

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-assozierten 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.

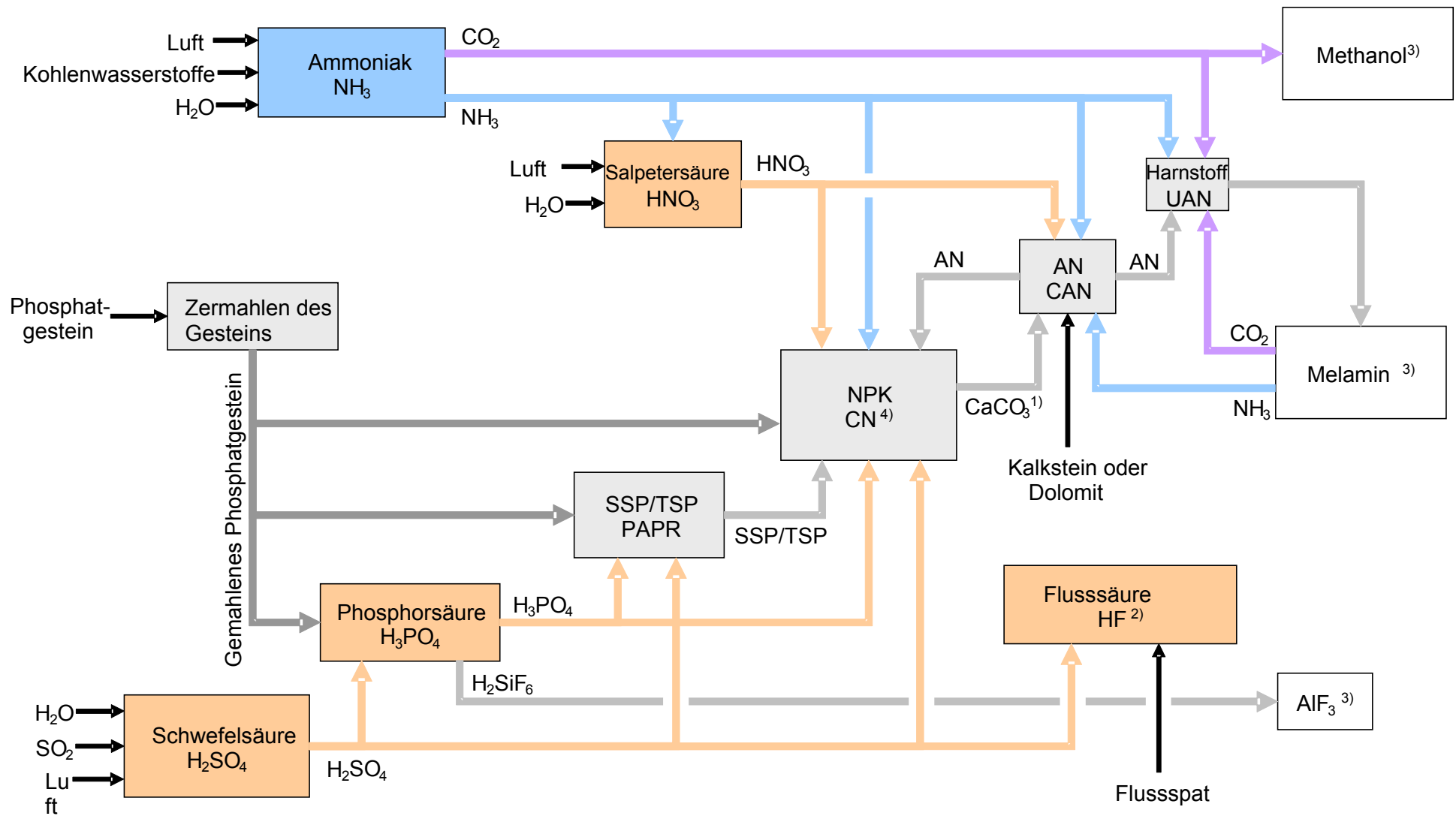


Abbildung I: Grenzen und Verbindungen zwischen den Bereichen der LVIC-AAF-Industrie im Überblick

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

Zusammenfassung

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 Strippung. 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 SO₂-Umsatzrate und des SO₂-Emissionswertes erforderlichen SO₂-Werte. Die Emissionswerte von SO₃/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 H₂SO₄-Produkts in das Kontaktverfahren.

Mahlen von Rohphosphat und Vermeidung von Gesteinsstaub

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 P₂O₅-Wirkungsgrades von 94,0-98,5 %, z. B. mit einer oder mehreren der folgenden Techniken:

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

BVT für neue Anlagen ist ein P₂O₅-Wirkungsgrad von mindestens 98 %, z. B. durch ein Hemihydrat-Rekrystallisationsverfahren mit Zweistufenfiltration. BVT für Nassverfahren ist die Minimierung der P₂O₅-Emissionen durch Techniken wie Tröpfchenabscheider (wenn Vakuümkühler und/oder Vakuumeindampfer 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 Phosphogipshalde 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:

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

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) Prozessluftheritzer 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

Zusammenfassung

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 H₃PO₄ ist mit Werten bis zu 10 mg/Nm³ 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 H₂SO₄, 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-/CAN-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,

Zusammenfassung

- 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 $<10 \text{ mg/Nm}^3$ 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.

Herstellung von Superphosphaten

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 $0,5\text{-}5 \text{ mg/Nm}^3$, 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 H ₃ PO ₄ ist mit Werten bis zu 10 mg/Nm ³ 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).