 – 0.44	0.5	Central waste gas scrubber (waste gas volume 92250 Nm ³ /hour). CAN plant uses raw materials obtained from an ODDA plant	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]

Tabelle 9.4: Emissions to air from the production of CAN fertilisers

Parameter	Waste water emission levels	
	Waste water volume	6 m ³ /hour
Total N (NH ₃ -N + NO ₃ -N)	16 kg/d	0.026 kg/t N ^x

^x calculation based on the production capacity of 612 tonnes N/day (corresponding to the production capacity of 1800 tonnes/day of AN and an N content of 34 % in the AN)

Tabelle 9.5: Waste water emission levels from the AN pressure neutralisation at AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]

Plant	Amount (m ³ /hour)	Specific emission ⁽¹⁾		
		N-emission	g/m ³	g/tonne CAN
DSM Geleen ⁽³⁾	37 ⁽⁵⁾	Kj-N	8.4 – 11.7 (167)	2.5 – 3.4 (49)
		NO ₃ ⁻ as N	33.8 – 67.5 (225)	9.9 – 19.8 (66)
	10 ⁽⁴⁾	Kj-N	1 – 1.4 (20)	0.08 – 0.11 (1.6)
		NO ₃ ⁻ as N	16.5 – 33 (110)	1.3 – 2.6 (8.8)
Kemira Rozenburg	20 ⁽²⁾	Kj-N		
		NO ₃ ⁻ as N		

Figures in brackets are levels before treatment
⁽¹⁾ Calculations based on a continuous process (± 8640 hours/year)
⁽²⁾ Including cooling water
⁽³⁾ Discharge to WWTP
⁽⁴⁾ Waste water discharged from the cooling water system
⁽⁵⁾ Process condensate + scrubber water

Tabelle 9.6: Emissions to water of DSM Geleen and Kemira Rozenburg for the production of AN-based fertilisers [52, infoMil, 2001]

9.4 Techniken, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind

- hinsichtlich Produktkühlung siehe Abschnitt 7.4.5
- hinsichtlich Rückführung von Warmluft siehe Abschnitt 7.4.6
- bezüglich Granulatkreislauf siehe Abschnitt 7.4.7.

9.4.1 Optimierung der Neutralisation

Beschreibung

Die Neutralisationsstufe hat erhebliche Auswirkungen auf die Umweltbilanz des Systems. Es sind verschiedene Neutralisationsverfahren im Einsatz. Mehrere Parameter können die Umweltbilanz des Neutralisationsschrittes beeinflussen. Tabelle 9.7 gibt einen Überblick.

Parameter	Beschreibung
Vorwärmen	Die Bildung des Ammoniumnitrats (AN) ist eine exotherme Reaktion. Häufig wird die entstehende Wärme genutzt, um das HNO_3 vorzuwärmen oder die AN-Lösung (ANL) aufzukonzentrieren.
pH-Steuerung	Eine zweistufige Neutralisationsanlage arbeitet in der ersten Stufe mit einem niedrigen pH-Wert und in der zweiten Stufe mit neutralem pH-Wert. Aufgrund dieser Änderung des pH-Wertes wird in der ersten Stufe der größte Teil des Dampfes erzeugt und in der zweiten Stufe entsteht der größte Teil der NH_3 -Emission. Eine zweistufige Neutralisationsanlage mindert die gesamte NH_3 -Emission im Vergleich zu einer einstufigen Neutralisationsanlage, ist aber teurer.
Wassergehalt	Bei höheren Wassergehalten erfolgt die AN-Zersetzung langsamer.
Temperatur	Höhere Temperaturen führen zur Zersetzung von AN. Je höher die Temperatur in der Neutralisationsanlage, umso wichtiger ist die Kontrolle des pH-Wertes und des Verunreinigungsgrades.
Druck	Neutralisation bei erhöhtem Druck erhöht die Dampftemperatur und die AN-Konzentration der Lösung. Obwohl Energie notwendig ist, um die Neutralisationsanlage unter Druck zu halten, sind die meisten neuen Verfahren bei erhöhten Drücken Nettoenergieproduzenten (die Weiterverarbeitung zum Endprodukt ausgenommen). Die meisten bei Normaldruck arbeitenden älteren Anlagen müssen Dampf importieren. Diese Neutralisationsanlagen haben relativ niedrige Kapitalkosten und sind relativ einfach zu betreiben. Sie werden deshalb häufig bevorzugt, wenn aus dem Nebenprodukt oder anderen kostengünstigen Quellen genügend Dampf leicht verfügbar ist. Druckaufbau kann zu physikalischen Explosionen führen. Eine Druckentlastung sollte jedoch in allen Fällen möglich sein.
Verunreinigungen	Viele Stoffe haben bedeutsame katalytische AN zersetzende Wirkungen. Alle Verunreinigungen sind potenziell gefährlich, aber insbesondere organische Stoffe (<100 ppm Gesamtkohlenstoff, in Relation zu 100 % AN), Chlorid (<300 ppm), Schwermetalle (Cu, Zn, Mn, Fe, Cr <50 ppm) und Nitrit (<200 ppm) sollten vermieden werden. Organische Stoffe, Chlorid, Schwermetalle und Nitrit führen zu besonders gefährlichen Mischungen. Einige Hersteller recyceln deshalb keine Siebrückstände zur Neutralisationsanlage. Sind die Siebrückstände möglicherweise mit organischen Antiverbackungsmitteln verunreinigt, ist eine Rückführung nicht zu empfehlen.

Tabelle 9.7: Parameter, welche die Umweltbilanz der Neutralisationsanlage beeinflussen [52, infoMil, 2001]. Es wird darauf hingewiesen, dass alle genannten Bedingungen anlagenspezifisch sind. Die tatsächlichen Werte können von Anlage zu Anlage beträchtlich schwanken.

Erzielte Umweltvorteile

- geringere Konzentrationen von NH_3 und AN im Dampf
- Neutralisation bei erhöhtem Druck erhöht Dampftemperatur und AN-Konzentration der Lösung

Medienübergreifende Effekte

Verfahren mit erhöhtem Druck können Energie zur Verdichtung von NH_3 erfordern.

Betriebsdaten

Es stehen keine spezifischen Informationen zur Verfügung.

Anwendbarkeit

Die oben aufgelisteten Punkte sind nicht nur zur Vermeidung von Auswirkungen auf die Umwelt und von gefährlichen Betriebsbedingungen relevant, sondern stellen auch eine hohe Produktqualität und einen effizienteren Prozess sicher. Die Balance zwischen diesen Parametern ist sehr sensibel. Es kann angenommen werden, dass diese Parameter hinsichtlich der technischen Spezifikation einer bestehenden Anlage optimiert werden müssen. Um die Umweltbilanz zu verbessern, ist es technisch machbar, eine bestehende Anlage mit unter Druck oder zweistufig arbeitenden Neutralisationsanlagen nachzurüsten. Es ist aber möglich, dass sie wirtschaftlich nicht rentabel sind.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Optimierung der Neutralisationsstufe ist nicht nur aus Umweltschutzgesichtspunkten relevant, sondern führt auch zu Prozessoptimierungen. Höhere Investitionen für z. B. zweistufige Neutralisationsanlagen amortisieren sich wahrscheinlich. Einstufige Neutralisationsanlagen sind billiger und einfacher.

Anlass für die Umsetzung

Bei allen Anlagen der Welt kann davon ausgegangen werden, dass sie innerhalb der technischen Grenzen der Anlage bei einem Optimum betrieben werden. Bessere Wirkungsgrade werden hauptsächlich durch Einsatz von Neutralisationsanlagen erreicht, die bei niedrigem pH-Wert und/oder hohem Druck arbeiten.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[52, infoMil, 2001], AMI, Linz

DSM Agro IJmuiden (Niederlande) verwendet zweistufige Neutralisationsanlagen. Die erste Stufe arbeitet in saurem Milieu und einem erhöhtem Druck von 2 Bar. Die AN-Lösung wird entspannt, bevor sie der zweiten Stufe zugeführt wird, wo die Lösung neutralisiert wird. [10, InfoMil, 2001]

Beim heute stillgelegten Kemira Agro Rozenburg (Niederlande) wurde eine zweistufige Neutralisationsanlage eingesetzt. Um Ammoniakverluste zu vermeiden, arbeitete die erste Neutralisationsstufe bei einem pH-Wert von 2. In der zweiten Stufe wurde die Lösung auf einen pH-Wert von 6 neutralisiert.

Lovochemie (Tschechische Republik) verwendet eine einstufige Neutralisationsanlage mit einem Druck von 3,5 Bar. Bei einer Temperatur von 168 – 171 °C entsteht AN mit einer Konzentration, die bei 72 – 75 % liegt.

9.4.2 Rückgewinnung von Abwärme zum Kühlen von Prozesswasser

Beschreibung

Während der Herstellung von AN fallen große Mengen verunreinigten Dampfes im Niedrigtemperaturbereich (125 – 130 °C) an. Ein Teil dieses Dampfes wird in die Luft abgeleitet.

Abwärme mit niedriger Temperatur kann jedoch genutzt werden, um Wasser mittels eines LiBr/H₂O-Absorptionskühlers zu kühlen. In der Beispielanlage wurde das gekühlte Wasser zum Abkühlen von Luft für die Produktkühlung eingesetzt.

Erzielte Umweltvorteile

- Verringerung des Energieverbrauchs.

Medienübergreifende Effekte

Energieverbrauch der Pumpen.

Betriebsdaten

- Wärmequelle: Prozessdampf
- Druck des Prozessdampfes: 180 kPa
- Menge des Prozessdampfes: 2,77 kg/kWh
- Konzentration, Anzahl der Durchläufe: 1
- Kühlenergie: 2019,05 kW
- Stromverbrauch:
 - Systempumpen: 11,19 kW
 - gekühlte Wasserpumpe: 88 kW
 - Kondensatpumpe: 14 kW
 - Kühlwasserpumpe: 57 kW.

Anwendbarkeit

Absorptionskühlverfahren sind in der Industrie weit verbreitet. Die Anwendung in der Düngemittelindustrie ist besonders dort interessant, wo es keinen Verbraucher von Niederdruck-NH₃ gibt. Sie sind profitabler als ein herkömmliches Ammoniak-Kompressions-Kühlsystem.

Wirtschaftliche Aspekte

Investitionen: ungefähr 900000 EUR.

Anlass für die Umsetzung

Anlagenmodernisierung und Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[52, infoMil, 2001, 152, Galindo and Cortón, 1998]

Bei Fertiberia S.A. in Cartagena (Spanien) wurden zur Herstellung von AN/KAS- und NPK-Düngemitteln zwei Granulationsanlagen mit einer Kapazität von je bis zu 900 Tonnen/Tag betrieben. Diese Anlagen wurden im Jahre 2003 stillgelegt. Die Anlagen waren seit 1969 in Betrieb. Die Produktion basierte auf einer AN-Lösung, die durch eine Neutralisationsanlage erzeugt wurde, welche zur selben Zeit gebaut und im Jahr 1975 nachgerüstet wurde, als eine zweite Salpetersäureanlage gebaut wurde. Der Betrieb hatte ursprünglich Probleme mit der Konzentration der AN-Lösung, mit dem Energieverbrauch, mit Umweltbelastungen, mit der Qualität und seiner Produktionskapazität. Um diese Probleme zu lösen, entschied sich die Firma für den Einbau eines Absorptions-Kühlsystems in die AN-Anlage.

9.4.3 Überlegungen zu Energie- und Dampfexport

Beschreibung

Die Bildung von AN ist stark exotherm. Die entstehende Wärme wird häufig genutzt, um Dampf zu erzeugen, der wiederum häufig zum Vorwärmen der Salpetersäure oder zum Aufkonzentrieren der erhaltenen AN-Lösung eingesetzt wird. Die Konzentration der eingesetzten HNO_3 stellt einen wichtigen Faktor dar, da sie die zu entfernende Wassermenge beeinflusst. Für die Weiterverarbeitung zum Endprodukt ist zwar Energie notwendig. Aufgrund der dem Anlagenteil zur Weiterverarbeitung zum Endprodukt mit der warmen ANL zugeführten Energiemenge ist aber der für die Trocknung zusätzlich erforderliche Energiebedarf Null oder sehr niedrig (siehe auch Abschnitt 9.4.5).

Der durchschnittliche Energieverbrauch in Europa liegt bei 0,7 GJ/Tonne hergestelltem AN. Moderne AN-Anlagen benötigen jedoch nur 0,09 – 0,22 GJ/Tonne AN. Der Energieverbrauch einer Anlage zur Herstellung von Kalkammonsalpeter (KAS) ist etwas höher aufgrund der Tatsache, dass das Mahlen der Rohstoffe (z. B. Dolomit) auch Energie benötigt. Das Verfahren benötigt 150 – 200 kg Dampf/Tonne KAS und 10 – 50 kWh/Tonne KAS (etwa 36 – 180 MJ/Tonne KAS) [52, infoMil, 2001].

Zum Eindampfen der ANL ist Dampf notwendig. Die notwendige Dampfmenge wird von der HNO_3 -Konzentration und der Produktkonzentration abhängen. In einigen Anlagen kann der Dampf aus den Neutralisationsanlagen zum Eindampfen genutzt werden. Dieser Vorschlag könnte sich für die Nachrüstung eines bestehenden Verfahrens als nicht durchführbar herausstellen. In einigen Anlagen wird Energie benötigt, um den flüssigen Ammoniak zu verdampfen. Normalerweise wird diese durch den Prozess geliefert, zum Beispiel, indem der Dampf aus der Neutralisationsanlage verwendet wird. Der Dampfbedarf kann zwischen Null und 50 kg/Tonne Produkt schwanken. Falls in der Anlage nur ANL hergestellt wird, kann eine Menge von bis zu 170 kg Dampf /Tonne AN exportiert werden. Einige Anlagen können Heißwasser exportieren. ANL mit ungefähr 95 % AN kann ohne zusätzlichen Energiebedarf für die Eindampfung hergestellt werden, indem man eine Druckneutralisation durchführt. Anlagen, die festen KAS herstellen, benötigen etwa 150 – 200 kg Dampf pro Tonne Produkt, zusammen mit elektrischem Strom 10 – 50 kWh/Tonne Produkt [148, EFMA, 2000]. In Tabelle 9.8 werden Verbrauchszahlen verglichen, die bei neuen Anlagen zu erwarten sind.

	Vakuum- neutralisation	Druckneutralisation	
		Bei 2 Bar mit direkter Wärmerückgewinnung	Bei 4 Bar mit Herstellung von sauberem Dampf
Import von Dampf, kg/Tonne AN	130 (10 bar)	10	52 (10 Bar)
Export von Dampf, kg/Tonne AN	Keiner	Keiner	240 (5 Bar)
Kühlwasser, m ³ /Tonne AN	31,0	22,5	3,8
Elektrizität, kWh/Tonne AN	2,0	3,8	4,8
Ammoniak, kg/Tonne AN	213	213	213
Salpetersäure, kg/Tonne AN	789	789	789
Angaben für 60 Gew.-% HNO_3 und 96 Gew.-% AN-Düngemittel, einem Kühlwasser mit ΔT von 10 °C			

Tabelle 9.8: Vergleich voraussichtlicher Verbrauchswerte bei neuen Anlagen [101, Uhde, 2003]

Erzielte Umweltvorteile

Falls in der Anlage nur ANL hergestellt wird, kann Dampf in einer Menge von bis zu 170 kg/Tonne AN exportiert werden. Einige Anlagen können Heißwasser exportieren. Die Herstellung einer ANL mit ungefähr 95 % AN kann ohne zusätzlichen Energiebedarf erfolgen, falls man eine Druckneutralisation durchführt.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es stehen keine spezifischen Informationen zur Verfügung.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es stehen keine spezifischen Informationen zur Verfügung, aber Kostenvorteile können angenommen werden.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[17, 2nd TWG meeting, 2004, 52, infoMil, 2001, 101, Uhde, 2003, 148, EFMA, 2000]

9.4.4 Reinigung des Dampfes und Behandlung/Rückführung von Kondensaten

Beschreibung

Unabhängig vom Verfahren wird zusammen mit HNO_3 etwas Wasser zugeführt. Da nur ein Teil dieses Wassers in der ANL verbleiben kann, muss eine bedeutende Menge aus dem Prozess entfernt werden - als Prozessdampf oder aus dem Anlagenteil der Eindampfung. Das anfallende Kondensat kann, abhängig von den Verfahrensbedingungen und der Behandlung des Prozessdampfes, mit unterschiedlichen Mengen an AN, HNO_3 oder NH_3 verunreinigt sein.

In Tabelle 9.9 ist ein Beispiel einer Kombination der Reinigung des Dampfes und der Kondensatbehandlung dargestellt. Verunreinigtes Kondensat kann gemäß [148, EFMA, 2000], wieder eingesetzt oder gereinigt werden, indem verschiedene Techniken eingesetzt werden, wie:

- Strippen mit Luft oder Dampf, falls erforderlich mit Zusatz von Lauge zur Freisetzung des ionisierten Ammoniaks
- Destillation
- Membrantrenntechniken, wie Umkehrosmose.

Eine weitere Möglichkeit stellt Ionenaustausch dar. Hierbei sind jedoch Sicherheitsrisiken bei Verwendung organischer Stoffe zu berücksichtigen. Die Rückführung organischer Harze in den Ammoniumnitrat-Prozess muss vermieden werden und es darf nicht zugelassen werden, dass die Austauscherharze nitriert werden.

Zur Entsorgung des Kondensates, das aus dem die Neutralisationsanlage verlassenden Dampf entsteht, sind folgende Wege möglich [148, EFMA, 2000]:

- biologische Behandlung (am Standort oder gemeinsame Behandlung mit kommunalem Abwasser)
- Einsatz als Absorptionswasser in einer Salpetersäure-Anlage, wenn die Qualität für die Produktion zufriedenstellend ist
- zu anderen Verbrauchern am Standort, wie der Herstellung von Düngemittel-Lösungen
- nach weiterer Reinigung als Kesselspeisewasser
- zum Wäscherbereich des AN/KAS-Prilling oder der Granulierung.

Input	Prozessdampf aus der Neutralisationsanlage
Venturiwäscher	Saure Wäsche mit ANL zum Neutralisieren von NH_3
Zyklonsäule	
Filterkerzen	Entfernung der restlichen AN-Tröpfchen
Eindampfanlage	In einem Mantel und einer Röhre wird ein Teil des Prozessdampfes genutzt um "sauberen" Dampf und ein konzentriertes Kondensat herzustellen, indem die Röhren beheizt und im Mantel eindampft wird
Kondensator	Kondensation des "sauberen" Dampfes
Output	Konzentriertes Kondensat zur Rückführung als Wäscherflüssigkeit in der ANL-Anlage, zum Absorptionsturm der HNO_3 -Anlage, oder an andere Stelle
	"Sauberes" Kondensat mit einem AN-Gehalt von $<50 \text{ mg/l}$

Tabelle 9.9: Beispiel einer Reinigung von Prozessdampf und einer Kondensatbehandlung [140, Peudpièce, 2006]

Erzielte Umweltvorteile

- geringere Abwasseremissionen
- Rückführung von N-Verbindungen in die Produktion.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es stehen keine spezifischen Informationen zur Verfügung.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es stehen keine spezifischen Informationen zur Verfügung, es können aber Kostenvorteile angenommen werden.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 148, EFMA, 2000], [140, Peudpièce, 2006]

Grande Paroisse,
Mazingarbe:

Siehe Tabelle 9.9.

DSM Geleen:

Der "verunreinigte" Dampf wird mit Hilfe eines Venturiwäschers und eines Kerzenfilters gereinigt. Er wird eingesetzt, um Ammoniak zu verdampfen und auf 90 °C aufzuwärmen. Der verbrauchte Dampf wird kondensiert (25 m³/Stunde Kondensat): 20 – 25 % wird als Wäscherwasser rückgeführt, der Rest wird zur Abwasserbehandlungsanlage geleitet.

DSM IJmuiden:

Der "verunreinigte" 2 Bar-Dampf wird eingesetzt, um Ammoniak zu verdampfen und zu erwärmen, Salpetersäure zu erwärmen und einen "sauberen" Dampf mit 1,5 Bar zu erzeugen. Der restliche "verunreinigte" Dampf wird kondensiert und teilweise wieder eingesetzt, der Rest wird in ein Oberflächengewässer eingeleitet. Wasserdampf aus der Eindampfung wird kondensiert, durch Wäsche mit einer im Kreislauf geführten sauren AN-Lösung gereinigt und in ein Oberflächengewässer eingeleitet.

Kemira
Rozenburg:

Der "verunreinigte" Dampf wird kondensiert und mit dem Kondensat aus der Eindampfung gesammelt. Die Hälfte dieses Wassers wird als Absorptionswasser in der Salpetersäure-Anlage wieder eingesetzt, während 3 % als Verdünnungswasser in der HAN-Anlage wieder eingesetzt wird. Der Rest wird in ein Oberflächengewässer eingeleitet.

Yara Sluiskil:

Der "verunreinigte" Dampf wird kondensiert und über ein geschlossenes Kanalisationssystem in einem Becken gesammelt. Das gesamte Wasser aus dem Becken wird als Wäscherwasser wiederverwendet, als Prozesswasser in der Harnstoff-Anlage oder in der Salpetersäure-Anlage eingesetzt und/oder vor dem Wiedereinsatz entmineralisiert.

AB AICHEMA

Die Firma behandelt das Prozesskondensat mittels Ionenaustausch. Das Regenerat, das bis zu 180 g/Liter AN und bis zu 70 g/l HNO₃ enthält, wird in der HNO₃-Anlage eingesetzt.

9.4.5 Autotherme Granulierung

Beschreibung

Das Abgas aus den Fließbettkühlern kann zur Trocknung des Produktes in der Trocknungstrommel genutzt werden. Hinsichtlich der Energieeinsparung stellt dies wichtige Besonderheit dar und ermöglicht bei nahezu allen KAS-Sorten einen autothermen Betrieb der Anlage.

Siehe auch Abschnitt 7.4.6.

Erzielte Umweltvorteile

- bedeutende Energieeinsparung
- um ungefähr 50 % verringerter Abgasvolumenstrom.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es stehen keine spezifischen Informationen zur Verfügung.

Anwendbarkeit

Bei der Herstellung von KAS allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es stehen keine spezifischen Informationen zur Verfügung, es aber können Kostenvorteile angenommen werden.

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[147, Uhde, 2006, 148, EFMA, 2000]

9.4.6 Abgasbehandlung

Beschreibung

Tabelle 9.10 gibt einen Überblick über die Abgasbehandlung in den Beispielanlagen.

Quelle	Behandlung	Referenz
Prillturm	Nasswäscher, gepackte Säule für rückgeführte Ströme, befeuchtete Kerzenfilter für den freigesetzten Volumenstrom	a
Nicht kondensierbare Abgase aus der Neutralisation/Eindampfung	Reinigung des Dampfes, Kondensation, zentraler Wäscher	a
Eindampfung	Hochleistungswäscher	b
Granulierung, Trocknung	Zyklone, zentraler Wäscher	a
Granulierung	Gewebefilter	c
Trocknung	Gewebefilter	b
Kühltrommel	Zyklone	a
Mahlen der Füllstoffe	Gewebefilter, Zyklone	b, c, d, f
Prillturm + verdampftes Abwasser	befeuchtete Kerzenfilter	e
Fließbettkühler	Zyklone	e
	Wäscher	f
a) AMI, Linz b) DSM, Geleen c) DSM, IJmuiden d) Kemira, Rozenburg e) Terra, Severnside f) Yara, Sluiskil		

Tabelle 9.10: Überblick über die Abbehandlung in den Beispielanlagen
 [9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

Erzielte Umweltvorteile

- verringerte Emissionswerte in die Luft.

Mit Gewebefiltern sind Staubwerte von $<10 \text{ mg/Nm}^3$ erreichbar.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine, wenn die Wäscherflüssigkeiten rückgeführt werden.

Betriebsdaten

Es stehen keine spezifischen Informationen zur Verfügung.

Anwendbarkeit

Bei der Weiterverarbeitung von Produkten, die unlösliche Stoffen enthalten, zum Endprodukt sind befeuchtete Kerzenfilter bei nicht anwendbar. Die Produktqualität kann insbesondere durch die Rückführung von Wäscherlösungen aus der Herstellung von KAS beeinflusst werden.

Der zur Verfügung stehende Platz oder die baulichen Eigenschaften des Fundaments können den Einbau einer Wäscheranlage mit ausreichender Kapazität am Kopf eines AN-Prillturms verhindern. Ein Wäscher auf Bodenebene ist für gewöhnlich übermäßig teuer.

Wirtschaftliche Aspekte

Zusätzliche Kosten für Rückgewinnungs-/Minderungssysteme.

Anlass für die Umsetzung

Verringerte Emissionen in die Luft.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

AMI, Linz

DSM, Geleen

DSM, IJmuiden

9.5 BVT für AN/KAN

BVT ist die Anwendung der gemeinsamen BVT in Abschnitt 1.5.

BVT hinsichtlich der Lagerung ist die Anwendung der BVT gemäß [5, European Commission, 2005].

BVT ist die Optimierung der Neutralisations-/Eindampfstufe durch eine oder eine Kombination der folgenden Techniken:

- die Reaktionswärme zum Vorwärmen der HNO_3 und/oder zum Verdampfen von NH_3 nutzen (siehe Abschnitt 9.4.1)
- die Neutralisation bei einem erhöhten Druck betreiben und Dampf exportieren (siehe Abschnitte 9.4.1)
- den erzeugten Dampf zur Verdampfung von Wasser aus ANL nutzen (siehe Abschnitt 9.4.3)
- Abwärme zurückgewinnen, um Prozesswasser abzukühlen (siehe Abschnitt 9.4.2)
- den erzeugten Dampf zur Behandlung des Prozesskondensats nutzen
- die Reaktionswärme für eine zusätzliche Eindampfung von Wasser nutzen.

BVT ist die wirksame und zuverlässige Kontrolle von pH-Wert, Menge und Temperatur.

BVT ist die Verbesserung der Umweltbilanz der Weiterverarbeitung zum Endprodukt durch eine oder eine Kombination der folgenden Techniken:

- bei der Produktkühlung Plattenwärmetauscher einsetzen (siehe Abschnitt 7.4.5)
- Rückführung von Warmluft (siehe Abschnitte 7.4.6 und 9.4.5)
- geeignete Größen von Sieben und Mühlen, z. B. Walzen- oder Kettenmühlen wählen (siehe Abschnitt 7.4.7)
- Befülltrichter für die Steuerung des Granulatkreislaufs einsetzen (siehe Abschnitt 7.4.7)
- Messung und Kontrolle der Produktgrößenverteilung (siehe Abschnitt 7.4.7).

BVT ist die Minderung von Staubemissionen aus dem Mahlen von Dolomit auf Werte $< 10 \text{ mg/Nm}^3$, z. B. durch Anwendung von Gewebefiltern.

Für die Emissionen in die Luft aus der Neutralisation, Eindampfung, Granulierung, dem Prilling, der Trocknung, Kühlung und Konditionierung konnten wegen nicht ausreichender Datenbasis keine Schlussfolgerungen gezogen werden.

BVT ist es, Prozesswasser am Standort oder außerhalb des Standorts wieder einzusetzen und das verbleibende Abwasser in einer biologischen Behandlungsanlage zu behandeln, oder andere Techniken anzuwenden, die den gleichen Eliminationsgrad erreichen.

10 SUPERPHOSPHATES

10.1 General information

Superphosphates, i.e. single superphosphate (SSP) and triple superphosphate (TSP), account for one quarter of the world's phosphate fertiliser production. Superphosphates are defined by the percentage of phosphorus as P_2O_5 and are used as straight fertilisers (marketable products), but are also a feedstock for multinutrient fertilisers. Tabelle 10.1 provides a general overview of superphosphates. SSP and TSP are mainly used for downstream production of PK and NPK fertiliser.

	Content %		World consumption 1999/2000	Raw materials
	P_2O_5	$CaSO_4$	Mtonnes P_2O_5	Phosphate rock and
Normal SSP	16 ^x – 24	50 – 38	6.1	H_2SO_4
Concentrated SSP	25 – 37	37 – 15		H_2SO_4 and H_3PO_4
TSP	38 ^x – 48	15 – 5	2.2	H_3PO_4
^x According to EC Directive 2003/2003, SSP must contain at least 16 % soluble P_2O_5 in neutral ammonium citrate, of which at least 93 % is soluble in water. TSP must contain at least 38 % soluble P_2O_5 in neutral ammonium citrate, of which at least 85 % is soluble in water				

Tabelle 10.1: Overview of superphosphates
[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

		Capacity in 2006 ktonnes P_2O_5
Austria	Donauchemie (Roullier Group)	16
Belgium	Ste Chimique Prayon Ruppel ^x	60
	Rosier SA	27
France	Roullier Group ^x	101
Germany	Amfert	54
Hungary	Tiszamenti Vegyimuek	211
Italy	Roullier Group	41
	Puccioni	15
The Netherlands	Amfert ^x	110
	Zuid Chemie ^x	40
Poland	Zaklady Chemiczne Siarkopol	110
	Zaklady Chemiczne Lubon	100
	Fabrija Nawozow Fosforowych Ubozcz	50
	Szczecinskie Zaklady Nawozow Fosforowych	80
Portugal	Aubos	56
Romania	SA Continatul de Ingrasaminte	15
Spain	Asturiana de Fertilizantes	90
	Roullier Group	23
	Mirat	9
^x also TSP producers		

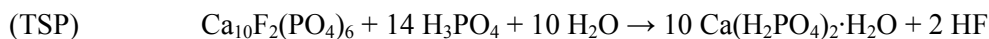
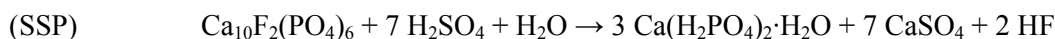
Tabelle 10.2: Overview of the European superphosphate plants as of July 2006
[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

10.2 Applied processes and techniques

10.2.1 Overview

For an overview, see Abbildung 10.1.

SSP and TSP are manufactured as follows: phosphate rock is ground very finely and mixed with acid (SSP: 65 – 75 % H₂SO₄; TSP: a H₃PO₄ with a P₂O₅ content of 50 – 55 %), giving the following overall reactions:



In the SSP process, H₃PO₄ is formed only as an intermediate. The reactions are rapid (more than 96 % yield) but can continue for several days as the remaining free acid continues reacting with the excess phosphate rock. The SSP process retains the calcium sulphate (CaSO₄) in the product unlike the similar reaction producing phosphoric acid.

Ground phosphate rock and acid are mixed in a reaction vessel. The reaction begins in the reactor, and is exothermic, reaching temperatures of 90 – 100 °C. The slurry is fed on to a slow moving conveyor belt (the so-called “den”) or to a holding vessel and held for a period from 10 to up to 40 minutes. The superphosphate is crushed and afterwards fed to a granulation line (direct granulation) or to storage (pile) for “curing” from one to up to six weeks. The superphosphate can be fed to the granulation line (indirect granulation) or sold without further processing from the storage facility.

As well as SSP or TSP, partially acidulated phosphate rock (PAPR) can also be produced. PAPR is a mixture of superphosphate and phosphate rock. This product can be made in an SSP or TSP plant using a lower proportion of H₂SO₄ or H₃PO₄ to phosphate rock.

From the storage pile, the cured superphosphate is ground and granulated. Steam, water or acid may be added to help granulation. Direct granulation has some advantages in comparison to granulation after storage (pile) for curing; production costs are usually lower and the granules are denser and stronger [52, infoMil, 2001]. Some disadvantages of direct granulation are the need to use reactive phosphate rock and the possibility of greater losses of soluble P₂O₅ due to the incomplete reactions.

Phosphate rock can contain small amounts of organic compounds. During the reaction with the acid, these organic compounds are released. Compounds, such as mercaptanes can cause odour nuisance. For phosphate rock selection, see also Section 5.4.9.

10.2.2 Raw materials

An important factor in the production of SSP and TSP is the amount of aluminium (as Al₂O₃), iron (as Fe₂O₃) and magnesium compounds in the phosphate rock; the presence of these elements reduces the water solubility of the phosphate. Two sources of H₂SO₄ used in superphosphate production are virgin acid and spent acid of sufficient quality. Virgin acid is produced from SO₂ derived from burning elemental sulphur (sulphur-H₂SO₄), pyrite (pyrite acid) or as a by-product acid from non-ferrous metal smelters processing sulphide ores (fatal acid). Spent acid is recycled from various industries (e.g. non-ferrous metal smelters) that use large quantities of H₂SO₄. For more information on phosphate rock and sulphuric acid, see Sections 5.2.2.1.1 and 5.2.2.1.2.

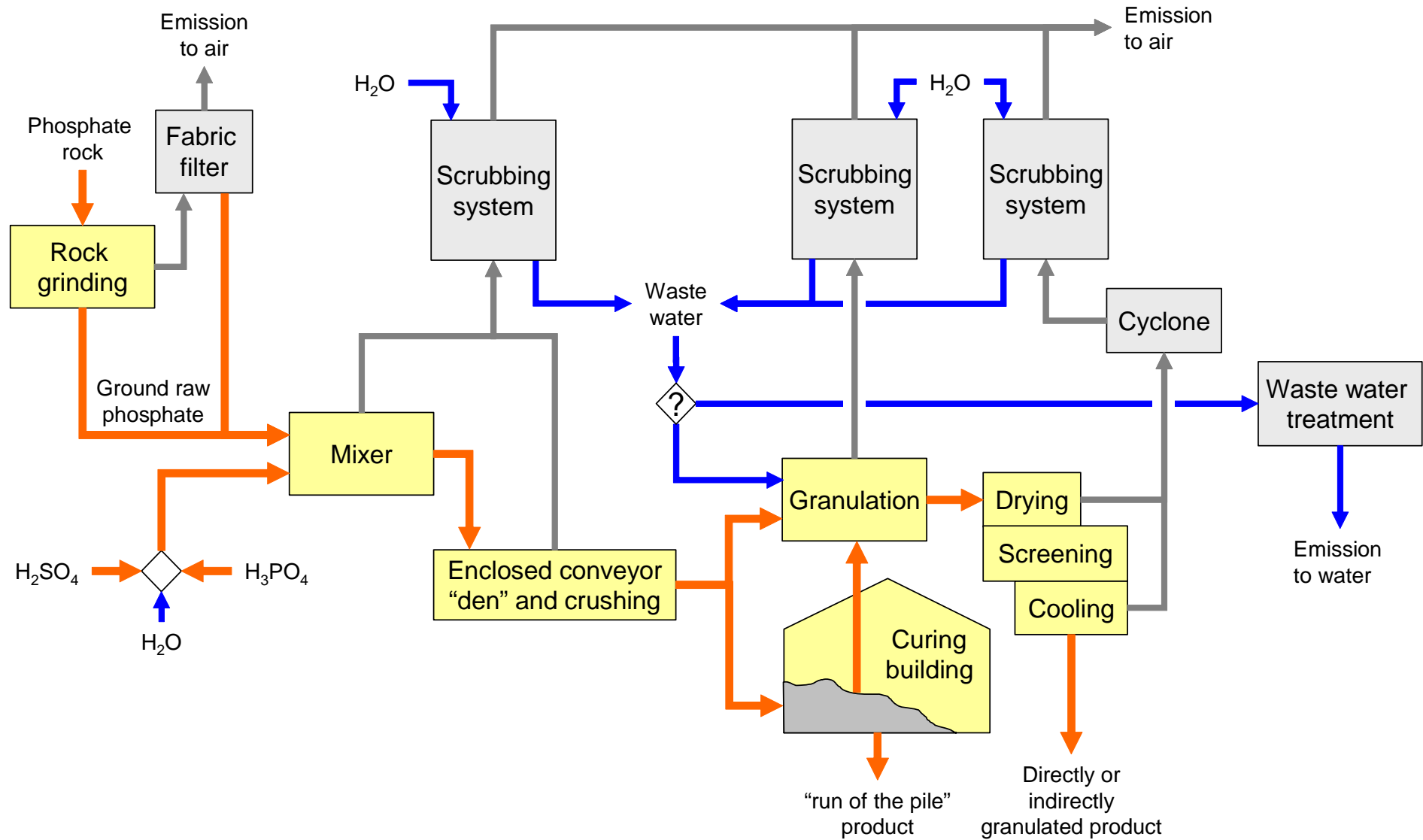


Abbildung 10.1: Overview of the production of superphosphates including an example for an exhaust gas abatement system
 This figure is based on [9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 53, German UBA, 2002]

10.3 Current emission and consumption levels

Tabelle 10.3 gives an overview of the consumption levels for the production of superphosphate. For comparison of direct and indirect TSP granulation, see Tabelle 10.4. Tabelle 10.5 gives an overview of emissions to air, Tabelle 10.6 shows an example for water emission levels.

		Per tonne product		
Power	Grinding		Depends on the type of phosphate rock: about 15 – 18 kWh per tonne phosphate rock	[9, Austrian UBA, 2002]
	Scrubbing		Three stage scrubbing: 20 kWh/tonne product due to high pressure drop in the Venturi scrubbers	
Water		1.2 m ³	This includes 0.8 m ³ H ₂ O/tonne product for scrubbing	
Power	Run of the pile	19 kWh		[53, German UBA, 2002]
Water	(powdery product, SSP 18 % P ₂ O ₅)	0.1 m ³	Most scrubber liquids are recycled back into the process	
Steam/fuel			No steam and no fuel consumption	
Power	Granulate (SSP 18 % P ₂ O ₅)	34 kWh		
Water		2.0 m ³		
Steam		55 kg		
Fuel		0.75 GJ	For air heating	
Energy	Directly granulated SSP	1.4 GJ	This includes 0.4 GJ for powder production and 1.0 GJ for granulation	[52, infoMil, 2001]
Power	Powdered SSP	19 kWh		
Energy	Directly granulated TSP	2.0 GJ	This includes 0.3 GJ for powder production, 1.0 for granulation, 0.7 for evaporation	

Tabelle 10.3: Consumption levels for the production of superphosphates

Input	Indirect granulation	Direct granulation
H ₃ PO ₄	Based on 52 % P ₂ O ₅	> 50 % P ₂ O ₅
	per tonne granulated TSP	
Ratio of recycle		1.0 – 1.25
Cured TSP	1.02 tonnes	-
Steam	75 kg	50 – 60 kg
Cooling water	250 kg	250 kg
Water consumption		60 – 65 kg
Fuel	0.67 GJ	
Electrical power	29 kWh	36 kWh
Operation labour	0.3 work hours	0.25 work hours

Tabelle 10.4: Comparison of some input requirements of direct and indirect granulation of TSP
The table is based on [52, infoMil, 2001, 154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

		mg/Nm ³	kg/hour		
Dust	AMFERT, Rock grinding, different mills	<7 – 8	<0.05	Cyclones, fabric filters	[52, infoMil, 2001]
		<9.3	<0.05	Cyclones, fabric filters	
	AMFERT, dedusting shop floor mill house	<10	<0.05	Fabric filters	
	AMFERT, drum granulator, drying drum	16.8		Cyclones, scrubber	
	Zuid-Chemie, rock grinding, different mills, volume flows of 1x 3600 and 2 x 4900 Nm ³ /hour	2.5 – 3.8	0.04	Cyclones/ceramic filters	
		2.5 – 3.8	0.04	Cyclones/ceramic filters	
2.5 – 3.8		0.05	Cyclones/ceramic filters		
Dust	Donauchemie, rock grinding	4.2		Fabric filters	[9, Austrian UBA, 2002]
Dust	Donauchemie (from den, crusher, and enclosed conveyor belt)	46		Sequence of three scrubbers, 25000 Nm ³ /hour, removal efficiency >99 % for HF	
Fluorides as HF		4.9			
Fluorides as HF	AMFERT, various origins	0.2 ^x – 5		Scrubber, cyclones and scrubber	[52, infoMil, 2001]
	Zuid-Chemie	<5		Scrubber	
Fluorides as HF	Amsterdam Fertilizers, exhaust gases from acidulation, granulation and drying	0.5 – 4		Scrubbers, cyclone	[53, German UBA, 2002]
Chlorides ^{xx}		19.1			
Dust		30 – 50			
^x later information indicates that this level is related to the production of NPK products					
^{xx} in the case of downstream NPK production					

Tabelle 10.5: Emissions to air from the production of superphosphates

From scrubbing	Volume	5 – 10 m ³ /hour	Donauchemie, [9, Austrian UBA, 2002]
	Temperature	29 °C	
	pH	6 – 7.5	
	Filterable substances	0.36 kg/tonne P ₂ O ₅	
	Total P	0.59 kg/tonne P ₂ O ₅	
	NH ₄ -N	1.7 kg/tonne P ₂ O ₅	
	Fluoride as F	1.17 kg/tonne P ₂ O ₅	
	Cd	<0.01 g/tonne P ₂ O ₅	
	Hg	<0.01 g/tonne P ₂ O ₅	
	Zn	n.a.	
	COD	0.6 kg/tonne P ₂ O ₅	

Tabelle 10.6: Example for emissions to water from the production of superphosphates with downstream production of NP/NPK
On the Donauchemie site, no waste water is generated in the NPK production. All scrubbing liquor is recycled back into the process. Usually, rinsing and cleaning waters are collected and used as scrubbing liquid in the following production campaign if the production is carried out alternately under acidic (PK) and alkaline (NPK) conditions. Waste water is only released if the same fertiliser type is produced within two following campaigns [9, Austrian UBA, 2002].

10.4 Techniken, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind

- hinsichtlich Produktkühlung siehe Abschnitt 7.4.5
- hinsichtlich Rückführung von Warmluft siehe Abschnitt 7.4.6
- bezüglich Granulatkreislauf siehe Abschnitt 7.4.7.

10.4.1 Vermeidung diffuser Emissionen aus der Reifung

Beschreibung

Bei der direkten Granulierung wird das Produkt nicht zur Reifung gelagert. Es treten deshalb weniger diffuse Emissionen auf. Die direkte Granulierung erfordert jedoch reaktive Rohphosphate und kann aufgrund der unvollständigen Reaktion Verluste von anlagenverfügbarem P_2O_5 verursachen.

Erzielte Umweltvorteile

- die direkte Granulierung ist eine Maßnahme zur Verringerung des diffusen Emissionspotenzials aus der Reifung.

Medienübergreifende Effekte

Die direkte Granulierung kann zu Verlusten von anlagenverfügbarem P_2O_5 führen.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Die direkte Granulierung benötigt reaktive Rohphosphate, um die Menge von nicht anlagenverfügbarem P_2O_5 gering zu halten. Bei der indirekten Granulierung kann der Reifungsprozess innerhalb des Gebäudes ausgeführt werden und die Entlüftung der Reifung kann an ein Wäschersystem oder an die Granulationsanlage angeschlossen sein.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Kosteneinsparungen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[52, infoMil, 2001, 154, TWG on LVIC-AAF, 2006], Donauchemie

10.4.2 Rückgewinnung und Vermeidung von Stäuben aus der Mahlung des Rohphosphates

Beschreibung

Hinsichtlich einer Beschreibung wird auf Abschnitt 5.4.8 verwiesen.

Erzielte Umweltvorteile

- Rückgewinnung von Rohstoffen
- Staubemissionen von deutlich unter 10 mg/m^3 [17, 2nd TWG meeting, 2004].

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Siehe Tabelle 10.5.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Falls das Produkt wasserlöslich ist, ist eine Vermeidung von Staub durch Befeuchten nicht machbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Kosten für die Anwendung eines keramischen Filters [52, infoMil, 2001]:

- Investitionen pro $1000 \text{ m}^3/\text{Stunde}$: 30000 – 55000 EUR (ungefähr proportional dem Volumenstrom, da die Investitionen hauptsächlich durch das Filtermaterial bestimmt werden)
- Betriebskosten pro $1000 \text{ m}^3/\text{Stunde}$: > 650 EUR pro Jahr.

Siehe auch [11, European Commission, 2003].

Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[11, European Commission, 2003, 17, 2nd TWG meeting, 2004, 29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

10.4.3 Rückgewinnung und Minderung von Fluoriden

Beschreibung

Für eine Beschreibung wird auf Abschnitt 5.4.7 verwiesen.

Erzielte Umweltvorteile

- in den Niederlanden werden Emissionswerte von $0,2^x - 5 \text{ mg/Nm}^3$ erreicht [52, infoMil, 2001]
- in einem deutschen Beispiel werden Emissionswerte von $0,5 - 4 \text{ mg/Nm}^3$ erreicht [53, German UBA, 2002].

(^x zuletzt vorgelegte Informationen weisen darauf hin, dass dieses Emissionsniveau mit der Herstellung von NPK zusammenhängt).

Medienübergreifende Effekte

Wasser-, Energie- und Chemikalienverbrauch für die Wäsche.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Die Minderung von Fluoriden ist allgemein anwendbar. Die Rückgewinnung einer H_2SiF_6 , die rein genug zur Valorisation ist, wird jedoch als nicht rentabel angesehen.

Wirtschaftliche Aspekte

Hinsichtlich Kostenschätzungen siehe Tabelle 6.10.

Anlass für die Umsetzung

Verringerte Fluorid-Emissionswerte.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

10.4.4 Rückführung von Wäscherflüssigkeiten in den Prozess

Beschreibung

Bei der Wäsche der Abgase aus der Herstellung von Superphosphat fällt Abwasser an. Wenn neben SSP oder TSP auch teilaufgeschlossene Rohphosphate (PAPR) hergestellt werden, wird durch Rückführung von Wäscherflüssigkeiten in den Prozess in der Wasserbilanz eine drastische Verminderung der Abwassermengen erreicht.

Erzielte Umweltvorteile

- verringerte Abwassermengen.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Anwendbar, wenn neben SSP/TSP auch PAPR hergestellt werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Es liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung

Verringerte Abwassermengen.

Referenzliteratur und Beispielanlagen

[53, German UBA, 2002]

10.5 BVT für Superphosphate

BVT ist die Anwendung der gemeinsamen BVT in Abschnitt 1.5.

BVT hinsichtlich der Lagerung ist die Anwendung der BVT gemäß [5, European Commission, 2005].

BVT bei der Abwasserbehandlung ist die Anwendung der in [11, European Commission, 2003] beschriebenen BVT.

BVT ist die Minderung von Staubemissionen aus dem Mahlen des Rohphosphats durch Einsatz von z. B. Gewebefiltern oder keramischen Filtern und die Einhaltung von Staubemissionswerten von 2,5 – 10 mg/Nm³ (siehe Abschnitt 10.4.2).

BVT ist die Vermeidung der Ausbreitung von Rohphosphat-Staub durch die Verwendung von geschlossenen Förderbändern, eingehauste Lagerung und häufiges Reinigen/Kehren der Anlageflächen und des Kais (siehe Abschnitt 5.4.8).

BVT ist die Verbesserung der Umweltbilanz bei der Weiterverarbeitung zum Endprodukt durch eine oder eine Kombination der folgenden Techniken:

- Plattenwärmetauscher zur Produktkühlung verwenden (siehe Abschnitt 7.4.5)
- Rückführung von Warmluft (siehe Abschnitt 7.4.6)
- passende Größen von Sieben und Mühlen wählen, z. B. Walzen- oder Kettenmühlen
- Befülltrichter zur Steuerung des Granulatkreislaufs einsetzen
- Online-Messung der Produktgrößenverteilung zur Kontrolle des Granulatkreislaufs einsetzen.

BVT ist die Minderung von Fluorid-Emissionen durch Einsatz von Wäschern mit geeigneten Wäscherflüssigkeiten und die Einhaltung von Fluorid-Emissionswerten von 0,5 – 5 mg/Nm³ (bestimmt als HF, siehe Abschnitt 10.4.3).

Wenn neben SSP oder TSP auch teilaufgeschlossene Rohphosphate (PAPR) hergestellt werden, ist es BVT, durch Rückführen von Wäscherflüssigkeiten die Abwassermengen zu verringern.

Bei der Herstellung von SSP/TSP und bei Mehrzweckproduktionen ist es BVT, die Emissionen in die Luft aus der Neutralisation, der Granulierung, der Trocknung, dem Coating und der Kühlung durch Anwendung folgender Techniken zu mindern und die in Tabelle 10.7 angegebenen Emissionswerte oder Eliminationsraten erreichen.

- Zyklone und/oder Gewebefilter (siehe Abschnitte 7.4.6 und 7.4.10)
- Nasswäsche, z. B. gemeinsame Wäsche (siehe Abschnitt 7.4.10).

	Parameter	Bereich	Eliminationsraten in %
		mg/Nm ³	
Neutralisation, Granulierung, Trocknung, Coating, Kühlung	NH ₃	5 – 30 ^x	
	Fluoride als HF	1 – 5 ^{xx}	
	Staub	10 – 25	> 80
	HCl	4 – 23	
^x der untere Teilbereich wird mit Salpetersäure als Wäschermedium erreicht, der obere Teilbereich wird mit anderen Säuren als Wäschermedium erreicht. Abhängig von der tatsächlich hergestellten NPK-Qualität (z. B. DAP) können sogar bei Einsatz mehrstufiger Wäsche höhere Emissionswerte zu erwarten sein ^{xx} im Falle der Herstellung von DAP sind bei mehrstufiger Wäsche mit H ₃ PO ₄ Werte von bis zu 10 mg/Nm ³ zu erwarten			

Tabelle 10.7: Mit der Anwendung der BVT erreichbare Emissionswerte in die Luft

11 CONCLUDING REMARKS

11.1 Quality of the information exchange

Timing of the work

The information exchange on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers was carried out from 2001 to 2006. Tabelle 11.1 shows the milestones of the work.

Kick-off meeting		29 – 31 October 2001
First draft		March 2003
Second draft		August 2004
Final Technical Working Group meeting		6 – 10 September 2004
Follow-up meeting of final meeting		07 October 2004
Meetings to finalise the work	on ammonia, HF	18 – 19 January 2006
	on H ₃ PO ₄ , SSP/TSP, NPK, H ₂ SO ₄	02 – 05 May 2006
	on AN/CAN, urea, HNO ₃	12 – 14 June 2006

Tabelle 11.1: Timing of the work on the BREF LVIC-AAF

Sources of information and development of this document

Some reports were elaborated on purpose to provide targeted information for the development of this document. EFMA's booklets "Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry" and the reports submitted by Austria, Germany, the Netherlands, ESA and Eurofluor can be considered building blocks for this document.

This document was developed based on about 600 comments to the first draft and about 1100 comments to the second draft.

Level of consensus

The information exchange process did not yield a second draft document developed enough to enable the finalisation of the work based on the TWG's comments and the final TWG meeting on a sufficient quality level. For this reason, a series of additional meetings was necessary in order to successfully establish a final draft. Finally, a high degree of consensus was reached. Two split views were recorded (see Sections 3.5 and 6.5).

11.2 Recommendations for future work

Data collection

A lot of information was provided to develop this document. However, for the determination of BAT, it would have been desirable to be able to rely on more data from individual example plants, addressing particular techniques more specifically in the context with the achieved performance levels (loads, concentrations, volume flows; full monitoring reports would have been even better). In the following cases, the majority of the information was provided as aggregated data:

- for the production of ammonia
- for the production of phosphoric acid
- for the production of HF
- for the production of urea.

Similarly, the determination of BAT was hindered in cases where the number of example plants was low in comparison to the diversity of the production to be assessed. This applies especially to the manufacture of NPK and AN/CAN. Tabelle 11.2 gives some recommendations for future data collection.

Production of	Issue	Remark
Ammonia	Energy consumption	More example plants with net energy consumption figures related to the applied techniques. Examples for revamps and achieved improvements.
	Partial oxidation	Not enough information was available to work and conclude on partial oxidation.
HF	Dust emissions	Broaden the data basis.
	Energy consumption	In-depth assessment of energy consumption.
Urea	Dust and NH ₃ emissions	More example plants with consumption and emission figures related to the applied techniques. Examples for revamps and achieved improvements.
	Energy consumption (see, e.g. Tabelle 8.19)	
AN/CAN	Emissions to air	Because of an insufficient data basis, no conclusions could be drawn for emissions to air from neutralisation, evaporation, granulation, prilling, drying, cooling and conditioning.
HNO ₃	Emissions of N ₂ O	Collect information and emission data from example plants which have/will have implemented De-N ₂ O techniques.
In general	Emissions to water	Collect more data sets on discharged waste waters (volumes and concentrations) and removal efficiencies of applied waste water treatment.
	Mass balances	More examples for mass balances (see BAT conclusions in Section 1.5.1) would provide a better understanding.

Tabelle 11.2: Some recommendations for future data collection

Production of HNO₃: De-N₂O catalysts and techniques

Two approaches have been realised in *existing* plants to reduce the N₂O emissions from nitric acid production:

1. catalytic decomposition of N₂O in the reactor chamber (see Section 3.4.6) and
2. combined catalytic abatement of N₂O and NO_x applied to the tail gas (see Section 3.4.7).

A modified combined catalytic treatment applied to the tail gas is shown in Section 3.6.1 as an emerging technique. However, no *new* plant has been yet equipped with any of these catalytic De-N₂O technologies. Future work could present and build on the experience gained from the implementation of these techniques in current projects, projects triggered by the conclusions in Section 3.5, CDM or JI projects.

Improved SCR catalyst

The technique shown in Section 3.4.7 also offers selective catalytic reduction of NO_x to very low NO_x levels and with practically zero NH₃ slip. Future work could assess to which extent this performance can be transferred to other SCR systems. This would represent a major achievement.

Abatement/recovery of NO_x if SNCR or SCR are not applicable

As an example, Section 1.4.7 presents a technique to recover NO_x from exhaust gases based on scrubbing. Future work could assess the technical and economic viability of recovering NO_x from exhaust gas, e.g. from strong NO_x sources, such as the digestion of phosphate rock with HNO₃ (see, e.g. Section 7.4.9 and the related BAT in Section 7.5).

RTD programmes launched by the EC

The EC is launching and supporting, through its RTD programmes, a series of projects dealing with clean technologies, emerging effluent treatment and recycling 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).

12 REFERENCES

- 1 EFMA (2000). "Production of Ammonia", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 2 IFA (2005). "Production and international trade statistics", <http://www.fertilizer.org/ifa/statistics/>.
- 3 European Commission (1997). "Pilot Document for Ammonia Production".
- 4 European Commission (2000). "Preliminary Document Inorganic Sector".
- 5 European Commission (2005). "BREF on Emissions from Storage".
- 6 German UBA (2000). "Large Volume Gaseous and Liquid Inorganic Chemicals".
- 7 UK EA (1999). "IPC Guidance note on Inorganic Chemicals", S2 4.04.
- 8 European Commission (2002). "BREF on Mineral Oil and Gas Refineries".
- 9 Austrian UBA (2002). "State-of-the-Art Production of Fertilisers", M-105.
- 10 European Commission (2005). "BREF on Large Combustion Plants".
- 11 European Commission (2003). "BREF on Common waste water and waste gas treatment in the chemical sector".
- 12 Uhde (2004). "Ammonia".
- 13 Barton and Hunns (2000). "Benefits of an Energy Audit of a Large Integrated Fertilizer Complex".
- 14 Austrian Energy Agency (1998). "A technological breakthrough in radiant efficiency - major fuel saving on a steam reforming furnace", IN 0031/94/NL.
- 15 Ullmanns (2001). "Ullmanns Encyclopedia of industrial Chemistry".
- 17 2nd TWG meeting (2004). "Discussions and conclusions of the 2nd TWG plenary meeting", personal communication.
- 18 J. Pach (2004). "Ammonia plant efficiency - existing plants", personal communication.
- 19 IPCOS (2004). "First Yara implementation of advanced process control on-line on Ammonia plant in Sluiskil (NOV 2004)", www.ipcos.be.
- 20 Eurofluor (2005). "Eurofluor HF - A snapshot of the fluorine industry", www.eurofluor.org.
- 21 German UBA (2000). "Production plants of liquid and gaseous large volume inorganic chemicals in Germany (UBA 1/2000)".
- 22 CEFIC (2000). "Best available techniques for producing hydrogen fluoride".
- 24 Dreveton (2000). "Fluosilicic acid - an alternative source of HF", Industrial Minerals, pp. 5.
- 25 Davy (2005). "Hydrofluoric acid from fluosilicic acid".
- 26 Dipankar Das (1998). "Primary reformer revamping in ammonia plants - a design approach", Chemical Industry Digest, pp. 85 - 94.

References

- 27 UNEP (1998). "The Fertilizer Industry's Manufacturing Processes and Environmental Issues", 26 part 1.
- 28 Comments on D2 (2004). "TWG's comments on the second draft BREF", personal communication.
- 29 RIZA (2000). "Dutch notes on BAT for the phosphoric acid industry".
- 31 EFMA (2000). "Production of Phosphoric Acid".
- 32 European Commission (2001). "Analysis and Conclusions from Member States' Assessment of the Risk to Health and the Environment from Cadmium in Fertilisers", ETD/00/503201.
- 33 VITO (2005). "Information and data about Belgium LVIC-AAF production", personal communication.
- 48 EFMA (1995). "Production of Ammonia", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 49 ERM (2001). "Analysis and conclusions from member states' assessment of the risk to health and the environment from cadmium in fertilisers", ETD/00/503201.
- 50 German UBA (2002). "Decadmation of phosphoric acid at Chemische Fabrik Budenheim (CFB)", personal communication.
- 52 infoMil (2001). "Dutch notes on BAT for the production of fertilisers".
- 53 German UBA (2002). "German notes on BAT for the production of superphosphates".
- 54 Snyder, W., Sinden, (2003). "Energy saving options in granulation plants" AIChE Clearwater Convention, 13.
- 55 Piché and Eng (2005). "Cooling Fertilizer Granules with the Bulkflow Heat Exchanger".
- 57 Austrian UBA (2001). "Stand der Technik in der Schwefelsäureerzeugung im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie", M-137.
- 58 TAK-S (2003). "Proposal by the Technischer Arbeitskreis Schwefel (TAK-S) im VCI (Technical Working group for Sulphur, VCI)".
- 59 Outokumpu (2005). "Sulphuric acid plants".
- 60 Windhager (1993). "A modern metalurgical sulphuric acid plant for an urban environment" Internatinal Proceedings of Sulphur.
- 61 European Commission (2003). "BREF non ferrous metals industries".
- 62 EFMA (2000). "Production of Sulphuric Acid".
- 63 Laursen (2005). "Sulphuric Acid from Off-gas in Viscose Staple Fibre Production" Lenzing AG Viscose Conference.
- 64 Kristiansen and Jensen (2004). "The Topsoe Wet gas Sulphuric Acid (WSA) Process for Treatment of lean Sulphurous Gases" Sulphur 2004.
- 66 Haldor Topsoe (2000). "SNOX(TM) process".
- 67 Daum (2000). "Sulphuric Acid - Integrated heat Exchangers in Sulphuric Acid Plants for enhanced and sustainable SO2 emission reduction".
- 68 Outokumpu (2006). "Communication concerning the report "Sulphuric Acid Plants"", personal communication.

- 71 Maxwell and Wallace (1993). "Terra International's Cost Effective Approach To Improved Plant Capacity and Efficiency" Ammonia Symposium, 8.
- 73 Riezebos (2000). "Pre-Reforming, a revamp option" Südchemie seminar.
- 74 Versteede and Crowley (1997). "Revamp of Hydro Agri Sluiskils Ammonia Uni C".
- 75 MECS (2006). "Personal communication concerning sulphuric acid production", personal communication.
- 76 EFMA (2000). "Production of NPK fertilisers by the nitrophosphate route", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertiliser Industry.
- 77 EFMA (2000). "Production of NPK fertilisers by the mixed acid route", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertiliser Industry.
- 78 German UBA (2001). "German notes on BAT for the production of Large Volume Solid Inorganic Chemicals: NPK - Fertilizer".
- 79 Carillo (2002). "New Technologies to produce High Quality Fertilizers efficiently without environmental impact" IFA Technical conference, 18.
- 80 Jenssen (2004). "N₂O Emissions Trading - Implications for the European Fertiliser Industry" Meeting of the International Fertiliser Society, 16.
- 82 Uhde/AMI (2004). "Uhde combined Nitrous Oxide / NO_x Abatement Technology realised on a commercial scale by AMI", Fertilizer Focus, pp. 42 - 44.
- 83 Maurer and Groves (2005). "Combined Nitrous Oxide and NO_x Abatement in Nitric Acid Plants" 2005 IFA Technical Committee Meeting.
- 84 Schwefer (2005). "Uhde EnviNO_x process for the combined reduction of N₂O und NO_x emissions from nitric acid plants", ThyssenKrupp Techforum, pp. 6.
- 85 Uhde (2004). "Developments in Nitric Acid Production Technology", Fertilizer Focus, pp. 3.
- 86 IPCC (2000). "Good Practice Guidance and uncertainty management in National Greenhouse Gas Inventories - N₂O emission from adipic and nitric acid production".
- 87 infoMil (2001). "Reduction of nitrous oxide (N₂O) in the nitric acid industry".
- 88 infoMil (1999). "Dutch notes on BAT for the production of nitric acid".
- 89 Kuiper (2001). "High temperature catalytic reduction of nitrous oxide emission from nitric acid production plants".
- 92 Maurer and Merkel (2003). "Uhde's Azeotropic nitric acid process - design features, start-up and operating experience" ACHEMA 2003, 18.
- 93 Uhde (2005). "Nitric acid".
- 94 Austrian UBA (2001). "State-of-the-art for the production of nitric acid with regard to IPPC directive", M-150.
- 95 Wiesenberger (2004). "Combined NO₂ and NO_x abatement reactor - Uhde Process".
- 96 Maurer and Groves (2004). "N₂O abatement in an EU nitric acid plant: a case study" International fertiliser society meeting, 26.
- 98 ADEME (2003). "Nitrogen oxides (NO and NO₂) and N₂O emissions from nitric acid workshop".

- 99 IRMA (2003). "IRMA and Grande Paroisse develop a new catalytic process for combined treatment of nitrous oxide (N₂O) and nitrogen oxides (NO and NO₂) for nitric acid workshops".
- 100 AMI (2006). "Personal communication on production of nitric acid, NPK, Urea, CAN and AN", personal communication.
- 101 Uhde (2003). "Nitrate fertilisers".
- 102 EFMA (2000). "Production of Nitric Acid", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control.
- 103 Brink, V., Gent and Smit (2000). "Direct catalytic Decomposition and Hydrocarbon-assisted Catalytic Reduction of N₂O in the Nitric Acid Industry", 358510/0710.
- 104 Schöffel, H., Nirisen, Waller (2001). "Control of N₂O emissions from nitric acid plants" NOXCONF 2001.
- 105 Müller (2003). "Mit Edelmetallen gegen "Ozonkiller"", Technik und Mensch, pp. 1.
- 106 Yara (2006). "A real reduction", nitrogen + syngas, pp. 45-51.
- 107 Kongshaug (1998). "Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions in Fertiliser production" IFA Technical Symposium.
- 108 Groves, M., Schwefer, Sieffert (2006). "Abatement of N₂O and NO_x emissions from nitric acid plants with the Uhde EnviNO_x Process - Design, Operating Experience and Current Developments" Nitrogen2006, 121 - 133.
- 109 Lenoir (2006). "Yara De-N₂O secondary abatement from nitric acid production - a proven technology" Nitrogen2006, 113 - 119.
- 110 F&C (2005). "Catalytic reduction of N₂O inside the ammonia burner of the nitric acid plant at Fertilizers & Chemicals Ltd, Israel".
- 111 NCIC (2004). "Nanjing Chemical Industries Co Ltd (NCIC) nitrous oxide abatement project".
- 112 Gry (2001). "Program to reduce NO_x emissions of HNO₃ plants with selective catalytic reduction" NOxConf2001.
- 113 Sasol (2006). "Sasol nitrous oxide abatement project".
- 116 Jantsch (2006). "Industrial application of Secondary N₂O Abatement Technology in the Ostwald Process" Nitrogen2006, 2.
- 117 UNFCCC (2006). "National Inventories".
- 118 French Standardization (2003). "BP X30-331: Protocol for quantification for nitrous oxide emissions in the manufacture of nitric acid".
- 119 Hu-Chems (2006). "Catalytic N₂O destruction project in the tail gas of three nitric acid plants at Hu-Chems Fine Chemical Corp."
- 121 German UBA (2001). "German Notes on BAT for the production of Large Volume Solid Inorganic Chemicals: Urea".
- 122 Toyo (2002). "Latest Urea Technology for Improving Performance and Product Quality".
- 123 Toyo (2003). "The improved ACES Urea Technology - Case studies in China and India" Nitrogen 2003.

- 124 Stamicarbon (2004). "Latest developments in revamping of conventional urea plants".
- 125 Stamicarbon (2003). "The environmental impact of a Stamicarbon 2002 mtpd urea plant".
- 126 Snamprogetti (1999). "The Urea Process".
- 127 Toyo (2006). "Process descriptions for ACES and ACES21 technology".
- 128 EFMA (2000). "Production of Urea and Urea Ammonium Nitrate", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 129 Stamicarbon (2006). "Emissions from Urea Plant Finishing Sections" 2006 IFA Technical Symposium.
- 130 Uhde (2004). "Urea".
- 131 Toyo (2002). "Mega-capacity urea plants".
- 132 Stamicarbon (2001). "Stamicarbon's mega urea plant: 4500 mtpd in a single train" IFA Technical Committee Meeting, 4.
- 133 Hydro Fertilizer Technology (2000). "Ammonia emissions abatement in a fluid bed urea granulation plant" IFA, 1-12.
- 140 Peudpièce (2006). "Integrated production of nitric acid and ammonium nitrate: Grande Paroisse experience" 2006 IFA Technical symposium, 13.
- 145 Nitrogen2003 (2003). "Nitrogen 2003 conference report" Nitrogen 2003, 19 - 26.
- 146 Uhde (2006). "EnviNOx - Solutions for clean air".
- 147 Uhde (2006). "The Uhde pugmill granulation: The process for safe and reliable production of CAN and other AN based fertilizers" 2006 IFA Technical Symposium.
- 148 EFMA (2000). "Production of ammonium nitrate and calcium ammonium nitrate", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 149 BASF (2006). "BASF De-N₂O Technology for Nitric acid plants", personal communication.
- 152 Galindo and Cortón (1998). "Environmental and energy optimisation with cold production in an existing ammonia nitrate plant" IFA Technical Conference.
- 153 European Commission (2006). "BREF on Organic Fine Chemicals".
- 154 TWG on LVIC-AAF (2006). "Information provided after the 2nd TWG meeting", personal communication.
- 155 European Commission (2006). "BREF on Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and others".
- 163 Haldor Topsoe (2001). "Start-up of the World Largest Ammonia plant" Nitrogen 2001.
- 173 GreenBusinessCentre (2002). "Routing of ammonia vapours from urea plant to complex plant".

13 GLOSSAR

Molekulargewichte einiger in diesem Dokument verwendeten Verbindungen

Verbindung	Gewicht	Multipliziert mit	Zur Umrechnung in
P ₂ O ₅	142	1,38	H ₃ PO ₄
H ₃ PO ₄	98	0,725	P ₂ O ₅
Ca ₃ (PO ₄) ₂	310		
CaSO ₄	136		
CaSO ₄ · 2 H ₂ O	172		
NH ₃	17	0,823	N ₂
CO ₂	44		
F ₂	38		
HF	20		
HCl	36.5		
HNO ₃	63	0,222	N ₂
H ₂ SiF ₆	144	0,792	F ₂
H ₂ SO ₄	98		

Umrechnung von Energieeinheiten

Input		Output	
1	GJ	0,2388	Gcal
		0,2778	MWh
		0,9478	MBtu ⁽¹⁾
1	Gcal	4,1868	GJ
		1,1630	MWh
		3,9683	MBtu
1	MWh	3,6	GJ
		0,86	Gcal
		3,4121	MBtu
⁽¹⁾ Mega British thermal unit			

Hinsichtlich der online-Umrechnung von Energiewerten siehe <http://www.eva.ac.at/enz/converter.htm>.

Umrechnung anderer Einheiten

Hinsichtlich der online-Umrechnung anderer Einheiten wie Druck, Volumen, Temperatur und Masse siehe <http://www.chemicool.com/cgi-bin/unit.pl>.

Berechnung von Dampfeigenschaften

Hinsichtlich der online-Berechnung von Dampfeigenschaften siehe:

<http://www.higgins.ucdavis.edu/webMathematica/MSP/Examples/SteamTable>

oder

http://www.thexcel.de/HtmlDocs/Frame_funkt.html.

Abkürzungen und Erklärungen

A

ACES	“Advanced Process for Cost and Energy Saving”, fortschrittliches Verfahren zur Kosten- und Energieeinsparung
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, Agentur für Umwelt und Energiemanagement
AG	Aktiengesellschaft
aMDEA	Activated Methyl Diethanolamine, aktiviertes Methyl-diethanolamin
AN	Ammoniumnitrat (NH_4NO_3)
ANL	Ammoniumnitrat-Lösung (englisch: ANS)
ANS	Ammonium Nitrate Solution (deutsch: ANL)
ASN	Ammoniumsulfatnitrat

B

BAT	Best Available Techniques (deutsch: beste verfügbare Techniken, BVT)
BFW	Boiler Feed Water, Kesselspeisewasser (KSW)
BOD	Biochemical Oxygen Demand (deutsch: BSB)
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf (englisch: BOD)
BPL	Bone Phosphate of Lime, Knochenphosphat des Kalks
BREF	Best Available Technique Reference Document, BVT-Merkblatt
BVT	Beste verfügbare Techniken (englisch: BAT)

C

CAN	Calciumammoniumnitrat, Kalziumammoniumnitrat (KAN)
CEFIC	European Chemical Industry Council, europäischer Verband der chemischen Industrie
CDM	Clean Development Mechanism – Emissionsminderungs-Projekte, bei denen ein Industriestaat in ein Emissionsminderungs-Projekt in einem Entwicklungsland investiert
CHF	Schweizer Franken
CIS	Commonwealth of Independent States – Armenia, Azerbaijan, Belarus, Georgia, Kazakhstan, Moldova, Russia, Tajikistan, Ukraine, and Uzbekistan; (deutsch: GUS)
CN	Calciumnitrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
CNTH	Tetrahydrocalciumnitrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (engl.: Calcium Nitrate Tetra Hydrate)
COD	Chemical Oxygen Demand (deutsch: CSB)
Combination of	Eine Kombination von, d.h. mindestens zwei
Conversion rate	s. Umsatzrate
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf (englisch: COD)

D

DAP	Diammoniumphosphat (NH ₄) ₂ HPO ₄
DeNO _x	Minderungssystem zur Entfernung von Stickoxiden (NO _x)
DeN ₂ O	Minderungssystem zur Entfernung von Lachgas (N ₂ O)
DH	Dihydratverfahren
DHH oder DH/HH	Dihemihydrat-Umkristallisationsverfahren mit zweistufiger Filtration

E

EFMA	European Fertilizer Manufacturers Association, europäischer Verband der Düngemittelhersteller
EGTEI	Expert Group of Techno Economic Issues – Expertengruppe zu techno-ökonomischen Themen, diese Gruppe arbeitet unter dem Dach der Vereinten Nationen bzw. der Wirtschaftskommission für Europa
EIPPCB	European IPPC Bureau, europäisches IVU-Büro
EMAS	EU-Umwelt-Audit-System
EMS	Environmental Management System, Umweltmanagementsystem (UMS)
EA	Environment Agency, Umweltagentur
EPER	European Pollutant Emission Register, europäisches Schadstoffemissionsregister
ERM	Environmental Resource Management ; Management von Umweltressourcen
ESP	Elektrostatischer Abscheider
EU	European Union; Europäische Union
EU-15	Österreich, Belgien, Dänemark, Finnland, Frankreich, Deutschland, Griechenland, Irland, Italien, Luxemburg, Niederlande, Portugal, Spanien, Schweden, Vereinigtes Königreich
EU-25	Österreich, Belgien, Zypern, Tschechische Republik, Dänemark, Estland, Finnland, Frankreich, Deutschland, Griechenland, Ungarn, Irland, Italien, Litauen, Lettland, Luxemburg, Malta, Niederlande, Polen, Portugal, Slowakei, Slowenien, Spanien, Schweden, Vereinigtes Königreich
EUR	Euro

F

F&E	Forschung und Entwicklung (englisch: R&D)
-----	---

G

GUS	Gemeinschaft Unabhängiger Staaten (Armenien, Aserbaidjan, Weißrussland, Georgien, Kasachstan, Kirgisien, Moldawien, Russland, Tadschikistan, Ukraine und Usbekistan)
-----	--

H

H/H	Dual high/high pressure nitric acid plants; Eindruck-Salpetersäureanlagen mit hohem Druck, siehe Tabelle 3.1
HD	Hochdruckdampf (englisch: HP)
HDH-1	Hemidihydrat-Umkristallisationsverfahren mit einstufiger Filtration
HDH-2	Hemidihydrat-Umkristallisationsverfahren mit zweistufiger Filtration
HDS	Hydroentschwefelungsanlage (englisch: Hydrodesulphurisation unit)
HEA	Hocheffiziente Absorption (High Efficiency Absorption)
HH	Hemihydrat

HHV	High Heating Value; Brennwert - die Wärmemenge eines bestimmten Brennstoffes, die bei einer vollkommenen Verbrennung freigesetzt wird. Man geht hierbei von genormten Bedingungen aus: sowohl die Anfangsprodukte als auch die Endprodukte liegen bei genau 25 °C.
HMTA	Hexamethylentetramin
HP	High Pressure steam, (deutsch: HD)
HRC	Hemihydrate Recrystallisation process; deutsch: Hemihydrat-Umkristallisations-Verfahren
HAN	Harnstoffammoniumnitrat, englisch: UAN

I

IDR	Isobaric Double Recycling process; Verfahren mit isobarer doppelter Rückführung
IRMA	Institut Régional des Matériaux Avancés, Regionalinstitut für fortschrittliche Materialien
IEF	Information Exchange Forum
IFA	International Fertiliser Industry Association, Internationaler Düngemittelverband
InfoMil	Holländisches Informationszentrum für Umweltgenehmigungen und – vollzug
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change, Weltklimarat der Vereinten Nationen
IPPC	Integrated Pollution Prevention Control, Integrierte Vermeidung und Verminderung von Umweltverschmutzung (IVU)
ISO 14001	Internationale Organisation für Standardisierung – Umweltmanagement
IVU	Integrierte Vermeidung und Verminderung von Umweltverschmutzung

J

JI	Joint Implementation – Emissionsminderungs-Projekte bei denen ein Industriestaat in einem anderen Industriestaat investiert. Beide Staaten müssen Unterzeichner des Kyoto-Protokolls sein
----	---

K

KAN	Kalziumammoniumnitrat (englisch: CAN)
KSW	Kesselspeisewasser (englisch: BFW)

L

L/M	Dual Low/Medium pressure nitric acid plants: Zweidruck-Salpetersäureanlagen mit niedrigem und mittlerem Druck, siehe Tabelle 3.1 (deutsch: N/M)
LEL	Low Explosion Limit (deutsch: UEG)
LHV	Low Heating Value; Heizwert - die Wärme, die bei vollständiger Verbrennung eines Kubikmeters Gas - gerechnet im Normzustand - frei wird, wenn die Anfangs- und Endprodukte eine Temperatur von 25 °C haben und das bei der Verbrennung entstandene Wasser dampfförmig vorliegt.
Low NO _x burner	NO _x -armer Brenner. Technologie zur Minderung von NO _x -Emissionen aus der Verbrennung durch Modifikation der Luft- und Brennstoffzufuhr, verzögerte Vermischung, Reduktion des verfügbaren Sauerstoffs sowie der maximalen Flammentemperatur. Dies verzögert die Umsetzung von Stickstoff aus dem Brennstoff in NO _x und die Bildung von thermischem NO _x , während die hohe Verbrennungseffizienz erhalten bleibt.

LP	Low Pressure steam; Niederdruckdampf
LPG	Liquefied Petroleum Gas; Flüssiggas
M	
M/H	Dual Medium/High pressure nitric acid plants; Zweidruck-Salpetersäureanlagen mit mittlerem und hohem Druck, siehe Tabelle 3.1
M/M	Dual Medium/Medium pressure nitric acid plants; Eindruck-Salpetersäureanlagen mit mittlerem Druck, siehe Tabelle 3.1
MAN	Magnesiumammoniumnitrat
MAP	Monoammoniumphosphat $\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{PO}_4$
MD	Mitteldruck, englisch: MP
MEA	Monoethanolamin
MP	Medium Pressure, Mitteldruck (MD)
Multipurpose plant	Mehrzweckanlage. Anlage zur Herstellung von NPK, AN/CAN und Phosphatdüngern welche dieselbe Produktionslinie und dasselbe Minderungssystem benutzt
N	
New installation	Neuanlage, im Gegensatz zu einer bestehenden Anlage oder einer wesentlichen Änderung einer bestehenden Anlage
NLG	Holländische Gulden
NG	Natural Gas; Erdgas
N/M	Zweidruck-Salpetersäureanlagen mit niedrigem und mittlerem Druck, siehe Tabelle 3.1 (englisch: L/M)
NPK	Düngemittel das Stickstoff, Phosphor und Kalium enthält
NSCR	Nichtselektive katalytische Reduktion
O	
ODDA	Siehe Abschnitt 7.2.2
P	
PAPR	Partially Acidulated Phosphate Rock, Teilaufgeschlossenes Rohphosphat
PLS	Prozessleitsystem
PRDS	Pressure Reduction and De-superheating, Dampfumformventil
PSA	Pressure Swing Adsorption – Druckwechselverfahren; Gastrennungungsverfahren bei dem das Adsorbens durch schnelle Reduktion des Partialdrucks der adsorbierten Komponente regeneriert wird. Dies geschieht entweder durch Druckerniedrigung oder den Einsatz von Entspannungsgas
PTFE	Polytetrafluorethylen
R	
R & D	Research and Development (deutsch: F&D)
RIZA	Holländisches Institut für Gewässermanagement und Abwasserbehandlung
RTD	Research and Technology Development, Forschung und Technikentwicklung
S	
S. A.	Sociedad Anónima, entspricht der deutschen Aktiengesellschaft

SCR	Selektive katalytische Reduktion
SNCR	Selektive nichtkatalytische Reduktion
SSD	Selbstzersetzung
SSP	Single Superphosphates; Superphosphat: Superphosphate definieren sich über den Anteil des löslichen P ₂ O ₅ (siehe auch Tabelle 10.1)
Substantial change	Im Sinne der IVU-Richtlinie bedeutet eine „wesentliche Änderung“ eine Änderung des Betriebs, die nach Auffassung der zuständigen Behörde erhebliche nachteilige Auswirkungen auf den Menschen oder die Umwelt haben kann

T

TAK-S	Technischer Arbeitskreis Schwefel
TSP	Triple Superphosphates; Triplesuperphosphat: Superphosphate definieren sich über den Anteil des löslichen P ₂ O ₅ (siehe auch Tabelle 10.1)
TWG	Technical Working Group. Technische Arbeitstgruppe

U

UAN	Urea Ammonium Nitrate, deutsch: HAN
UBA	Umweltbundesamt, Federal Environmental Agency
UEG	Untere Explosionsdruckgrenze (englisch: LEL)
UMS	Umweltmanagementsystem (englisch: EMS)
Umsatzrate	Die SO ₂ -Umsatzrate für die Herstellung von H ₂ SO ₄ ist wie folgt definiert: $\text{Umsatzrate} = \frac{(\text{SO}_2 \text{ roh} - \text{SO}_2 \text{ Abgas}) \times 100 (\%)}{\text{SO}_2 \text{ roh}}$ Siehe auch Abschnitt 4.2.1
UNEP	United Nations Environment Programme, Umweltprogramm der Vereinten Nationen
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change, Rahmenvereinbarung der Vereinten Nationen zum Klimawandel
Urea	Harnstoff CO(NH ₂) ₂
USD	US Dollar

V

VITO	Flemish Institute for Technological Research, flämisches Institut für technologische Forschung
VSCC	Vertical Submerged Carbamate Condenser; Vertikal getauchter Carbamat-Kondensator
VOC	Volatile Organic Carbon; Flüchtige organische Verbindungen

W

WESP	Wet Electrostatic Precipitator, Nasselektrofilter
WSA	Wet gas Sulphuric Acid. Nasskatalytisches Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure der Firma Topsøe

Chemische Formeln

Al_2O_3	Aluminiumoxid
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Kalziumhydroxid
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH})_2$	Fluorapatit
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Trikalziumphosphat
CaCO_3	Kalziumkarbonat (Kalk)
CaF_2	Fluorit
CaO	Kalziumoxid
CaSO_4	Kalziumsulfat (Gips)
CH_3OH	Methanol
CH_4	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO_2	Kohlendioxid
Co_3O_4	Trikobalttetroxid
CoO	Kobaltoxid
CS_2	Kohlenstoffdisulfid
CuO	Kupferoxid
CuS	Kupfer(II)sulfid
C_xH_y	Kohlenwasserstoffe
Fe_2O_3	Hematit, Eisen(III)oxid
H_2	Wasserstoff
H_2O_2	Wasserstoffperoxid
H_2S	Schwefelwasserstoff
H_2SiF_6	Hexafluorokieselsäure
H_2SO_4	Schwefelsäure
H_2SO_5	Peroxoschwefelsäure
HCl	Salzsäure
HF	Flusssäure
HNCO	Isocyanursäure
HNO_3	Salpetersäure
K_2SO_4	Kaliumsulfat
KCl	Kaliumchlorid
LiBr	Lithiumbromid
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Magnesiumnitrat
MgCO_3	Magnesiumkarbonat
MgSiF_6	Magnesiumhexafluorosilikat
MgSO_4	Magnesiumsulfat
MoS_2	Molybdänit
N_2	Stickstoff
N_2O	Distickstoffoxid, Lachgas
$\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$	Biuret
$\text{NH}_2\text{COONH}_4$	Ammoniumcarbamat
NH_3	Ammoniak
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Ammoniumsulfat

Glossar

NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	Stickoxide
P ₂ O ₅	Phosphorpentoxid
SiF ₄	Tetrafluorosilan
SiO ₂	Siliziumdioxid
SO ₂	Schwefeldioxid
SO ₃	Schwefeltrioxid
TiO ₂	Titandioxid
V ₂ O ₅	Vanadiumpentoxid
ZnO	Zinkoxid
ZnS	Zinksulfid

14 ANNEXES

14.1.1 Cost calculations for retrofitting H₂SO₄ plants

Tabelle 14.1 shows cost calculations for retrofitting H₂SO₄ plants. The calculation is based on the following assumptions:

SO₂ content: with 5 – 7 % SO₂, calculated with 5 %
with 9 – 12 % SO₂, calculated with 10 %
O₂ content: 5 – 7 % SO₂ corresponds to 6 – 9 % O₂
9 – 12 % SO₂, corresponds to 8 – 11 % O₂
Conversion rate in %: accuracy of 0.1 %

Fixed: lifetime for all installations of 10 years
operation costs of 3 %
interest rate of 4 %
price of H₂SO₄: EUR 20/tonne ex works
labour costs: EUR 37000/man/year
utilities for Peracidox and alkaline scrubbing: +30 % capital investment costs
warranted SO₂ content after scrubbing: <200 mg SO₂/Nm³ (<70 ppm SO₂)
a steam price of EUR 10/tonne.

Abbreviations: SC single contact
SA single absorption
DC double contact
DA double absorption.

	Capacity	Inlet SO ₂	Process		Average SO ₂ conversion		Costs	
					%		EUR/tonne SO ₂	EUR/tonne H ₂ SO ₄
	tonnes H ₂ SO ₄ /day	%	before retrofit	after retrofit	before	after	abated	additional
1	250	5 – 7	4 bed SC/SA	4 bed DC/DA	98.00	99.60	1.317	13.76
2			4 bed SC/SA	4 bed DC/DA + Cs in bed 4	98.00	99.70	1.159	12.87
3			4 bed SC/SA	+ Cs in bed 4	98.00	99.10	3	0.02
4			4 bed SC/SA	+ TGS Peracidox	98.00	99.87	1.048	12.80
5			4 bed SC/SA	+ TGS (alkaline)	98.00	99.87	1.286	15.70
6		9 – 12	4 bed DC/DA	+ Cs in bed 4	99.60	99.70	367	0.24
7			4 bed DC/DA	5 bed DC/DA + Cs in bed 5	99.60	99.80	3.100	4.03
8			4 bed DC/DA	+ TGS Peracidox	99.60	99.94	3.910	8.68
9			4 bed DC/DA	+ TGS (alkaline)	99.60	99.94	6.636	14.73
10	500	5 – 7	4 bed SC/SA	4 bed DC/DA	98.00	99.60	867	9.06
11			4 bed SC/SA	4 bed DC/DA + Cs in bed 4	98.00	99.70	835	9.27
12			4 bed SC/SA	+ Cs in bed 4	98.00	99.10	5	0.04
13			4 bed SC/SA	+ TGS Peracidox	98.00	99.87	718	8.77
14			4 bed SC/SA	+ TGS (alkaline)	98.00	99.87	883	10.78
15		9 – 12	4 bed DC/DA	+ Cs in bed 4	99.60	99.70	363	0.24
16			4 bed DC/DA	5 bed DC/DA + Cs in bed 5	99.60	99.80	1.559	2.03
17			4 bed DC/DA	+ TGS Peracidox	99.60	99.94	2.209	4.90
18			4 bed DC/DA	+ TGS (alkaline)	99.60	99.94	4.591	10.19
19	1000	9 – 12	4 bed DC/DA	+ Cs in bed 4	99.60	99.70	356	0.23
20			4 bed DC/DA	5 bed DC/DA + Cs in bed 5	99.60	99.80	1.020	1.33
21			4 bed DC/DA	+ TGS Peracidox	99.60	99.94	1.359	3.02
22			4 bed DC/DA	+ TGS (alkaline)	99.60	99.94	3.432	7.62

Tabelle 14.1: Cost calculation for retrofitting H₂SO₄ plants
[154, TWG on LVIC-AAF, 2006], developed by an ESA group for EGTEI