

German Notes on BAT for the production of

Large Volume Solid Inorganic Chemicals

Titandioxid

Endbericht

Institut für Umwelttechnik und Management
an der Universität Witten/Herdecke gGmbH
Alfred-Herrhausen-Str. 44
58455 Witten

1 Allgemeine Informationen

Die Herstellung von Titandioxid erfolgt in Deutschland nach dem Sulfatverfahren und nach dem Chloridverfahren. Titandioxid wird insgesamt an vier Standorten produziert, wobei drei Werke das Sulfatverfahren und ein Werk sowohl das Sulfat- als auch das Chloridverfahren anwenden. **Tabelle 1.1** gibt einen Überblick über die Produktionsstandorte sowie die Produktionskapazitäten der jeweiligen Produzenten:

Tabelle 1.1: Titandioxid-Hersteller in Deutschland

Hersteller	Standort	Produktionskapazität	Verfahren
KRONOS TITAN GmbH & Co.OHG	Leverkusen	30.000 t/a 100.000 t/a	Sulfatverfahren Chloridverfahren
KRONOS TITAN GmbH & Co.OHG	Nordenham	62.000 t/a	Sulfatverfahren
Kerr-McGee Pigments GmbH & Co.KG	Uerdingen	130.000 t/a	Sulfatverfahren
Sachtleben AG	Duisburg	100.000 t/a	Sulfatverfahren

2 Herstellung von Titandioxid in Deutschland

2.1 Herstellung von Titandioxid nach dem Sulfatverfahren

2.1.1 Herstellungsprozess

Das Verfahren der Herstellung von Titandioxid nach dem Sulfatverfahren ist in **Abbildung 2.1.1.1** als Blockschema dargestellt. Die eingesetzten Rohstoffe Ilmenit oder Titanschlacke werden zunächst auf einen Feuchtegehalt von < 0,1 % getrocknet. Die Trocknung ist erforderlich, um eine Erwärmung und eine vorzeitige Reaktion beim Mischen mit Schwefelsäure zu vermeiden. In Kugelmøhlen werden

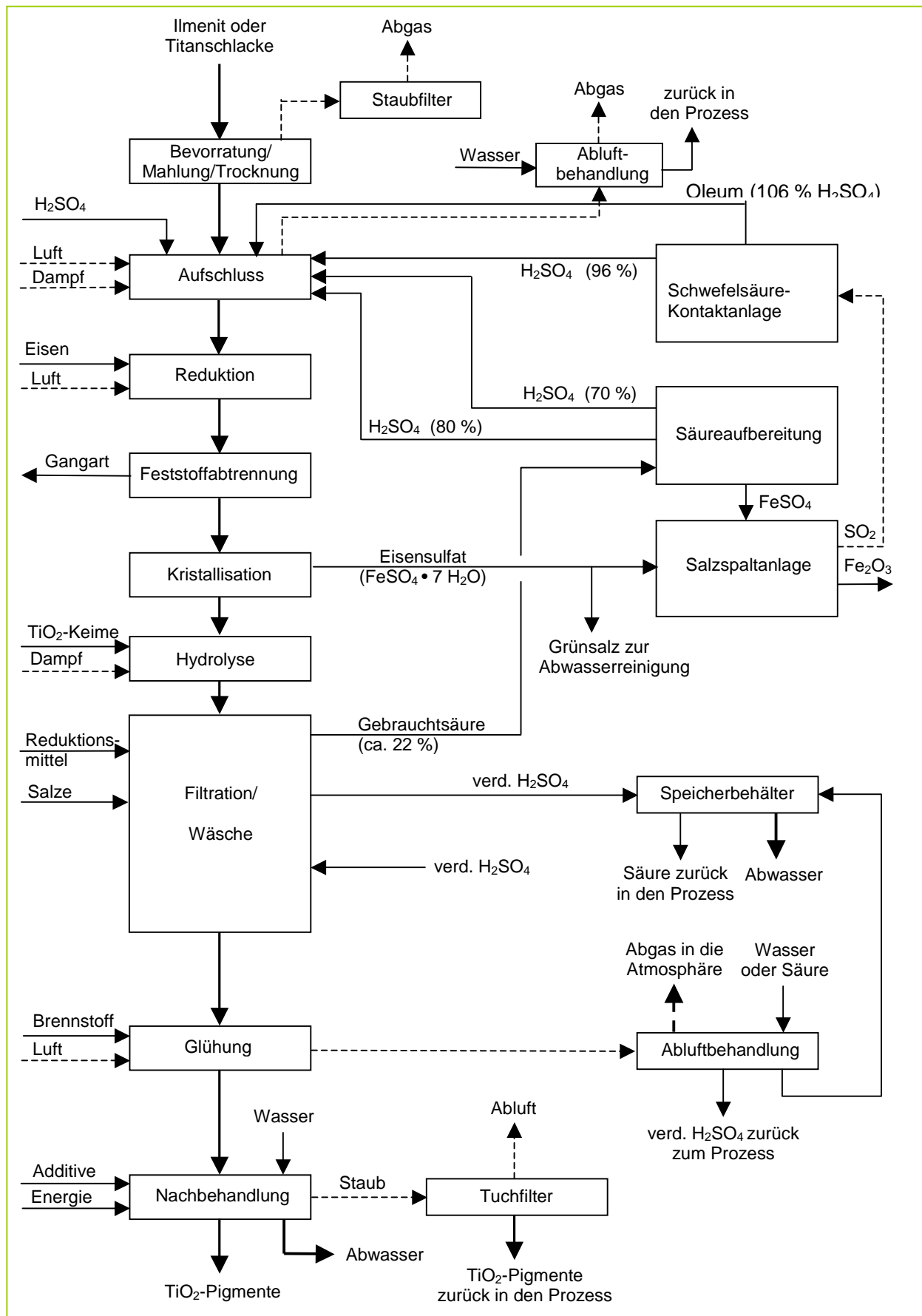


Abbildung 2.1.1.1: Herstellung von Titandioxid nach dem Sulfatverfahren

die getrockneten Rohstoffe auf eine mittlere Korngröße von ca. 40 µm gemahlen. Die entstehenden Abluftströme werden über einen Staubfilter geführt.

Beim anschließenden diskontinuierlichen Aufschlussverfahren werden die gemahlenen Titan-Rohstoffe mit Schwefelsäure gemischt. Je nach den angewandten Aufbereitungsverfahren an den Produktionsstandorten schwankt die Konzentration der zugesetzten H_2SO_4 zwischen 92 und 106 %. Die Reaktion im Aufschlussbehälter wird durch Zugabe von Wasser, H_2SO_4 (<70 %) und evtl. Dampf gestartet. Durch die Hydrationswärme der Säure stellt sich zunächst eine Reaktionstemperatur von 50 – 70 °C ein, die dann durch die exotherme Sulfatbildung gemäß Reaktionsgleichung (1) auf 170 – 220 °C ansteigt.



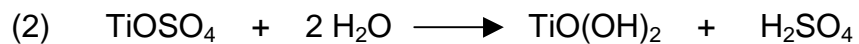
Nach Erreichen der Maximaltemperatur muss die Aufschlussmasse je nach Rohstoff 1 – 12 Stunden lang reifen, um einen möglichst hohen Aufschlussgrad zu erreichen. Die hierdurch entstehende Abluft wird vor Abgabe in die Atmosphäre einer Behandlung zugeführt.

Die Aufschlussmasse wird im Aufschlussbehälter mit kaltem Wasser oder verdünnter Säure, die aus dem Prozess zurückgeführt wird, gelöst. Hierbei muss eine Temperatur von < 85 °C eingehalten werden, um eine vorzeitige Hydrolyse zu vermeiden. Während des Lösens wird durch Einblasen von Luft gerührt. Die Lösegeschwindigkeit kann durch Einblasen von Luft während des Aufschlusses und der Reifung erhöht werden. Die TiO_2 -Konzentration der Lösung liegt bei 8 – 12 % (Ilmenit-Aufschluss) bzw. 13 – 18 % (Schlacke-Aufschluss). Um die Mitfällung der Fe^{3+} -Ionen bei der Hydrolyse zu verhindern, erfolgt beim Ilmenit-Aufschluss die Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} durch Zugabe von Eisen oder Ti^{3+} -Lösung.

Alle nicht aufgeschlossenen Feststoffe werden anschließend mittels Eindicker, Vakuumdrehfilter oder Filterpresse möglichst vollständig aus der Lösung abgetrennt. Die Lösungen enthalten 5 – 6 % FeSO_4 (Schlacke-Aufschluss) bzw. 15 – 20 % FeSO_4 nach Fe^{3+} -Reduktion (Ilmenit-Aufschluss). Beim Ilmenit-Aufschluss wird anschließend Eisensulfat $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ durch Vakuumkühlung auskristallisiert. Hierdurch wird der FeSO_4 -Ausstoß mit den Gebrauchsäuren vermindert und die TiO_2 -Konzentration der Lösung auf ca. 25 % erhöht. Das Salz wird durch Zentrifugieren oder Filtration abgetrennt. Das Eisensulfates kann als Grünsalz zur Ab-

wasserreinigung eingesetzt werden, oder es wird entwässert und der Salzspaltanlage zugeführt, in der die thermische Spaltung zu Fe_2O_3 und SO_2 erfolgt.

Entsprechend der Reaktionsgleichung (2) wird anschließend Titanoxidhydrat durch Hydrolyse bei 95 – 110 °C ausgefällt. Die Hydrolyse erfolgt in ausgemauerten Rührbehältern, in die Dampf direkt eingeleitet wird. Um die Hydrolyse bis TiO_2 -Ausbeuten von 93 – 96 % zu treiben, werden Hydrolysebeschleunigungskeime zugesetzt bzw. am Anfang der Hydrolyse erzeugt.



Nach der Hydrolyse enthält die flüssige Phase der Lösung 20 – 28 % H_2SO_4 und je nach Rohstoff unterschiedliche Mengen gelöster Sulfate. Das Hydrat wird durch Filtration von der Gebrauchsäure getrennt. An den deutschen Produktionsstandorten wird die Gebrauchsäure in einer Säureaufbereitungsanlage auf eine ca. 70 – 80 %ige H_2SO_4 aufkonzentriert und anschließend wieder zum Aufschluss der Titan-Rohstoffe eingesetzt. Anstelle der Aufbereitung und Wiederverwertung wird an verschiedenen Standorten im europäischen Ausland die Gebrauchsäure mit Kalkmilch neutralisiert, was zur Gipsbildung führt. Eine dritte Möglichkeit ist die Abgabe der Gebrauchsäure an die Düngemittelproduktion.

Im Anschluss an die Gebrauchsäureabtrennung wird das Hydrat mit Wasser oder schwacher Säure gewaschen. Die auch nach einer sauren Wäsche noch verbleibenden Schwermetall-Verunreinigungen des Hydrats (Fe, Cr, Mn, V) werden durch die Zugabe von Reduktionsmittel (z. B. Ti^{3+} -Lösung oder Aluminium) und Säure entfernt (Bleiche). Nach einer weiteren Filtration und Wäsche mit verdünnter Säure enthält das Hydrat nur noch geringe farbgebende Verunreinigungen. Die bei der Wäsche des Hydrats abfiltrierten Säuren werden in Speicherbehältern gesammelt, aus dem sie wieder in den Prozess zurückgeführt werden können bzw. als Abwasser abgegeben werden.

Nach dem Waschen enthält das Hydrat noch 5 – 10 % H_2SO_4 in gebundener Form. Zur Herstellung eines kristallisierten (Anatas-, Rutilstruktur), möglichst reinen technischen TiO_2 wird das Hydrat in einem Drehrohrofen gegläht. Je nach Glühtemperatur bildet sich relativ grobes Titandioxid mit unterschiedlichem Rutilgehalt.

Um Pigmente bestimmter Qualität zu erhalten, werden dem Hydrat vor dem Glühen Alkalimetall-Verbindungen sowie Phosphorsäure als Mineralisatoren (< 1 %) zuge-

geben. Das so dotierte Hydrat wird vor dem Eintrag in den Ofen filtriert. Hierdurch wird eine Entwässerung auf ca. 40 % TiO_2 -Gehalt (Vakuumdrehfilter) bzw. ca. 50 % TiO_2 -Gehalt (Pressfilter) erreicht.

Der Drehrohrofen wird mit Öl oder Gas beheizt. Etwa $\frac{2}{3}$ der gesamten Verweilzeit im Ofen von 7 – 20 h werden zum Trocknen des Gutes benötigt. Ab ca. 500 °C wird Schwefeltrioxid abgespalten, welches bei höheren Temperaturen partiell in SO_2 und O_2 zerfällt. Das Produkt erreicht max. Temperaturen von 800 – 1.100 °C. Das Abgas muss beim Verlassen des Ofens eine Temperatur von > 300 °C haben, um die Kondensation des H_2SO_4 in den Rohrleitungen zu vermeiden. Zwecks Energieeinsparung kann ein Teil des Abgases in die Brennkammer des Ofens zurückgeführt werden. Die Hauptmenge muss jedoch der Abgasreinigung zugeführt werden.

Der ausgetragene Klinker wird mit Luft gekühlt und anschließend gemahlen. Bei der Nachbehandlung des Mahlgutes werden Additive und Wasser zugegeben, was zu einem Abwasseranfall führt. Bei der Nachbehandlung fällt eine staubhaltige Abluft an, die zur Abtrennung der mitgeführten feinen TiO_2 -Pigmente über Tuchfilter geführt wird. Das zurückgehaltene Titandioxid wird anschließend in den Prozess zurückgeführt.

2.1.2 Schwefelsäure-Rückgewinnung

Beim Sulfatverfahren werden je nach Rohstoff 2,4 – 3,5 t konz. H_2SO_4 pro Tonne TiO_2 benötigt. Diese Schwefelsäure wird z. T. als Sulfat, insbesondere Fe(II) -Sulfat, bzw. als freie Schwefelsäure in der Gebrauchsäure aus dem Prozess freigesetzt. Insgesamt fallen ca. 6 – 9 t Gebrauchsäure je Tonne Pigment an.

Die Rückgewinnung der sowohl freien als auch gebundenen Schwefelsäure aus der Gebrauchsäure zeigt **Abbildung 2.1.2.1**. Dieses Verfahren ist in zwei Prozesse gegliedert:

1. Rückgewinnung der freien Säure durch Eindampfen
 2. thermisches Spalten der Sulfate und H_2SO_4 -Herstellung aus dem Schwefeldioxid
- Die Gebrauchsäure wird mit Hilfe von indirekt beheizten Zwangsumlaufverdampfungsanlagen auf ca. 70 % eingedampft. Bei dieser Konzentration hat Eisensulfat ein Löslichkeitsminimum. Die 70 %ige Säure wird gekühlt und nach der Kristallisation der Salze von diesen auf Filtern getrennt. Die nahezu salzfreie Säure wird nun entweder direkt oder nach einer weiteren Aufkonzentrierungsstufe im

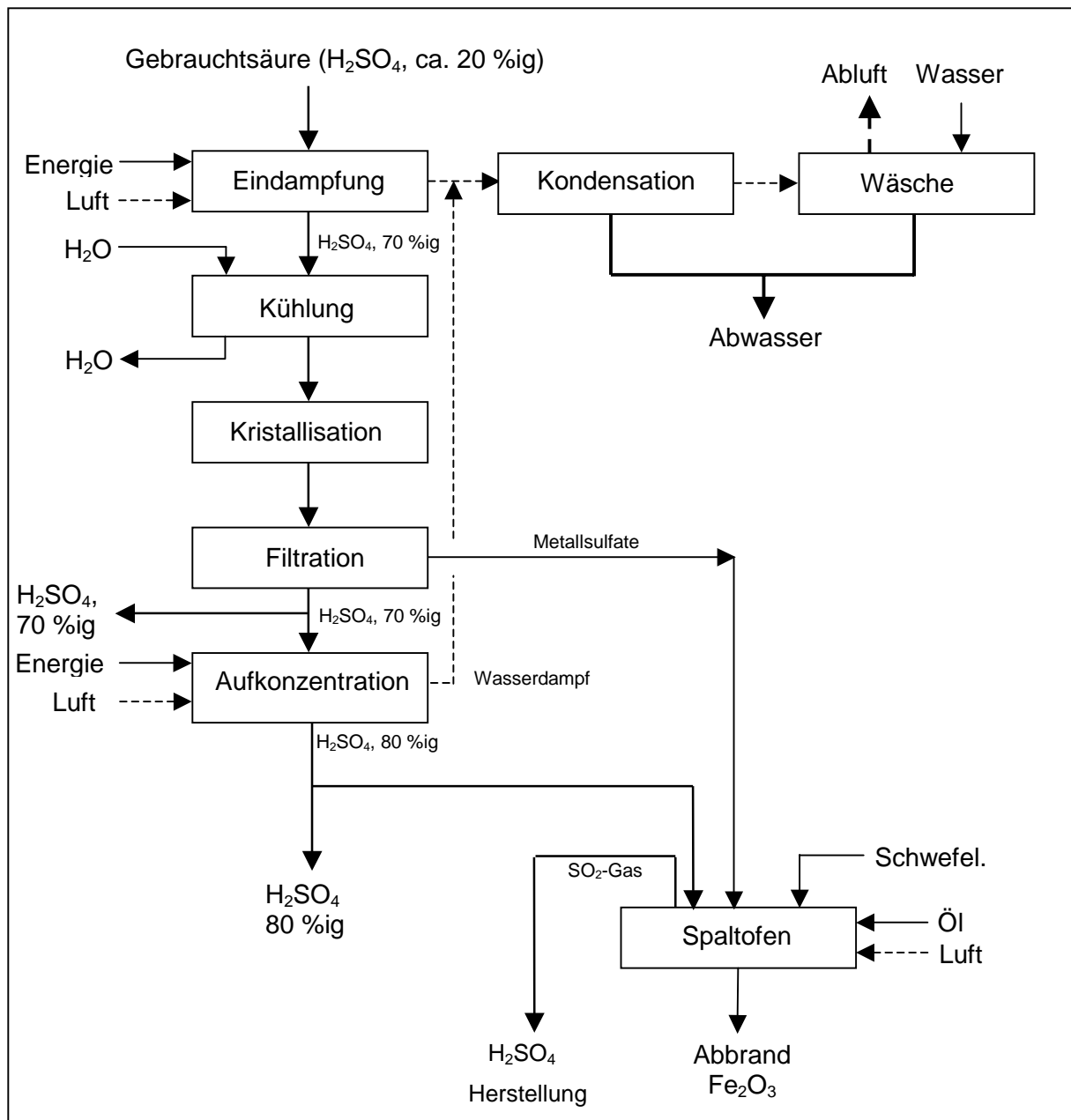


Abbildung 2.1.2.1: Schwefelsäure-Rückgewinnung

Aufschluss wieder eingesetzt. Alternativ kann sie auch für andere chemische Prozesse eingesetzt oder zu SO₂ gespalten werden.

Die abgetrennten stark schwefelsäurehaltigen Sulfate werden in Fließbettreaktoren bei Temperaturen von 800 – 1.000 °C in Schwefeldioxid und Eisenoxid gespalten. Als Brennstoffe können z. B. Schwefel, Kohle oder Öl eingesetzt werden. Das entstehende Schwefeldioxid wird nach der Reinigung zu Schwefelsäure verarbeitet. Der Eisenoxid-Rückstand (Abbrand) kann in der Zementindustrie eingesetzt werden. Die Gebrauchtsäure von KRONOS TITAN wird aus Leverkusen zu einer

Schwefelsäure-Rückgewinnungsanlage, die auf dem Gelände der Fa. Sachtleben betrieben wird, transportiert. Die aufbereitete Schwefelsäure wird bei KRONOS TITAN als 70 %ige und bei Sachtleben und Kerr-McGee als 80 %ige Säure wieder in den Prozess eingesetzt.

2.1.3 Emissionsdaten und Energieverbrauch

Die Emissionen aus der Herstellung von Titandioxid nach dem Sulfatverfahren sind in **Abbildung 2.1.3.1** dargestellt.

2.1.3.1 Abluftemissionen

Beim Sulfatverfahren sind im Wesentlichen folgende Emissionsquellen von Bedeutung:

1. Abluft aus der Bevorratung, Mahlung und Trocknung der Rohstoffe
2. Abluft beim Aufschluss der -Rohstoffe
3. Abgas aus dem Glühofen
4. Abluft aus der Produkt-Nachbehandlung

Abluft aus der Bevorratung, Mahlung und Trocknung

Die Abluftströme aus der Bevorratung, Mahlung und Trocknung werden vor Abgabe in die Atmosphäre über einen Staubfilter geführt.

Abluft beim Aufschluss der Titan-Rohstoffe

Das Verfahren zur Behandlung der Abluftströme aus dem Aufschluss ist von den eingesetzten Rohstoffen abhängig. Beim Einsatz von Ilmenit und bestimmten Schlacke/Ilmenitverhältnissen ist die SO_2 -Konzentration so gering, dass zur Behandlung eine Abluftwäsche ausreicht, wie das bei KRONOS TITAN der Fall ist. Das saure Waschwasser wird in den Prozess zurückgeführt. Alternativ zur Wiederverwendung wird das Waschwasser an einigen Standorten neutralisiert und als Abwasser abgegeben.

Eine weitere Behandlungsmöglichkeit, die insbesondere bei höheren SO_2 -Abluftkonzentrationen Anwendung findet, setzt sich aus den Stufen Strahlwäscher, nass-betriebene elektrische Gasreinigung sowie weiteren Waschkammern zusammen. Eine derartige Abgasreinigungsanlage wurde beispielsweise von der Fa. Sachtleben

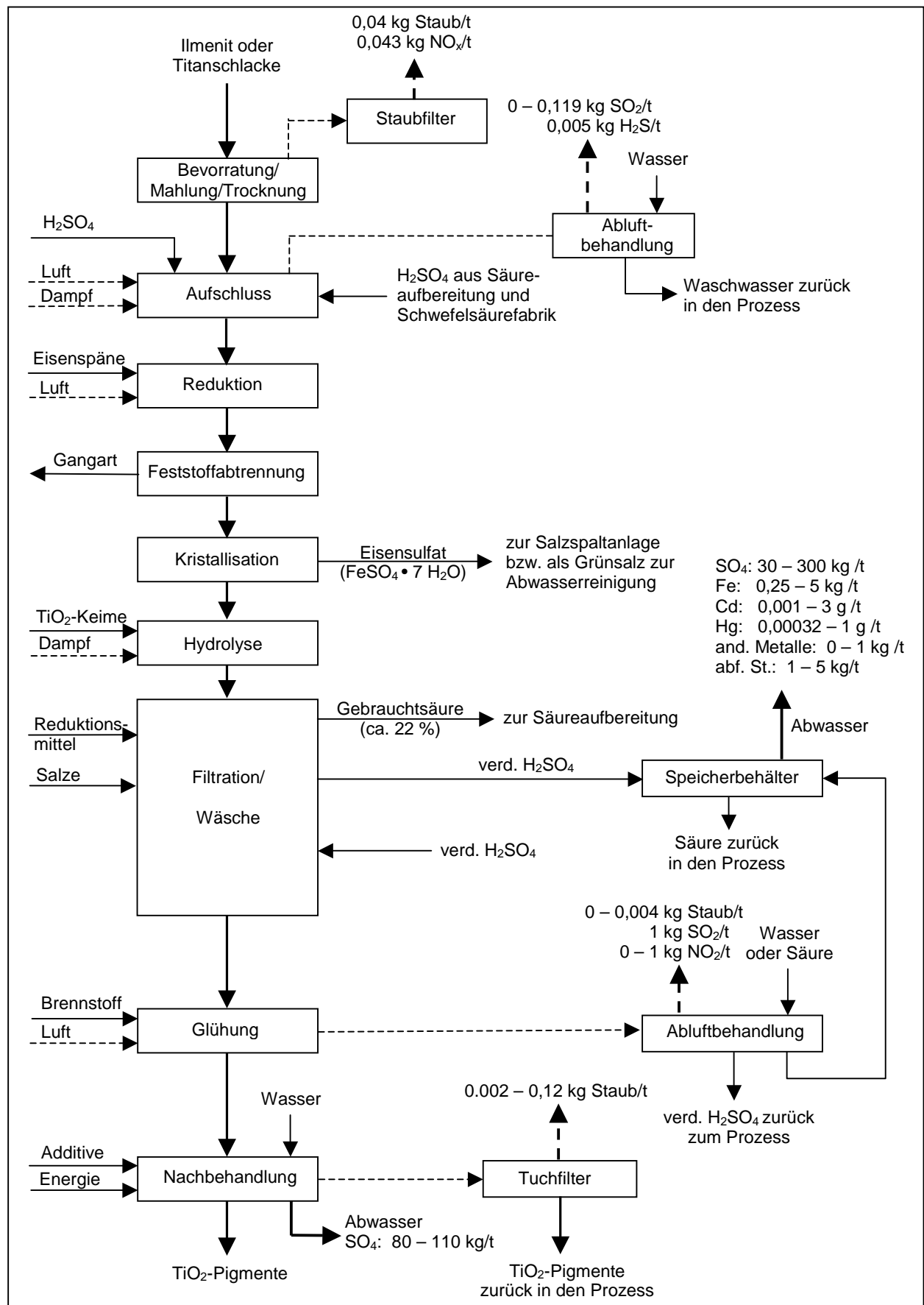


Abbildung 2.1.3.1 : Emissionen beim Sulfatverfahren

installiert, wodurch eine deutliche Verminderung der SO_2 - und H_2S -Konzentrationen erreicht werden konnte.

Abgas aus dem Glühofen

Auch für die Abgase aus dem Glühofen wurden verschiedene Behandlungskonzeptionen entwickelt. Bei der Fa. KRONOS TITAN werden z. B. der Staub in einem Wäscher abgetrennt, anschließend die H_2SO_4 -Nebel aus den Abgasen durch elektrostatische Gasreinigung abgeschieden, bevor im nachgeschalteten Wäschersystem Schwefeltrioxid und Schwefeldioxid mit Wasser oder Säure ausgewaschen werden. Die gereinigten wasserdampfgesättigten Gase werden über einen Kamin in die Atmosphäre abgegeben.

Eine weitere Möglichkeit zur Rauchgasentschwefelung ist der Einsatz kohlenstoffhaltiger Adsorbentien wie Aktivkohle oder Aktivkoks. Beispielsweise betreibt die Fa. Sachtleben zur Behandlung der Abgase aus der Glühung das sogenannte Sulfacid-Verfahren (siehe **Abbildung 2.1.3.1.1**).

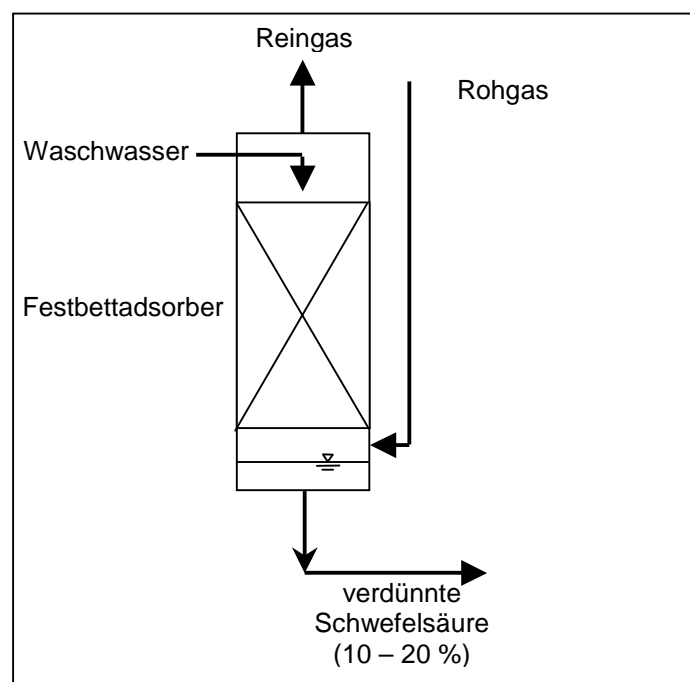


Abbildung 2.1.3.1.1: Sulfacid-Verfahren zur Reinigung schwefeldioxid-beladener Abgase

Hierbei wird das Adsorbens kontinuierlich im Festbett regeneriert, indem die beladene Aktivkohle mit Wasser besprüht und die verdünnte Schwefelsäure dem

Adsorber am Sumpf entnommen wird. Da die Qualität der Schwefelsäure stark von anderen Abgasinhaltsstoffen abhängt, die unter Umständen ebenfalls ad- oder absorbiert werden, wird das Verfahren meist für Abgase eingesetzt, die möglichst wenige NebenkompONENTEN enthalten. Die Fa. Kerr-McGee betreibt insgesamt 7 Aktivkohlereaktoren zur Abluftbehandlung, mit denen die Forderung der TA-Luft von $< 0,5 \text{ g SO}_2/\text{m}^3$ eingehalten werden.

Eine Verringerung des spezifischen Abgasvolumens aus der Glühung ist durch die Rückführung als Sekundärluft möglich. Die Waschflüssigkeiten aus der Abgasbehandlung können wieder in den Prozess zurückgeführt werden. Alternativ werden die Waschflüssigkeiten nach Neutralisation dem Abwasser zugegeben.

Abluft aus der Produkt-Nachbehandlung

Für die Reinigung der Abluft aus der Produkt-Nachbehandlung werden in der Regel Tuchfilter zur Abscheidung der mitgeführten feinen TiO_2 -Pigmente eingesetzt. Das zurückgehaltene Produkt wird in den Prozess zurückgeführt. Die spezifischen Emissionsfrachten der einzelnen Abgasquellen sind in **Tabelle 2.1.3.1.1** zusammengefasst. Angegeben sind die Minimal-, Maximal- und Mittelwerte aus den Einzelmessungen der 4 Produktionsstandorte.

Tabelle 2.1.3.1.1: Spezifische Emissionsfrachten des Sulfatverfahrens

		Minimalwert [kg/t]	Maximalwert [kg/t]	Mittelwert [kg/t]
Bevorratung/Mahlung/ Trocknung	Staub	$<0,001$	0,04	1
	NO_x	$< 0,001$	0,043	0,043
Aufschluss	SO_2	0	0,119	0,03
	H_2S	0	0,005	0,005
Glühung	Staub	$<< 0,001$	0,004	0,0018
	SO_2	1	1	1
	NO_2	$<<0,01$	1	0,7
Nachbehandlung	Staub	0,002	0,12	0,047

2.1.3.2 Abwasser

Abwasseranfallstellen sind der Speicherbehälter, in dem die bei der Wäsche des Hydrats abfiltrierten Säuren gesammelt werden, sowie die Produkt-Nachbehandlung. Der spezifische Prozessabwasseranfall (ohne Kühlwasser) liegt bei ca. 2,5 m³/t Produkt. **Tabelle 2.1.3.2.1** fasst die spezifischen Schadstofffrachten aller Produktionsstandorte zusammen.

Tabelle 2.1.3.2.1: Spezifische Schadstofffrachten des Prozessabwassers

		Minimalwert [kg/t]	Maximalwert [kg/t]	Mittelwert [kg/t]
Filtration/Wäsche	SO ₄	30	300	122
	Fe	0,25	5	2
	Cd	10 ⁻⁶	0,003	1,023 · 10 ⁻³
	Hg	3,2 · 10 ⁻⁷	0,001	3,39 · 10 ⁻⁴
	and. Met.	-	1	-
	Abfiltrierbare Stoffe	1	5	3
Nachbehandlung	SO ₄	80	110	95

2.1.3.3 Reststoffe

Als Reststoffe fallen Aufschlussrückstände (Gangarückstände sowie neutrale Rückstände aus der Hydratfiltration) an. Aufschlussrückstände von Ilmenit und Schlackenrückstände von Titanschlacke werden meist nicht aufgearbeitet, sondern auf dafür zugelassenen Deponien abgelagert. Die spezifischen Rückstandsmengen der Produktionsstandorte sind in **Tabelle 2.1.3.3.1** zusammengefasst.

Tabelle 2.1.3.3.1: Spezifische Rückstandsmengen beim Sulfatverfahren

	Rückstandsmengen beim Aufschluss
Minimalwert [kg/t]	340
Maximalwert [kg/t]	670
Mittelwert [kg/t]	515

2.1.3.4 Energie

Der Energiebedarf zur Herstellung von Titandioxid nach dem Sulfatverfahren ist in **Tabelle 2.1.3.4.1** aufgeführt. Bei den angegebenen Bandbreiten handelt es sich um die jeweiligen Minimal- bzw. Maximalwerte der deutschen Produktionsstandorte.

Tabelle 2.1.3.4.1: Energiebedarf beim Sulfatverfahren

		TiO ₂ - Herstellung	Nachbehand- lung	Säureaufkon- zentration und Filtersalzspal- tung	Summe
Elektrizität	GJ/t	1,5 – 2,31	0,6 – 1,46	0,13 – 1,3	
Dampf	GJ/t	3,7 – 7,7	6,7 – 10,47	0 – 5,07	
Gas	GJ/t	7,3 – 11,85	2,37 – 4,22	0 – 0,1	
Kohle u.a.	GJ/t			5,8 – 8,5	
Energie, gesamt	GJ/t	12,6 – 20,5	9,9 – 14,3	5,93 – 15,17	32,7 – 40,9

2.2 Herstellung von Titandioxid nach dem Chloridverfahren

2.2.1 Herstellungsprozess

Die Herstellung von Titandioxid nach dem Chloridverfahren ist in **Abbildung 2.2.1.1** dargestellt. Im Gegensatz zum Sulfatverfahren ist der Chlorid-Prozess ein kontinuierliches Verfahren, wobei entsprechend den Reaktionsgleichungen (3) und (4) der wesentliche Anteil des zur Umsetzung der Rohstoffe (Chlorierung) benötigten Chlors bei der Verbrennung wieder freigesetzt und im Kreis gefahren wird.



Die Chlorierung der Rohstoffe (Schlacke, Rutil, synthetischer Rutil und in seltenen Fällen Ilmenit oder Leukoxen) erfolgt in einem Wirbelbettreaktor mit Petrolkoks als Reduktionsmittel. Reaktionsgleichung (3) gilt sinngemäß für alle anderen im Rohstoff enthaltenen Metalloxide.

Petrolkoks ist extrem aschearm und trägt wegen seines geringen Gehalts an flüchtigen Bestandteilen kaum zur HCl-Bildung (Chlor-Verluste) bei. Generell sollten alle Rohstoffe möglichst trocken und frei von flüchtigen Verbindungen sein, um unnötige Chlor-Verluste durch HCl-Bildung zu vermeiden. Insgesamt werden hohe Umsatzraten erreicht, da Verluste nur durch Staubaustrag entstehen. Das Chlor wird zu 98 – 100 %, die Titananteile des Rohstoffes werden zu 90 – 100 % umgesetzt.

Die Chlorierungstemperatur liegt bei ca. 1.000 °C; hierbei liegen die meisten der gebildeten Metallchloride gasförmig vor mit Ausnahme von Mg- und Ca-Chlorid (flüssig; Austrag nur über Dampfdruck bzw. durch Anhaften an ausgetragenen Staub). Daher dürfen die Rohstoffe bestimmte Grenzwerte an Mg und Ca nicht überschreiten, um ein „Verkleben“ der Wirbelschicht zu vermeiden. Ebenso müssen gewisse Grenzwerte an SiO₂ eingehalten werden, da sich unchloriertes SiO₂ sonst im Wirbelbett anreichern würde.

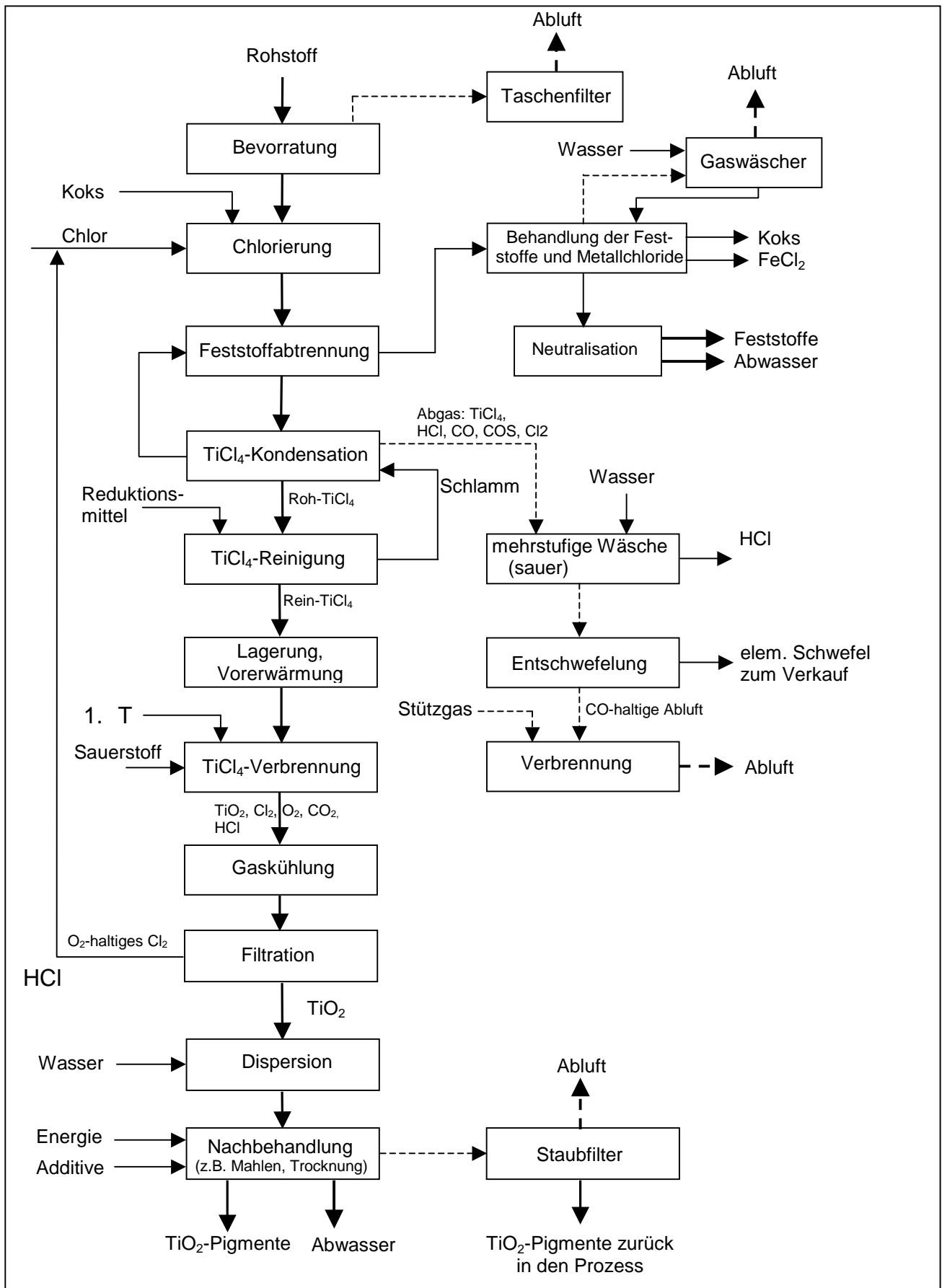


Abbildung 2.2.1.1: TiO₂-Herstellung nach dem Chloridverfahren

Die gasförmigen Metallchloride sowie feinteilige Feststoffe (nicht reagiertes TiO_2 , SiO_2 und Petrolkoks) werden zusammen mit dem TiCl_4 und den übrigen Reaktionsgasen (CO_2 , CO , HCl , N_2 , COS aus dem Schwefelanteil im Petrolkoks) aus dem Reaktor ausgetragen und im Anschluss durch Einsprühung von kaltem TiCl_4 auf eine Temperatur knapp oberhalb des Siedepunktes von TiCl_4 abgekühlt. Dabei kondensiert der Großteil der übrigen Metallchloride zu Feinstaub und kann zusammen mit dem Feststoffaustrag aus dem Reaktor vom Hauptgasstrom abgetrennt werden. Die abgetrennten Feststoffe werden einer Behandlung unterzogen, aus der Koks und Metall-Chlorid-Lösung hervorgeht. Sofern die Metall-Chlorid-Lösung durch Auswahl geeigneter Chlorierungsrohstoffe vorwiegend Fe(II) enthält, kann die Lösung als Fäll- und Flockungsmittel in der Abwasserbehandlung eingesetzt werden. Anderenfalls erfolgt eine Neutralisation mit Kalk mit anschließender Deponierung der Feststoffe.

Die bei der Feststoffbehandlung entweichende Abluft wird vor Abgabe in die Atmosphäre einem Wäscher zugeführt, wobei das saure Waschwasser zurückgeführt wird.

Im nächsten Prozessschritt wird das TiCl_4 durch weitere Kühlung (mehrstufige Kondensation bis auf $< 0\text{ °C}$) aus dem Gasstrom auskondensiert. Der verbleibende Abgasstrom (CO_2 , CO , HCl , N_2 , COS , Cl_2 und Spuren von TiCl_4) durchläuft eine mehrstufige Wäsche (TiCl_4 , HCl) mit nachfolgender Entschwefelung (COS) und abschließend einer Abgasverbrennung, in der das CO zu CO_2 verbrannt wird. Der Abgasstrom der Verbrennung wird in die Atmosphäre abgegeben. Durch geeignete Wahl der verfahrenstechnischen Schritte kann in der Abgaswäsche eine technisch reine, verkaufsfähige Salzsäure hergestellt werden. Der Schwefel aus der Entschwefelung gelangt ebenfalls als Produkt in den Verkauf.

Das durch Kondensation abgeschiedene, flüssige „Roh- TiCl_4 “ wird einer weiteren Reinigung (Destillation) unter Zugabe eines Reduktionsmittels zur Ausfällung von Vanadium unterworfen (Vanadium muss nahezu quantitativ entfernt werden, da bereits wenige ppm zu einer Gelbfärbung der Pigmente führen würden).

Das so gereinigte TiCl_4 wird anschließend im Temperaturbereich von ca. 900 °C (Starttemperatur) bis ca. 2.000 °C (max. Reaktionstemperatur) mit Sauerstoff entsprechend Reaktionsgleichung (4) zu TiO_2 verbrannt. Dabei werden die Reaktionsbedingungen so gesteuert, dass die geforderte Teilchengrößenverteilung für das Pigment erzielt wird.

Der den Brenner verlassende Heißgasstrom mit den darin suspendierten TiO_2 -Partikeln wird in einer nachfolgenden Kühlstrecke durch indirekte Kühlung mit Wasser abgekühlt und das TiO_2 über Feinfilter abgetrennt. Der vom TiO_2 befreite Gasstrom (überwiegend Cl_2 mit geringen Mengen O_2) wird direkt zur Chlorierung rückgeführt. An zusätzlichem Frischchlor wird nur so viel benötigt, wie durch Umsetzung mit den Verunreinigungen des Erzes (Metallchloride, als Staub abgeschieden) sowie durch Bildung von HCl verbraucht wird. Eine hohe TiO_2 -Konzentration im Rohmaterial ist erforderlich, um die Chlor-Verluste zu reduzieren. Das TiO_2 wird dann in Wasser dispergiert und zur Einstellung der gewünschten Pigmenteigenschaften weiterbehandelt (z. B. Feinstmahlung, Oberflächenbehandlung, Trocknung, Mikronisierung, Abpackung). Die bei der Nachbehandlung entstehenden Abluftströme werden vor Abgabe in die Atmosphäre über einen Staubfilter geführt, wobei die abgeschiedenen TiO_2 -Pigmente in den Prozess zurückgeführt werden. Die Flüssigphase der Nachbehandlung wird als Abwasser abgegeben.

2.2.2 Emissionsdaten und Energieverbrauch

Die Emissionen aus der Herstellung von Titandioxid nach dem Chloridverfahren sind in **Abbildung 2.2.2.1** dargestellt.

2.2.2.1 Abluftemissionen

Wesentliche Emissionsquellen beim Chloridverfahren sind:

1. Abluft aus den Befüllungsvorgängen bei der Bevorratung
2. Abluft aus der Aufarbeitung der Metallchloride
3. Abluft aus der Chlorierung nach Kühlung der Reaktionsgase
4. Abluft aus der Produkt-Nachbehandlung

Die Abluftströme aus der Bevorratung werden vor Abgabe in die Atmosphäre über einen Staubfilter geführt.

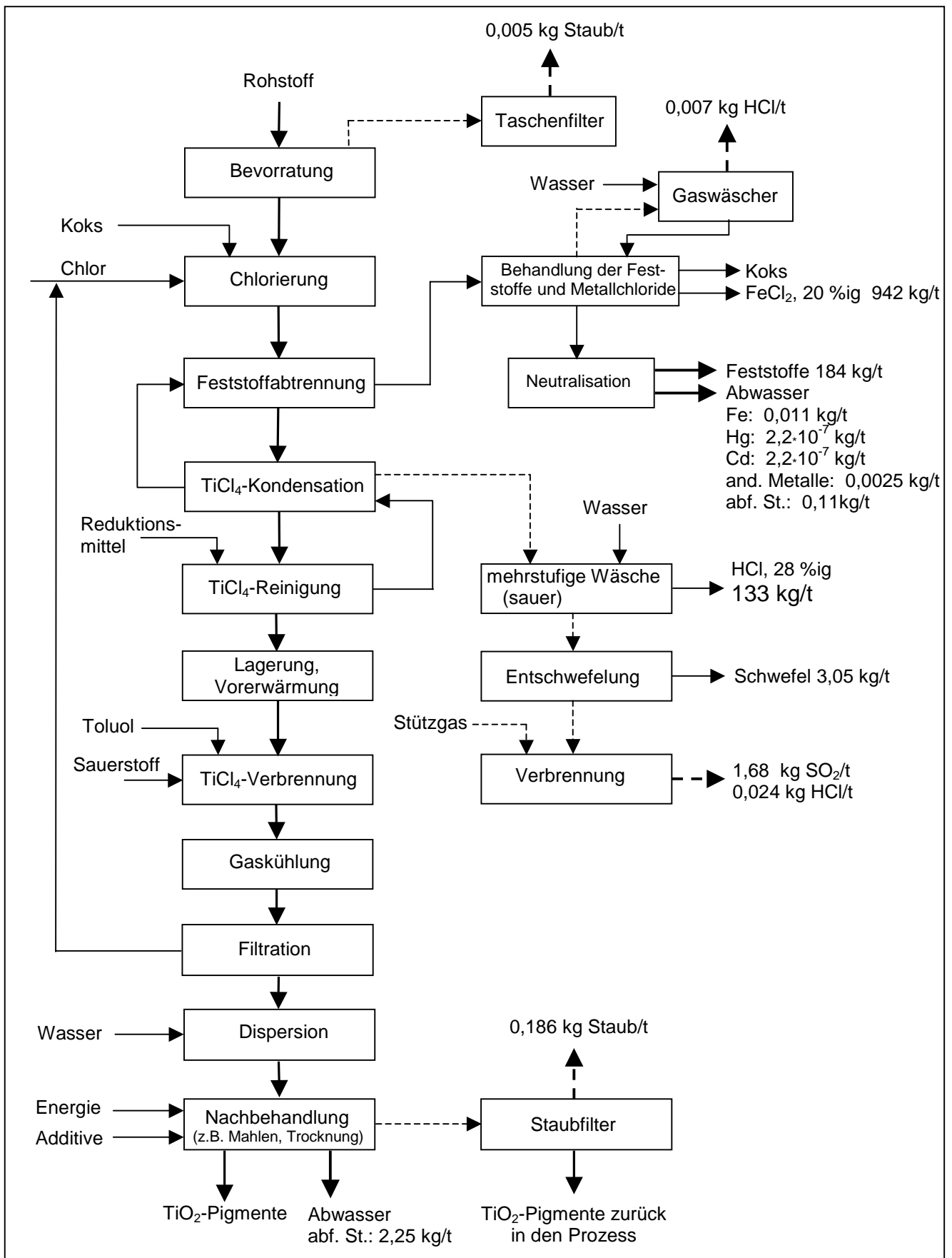


Abbildung 2.2.2.1 : Emissionen beim Chloridverfahren

Die Abluft aus der Aufarbeitung der Metallchloride wird vor der Abgabe in die Atmosphäre in einem sauren Waschschrift gereinigt; die dabei anfallende Waschflüssigkeit wird prozeßintern recycelt.

Die Abluft aus der Chlorierung enthält nach der TiCl_4 - Kondensation noch Spuren von TiCl_4 und ggf. Cl_2 sowie HCl , CO und COS . In einer mehrstufigen, sauren Abgaswäsche werden TiCl_4 , HCl und Cl_2 ausgewaschen; die Waschflüssigkeiten werden prozeßintern verwertet bzw. ein Teil als technisch reine 28% ige Salzsäure vermarktet.

Nach Abtrennung der sauren Bestandteile wird der Abluftstrom in einer Entschwefelung von COS gereinigt und anschließend zur Oxidation von CO über eine Abgasverbrennung geführt.

Zur Verminderung der Staubemissionen wird die Abluft aus der Produkt-Nachbehandlung über einen Staubfilter geführt.

Die spezifischen Emissionsfrachten der einzelnen Abgasquellen des Produktionsstandortes Leverkusen sind in **Tabelle 2.2.2.1.1** zusammengefasst.

Tabelle 2.2.2.1.1: Spezifische Emissionsfrachten des Chloridverfahrens

Bevorratung	Staub	0,005 kg/t
Behandlung der Feststoffe	HCl	0,007 kg/t
Abgasbehandlung	SO_2	1,68 kg/t
	HCl	0,024 kg/t
Nachbehandlung	Staub	0,186 kg/t

2.2.2.2 Abwasser

Abwasseranfallstellen sind die Aufbereitung der abgetrennten Feststoffe sowie die Produkt-Nachbehandlung. Der spezifische Prozessabwasseranfall (ohne Kühlwasser) liegt bei 1,7 m^3/t Produkt bei den im Bezugsjahr gefahrenen Prozessbedingungen. **Tabelle 2.2.2.2.1** fasst die spezifischen Schadstofffrachten des Produktionsstandortes zusammen.

Tabelle 2.2.2.2.1: Spezifische Schadstofffrachten des Prozessabwassers

Aufbereitung der abgetrennten Feststoffe	Fe	0,011 kg/t
	Hg	$2,2 \cdot 10^{-7}$ kg/t
	Cd	$2,2 \cdot 10^{-7}$ kg/t
	and. Met.	0,0025 kg/t
	abf. St.	0,11 kg/t
Nachbehandlung	abf. St.	2,25 kg/t

2.2.2.3 Reststoffe

Reststoffe fallen bei der Aufbereitung der abgetrennten Feststoffe an. Die spezifische Rückstandsmenge liegt bei 184 kg pro Tonne Produkt bei dem im Produktionsjahr gefahrenen Bedingungen (Chlorierungsrohstoffe).

2.2.2.4 Energie

Der Energiebedarf zur Herstellung von Titandioxid nach dem Chloridverfahren ist in **Tabelle 2.2.2.4.1** aufgeführt. Bei den Zahlenangaben handelt es sich um die jeweiligen Mittelwerte des Produktionsstandortes Leverkusen.

Tabelle 2.2.2.4.1: Energiebedarf Chloridverfahren

		TiO ₂ - Herstellung	Nachbehand- lung	Summe
Elektrizität	GJ/t	1,51	0,83	
Dampf	GJ/t	1,71	7,68	
Gas	GJ/t	2,86	4,22	
Energie, gesamt	GJ/t	6,1	12,7	18,8