



EUROPÄISCHE KOMMISSION
GENERALDIREKTION JRC
GEMEINSAME FORSCHUNGSSTELLE
IPTS Institut für technologische Zukunftsforschung

Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung

Referenzdokument zu den
besten verfügbaren Techniken für die Herstellung

anorganischer Grundchemikalien: Feststoffe und andere

Oktober 2006

ZUSAMMENFASSUNG

Einleitung

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

Anwendungsbereich des Dokuments

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

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

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

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

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

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

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

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

Zusammenfassung

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

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

- Aluminiumfluorid (zwei Verfahrenswege: auf der Grundlage von Flussspat sowie von Fluorkieselsäure),
- Calciumcarbid (ein elektrothermisches Hochtemperaturverfahren auf der Grundlage von Kalk und Kohlenstoff).
- Schwefelkohlenstoff (Methan-Prozess, auf der Grundlage der Reaktion von Schwefel mit Erdgas),
- Eisenchlorid (prozess-integriertes Verfahren bei der Herstellung von TiO_2 im Chlorid-Prozess),
- Eisensulfat und verwandte Erzeugnisse (Nebenerzeugnisse bei der Herstellung von TiO_2 im Sulfat-Prozess),
- Bleioxid (Verfahren zur Herstellung von Bleimennige und Bleiglätte aus reinem Blei),
- Magnesiumverbindungen (Magnesiumchlorid und Magnesiumoxid hergestellt im Nassverfahren),
- Natriumsilicat (Herstellung von Wasserglas durch Schmelzen und Hydrothermalverfahren),
- Siliciumcarbid (ein elektrochemisches Hochtemperaturverfahren auf der Grundlage von Quarzsand und Kohlenstoff),
- Zeolithe (Verfahren zur Herstellung synthetischer Aluminiumsilicate einschließlich der Zeolithe A und Y),
- Calciumchlorid (Herstellungsverfahren in Verbindung mit Soda und Magnesium sowie mit HCl-CaCO_3),
- gefälltes Calciumcarbonat (Herstellung durch die Reaktion von Calciumhydroxid mit CO_2),
- Natriumchlorat (hergestellt durch die Elektrolyse einer wässrigen Natriumchloridlösung),
- Natriumperborat (hergestellt durch die Reaktion von Borax und NaOH sowie durch die Reaktion mit H_2O_2),
- Natriumpercarbonat (hergestellt durch Kristallisation und durch Sprühgranulation),
- Natriumsulfit und verwandte Erzeugnisse (Familie der durch die Reaktion von SO_2 mit Alkalien hergestellten Natriumerzeugnisse) und
- Zinkoxid (im direkten Verfahren, in fünf indirekten Verfahren und im chemischen Prozess).

Dieses Dokument ist im Wesentlichen wie folgt gegliedert:

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

- In Kapitel 7 werden 17 zur Veranschaulichung ausgewählte Verfahrensgruppen der LVIC-S-Industrie erläutert; in einem eigenen Abschnitt werden jeweils BVT zu den zur Veranschaulichung ausgewählten Verfahren behandelt.
- Kapitel 8 beschäftigt sich mit allgemeinen Minderungsmaßnahmen in der LVIC-S-Industrie.
- Kapitel 9 enthält eine Beschreibung in der Entwicklung befindlicher Verfahren in der LVIC-S-Industrie.
- Kapitel 10 enthält abschließende Bemerkungen zu diesem Dokument.
- Im Literaturverzeichnis werden die wichtigsten Informationsquellen genannt, die bei der Erstellung dieses Dokuments herangezogen wurden.
- Im Glossar sind Fachbegriffe und Abkürzungen zusammengestellt, um dem Leser die Arbeit mit dem Dokument zu erleichtern.
- Die Anhänge enthalten ergänzende Informationen zu diesem Dokument. Dies gilt insbesondere für
 - Anhang 3 (Gute Umweltpraxis in der LVIC-S-Industrie).

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

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

Kapitel 1 – Allgemeine Informationen zur LVIC-S-Industrie

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

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

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

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

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

LVIC-S-Erzeugnis	EU-Kapazität	Weltmarktanteil	Anlagenanzahl	Kapazitätsspanne
Soda	7700 kt/Jahr	18 %	14	160 – 1020 kt/Jahr
Titandioxid	1500 kt/Jahr	37 %	20	30 – 130 kt/Jahr
Industrieruß	1700 kt/Jahr	21 %	22	10 – 120 kt/Jahr
Synthetische amorphe Kieselsäure	620 kt/Jahr	30 %	18	12 – 100 kt/Jahr
Anorganische Phosphate	3000 kt/Jahr (*)	48 %	26 (**)	30 – 165 kt/Jahr (***)

(*) Ungefähre Angaben; (**) Anlagen zur Herstellung von Phosphaten für Waschmittel, Nahrungs- und Futtermittel; (***) Phosphate für Waschmittel

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

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

Kapitel 2 – Soda

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

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

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

Die Qualität der ausgewählten Ausgangserzeugnisse sowie die geographischen Standorte der Produktionsstätten haben unmittelbaren Einfluss auf Zusammensetzung, Menge und Behandlung der Abwässer. Die wesentlichen Umweltauswirkungen des Solvay-Verfahrens bestehen in der Freisetzung von CO₂ in die Atmosphäre und in den wässrigen Emissionen in Verbindung mit den Abwässern der „Destillationsstufe“ des Verfahrens.

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

Die in der Destillationsstufe entstehenden Schlämme werden entweder zur vollständigen Dispergierung unmittelbar in die aquatische Umwelt geleitet (in der Regel bei Sodawerken an der Küste), oder es erfolgt eine Flüssig-fest-Trennung (gewöhnlich bei Sodawerken im Binnenland), und die geklärte Flüssigkeit wird in ein Gewässer eingeleitet.

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

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

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

BVT 2

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

BVT 3

Auswahl von Kalkstein mit geeigneter Beschaffenheit:

- hoher CaCO_3 -Gehalt, vorzugsweise 95-99 % (geringe Anteile an MgCO_3 , SiO_2 , SO_3 und $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$);
- geeignete physikalische Eigenschaften des Kalksteins für das Verfahren (Partikelgröße, Härte, Porosität, Brennverhalten);
- begrenzter Gehalt an Schwermetallen (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb und Zn) im zugekauften Kalkstein oder in dem aus eigenen Vorkommen geförderten Kalkstein.

Wenn Kalkstein aus minderwertigen Vorkommen mit einem Gehalt von 85-95 % CaCO_3 verwendet wird und Kalkstein besserer Qualität nicht ohne weiteres verfügbar ist, liegen auch MgCO_3 , SiO_2 , SO_3 und $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ in höheren Anteilen vor.

BVT 5

Optimierter Betrieb von Sodawerken mit dem Ziel, die prozessbedingten CO_2 -Emissionen auf einen Anteil von 0,2-0,4 t CO_2 100 % pro Tonne erzeugter Soda zu begrenzen (durch integrierte Erzeugung von Soda mit raffiniertem Natriumbicarbonat am jeweiligen Standort können erheblich niedrigere Emissionswerte erreicht werden).

BVT 8

Die Menge des Abwassers, das aus der Destillationsstufe in ein örtliches Fließgewässer eingeleitet wird, liegt im Bereich 8,5-10,7 m³ Abwasser pro Tonne erzeugtes Soda.

BVT 10

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

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

Minimierung der Schwermetallemissionen durch Einsatz mindestens eines der folgenden Verfahren:

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

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

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

Kapitel 3 – Titandioxid

Kapitel 3 über Titandioxid behandelt zwei in jeder Hinsicht unterschiedliche Verfahrenswege bei der Herstellung von TiO_2 -Pigmenten:

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

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

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

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

In den letzten 20 Jahren hat die europäische TiO_2 -Industrie 1400 Mio. EUR in Maßnahmen zur Verbesserung des Umweltschutzes investiert. Entsprechende Ausgaben erfolgen seit den 70er Jahren und wurden infolge der Richtlinien zur Harmonisierung der TiO_2 -Produktion (78/176/EWG; 82/883/EWG und 92/112/EWG) verstärkt, in denen Mindeststandards für den Umweltschutz in der TiO_2 -Industrie verbindlich vorgeschrieben wurden. Gegenstand dieser Investitionen war vorrangig der Sulfat-Prozess, und nach Ansicht der TiO_2 -Industrie in der EU unterscheiden sich moderne Sulfat-Prozesse und Chlorid-Prozesse hinsichtlich ihrer Umweltaspekte nur geringfügig.

Nach der Analyse von 12 „bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigenden Techniken“ für den Chlorid-Prozess und von 13 „bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigenden Techniken“ für den Sulfat-Prozess wird in diesem Dokument jedoch festgestellt, dass die neuen TiO₂-Anlagen in der EU eher zum Chlorid-Prozess tendieren, da dieser eine höhere Energieeffizienz erzielt.

Wenn der Einsatz von Chlor auf ein Minimum beschränkt wird und Maßnahmen zur Verringerung der Umweltrisiken beim Umgang mit Chlor und Titantetrachlorid getroffen werden (SEVESO-II- Richtlinie – Richtlinie 96/82/EG des Rates zur Beherrschung der Gefahren bei schweren Unfällen mit gefährlichen Stoffen), ist der Chlorid-Prozess in Anbetracht der insgesamt gegebenen Umweltauswirkungen in der EU zu bevorzugen. Angesichts der Verfügbarkeit von TiO₂ als Ausgangsmaterial und gemäß den Ergebnissen der Lebenszyklusanalyse wird tatsächlich jedoch keiner dieser beiden Verfahrenswege als BVT anerkannt, und in diesem Dokument werden Schlussfolgerungen für beide Prozesse parallel beschrieben.

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

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

Bei der Herstellung von Titandioxid werden unterschiedliche Ausgangsmaterialien mit einem TiO₂-Gehalt im Bereich von 44 bis 96 % eingesetzt. Im Chlorid-Prozess werden natürlich vorkommende TiO₂-Erze oder synthetisch hergestelltes TiO₂ verwendet; im Sulfat-Prozess können Titanschlacke und Titaneisen (Ilmenit) verwendet und einzeln oder kombiniert eingesetzt werden. Die wichtigste Schlussfolgerung der BVT für die TiO₂-Industrie betrifft daher sowohl beim Chlorid-Prozess als auch beim Sulfat-Prozess die kostenwirksame Auswahl des Ausgangsmaterials, auf der Grundlage von z.B. Lebenszyklusanalysen mit möglichst geringen Anteilen an schädlichen Verunreinigungen, um den Verbrauch an Ausgangsmaterialien und Energie sowie das Abfallaufkommen zu reduzieren und eine möglichst geringe Belastung der Umwelt am Standort der TiO₂-Werke zu gewährleisten.

Die Anwendung dieser grundlegenden BVT steht im Zusammenhang mit den Umweltauswirkungen, die noch vor der Verarbeitung im TiO₂-Werk eintreten (Erzabbau und Anreicherung). Entsprechend sollten bei der Auswahl des TiO₂-Ausgangsmaterials in jedem Fall ein integrierter Ansatz und ein in der Industrie bewährtes Verfahren gewählt werden, um insgesamt ein hohes allgemeines Niveau für den Schutz der Umwelt zu erreichen.

Die übermittelten Daten zu Verbrauch und Emissionsverhalten beziehen sich jeweils auf 1 t TiO₂-Pigmente; da die erzeugten Pigmente jedoch unterschiedliche TiO₂-Gehalte aufweisen und Daten pro Tonne TiO₂ mit 100%iger Reinheit nicht verfügbar sind, gestalten sich quantitative Schlussfolgerungen zu BVT bei der Herstellung von Titandioxid problematisch. Allerdings wurden zu BVT zwei quantitative Schlussfolgerungen bezüglich des Energiebedarfs beider Prozesse getroffen.

Chlorid-Prozess, BVT 13

Verbesserung der Gesamt-Energieeffizienz des Chlorid-Prozesses auf einen Bereich von 17-25 GJ/t TiO₂-Pigmente (bei mit Volllast betriebenen Anlagen); der größte Anteil am Gesamtenergiebedarf entfällt auf die Endbehandlung (10-15 GJ/t TiO₂-Pigmente). Dabei hängt der Energiebedarf stark von den Merkmalen des jeweiligen Enderzeugnisses ab. Es wird von

Zusammenfassung

einem erhöhten Energiebedarf bei der Nassbehandlung und bei der Endbehandlung ausgegangen, wenn die Kundenspezifikationen eine geringere Partikelgröße des endgültigen Pigmenterzeugnisses vorsehen.

Sulfat-Prozess, BVT 17

Verbesserung der Gesamt-Energieeffizienz im Sulfat-Prozess (bei mit Volllast betriebenen Werken) auf einen Bereich von 23-41 GJ/t TiO₂-Pigmente; dabei ist folgende Unterscheidung zu treffen:

- 1) 23-29 GJ/t TiO₂-Pigmente bei Prozessen, in denen Schwefelsäure neutralisiert werden muss, und
- 2) 33-41 GJ/t TiO₂-Pigmente bei Prozessen, bei denen Schwefelsäure aufkonzentriert wird.

Da in der TiO₂-Industrie in der gesamten EU Systeme zur Neutralisierung und/oder Aufkonzentration der Säure unterschiedlich kombiniert werden, sind die unter 1) und 2) genannten extremen Spannen nur als Anhaltspunkte für die Einschätzung der Gesamtenergieeffizienz des jeweiligen TiO₂-Werks zu verstehen.

Auf die Endbehandlung entfällt ein großer Anteil des gesamten Energiebedarfs (im Bereich 10-15 GJ/t TiO₂-Pigmente). Der Energiebedarf hängt erheblich von der Beschaffenheit des Enderzeugnisses ab. Es wird von einem erhöhten Energiebedarf bei der Endbehandlung ausgegangen, wenn die Kundenspezifikationen eine geringere Partikelgröße des endgültigen Pigmenterzeugnisses vorsehen. Eine wirksamere Sulfatabtrennung aus den Abwässern erfordert einen höheren Energieeinsatz.

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

Kapitel 4 – Industrieruß

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

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

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

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

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

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

- die Abhängigkeit der europäischen Rußindustrie von der Verfügbarkeit petrochemischer und carbochemischer Ausgangserzeugnisse mit einem bezogen auf den Wasserstoffanteil hohen Kohlenstoffgehalt und einem hohen Anteil an aromatischen Komponenten, mit denen die höchsten Erträge erzielt werden und die geringere Umweltauswirkungen haben;
- der Schwefelgehalt der zur Rußherstellung verwendeten Ausgangserzeugnisse und dessen Auswirkungen auf die SO_x-Emissionen in die Atmosphäre;
- der in der europäischen Rußindustrie eingesetzte moderne Furnace-Prozess, der hohe Durchsätze im Werk ermöglicht; die unter dem Umweltaspekt besonders typischen Merkmale dieses Prozesses sind die hohe Energieintensität und die Emissionen an NO_x, SO_x und Staub in die Atmosphäre;
- die prozessintegrierten Maßnahmen einschließlich der primären Maßnahmen zur Reduzierung des NO_x- und SO_x-Ausstoßes und der Verbrennung von Prozessgas (Tailgas) unter Rückgewinnung von Energie, gefolgt von möglichen End-of-Pipe-Maßnahmen zur Senkung der NO_x-, SO_x- und Staubemissionen in die Umgebungsluft, um die Umweltauswirkungen der Rußherstellung in EU-25 zu mindern.

In Bezug auf BVT für Rußwerke in der EU-25, die das Furnace-Verfahren einsetzen, wurden verschiedene Schlussfolgerungen zur Verwendung von Ausgangsmaterialien mit niedrigem Schwefelgehalt, zum Rußanteil im gefilterten Tailgas und beim Abfackeln sowie zu den NO_x- und Staubemissionen gezogen.

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

BVT 1

Verwendung von Ausgangsmaterialien mit niedrigem Schwefelgehalt: Die Verwendung primärer Ausgangsmaterialien mit niedrigem Schwefelgehalt (0,5-1,5 % im Jahresdurchschnitt); die entsprechenden spezifischen BVT-assozierten Emissionswerte liegen bei 10-50 kg SO_x (als SO₂) pro Tonne Gummiruß (Jahresdurchschnitt); diese Werte können erzielt werden, wenn als sekundäres Ausgangsmaterial Erdgas eingesetzt wird. Alternativ können andere flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffe verwendet werden.

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

Kapitel 5 – Synthetisches amorphes Siliciumdioxid

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

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

Kieselsäure, um Energie zu sparen und die entsprechenden CO₂-, SO_x- und NO_x-Emissionen in die Umgebungsluft zu reduzieren.

Kapitel 6 – Anorganische Phosphate

Dieses Dokument behandelt die Herstellung von drei Gruppen anorganischer Phosphate:

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

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

- Anorganische Phosphate werden aus Phosphatgestein gewonnen. Je nach Qualität des Gesteins und Vorbehandlung (Reinigung) der in zwischengeschalteten Stufen eingesetzten Phosphorsäure ergeben sich unterschiedliche Umweltauswirkungen und auch ganz unterschiedliche medienübergreifende Auswirkungen. Differenzierte Vergleiche sind schwierig, da Daten zur Reinigung flüssiger Phosphorsäure, die nicht in Prozessen zur Herstellung von Düngemitteln eingesetzt wird, nur in sehr beschränktem Umfang existieren. (Diese Prozessstufe liegt außerhalb des Anwendungsbereichs dieses Dokuments.)
- Bei STPP zur Herstellung von Waschmitteln unter Verwendung von Rohphosphorsäure sind im Wesentlichen zwei Umweltaspekte von Bedeutung: in der Nassstufe des Prozesses verbackener Gips und sonstige Verunreinigungen der verwendeten Ausgangsmaterialien und in der Trockenstufe die anfallenden Fluoremissionen, die P₂O₅-Tröpfchen und der STPP-Staub.
- Bei STPP für die Herstellung von Nahrungs- und Waschmitteln auf der Grundlage gereinigter Phosphorsäure für die Nassstufe, die nicht zur Herstellung von Düngemitteln vorgesehen ist, gehen die wichtigsten Umweltauswirkungen von der vorgelagerten Nassstufe der Säurereinigung aus. Auch in der Trockenstufe des STPP-Prozesses sind vor allem Fluoremissionen sowie P₂O₅-Tröpfchen und Staub problematisch.
- Bei DCP zur Herstellung von Futtermitteln unter Verwendung gereinigter und nicht für die Erzeugung von Düngemitteln vorgesehener flüssiger Phosphorsäure gehen die wichtigsten Umweltauswirkungen von der der Säurereinigung vorgelagerten Nassstufe aus. Die wesentlichen Auswirkungen in der Trockenstufe des DCP-Prozesses bestehen in den Staubemissionen in die Umgebungsluft und im Phosphoreintrag in Gewässer. Beim Salzsäure-Prozess liegen die wesentlichen Probleme in den Staubemissionen sowie in den HCl-Emissionen in die Umgebungsluft, im Phosphoreintrag in Gewässer und in den entstehenden Feststoffabfällen.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Kapitel 10 – Abschließende Bemerkungen

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

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