

German Notes on BAT for the production of

**Large Volume Solid Inorganic
Chemicals**

Harnstoff

Endbericht

Institut für Umwelttechnik und Management
an der Universität Witten/Herdecke gGmbH

Alfred-Herrhausen-Str. 44

58455 Witten

Summary

This document comprises the contribution of Germany to the exchange of information in the European Union on the use of Best Available Techniques (BAT) to control the environmental impact of industrial processes and describes the production of urea.

This German report provides information on technology for urea production to reduce environmental impact for the drafting of a European BAT – Reference document. It is based on a survey of the available literature and on information from the concerned industry, which include three producers in Germany for urea and the competent authorities.

The report describes the available techniques used in Germany in three existing plant for urea production. The reported standards of these existing plants are meant as information to be used in the process of information exchange and does not include conclusions of the German government with regard to techniques that are considered as BAT for new production plants.

As a summary of the available information about urea production a general consideration of best available techniques should include following basic facts:

- Dust (particulate urea) and ammonia are main components of emissions arising from urea production, which can be released with waste gases and waste water as well. Urea synthesis is also a source of process water. Solid waste is not a relevant release of this type of production unit.
- Main sources of gaseous and particulate matter emissions are prilling and granulation units.
- Available reduction measures for dust removal from different sources within the plant are dry dust collectors and electrostatic precipitators. But most effective measures for dust removal and ammonia as well is a wet scrubbing system, which is able to achieve emission values of 20 mg/m^3 for ammonia and 20 mg/m^3 for dust under acidic conditions.
- In the case of neutral wet scrubbing systems the scrubbing solution can be recycled to the urea production process, which can not be done in the case of acidic scrubbing solutions. A further use of ammonium nitrate containing scrubbing solutions is possible in fertilizer production units at the same site.
- Main sources of aqueous effluents are process water and solutions from waste gas treatment by washing units. There are different opportunities to

handle these effluents. These can be recycled back to the urea production process but can also be partially used in other production plants at the site, for instance in the liquid fertilizer production or in the glue production. In the case of discharges into the process water treatment unit, urea, NH_3 and CO_2 are to be separated for recycling of these off – gases into the urea synthesis and final biological waste water treatment.

This short presentation of focal points do not intend to be applied straightaway but may be a reference, what can be achieved in general in this sector referring the main release sources for urea production. As can be written in this report the existing plants in Germany does not reach the emission values for dust and ammonia in waste gas mentioned above currently. But these standards can be considered in the case of significant changes of existing plants and for newly built plants.

1 Allgemeine Informationen

Nach zunächst schleppendem Absatz hat sich Harnstoff zum weltweit führenden Stickstoffdüngemittel entwickelt. Der Einsatz von Harnstoff als Düngemittel stieg vor allem stark an, seitdem erkannt wurde, dass Harnstoff insbesondere für den Reisanbau geeignet ist. Daher ist vor allem in den asiatischen Staaten der Harnstoffbedarf besonders hoch. Die Weltjahresproduktion wurde in den vergangenen 10 Jahren um ca. 30 Mio. Tonnen erweitert und beläuft sich derzeit auf mehr als 100 Mio. Tonnen.

Neben dem Einsatz als Düngemittel wird Harnstoff auch als Zusatz dem Viehfutter beigemischt, weil es eine preisgünstige Verbindung ist, aus der Proteine gebildet werden. Darüber hinaus wird es für technische Anwendungen, wie z. B. zur Herstellung von Melamin und für verschiedene Klebstoffe, benötigt. In Deutschland wird Harnstoff von folgenden Unternehmen hergestellt:

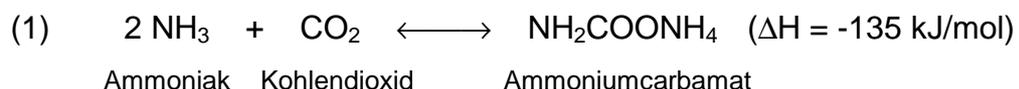
Tabelle 1: Hersteller, Produktionskapazitäten und Syntheseverfahren

Hersteller	Produktionsstandort	Anlagenkapazität	Herstellungsverfahren
BASF AG	Ludwigshafen	ca. 1.600 t/d	Lösungs-Kreislaufverfahren
SKW Piesteritz GmbH	Lutherstadt Wittenberg	ca. 3.150 t/d	CO ₂ -Stripping
Hydro Agri GmbH	Brunsbüttel	ca. 1.300 t/d	NH ₃ -Stripping

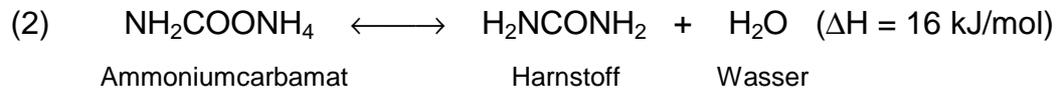
2 Herstellungsverfahren in Deutschland

2.1 Chemische Grundlagen

Als Rohstoffe für die großtechnische Harnstoffsynthese werden flüssiges Ammoniak sowie Kohlendioxid eingesetzt. Die Herstellung des Harnstoffes erfolgt aus diesem Grunde direkt im Verbund mit der Ammoniaksynthese. Die Harnstoffherstellung verläuft in zwei Reaktionsschritten, wobei als Zwischenprodukt der 1. Teilreaktion zunächst Ammoniumcarbamat (NH₂COONH₄) entsteht:



In der 2. Teilreaktion spaltet sich aus dem Ammoniumcarbamat unter Harnstoffbildung Wasser ab.



Beide Teilreaktionen verlaufen in flüssiger Phase in einem Reaktor ab und sind Gleichgewichtsreaktionen. Die Abhängigkeit der Reaktionsführung sowie der Produktausbeute von den verschiedenen Reaktionsparametern kann wie folgt zusammengefasst werden:

1. Bei Temperaturen von 170 °C und 150 bar verläuft die Reaktion zur Bildung von Ammoniumcarbamat schnell und quantitativ, während die anschließende endotherme Wasserabspaltung (2. Reaktion) geschwindigkeitsbestimmend und nicht vollständig ist. Ausreichende Reaktionsgeschwindigkeiten werden bei der 2. Reaktion erst bei Temperaturen von > 160 °C erreicht.
2. Das gebildete Ammoniumcarbamat steht mit Harnstoff und Wasser im Gleichgewicht (Teilreaktion 2). Die Gegenwart geringer Mengen Wasser fördert zu Beginn des Prozesses die Umwandlung des Ammoniumcarbamates in Harnstoff, weil es zum Entstehen der flüssigen Phase beiträgt. In dem Maße, wie sich das Reaktionswasser ansammelt, verlagert sich das Gleichgewicht zum Nachteil der Harnstoffbildung.
3. Einen bedeutenden Einfluss auf die Harnstoffausbeute hat das NH₃/CO₂-Verhältnis im Ausgangsgas, wobei ein NH₃-Überschuss den Carbamatumsatz erhöht, während ein Überschuss an CO₂ kaum einen Umsatzanstieg hervorruft. Daraus ergibt sich, dass bedeutende Ammoniakmengen im Kreislauf gefahren werden müssen oder dass die Produktion von Nebenprodukten vorzusehen ist. Mit einem molaren NH₃/CO₂-Verhältnis von 2,5 bis 4 können Harnstoffausbeuten – bezogen auf die eingesetzte CO₂-Menge – von 60 bis 70 % erreicht werden.

Die typischen Produktionsbedingungen können wie folgt zusammengefasst werden:

Tabelle 2: Typische Produktionsbedingungen der Harnstoffsynthese

Parameter	Einstellung
Druck:	140 – 250 atm
Temperatur:	170 – 210 °C
NH ₃ /CO ₂ -Verhältniss:	2,8:1 bis 4:1
Verweilzeit:	20 – 30 Minuten

Wie die Reaktionsgleichungen sowie die reaktionskinetischen Zusammenhänge verdeutlichen, liegt nach Abschluss der Reaktion ein Gemisch aus Ammoniak, Carbamat, Wasser und Harnstoff vor. Die Hauptprobleme bei der Harnstoffsynthese sind

- die Abtrennung von Harnstoff,
- die Rückgewinnung von überschüssigen Ammoniak sowie
- die Zersetzung von Carbamat zur Rückgewinnung von Ammoniak und Kohlendioxid.

Als Nebenreaktion kann sich bei hohen Temperaturen aus Harnstoff Biuret bilden, das für einige Pflanzen schädlich ist:



Daneben steht die Auswahl der Werkstoffe wegen der korrosiven Eigenschaft der Carbamatlösung sowie die Optimierung der Wärme- und Energiebilanzen im Vordergrund der Verfahrensentwicklung.

2.2 Allgemeine Grundlagen der Herstellungsverfahren

Die Herstellung von Harnstoff aus Ammoniak und Kohlendioxid ist in vier Hauptprozessstufen zu unterteilen:

- Synthese des Harnstoffes (Hochdrucksyntheseteil)
- Trennung des Harnstoffes von nicht umgesetzten Ausgangsstoffen (Niederdruckteil)

- Aufkonzentrierung des Harnstoffes
- Weiterverarbeitung der Harnstofflösungen zum Endprodukt (Prills oder Granalien)

Da die Synthesebedingungen sowie die Weiterverarbeitung der Harnstofflösungen bei den zahlreichen technischen Verfahrensvarianten zur Harnstoffproduktion nahezu einheitlich sind, unterscheiden sich diese vor allem in der Art der Abtrennung und der Kreislaufführung der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe Ammoniak und Kohlendioxid. Die Abtrennung des Ammoniumcarbamat erfolgt nach folgender Gleichung:



Die Reaktion ist die Umkehrung des ersten Schrittes der Synthese und stark endotherm. Die Zersetzung wird durch verschiedene Kombinationen von Wärmezufuhr, Druckerniedrigung und Stripping erreicht. Die derzeitigen Verfahren werden unterschieden in

- Lösungs-Kreislauf-Verfahren und
- Stripping-Verfahren.

Zur Abtrennung des gebildeten Harnstoffes von den übrigen Inhaltsstoffen der flüssigen Phase wird beim Lösungs-Kreislauf-Verfahren die Eigenschaft des Reaktionsgemisches ausgenutzt, dass sich außer Harnstoff alle Bestandteile durch Druckverminderung reversibel in die Gasphase überführen lassen. Beim Stripping-Verfahren wird der Partialdruck der Ausgangsstoffe über der flüssigen Phase vermindert, wodurch sich das Gleichgewicht zugunsten der Ausgangsstoffe verlagert. Hierzu wird der Ablauf des Harnstoffreaktors unter Synthesedruck im Gegenstrom zu NH_3 (Snam-Progetti-Verfahren) oder CO_2 (Stamicarbon-Verfahren) geführt. Weil die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe nicht entspannt und folglich auch nicht wieder komprimiert werden müssen, zeichnen sich die Stripping-Verfahren durch einen niedrigeren Energiebedarf aus.

2.3 Lösungs-Kreislauf-Verfahren

2.3.1 Herstellungsprozess

Das Lösungs-Kreislauf-Verfahren gehört zu den älteren Verfahren mit nahezu vollständiger Rückführung der Einsatzstoffe. Das NH_3/CO_2 -Verhältnis liegt bei 4:1 am Reaktoreingang.

Abbildung 1 zeigt das Blockschema zur Harnstoffherstellung nach dem Toyo-Verfahren, wie es die BASF in Ludwigshafen betreibt. Ammoniak und Kohlendioxid werden zunächst auf den Betriebsdruck von ca. 200 bar komprimiert, dem Reaktor zugeführt und zu Carbamat und Harnstoff umgesetzt. Die aus dem Reaktor gewonnene Lösung wird in drei Stufen auf 16 – 20 bar, 3 bar und 1 bar entspannt. Dies erfolgt in drei Zersetzern, in denen durch Wärmezufuhr das überschüssige Ammoniak und das nicht umgesetzte Carbamat abgetrennt werden.

Das Gemisch wird über verschiedene Druckstufen in Mutterlauge absorbiert, wobei in der letzten Absorberstufe das Ammoniak von der Carbamatlösung durch Rektifikation getrennt wird. Die Carbamatlösung wird direkt in den Reaktor zurückgeführt, während das so gewonnene reine Ammoniak durch Kondensation verflüssigt und über den Vorlagebehälter in den Prozess zurückgeführt wird. Inertgase, wie CO , H_2 , CH_4 oder Ar , und Bestandteile der Luft entgasen neben Ammoniak aus dem Vorlagebehälter und werden über einen NH_3 -Wäscher einer benachbarten Verbrennungsanlage zugeführt. Das Ammoniakwasser wird in den Prozess zurückgeleitet.

Die Harnstofflösung aus dem Zersetzer 3 wird filtriert und entweder in dieser Form direkt zur Herstellung von verschiedenen Produkten verwendet und verkauft oder in festen Harnstoff überführt. Hierzu wird die Lösung zunächst einer Eindampfung und dann einer Kristallisation unterzogen. Anschließend wird das Produkt zentrifugiert und mit heißer Luft getrocknet. Ein Teil des getrockneten Produktes verlässt den Prozess und kann in verschiedenen industriellen Anwendungsfällen eingesetzt werden. Weil die übrigen relativ kleinen und nadelförmigen Kristalle nicht lager- und transportfähig sind, werden sie in sogenannte Prills, das sind durch Abkühlung erstarrte Schmelztropfen, überführt. Dazu werden die Kristalle aufgeschmolzen und über feine Düsen in Flüssigkeitsstrahlen aufgelöst, die beim freien Fall durch den Turm Tropfen bilden. Durch die im Gegenstrom geführte Luft erstarren sie und

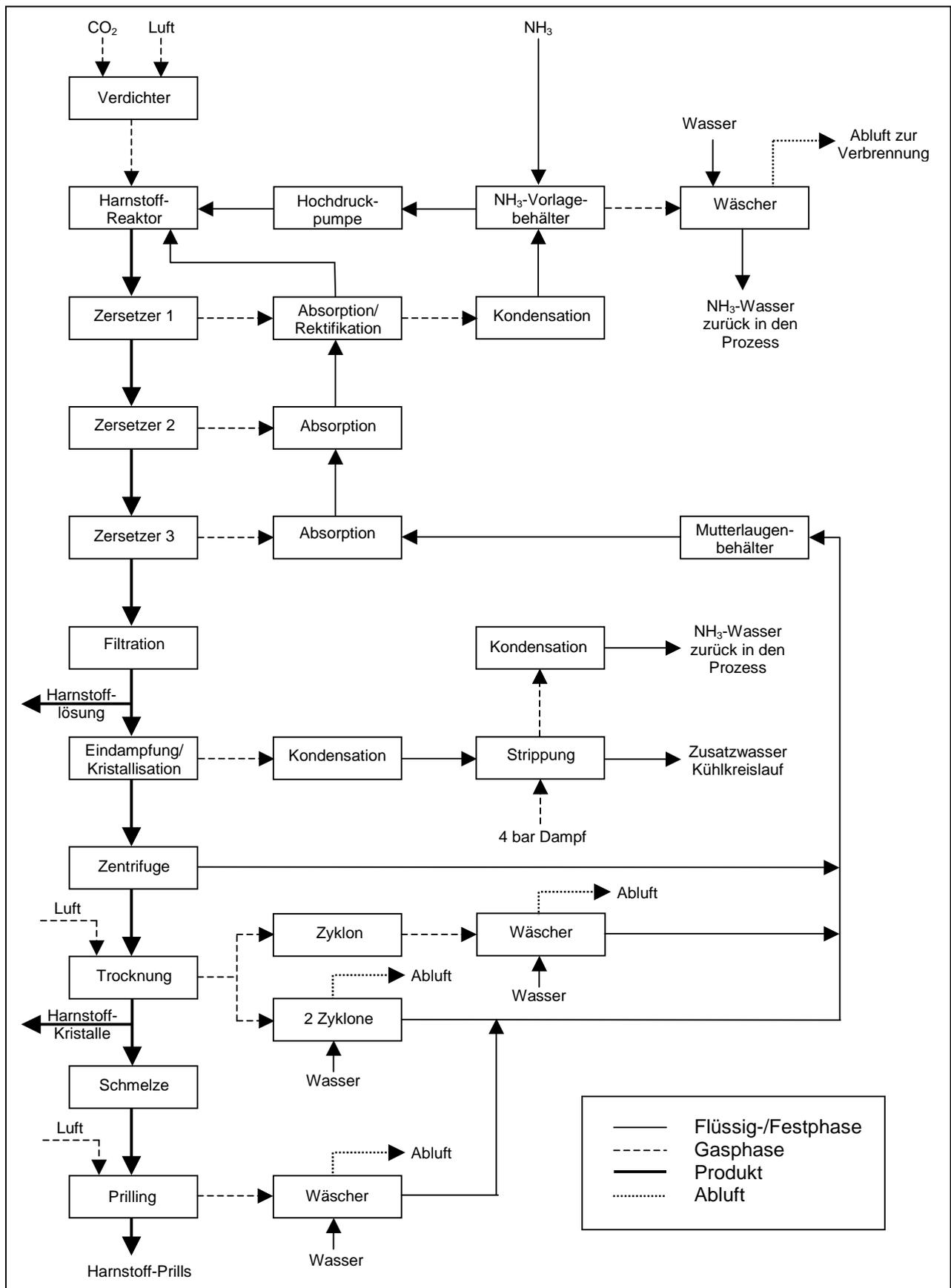


Abbildung 1: Lösungs-Kreislauf-Verfahren der BASF AG

gelangen schließlich am unteren Ende des Prillturms in einen Wirbelbettkühler. Dort verlassen sie als fertiges Produkt den Prozess.

Die Brüden der Vakuumkristallisation werden kondensiert. Das Kondensat wird einer Dampfstrippung zugeführt, um Ammoniak möglich vollständig auszutreiben. Das so behandelte Wasser wird als leicht alkalisches Zusatzwasser für den Kühlkreislauf, der bei pH-Werten zwischen 8 und 10 betrieben wird, verwendet. Das ausgetriebene Ammoniak wird als Ammoniakwasser kondensiert und in den Prozess zurückgeleitet. Das Wasser aus der Zentrifuge wird in den Mutterlaugenbehälter geleitet und gelangt von dort in die Abgasabsorber der drei Zersetzerstufen. Die Abluft aus der Trocknung wird über insgesamt drei Zyklone geleitet, wobei zwei von Ihnen mit Wasser beaufschlagt werden, um die Staubemissionen zu minimieren. Dem dritten Zyklon ist eine Abluftwäsche nachgeschaltet. Die Abluft des Prillturms wird ebenfalls in einer Wäsche gereinigt. Die Waschwässer werden über den Mutterlaugenbehälter wieder in den Prozess zurück geführt.

2.3.2 Emissionsdaten und Energieverbräuche

2.3.2.1 Abwasseremissionen

Im Rahmen eines innerbetrieblichen Programms zur Verminderung der Stickstoffeinleitung in den Rhein, wurden bei der Harnstoffsynthese der BASF alle Möglichkeiten ausgeschöpft, den Anfall von Abwasser so weit wie möglich zu unterbinden. Waschwässer aus den verschiedenen Abluftwäschen werden daher in den Prozess zurück geführt.

Nachteil der Waschwässerrückführung ist jedoch ein höherer spezifischer Energieverbrauch, da sich durch den höheren Wasseranteil das Reaktionsgleichgewicht zum Nachteil der Harnstoffbildung verschiebt (vgl. Reaktionsgleichung 2). Um dennoch hohe Produktausbeuten zu erreichen, wird die Rezirkulation für NH_3 und CO_2 erhöht, was einen höheren Energiebedarf zur Folge hat.

Das Reaktionswasser aus der Synthese wird als Produkt auf zwei Wegen abgegeben:

1. Für die Weiterverarbeitung als Leim wird eine Harnstoff-Lösung abgegeben.

2. Wasser aus der Vakuumkristallisation wird durch Strippung so vorbehandelt, dass es als Kühlturmzusatzwasser eingesetzt wird.

In den Schmutzwasserkanal wird kein Abwasser abgegeben.

2.3.2.2 Abluftemissionen

Die wesentlichen Emissionsquellen bei der Harnstoffsynthese der BASF sind (vgl. Abbildung 1):

- Carbamatersetzung
- Harnstofftrocknung mit Luft
- Prilling

Die aus der Carbamatersetzung anfallende Abluft enthält neben NH₃-Resten im Wesentlichen Inertgase aus den Ausgangsgasen sowie Sauerstoff aufgrund der Luftzugabe in die Synthese. Sie wird nicht in die Atmosphäre abgegeben, sondern einer Verbrennungsanlage unter Energienutzung zugeführt. Die Emissionsdaten der Harnstofftrocknung und dem Prilling sind in **Tabelle 3** zusammengestellt. Durch die Verwendung von Reaktionswasser aus der Vakuumkristallisation als Kühlturmzusatzwasser können als weitere Emissionsquelle NH₃-Reste im Kühlkreislauf ausgestrippt werden. **Abbildung 2** zeigt die Zuordnung der Emissionen zu den verschiedenen Prozessschritten der Harnstoffsynthese.

Tabelle 3: Emissionsdaten der Harnstoffproduktion im Werk der BASF*

	NH ₃		Staub	
	[g/t Produkt]	[mg/m ³]	[g/t Produkt]	[mg/m ³]
Harnstofftrocknung				
Anlage 1+2 (2 Zyklone)	90 ²⁾	60 ¹⁾	30 ²⁾	20 ¹⁾
Anlage 3 (Zyklon + Wäscher)	55 ⁴⁾	35 ³⁾	30 ⁴⁾	20 ³⁾
Prilling	600 – 700 ⁵⁾	30 ¹⁾	1.000 – 1.300 ⁵⁾	55 ¹⁾

* Die angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf die durchgesetzten Teilmengen.

1) Messergebnis/Emissionserklärung (gemittelter Halbstundenwert)

2) berechnet aus Konzentration [mg/m³] und techn. Kapazität

3) genehmigter Wert (neuer Anlagenteil)

4) berechnet aus genehmigter Konzentration [mg/m³] und techn. Kapazität

5) berechnet aus Konzentration [mg/m³] und Produktionshöhe inkl. typ. Schwankungsbreite der Messungen und Produktionen

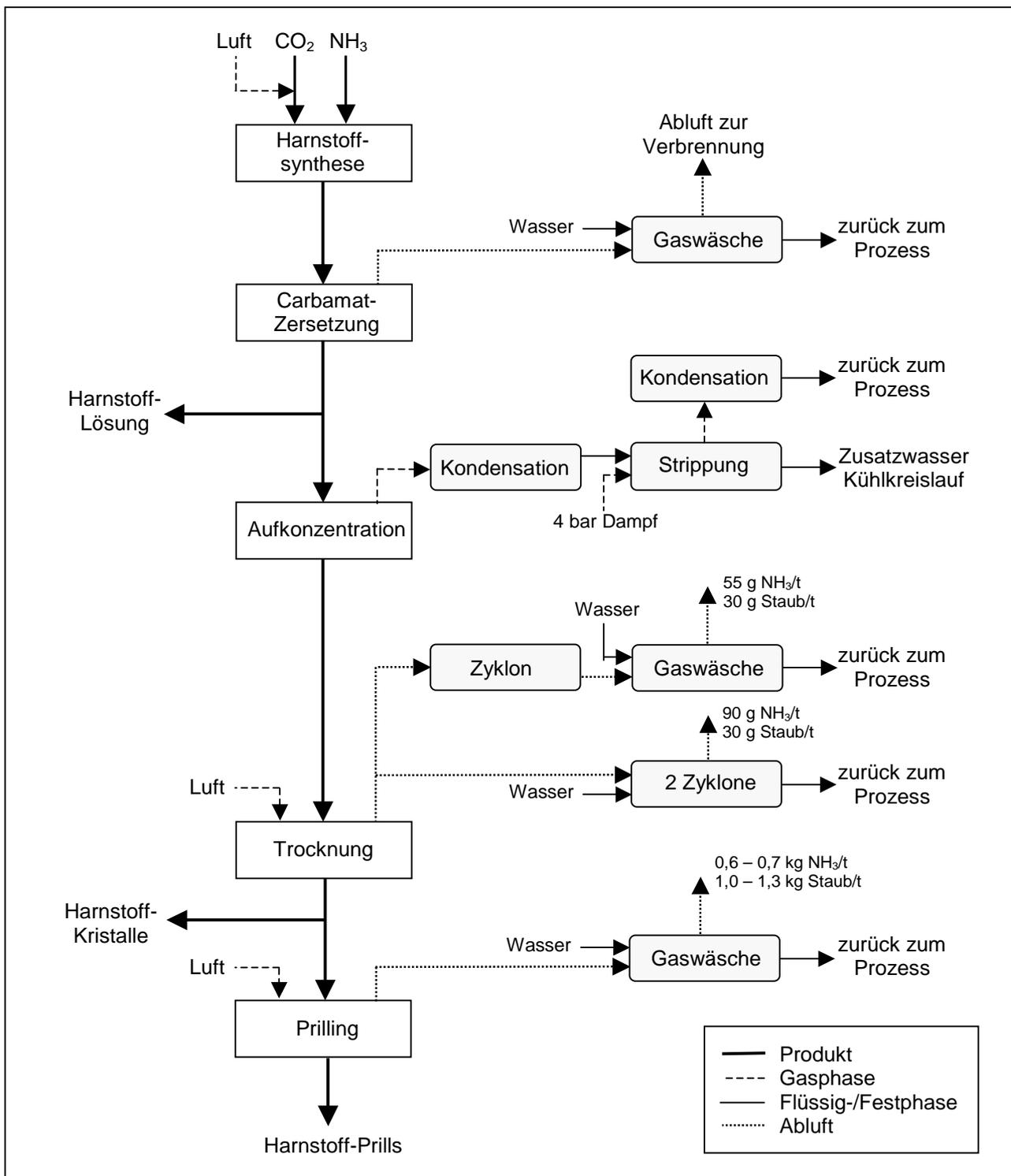


Abbildung 2: Emissionsquellen und typische –mengen beim Lösungs-Kreislauf-Verfahren

2.3.2.3 Energieverbrauch

Für die Zersetzung des Carbamats muss Wärme zugeführt werden, um einen ausreichenden Umsatz zu erreichen. Auf der anderen Seite wird zur Absorption von NH_3 und CO_2 gekühlt. Die hierbei anfallende Abwärme wird zurück gewonnen und zur Kristallisation und Voreindampfung genutzt.

Insgesamt wird dem Prozess eine Dampfmenge von 1,3 t pro Tonne Harnstoff zugeführt. Hierbei handelt es sich um einen Mittelwert über alle Harnstoff-Produkte. Bei einer Bewertung des spez. Dampfverbrauches muss berücksichtigt werden, dass am Standort Ludwigshafen ein Gas- und Dampfturbinenkraftwerk betrieben wird. Strom und Dampf können deshalb energetisch günstig hergestellt und im Verbund des Standortes sinnvoll in der Harnstoffproduktion eingesetzt werden.

Das CO_2 wird elektrisch verdichtet. Der Strombedarf liegt ohne den CO_2 -Verdichter bei ca. 70 kWh_{el} pro Tonne Harnstoff.

2.4 CO_2 -Stripping-Verfahren

2.4.1 Herstellungsprozess

Das CO_2 -Stripping-Verfahren von Stamicarbon wird laufend fortentwickelt und an die jeweiligen Standortstrukturen angepasst. Es ist das Verfahren, das am häufigsten weltweit realisiert wurde. Ca. 50 % der Weltjahresproduktion basieren mittlerweile auf diesem Verfahren. **Abbildung 3** zeigt das Blockschema zur Harnstoffherstellung, wie es bei der SKW Piesteritz GmbH in Wittenberg betrieben wird.

Ammoniak und Kohlendioxid werden in dem Synthesereaktor bei 140 bar und 180 °C und einem NH_3/CO_2 -Verhältnis von 2,8 zu Harnstoff umgesetzt. Das Reaktionsgemisch gelangt anschließend in den Hochdruckstripper, in dem der größte Teil des nicht zu Harnstoff umgesetzten Carbamats mit CO_2 und indirekter Energiezuführung ausgetrieben wird. Dem CO_2 wird als Korrosionsinhibitor Luft zugegeben. Die Gasphase des Strippers wird in den Hochdruckkondensator geführt, wo es mit Ammoniak zu einer Carbamat-Lösung kondensiert. Die Restgase aus dem Synthesereaktor werden in einen Hochdruckkondensator abgeleitet, in dem das Gas mit einem Teil der kondensierten Carbamat-Lösung aus der Niederdruckrektifikation kondensiert wird. Anschließend wird das Gas von

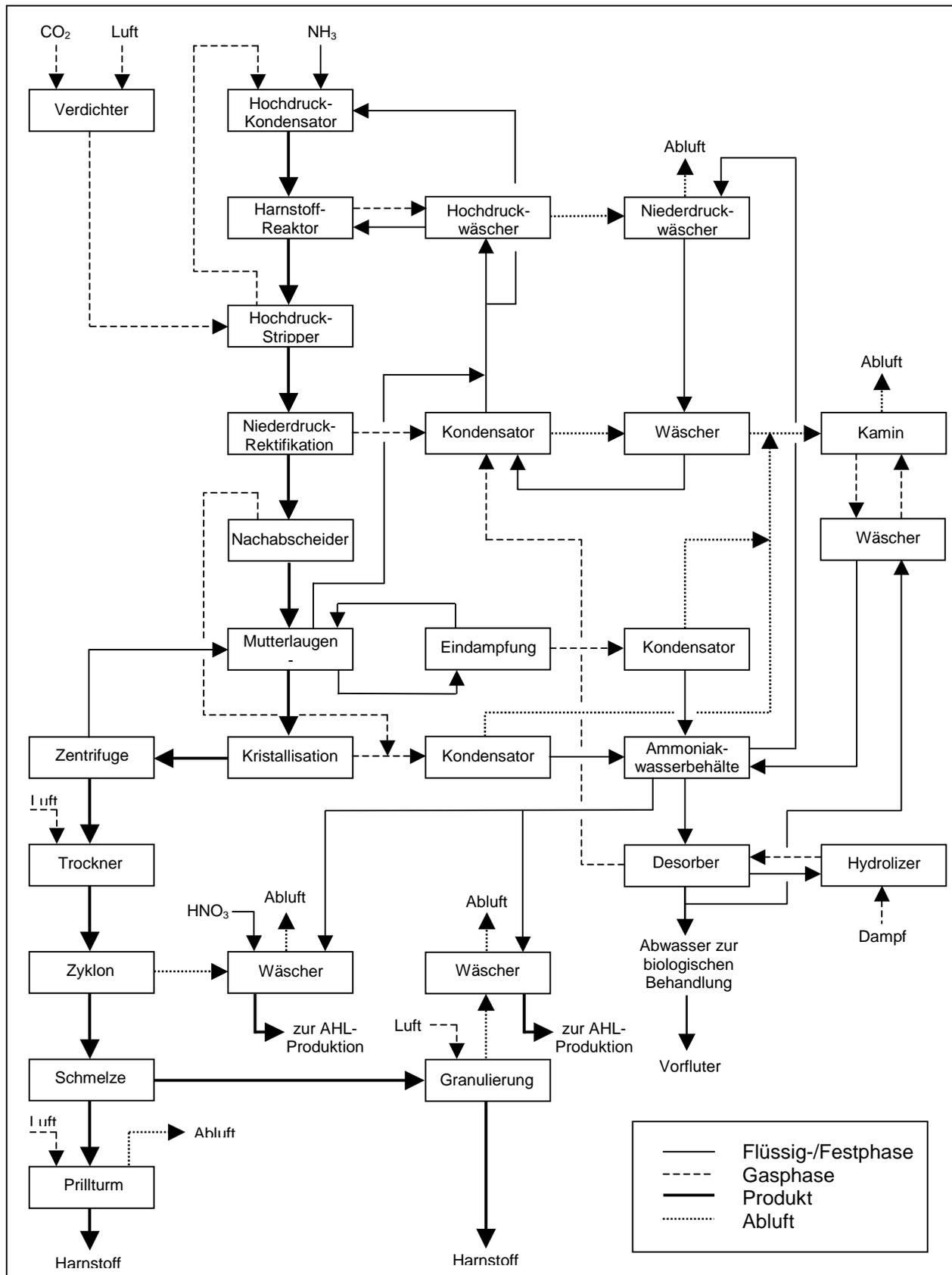


Abbildung 3: CO₂-Stripping-Verfahren der SKW Piesteritz

140 bar auf 4 bar entspannt und in einem Niederdruckwäscher mit einem niedrig konzentrierten Brüdenkondensat aus dem Ammoniakwasserbehälter gewaschen, bevor es in die Atmosphäre abgeleitet wird.

Das Reaktionsgemisch wird von 140 bar auf 3 bar entspannt und anschließend in einem Niederdruckzersetzer weiter vom Carbamat bzw. seinen Ausgangsstoffen befreit. Das Abgas wird kondensiert und nach einer Druckerhöhung dem Hochdruckwäscher sowie der Hochdruckkondensation zugeführt. Aus der Niederdruckrektifikation gelangt die Harnstofflösung in einen Nachabscheider, in dem unter Vakuum das Carbamat zersetzt wird. Es läuft dann eine 72 – 75 %ige Harnstofflösung in den Harnstofflösungsbehälter ab. In Piesteritz erfolgt anschließend die Kristallisation des Harnstoffs, wodurch der Biuret-Gehalt des Harnstoffs minimiert werden kann. Dazu wird die Harnstofflösung in den Mutterlaugenbehälter gepumpt, von dem aus die Eindampfung erfolgt. Weiterhin wird vom Mutterlaugenbehälter eine Vakuum-

kristallisation betrieben. Ein geringer Strom mit Biuret-angereicherter Lösung wird in den Prozess zurück geführt.

Die Brüden aus der Eindampfung sowie aus der Kristallisation werden kondensiert, wobei das Kondensat als 6 – 7 %ige NH_3 -Lösung in den Ammoniakwasserbehälter abgeleitet wird. Das verbleibende Abgas wird zusammen mit dem Abgas der Niederdruckrektifikation, das zuvor gewaschen wurde, über den Kamin in die Atmosphäre abgegeben.

Die Harnstofflösung wird in einer Zentrifuge weiter entwässert und die abgetrennten Kristalle mit heißer Luft getrocknet. Das Harnstoff/Luft-Gemisch wird in Zyklonen wieder getrennt, wobei der getrocknete Harnstoff anschließend geschmolzen und entweder einem Prillturm oder einer Granulation zugeführt wird. Beim Prilling wird die Abluft ohne Behandlung an die Atmosphäre abgegeben. Wegen der hohen Staubbelastung werden in Piesteritz die Prilltürme nur noch zu 35 bzw. 70 % ausgelastet, die restliche Aufarbeitung erfolgt in den Granulieranlagen bzw. in den Flüssigdüngeranlagen.

Geprillter Harnstoff wird überwiegend für industrielle Zwecke eingesetzt. Das Granulat besitzt eine höhere Festigkeit und Korngröße als Prills und wird vorzugsweise in der Landwirtschaft verwendet. Zur Granulation setzt SKW Piesteritz das Verfahren von Toyo Engineering ein, das in **Abbildung 4** dargestellt ist.

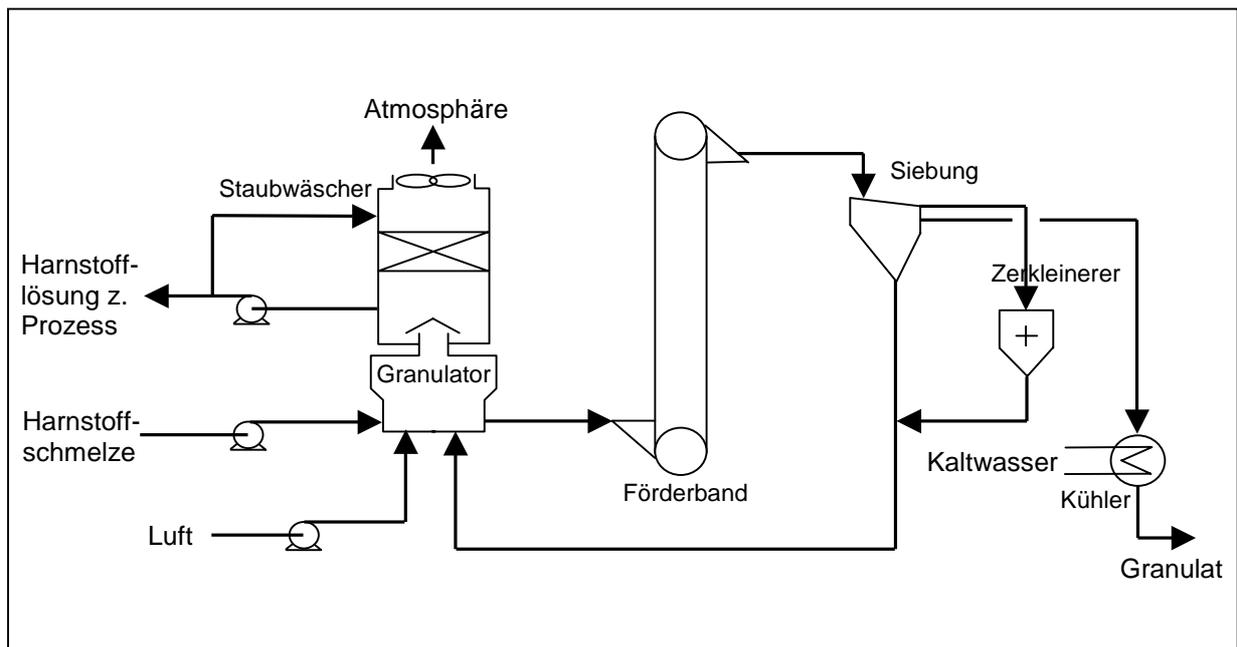


Abbildung 4: Granulationsverfahren der Firma Toyo Engineering

Bei diesem Verfahren wird die Schmelze in eine Wirbelschicht eingebracht. Die Abluft, die mit Staub und NH_3 belastet ist, wird in einen Wäscher geführt. Der abgetrennte Staub wird in den Produktionsprozess zurückgeführt, während die Abluft nach Passieren einer Wäsche in die Atmosphäre abgegeben wird. Das Granulat aus der Wirbelschicht wird anschließend gesiebt. Zu kleine Granulate werden in den Granulator zurückgeführt, zu große werden zerkleinert und ebenfalls in die Wirbelschicht zurück geführt. Das Produkt wird anschließend gelagert und verkauft.

Bei der Herstellung von Harnstoff fällt als Nebenprodukt Reaktionswasser an, das in der Eindampfung bzw. Kristallisation vom Harnstoff abgetrennt wird und Reste von Ammoniak und Kohlendioxid enthält.

Herkunftsquellen sind die Kondensate aus der Eindampfung und der Kristallisation. Darüber hinaus fallen Prozesswässer bei der Vakuumerzeugung an. Weil das Prozesswasser nur gering mit Ammoniak belastet ist, wird es zum Teil als Waschwasser im Niederdruckwäscher und im Wäscher der Niederdruckrektifikation wieder eingesetzt. Darüber hinaus wird es unter Zusatz von Salpetersäure als Waschwasser zur Behandlung der Abluft aus den Zyklonen sowie aus der Granulation eingesetzt. Durch die Zugabe von Salpetersäure, die ebenfalls im Werk produziert wird, wird die Absorption des Ammoniaks erhöht. Das anfallende

Waschwasser ist mit Ammoniumnitrat und Harnstoff (AH-Lösung) belastet und wird nach Eindampfung in der Flüssigdüngerherstellung eingesetzt.

Das Prozesswasser, das nicht als Waschwasser zurückgeführt und wiederverwertet werden kann, wird einer Behandlung zugeführt, wie sie in **Abbildung 5** dargestellt ist. Dort wird das Wasser erwärmt und einem Desorber 1 zugeführt, in dem NH_3 und CO_2 durch Niederdruckdampf entfernt wird. Das Abwasser wird anschließend auf $190\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und gelangt in den Hydrolysereaktor, in dem bei 9 bar Harnstoff durch die Zugabe von 25 bar Dampf zu NH_3 und CO_2 gespalten wird. Nach Entspannung wird das Wasser im Desorber 2 von Ammoniak und Kohlendioxid befreit. Das so behandelte Abwasser wird abschließend einer biologischen Kläranlage zugeführt oder betrieblich weiter als Zusatzwasser für Rückkühlwerke genutzt.

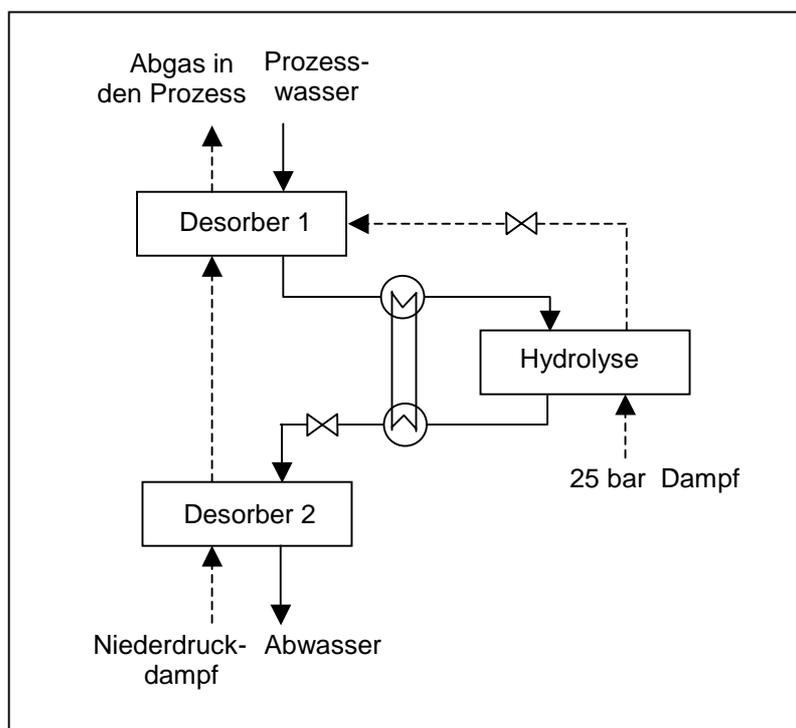


Abbildung 5: Blockschaltbild der Prozesswasserbehandlung

2.4.2 Emissionsdaten und Energieverbräuche

2.4.2.1 Abluftemissionen

Bei der Harnstoffproduktion im Werk der SKW Piesteritz fällt Abluft insgesamt an 5 Emissionsquellen an (vgl. Abbildung 3):

- Niederdruckwäscher
- Kamin
- Harnstofftrocknung mit Luft (pneumatische Förderung)
- Prilling
- Granulierung

Sämtliche Abluftströme außer die Abluft aus dem Prillturm werden vor Abgabe in die Atmosphäre einer Wäsche unterzogen. Die wesentlichen Emissionsdaten sind in **Tabelle 4** zusammengestellt. In **Abbildung 6** sind die Emissionsdaten nochmals den verschiedenen Prozessschritten zugeordnet.

Tabelle 4: Emissionsdaten der Harnstoffproduktion im Werk der SKW Piesteritz

	NH ₃		Staub	
	[g/t Produkt]	[mg/m ³]	[g/t Produkt]	[mg/m ³]
Niederdruckwäsche (Harnstoffsynthese)	70	2.000	-	-
Harnstofftrocknung	< 20	< 20	< 20	< 20
Prilling	1.600	60	1500 / 1.250 (Ø < 5 µm)	50/75
Granulierung	300	50	200	50

* Bei den angegebenen Staubkonzentrationen handelt es sich um gemittelte Halbstundenwerte aus kontinuierlichen Messungen. (SKW Piesteritz ist europaweit der einzige Harnstoffproduzent mit einer kontinuierlichen Staubmessung). Die Ammoniak-Werte sind gemittelte Einzelwerte.

2.4.2.2 Abwasser

Innerhalb des Herstellungsverfahrens fällt an folgenden Stellen Prozesswasser an:

- Kondensate aus der Kristallisation und Eindampfung
- Ejektoren zur Vakuumerzeugung
- Spül- und Reinigungswasser

Am Standort Wittenberg wird das Prozesswasser zunächst im Ammoniakwasserbehälter gesammelt. Bei einer Harnstoffproduktion von 1.000 t/d fällt eine Prozesswassermenge von durchschnittlich annähernd 500 m³/d an. Die Hauptquelle des Prozesswassers ist die eigentliche Synthesereaktion, bei der stöchiometrisch pro Tonne Harnstoff 0,3 t Wasser anfallen. Weitere Quellen sind beispielsweise Spül- und Reinigungswasser sowie Dampf, der im Prozess sowie in der Abwasserbehandlungsanlage eingesetzt wird. Bezogen auf die Masse sind im Prozesswasser 6 % NH₃, 4 % CO₂ und 1 % Harnstoff enthalten.

Mit einem Teil des im Ammoniakwasserbehälter gesammelten Prozesswassers werden im Werk der SKW Piesteritz alle Abluftwäscher der Harnstoffherstellung betrieben. Das Waschwasser wird zum Teil nach Eindampfung der Flüssigdüngerherstellung zugeführt oder nach Kondensation in den Prozess zurück geführt. Der überwiegende Anteil des Prozesswassers wird zur Prozesswasserbehandlung abgeleitet. Innerhalb der bereits oben beschriebenen Prozesswasseraufbereitung werden Harnstoff, NH₃ und CO₂ aus dem Prozesswasser entfernt, wobei die Gase zur Harnstoffsynthese zurück geführt werden. Das behandelte Prozesswasser wird anschließend zur biologischen Abwasserbehandlungsanlage abgegeben. Pro Tonne produzierten Harnstoff fallen etwa 0,46 m³ Prozesswasser mit einer CSB-Fracht von ca. 0,05 kg und einer N-Fracht von 0,1 kg an. Anfallende Leckagewässer werden separat aufgefangen und behandelt. Diese werden dann entweder auch zur Flüssigdüngerherstellung verwendet oder kontrolliert der Abwasserbehandlung zugeführt.

2.4.2.3 Energieverbräuche

Insgesamt betrachtet liefert der beschriebene Prozess der Harnstoffherstellung Wärme im Überschuss. Dennoch muss dem Prozess aufgrund der unterschiedlichen verfahrenstechnischen Teilschritte Wärme zugeführt werden. Einen Wärmeüberschuss liefert die Carbamatbildung im Hochdruckkondensator. Die Reaktionswärme wird durch Erzeugung von 4 bar Dampf abgeführt. Ein Teil des Dampfes wird zur Carbamatersetzung, in der Niederdruck-Rektifikation und in der Eindampfung verwendet.

Einen hohen Wärmebedarf hat der Hochdruck-Stripper, für dessen Beheizung 20 bar Dampf erforderlich ist. Dieser steht aus dem Herstellungsprozess nicht zur Verfügung, sondern muss von Außen zugeführt werden. Da an einem Industriestandort

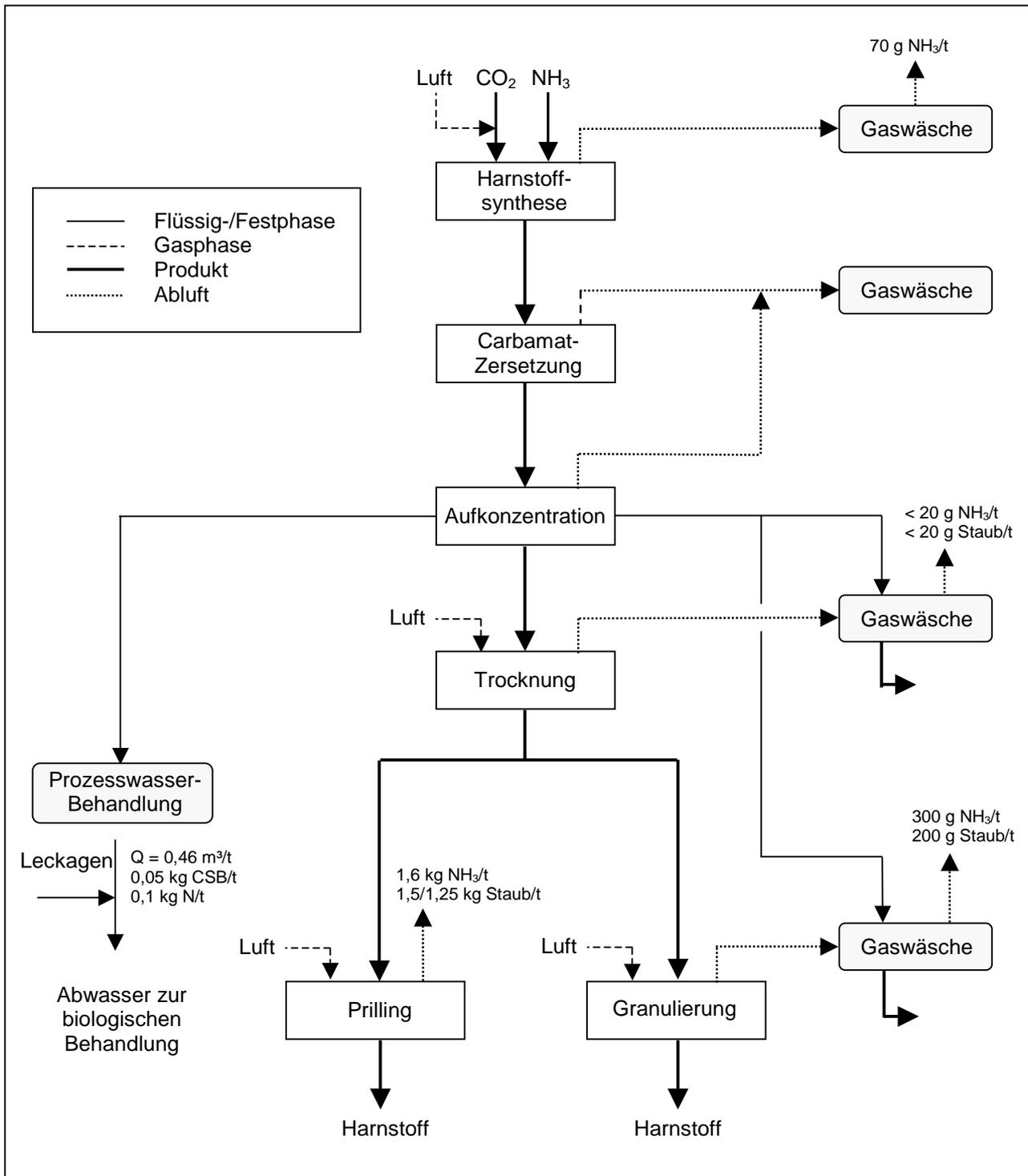


Abbildung 6: Emissionsquellen und typische –mengen des CO₂-Stripping-Verfahrens

die Harnstoffsynthese immer an die Ammoniaksynthese gekoppelt ist, wird in der Regel der erforderliche 20 bar Dampf von der NH₃-Anlage bezogen. Auch bei der

Prozesswasserbehandlung ist zur Spaltung des Harnstoffes in NH_3 und CO_2 25 bar Dampf erforderlich.

Nach Herstellerangaben ist zur Harnstoffherstellung nach dem Stamicarbon-Verfahren eine Dampfzugabe von 0,92 t pro Tonne produzierten Harnstoff erforderlich.

Die wesentlichen Verbraucher elektrischer Energie sind bei der Harnstoffsynthese die Kolbenverdichter, die das eingesetzte CO_2 auf Synthesedruck komprimieren, und die Hochdruckpumpen, die das flüssige Ammoniak auf Synthesedruck bringen bzw. die die kondensierten Reaktionsgase von 3 auf 150 bar komprimieren und in den Prozess zurückführen. Der elektrische Energieverbrauch beträgt ohne den CO_2 -Verdichter ca. 43 kWh pro Tonne gepillten Harnstoff. Zusätzlich beträgt der Elektroenergiebedarf für die Granulierung nach dem Verfahren der Firma Toyo Engineering 23 kWh/t.

Der Kühlwasserbedarf liegt bei 70 t/t Harnstoff.

Die genannten Dampf- und Energieverbräuche können je nach Industriestandort stark variieren, wobei die Verbrauchszahlen davon abhängen, ob die CO_2 -Verdichter mit Dampf betrieben werden oder mit einem Elektromotor ausgerüstet sind.

2.5 NH_3 -Stripping-Verfahren

2.5.1 Herstellungsprozess

Das NH_3 -Stripping-Verfahren wird bei Hydro Agri in Brunsbüttel betrieben. In **Abbildung 7** ist das Blockschema zur Harnstoffherstellung nach dem Snam-Progetti-Verfahren dargestellt. Bei diesem Verfahren wird Ammoniak und Kohlendioxid bei 150 bar, 170 °C und einem Molverhältnis von 3,5 im Synthesereaktor umgesetzt. Der Ablauf wird einem Stripper zugeführt, in dem der größte Teil des nicht umgesetzten Carbamats durch Freisetzung des überschüssigen Ammoniaks zersetzt wird. Das verbleibende Carbamat sowie CO_2 werden anschließend einem Vorzersetzer sowie zwei weiteren Zersetzern zugeführt. Letztere werden bei 17 bzw. 4,5 bar betrieben. Das dort freiwerdende CO_2 sowie NH_3 werden kondensiert und als zurückgewonnene Carbamat-Lösung mit den NH_3 - und CO_2 -Dämpfen aus dem Stripper vermischt. Das Gemisch gelangt anschließend in den Carbamat-Kondensator und von dort über einen Separator wieder zum Reaktor.

Die nicht kondensierten NH_3 -Dämpfe aus dem Vorzersetzer sowie dem Zersetzer 1 werden einem NH_3 -Kondensator zugeführt, in dem auch frisches NH_3 eingebracht wird. Das flüssige Ammoniak wird anschließend in den Reaktor gepumpt. Die den NH_3 -Kondensator verlassenen Inertgase, die auch noch mit Ammoniak beladen sind, werden einer zweistufigen Wäsche zugeführt und anschließend in die Atmosphäre abgegeben. Der zweiten Waschstufe wird auch noch das Abgas des Zersetzers 2 zugeführt.

Die Harnstoff-Lösung aus den Zersetzern wird in einem Vakuumvorzersetzer sowie in einer zweistufigen Eindampfung aufkonzentriert. Die anfallenden Brüden werden kondensiert und in einem Wasservorlagebehälter zugeführt. Die Abluft des Behälters wird über einen Kamin in die Atmosphäre abgegeben. In der Prozesswasserbehandlung werden die flüchtigen Inhaltsstoffe des Kondensates, wie NH_3 und CO_2 , desorbiert und der nicht flüchtige Harnstoff in zwei Hydrolizern zersetzt. Hydro Agri führt den zwei parallel betriebenen Hydrolizern Dampf mit 25 bar bzw. 70 bar zu. Ein Teil des so behandelten Wassers wird in den Prozess zurück gegeben, der größte Teil gelangt als Abwasser zur Kläranlage.

Weil der Harnstoff aus den Eindampfern als Schmelze vorliegt, kann er über einen Vorlagebehälter direkt oder über einen Sammelbehälter geprillt werden. Hydro Agri verfügt über eine besondere Aufgabetechnik zur Prillung, die es ermöglicht, die Korngrößenverteilung der Prills sehr eng zu gestalten. Hierdurch kann der Staubanteil in der Abluft erheblich vermindert werden. Das besondere Merkmal der Aufgabetechnik ist, dass die Strahlen der Schmelze durch einen Rotationskorb in definierten Abständen abgeschnitten werden, so dass das Korngrößenspektrum ein Minimum an Staubpartikeln aufweist. Der Prillturm selbst hat einen Naturzug. Dies bedeutet, dass keine Luft über Ventilatoren in den Turm eingebracht werden. Nach dem Prilling wird das Produkt gelagert und verkauft.

2.5.2 Emissionsdaten und Energieverbräuche

2.5.2.1 Abluftemissionen

Die wesentlichen Emissionsquellen bei der Harnstoffsynthese der Hydro Agri in Brunsbüttel sind (vgl. Abbildung 8):

- Carbamatzeretzung
- Aufkonzentrierung
- Prilling

Die Abluftströme der Carbamatzeretzung werden vor Abgabe in die Atmosphäre einer Wäsche unterzogen. Die Abluft aus der Aufkonzentrierung wird ebenso ohne Behandlung in die Atmosphäre abgegeben wie die Abluft der Prilltürme. Die wesentlichen Emissionsdaten sind in **Tabelle 5** zusammengestellt. In **Abbildung 8** sind die Emissionsdaten nochmals den verschiedenen Prozessschritten zugeordnet.

Tabelle 5: Emissionsdaten der Harnstoffproduktion von Hydro Agri in Brunsbüttel

	NH ₃		Staub	
	[g/t Produkt]	[mg/m ³]	[g/t Produkt]	[mg/m ³]
Carbamatzeretzung	180	16.700	-	-
Aufkonzentrierung	150	29.300	-	-
Prilling	400	30	510	40

* Die in Tabelle 5 angegebenen Konzentrationen für Ammoniak und Staub sind gemittelte Halbstundenwerte, die auf mehreren Messungen basieren. So können beim Prillturm für NH₃ und für Staub zeitweise höhere Werte auftreten. Die produktbezogene Emissionsangabe beim Prilling basiert auf einer theoretischen Abluftmengenberechnung. Hydro Agri betreibt einen Prillturm mit Naturzug. Das heißt, dass keine definierte Luftmenge von unten hineingegeben wird. Abgeglichen wurden die Berechnungen mit einer messtechnischen Aufnahme des Strömungsprofils des Prillturms.

2.5.2.2 Abwasser

Prozesswasser fällt durch Kondensation und Wäsche der Abluft aus der Aufkonzentrierung an. Gemeinsam mit den Spül- und Reinigungsabwässern wird es zur Prozesswasserbehandlung abgeleitet. Pro Tonne produzierten Harnstoff fallen etwa 0,65 m³ Prozesswasser mit ca. 0,08 kg NH₃ und ca. 0,06 kg Harnstoff an. Letzteres entspricht einer CSB-Fracht von 0,048 kg/t.

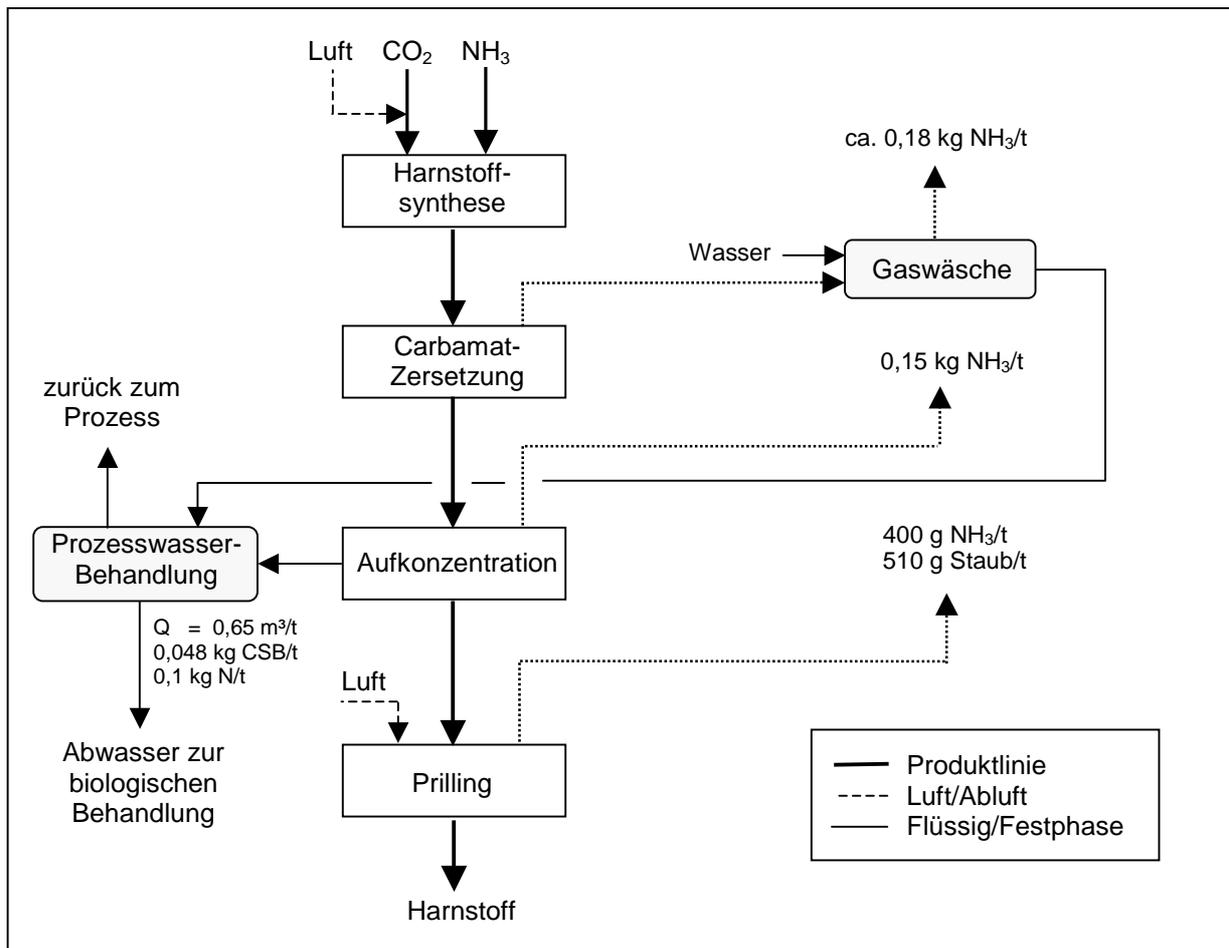


Abbildung 8: Emissionsquellen und typische –mengen des NH₃-Stripping-Verfahrens

2.5.2.3 Energieverbräuche

Für die Harnstoffherstellung nach dem Snam-Progetti-Verfahren ist eine Dampfzugabe (Mitteldruckdampf) von 0,85 t pro Tonne produzierten Harnstoff erforderlich. Der elektrische Energieverbrauch beträgt für die Gesamtanlage 115 kWh/t Produkt einschließlich des Strombedarfs für den CO₂-Verdichter. Ohne CO₂-Verdichter liegt der spezifische Strombedarf bei ca. 21 – 23 kWh pro Tonne Harnstoff. Der Kühlwasserbedarf beträgt 75 t/t Produkt.

3 Zusammenfassung der Emissionsdaten und Energieverbräuche

In **Tabelle 6** sind alle Abluftfrachten und -konzentrationen für die verschiedenen Herkunftsquellen und Verfahren zusammenfassen dargestellt.

Tabelle 6: Zusammenfassung der Abluftemissionsfrachten- und konzentrationen

			Lösungs-Kreislauf	CO ₂ -Stripping	NH ₃ -Stripping
Harnstoffsynthese	NH ₃	g/t Produkt	-	70	-
		mg/m ³	-	2.000	-
Carbamatzersetzung	NH ₃	g/t Produkt	-		180
		mg/m ³	-		16.700
Aufkonzentrierung	NH ₃	g/t Produkt	-		150
		mg/m ³	-		29.300
Trocknung	NH ₃	g/t Produkt	90 (55)	< 20	-
		mg/m ³	60 (35)	< 20	-
	Staub	g/t Produkt	30	< 20	-
		mg/m ³	20	< 20	-
Prilling	NH ₃	g/t Produkt	600 - 700	1600	400
		mg/m ³	30	60	30
	Staub	g/t Produkt	1.000 - 1.300	1500/1250	510
		mg/m ³	55	50/75	40
Granulierung	NH ₃	g/t Produkt	-	300	-
		mg/m ³	-	50	-
	Staub	g/t Produkt	-	200	-
		mg/m ³	-	50	-

Bei der Bewertung der spezifischen Energieverbräuche sind die standortspezifischen Gegebenheiten bzw. Rahmenbedingungen zu berücksichtigen. Der Bedarf an elektrischer Energie wird bei allen drei Unternehmen maßgeblich von CO₂-Kompressor bestimmt. Eine Harnstoffanlage steht immer im Verbund mit einer Ammoniak-Synthese. Bei SKW Piesteritz wird das benötigte CO₂ in der Ammoniak-Synthese auf

26 bar vorverdichtet. In der Harnstoffsynthese wird es weiter auf den Synthesedruck von ca. 150 bar gebracht.

Bei Hydro Agri wird dagegen in der Harnstoffanlage das CO₂ von Atmosphärendruck auf den Synthesedruck komprimiert. Die BASF verfügt über eine zentrale Verdichterstation. Dort bezieht die Harnstoff-Anlage das CO₂ quasi aus der Leistung, wobei es schon den Synthesedruck von 200 bar hat. Tatsächlich vergleichbar sind somit nur die spezifischen Werte des Elektroenergiebedarfs ohne CO₂-Verdichtung (**Tabelle 7**).

Tabelle 7: Spezifische Energieverbräuche

	spezif. Elektroenergiebedarf ohne CO ₂ -Verdichter		Dampfbedarf t Dampf/t Produkt
	kWh/t Produkt	kJ/t Produkt	
Lösungs-Kreislauf- Verfahren	70	ca. 0,25 x 10 ⁶	1,3 (ca. 2,47 x 10 ⁶ kJ/t Produkt)
CO ₂ -Stripping	43	ca. 0,15 x 10 ⁶	0,92 (ca. 1,75 x 10 ⁶ kJ/t Produkt)
NH ₃ -Stripping	21 – 23	ca. 0,08 x 10 ⁶	0,85 (ca. 1,61 x 10 ⁶ kJ/t Produkt)

Alle Angaben beziehen sich auf die Harnstoff-Synthese mit anschließender Prillung. Neben der Prillung betreibt nur SKW Piesteritz noch eine Granulierung, deren spezifischer Energiebedarf bei ca. 23 kWh/t Harnstoff liegt. Weil die synthetisierte Harnstoff-Schmelze jeweils zur Hälfte granuliert bzw. geprillt wird, ergibt sich hieraus ein Gesamtenergiebedarf (ohne CO₂-Verdichtung) von ca. 55 kWh/t Harnstoff.

Neben dem spezifischen Bedarf an Elektroenergie wurde in Tabelle 7 auch der spezifischen Dampfbedarf zusammengestellt. Erst durch die Umrechnung auf kJ/t Produkt zeigt sich, dass der wesentliche Energiebedarf aus dem Wärmebedarf resultiert.