

**Integrierte Vermeidung und Verminderung der
Umweltverschmutzung (IVU)**

**Referenzdokument über die Besten Verfügbaren Techniken in
der Chloralkaliindustrie**

December 2001

Zusammenfassung in deutscher Übersetzung

Umweltbundesamt
(German Federal Environmental Agency)
National Focal Point - IPPC
Postfach 33 00 22
D-14191 Berlin
Tel.: +49 (0)30 8903-0
Fax: + 49 (0)30 8903-3993
E-Mail: nfp-ippc@uba.de (Subject: NFP-IPPC)

ZUSAMMENFASSUNG

Das vorliegende Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken in der Chloralkaliindustrie beruht auf einem Informationsaustausch nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung. Das Dokument ist im Zusammenhang mit dem Vorwort zu sehen, das die Zielsetzungen des Dokuments beschreibt und Hinweise zu seiner Verwendung gibt.

Die Chloralkaliindustrie

Die Chloralkaliindustrie ist der Industriezweig, in dem durch Elektrolyse einer Salzlösung Chlor (Cl_2) und Alkalilauge, Natriumhydroxid (NaOH) oder Kaliumhydroxid (KOH), hergestellt werden. Die wichtigsten Technologien, die für die Chloralkaliproduktion in Elektrolysezellen zum Einsatz kommen, sind das Quecksilber- oder Amalgamverfahren, das Diaphragmaverfahren und das Membranverfahren, wobei als Ausgangsmaterial hauptsächlich Natriumchlorid (NaCl) oder zu einem geringeren Teil auch Kaliumchlorid (KCl) für die Erzeugung von Kaliumhydroxid eingesetzt werden.

Sowohl das Diaphragmaverfahren (Griesheim-Zelle, 1885) wie auch das Quecksilberverfahren (Castner-Kellner-Zelle, 1892) wurden am Ende des 19. Jahrhunderts eingeführt. Die Entwicklung des Membranverfahrens erfolgte wesentlich später (1970). Jedes dieser Verfahren steht für eine unterschiedliche Methode zur Trennung des Anodenprodukts Chlor von den direkt oder indirekt gewonnenen Kathodenprodukten Natronlauge und Wasserstoff. Gegenwärtig werden 95 % des weltweit erzeugten Chlors durch die Chloralkalielektrolyse erzeugt.

Weltweit gesehen bestehen erhebliche Unterschiede in der geografischen Verbreitung der Chloralkaliproduktion (Chlorproduktionskapazität):

- Westeuropa: vorwiegend Quecksilberverfahren (Juni 2000) : 55 %
- Vereinigte Staaten: vorwiegend Diaphragmaverfahren : 75 %
- Japan: vorwiegend Membranverfahren : > 90 %.

Die übrige Produktionskapazität für Chlor in Westeuropa verteilt sich wie folgt (Juni 2000):
Diaphragmaverfahren: 22 %, Membranverfahren: 20 % sowie andere Verfahren: 3 %.

Die Chlorproduktion ist seit den vierziger Jahren infolge der sich entwickelnden Nachfrage nach Kunststoffen, insbesondere PVC und Polyurethan, enorm gestiegen. Die Produktion von chlorierten aromatischen Verbindungen (z. B. Chlorbenzol für die Phenolsynthese), Propylenoxid (Chlorhydrinverfahren), Lösungsmittel, die chlorierte Kohlenwasserstoffe enthalten, sowie anorganische Chlorverbindungen stellen ebenfalls wichtige Faktoren dar, die hinter dem nach 1940 zunehmenden Einsatz von Chlor stehen. Die Chlorproduktion eines Landes ist ein Gradmesser für den Entwicklungsstand seiner chemischen Industrie.

Weltweit lag die Produktionskapazität für Chlor 1995 bei etwa 44 Millionen Tonnen, wovon ca. 24 % auf die EU entfielen. Im Juni 2000 belief sich die Produktionskapazität für Chlor in Westeuropa auf 11,3 Millionen Tonnen. Im globalen Maßstab konzentrieren sich 65 % der Chloralkalikapazität auf drei Regionen: Nordamerika, Westeuropa und Japan. Nach einem Absinken zu Beginn der 90er Jahre scheint sich die Produktion in Westeuropa jetzt bei etwa 9 Millionen Tonnen pro Jahr (9,2 Millionen Tonnen für 1999) stabilisiert zu haben.

Der Chloralkalisektor hat sich in Europa im Laufe der Zeit entwickelt und ist geografisch verstreut über ganz Europa. Die unvermeidliche gleichzeitige Erzeugung von Chlor und Natriumhydroxid in fast gleichen Mengen ist für die Chloralkaliindustrie immer ein Problem gewesen. Die beiden Erzeugnisse werden für sehr unterschiedliche Einsatzzwecke mit einer sehr verschiedenen Marktdynamik eingesetzt, und dass sich die Nachfrage für beide Stoffe deckt, ist ein Glücksfall, der nur selten eintritt. Bei Chlor

halten sich Angebot und Nachfrage in Europa etwa die Waage. Bei den Alkalilaugen war Europa lange der weltweit zweitgrößte Exporteur, doch gegenwärtig ist es ein Nettoimporteur.

Chlor wird in großem Umfang bei der Synthese von chlorhaltigen organischen Verbindungen eingesetzt. Vinylchloridmonomer (VCM) für die PVC-Synthese ist in den meisten europäischen Ländern nach wie vor die wichtigste Antriebskomponente bei der Chloralkaliproduktion. Chlor ist nur schwer zu lagern und wirtschaftlich zu transportieren und wird daher im Allgemeinen in der Nähe der Verbraucher erzeugt. Mehr als 85 % des in der EU erzeugten Chlors wird am gleichen Standort oder an benachbarten Standorten für andere chemische Prozesse verwendet.

Natriumhydroxid wird gewöhnlich als 50%ige wässrige Lösung geliefert und kann über große Zeiträume gelagert und ohne weiteres transportiert werden (Bahn-, Straßen- und Schiffstransport). Die wichtigsten Einsatzgebiete für Natriumhydroxid sind heute:

- Chemische Industrie: Synthese von organischen und anorganischen Verbindungen
- Metallurgie, Aluminiumoxid-/Aluminiumindustrie
- Zellstoff- und Papierindustrie
- Textilindustrie
- Seifen, Tenside
- Wasseraufbereitung
- Verbrauchsgüter.

Einsatzstoffe und Schadstoffausstoß

Einige der Einsatzstoffe und der in der Chloralkaliindustrie anfallenden Schadstoffe treffen auf alle Verfahren zu. Andere hängen speziell von der eingesetzten Zellentechnologie, der Reinheit des als Ausgangsmaterial verwendeten Salzes und den Spezifikationen der Produkte ab.

Die Ausgangsstoffe sind in erster Linie Salz und Wasser als Einsatzmaterial, Säuren und chemische Fällungsmittel, die zur Abtrennung von Verunreinigungen in der Ausgangssole oder der hergestellten Chlor/Natronlauge eingesetzt werden sowie Kühlmittel (FCKW, *H-FCKW*, *H-FKW*, Ammoniak usw.) für die Verflüssigung und Reinigung des erzeugten Chlorgases. Beim Chloralkaliprozess werden riesige Mengen Elektrizität benötigt, und die Elektroenergie stellt eine der wichtigsten Eingangsgrößen dar.

Der Schadstoffanfall, der bei allen drei Elektrolyseverfahren auftritt, umfasst hauptsächlich Chlorgasemissionen in die Luft, freie Oxidationsmittel, die ins Wasser gelangen, verbrauchte Säuren, Kühlmittel und aus dem Ausgangssalz oder der Sole abgetrennte Verunreinigungen.

Der Schadstoff der Chloralkaliindustrie, der am meisten Anlass zur Sorge gibt, ist Quecksilber, das speziell bei der Quecksilberzellentechnologie eingesetzt wird. Aufgrund der Eigenheiten des Verfahrens kann Quecksilber aus dem Verfahrenskreislauf über die Luft und das Wasser, über Abfall und die Produkte in die Umwelt gelangen. Die von den Chloralkalieranlagen in Westeuropa ausgehende Quecksilberemissionen in die Atmosphäre, die Gewässer und Produkte belief sich 1998 auf 9,5 Tonnen und lag in den einzelnen Anlagen im Bereich von 0,2 bis 3,0 g Hg/Tonne Chlorkapazität.

Die hauptsächlichsten Quecksilberverluste treten jedoch in den verschiedenen Abfällen des Verfahrens auf. Für 1997 meldete OSPARCOM 31 Tonnen Quecksilber in festen Abfallprodukten, die keiner Wiederverwendung zugeführt wurden. Anlagenbezogen betrug die Quecksilbermenge in entsorgten Feststoffen nach den Berichten von Euro Chlor (siehe Anhang C zu diesem Dokument) 1998 0 - 84 g Hg/Tonne Chlorkapazität.

Gegenwärtig enthalten die für die Chlorerzeugung in der EU eingesetzten Quecksilberzellen etwa 12 000 Tonnen Quecksilber. Wenn die Anlagen umgerüstet oder stillgelegt werden, kann dieses Quecksilber

potentiell in die globale Umwelt gelangen. Es gibt zur Zeit keine Politik oder Gesetzgebung der Europäischen Union zur Frage, wie mit dieser riesigen Menge reines Quecksilber verfahren werden soll.

Das Hauptproblem bei der Diaphragmatechnologie ist Asbest, sowohl im Hinblick auf die mögliche Asbestexposition von Beschäftigten wie auch die mögliche Freisetzung in die Umwelt.

Die in der Vergangenheit aufgetretene jahrelange Kontamination des Bodens und der Gewässer mit Quecksilber und PCDD/F aus Chloralkalianlagen, die Quecksilber- und Diaphragmazellen verwenden, ist an einigen Standorten ein großes Umweltproblem. Diese Altlasten sind auf den Fallout von Quecksilber und die frühere Deponierung von Graphitschlämmen, die aus dem Einsatz von Graphitanoden resultieren, sowie anderen Abfallstoffen an den Anlagenstandorten und in ihrer Umgebung zurückzuführen.

Das Membranverfahren kommt ohne den Einsatz von Quecksilber oder Asbest aus und hat daher ökologische Vorteile gegenüber den beiden älteren Verfahren. Es ist darüber hinaus das Verfahren mit dem besten energetischen Wirkungsgrad. Trotz dieser Vorteile erfolgte der Übergang zur Membranzellentechnologie in Westeuropa nur langsam, da die meisten vorhandenen Chloranlagen in den siebziger Jahren für eine Betriebszeit von 40 bis 60 Jahren errichtet wurden und keine weitere Produktionskapazität benötigt wurde. Auch von der Gesetzgebungsseite her wurde die Änderung der Technologie nicht vorangetrieben.

Bei den im Chloralkalisektor verwendeten Einsatzstoffen und den anfallenden Produkten muss auch auf die besondere Bedeutung von Sicherheitsaspekten im Zusammenhang mit der Erzeugung, dem Umgang und der Lagerung von Chlor hingewiesen werden.

Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken (BVT)

Für die Chloralkaliproduktion wird die Membrantechnologie als BVT betrachtet. Die asbestfreie Diaphragmatechnologie kann ebenfalls als BVT gelten. Der Gesamtenergieaufwand für die Erzeugung von Chlorgas und 50%iger Natronlauge liegt bei Anwendung der BVT unter 3000 kWh (WS) pro Tonne Chlor, wenn man die Chlorverflüssigung außer Acht lässt, und bei weniger als 3200 kWh (WS) pro Tonne Chlor, wenn die Chlorverflüssigung und die Verdampfung einbezogen werden.

Alle Elektrolyse-Anlagen

Die besten verfügbaren Techniken für die Chloralkalisherstellung umfassen die folgenden Maßnahmen:

- Einsatz von Managementsystemen zur Verminderung der Gefahren für die Umwelt, die Gesundheit und die Sicherheit beim Betrieb einer Chloralkalianlage. Das Gefahrenniveau sollte gegen Null tendieren. Managementsysteme beinhalten:
 - die Schulung der Mitarbeiter
 - die Ermittlung und Bewertung der Hauptgefahren
 - Anweisungen für den sicheren Betrieb
 - die Notfallvorsorge und Erfassung von Störfällen und Gefahrensituationen
 - die ständige Verbesserung, einschließlich Informationsrückfluss und Lernen aus den Erfahrungen der betrieblichen Praxis
- Eine Chlorvernichtungsanlage, die in der Lage ist, bei einer verfahrensbedingten Störung die gesamte Produktion des Zellengebäudes aufzunehmen, bis die Anlage stillgesetzt werden kann. Diese Chlorabsorptionsanlage verhindert Chlorgasemissionen bei Notfällen und/oder Unregelmäßigkeiten im Anlagenbetrieb.

Die Absorptionsanlage sollte so ausgelegt sein, dass der Chlorgehalt in dem freigesetzten Gas unter den ungünstigsten Bedingungen auf weniger als 5 mg/m³ herabgesetzt wird.

Alle chlorhaltigen Abgasströme sollten der Chlorabsorptionsanlage zugeführt werden. Bei Einsatz der BVT beträgt der Luftemissionswert für Chlor bei Normalbetrieb weniger als 1 mg/m³ bei teilweiser Verflüssigung und weniger als 3 mg/m³ bei vollständiger Verflüssigung.

Durch die Chlorvernichtungsanlage darf keine systembedingte Einleitung von Hypochlorit in Wasser erfolgen.

- Minimierung des Verbrauchs/Vermeidung der Abgabe von Schwefelsäure durch eine oder mehrere der folgenden Optionen oder gleichwertige Lösungen:
 - Aufkonzentration vor Ort in Verdampfern mit geschlossenem Kreislauf
 - Verwendung der verbrauchten Säure zur pH-Wertkontrolle in Prozesswasser- und Abwasserströmen
 - Verkauf der verbrauchten Säure an einen Nutzer, dem diese Säurequalität ausreicht
 - Rückgabe der verbrauchten Säure an einen Schwefelsäurehersteller zur Aufkonzentration

Wenn die Schwefelsäure vor Ort in Verdampfern mit geschlossenem Kreislauf aufkonzentriert wird, kann der Verbrauch auf 0,1 kg Säure pro Tonne erzeugtes Chlor gesenkt werden.

- Minimierung des Eintrags von freien Oxidationsmitteln in Wasser durch:
 - Reduktion mit Hilfe eines Festbettkatalysators
 - chemische Reduktion
 - jede andere Methode mit einem vergleichbaren Wirkungsgrad

Die mit der BVT erreichten Emissionswerte für freie Oxidationsmittel, die in Wasser eingeleitet werden, liegen unter 10 mg/l. Bei der Auswahl der Abbaumethode sollte die Umweltbelastung insgesamt berücksichtigt werden.

- Einsatz von tetrachlorkohlenstofffreien Verfahren zur Chlorverflüssigung und -reinigung.
- Zur Schonung der Ressourcen sollte Wasserstoff als Chemikalie oder als Brennstoff eingesetzt werden.

Anlagen mit Membranzellen

Beste verfügbare Techniken spezifisch für Anlagen mit Membranzellen beinhalten die folgenden Maßnahmen:

- Minimierung der Einleitung von Chlorat und Bromat in Wasser durch:
 - saure Bedingungen im Anolyten (pH-Wert: 1 - 2), um die Bildung von Chlorat (ClO₃⁻) und Bromat (BrO₃⁻) auf ein Mindestmaß zu begrenzen
 - Chloratzerstörung im Solekreislauf zur Entfernung von Chlorat vor Soleausschleusung Der Säuregrad des Anolyten ist ein Auslegungsparameter von Membranzellenanlagen und kann nicht ohne Auswirkungen auf den Betrieb der Membranzelle eingestellt werden. Wenn man sich nicht für diese Option entscheidet, ist möglicherweise ein Chloratzersetzer zur Entfernung von Chlorat vor Soleausschleusung erforderlich. Beim Einsatz von besten verfügbaren Techniken beträgt der Chloratgehalt im Solekreislauf 1 - 5 g/l und der entsprechende Bromatgehalt 2 - 10 mg/l (wobei zu beachten ist, dass der Bromatgehalt vom Bromidgehalt des Salzes abhängig ist).
- Sachgerechter Umgang mit verbrauchten Membranen und Dichtungen.

Amalgam-Anlagen

Als beste verfügbare Technik für Amalgam-Anlagen wird, die Umrüstung auf die Membrantechnologie angesehen.

Während der verbleibenden Betriebszeit von Amalgamanlagen sollten alle zum Schutz der gesamten Umwelt möglichen Maßnahmen ergriffen werden. Die besten Amalgamanlagen erreichen im Jahresdurchschnitt Gesamtquecksilberverluste über die Luft, die Gewässer und die Produkte im Bereich von 0,2 - 0,5 g Hg/Tonne Chlorkapazität. Die meisten Quecksilberverluste erfolgen über die verschiedenen Prozessabfälle. Es sollten Maßnahmen zur Minimierung der derzeitigen und zukünftigen Quecksilberemissionen beim Transport, beim Umgang, bei der Lagerung, bei der Behandlung und der Entsorgung von quecksilberbelasteten Abfällen ergriffen werden. Die Stilllegung von Amalgam-Anlagen sollte so erfolgen, dass Umweltauswirkungen während und nach der Stilllegung vermieden werden und der Schutz der menschlichen Gesundheit sichergestellt ist. Kapitel 4.2 enthält weitere Einzelheiten über verfügbare Techniken zur Vermeidung und/oder Verminderung von Emissionen, zum Umgang mit Abfällen und ihrer Behandlung, zum Energieeinsatz, zum Rückbau von Amalgamanlagen sowie zur Umrüstung auf die Membrantechnologie.

Asbestdiaphragma-Anlagen

Als beste verfügbare Technik für Asbestdiaphragma-Anlagen wird die Umrüstung auf die Membrantechnologie angesehen, oder – wenn das Kriterium des Energieeinsatzes erfüllt ist – der Einsatz von asbestfreien Diaphragmen.

Während der verbleibenden Betriebszeit von Asbestdiaphragma-Anlagen sollten alle zum Schutz der gesamten Umwelt möglichen Maßnahmen ergriffen werden. Kapitel 4.3 enthält weitere Einzelheiten zu verfügbaren Techniken zur Vermeidung und/oder Verminderung von Emissionen, Abfällen und zum Energieeinsatz in Asbestdiaphragma-Anlagen.