

**„Merkblatt
über die besten verfügbaren Techniken für die
Herstellung anorganischer Spezialchemikalien“**

August 2007

mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Übersetzung

Umweltbundesamt
(German Federal Environmental Agency)
National Focal Point - IPPC
Wörlitzer Platz 1
D-06844 Dessau
Tel.: +49 (0)340 2103-0
Fax: + 49 (0)340 2103-2285
E-Mail: nfp-ippc@uba.de (Subject: NFP-IPPC)

Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und die 16 Bundesländer haben eine Verwaltungsvereinbarung geschlossen, um gemeinsam eine auszugsweise Übersetzung der BVT-Merkblätter ins Deutsche zu organisieren und zu finanzieren, die im Rahmen des Informationsaustausches nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) (Sevilla-Prozess) erarbeitet werden. Die Vereinbarung ist am 10.1.2003 in Kraft getreten. Von den BVT-Merkblättern sollen die für die Genehmigungsbehörden wesentlichen Kapitel übersetzt werden. Auch Österreich unterstützt dieses Übersetzungsprojekt durch finanzielle Beiträge.

Als Nationale Koordinierungsstelle für die BVT-Arbeiten wurde das Umweltbundesamt (UBA) mit der Organisation und fachlichen Begleitung dieser Übersetzungsarbeiten beauftragt.

Die Kapitel des von der Europäischen Kommission veröffentlichten BVT-Merkblattes „Merkblatt über die besten verfügbaren Techniken für die Herstellung anorganischer Spezialchemikalien“, in denen die Besten Verfügbaren Techniken beschrieben sind (Kapitel 4 und 5, 6.X.4, 6.X.5, Glossar), sind im Rahmen dieser Verwaltungsvereinbarung in Auftrag des Umweltbundesamtes übersetzt worden.

Die nicht übersetzten Kapitel liegen in diesem Dokument in der englischsprachigen Originalfassung vor. Diese englischsprachigen Teile des Dokumentes enthalten weitere Informationen (u.a. Emissionssituation der Branche, Technikbeschreibungen etc.), die nicht übersetzt worden sind. In Ausnahmefällen gibt es in der deutschen Übersetzung Verweise auf nicht übersetzten Textpassagen. Die deutsche Übersetzung sollte daher immer in Verbindung mit dem englischen Text verwendet werden.

Das Kapitel „Zusammenfassung“ basiert auf der offiziellen Übersetzung der Europäischen Kommission in einer zwischen Deutschland, Luxemburg und Österreich abgestimmten korrigierten Fassung.

Die Übersetzungen der weiteren Kapitel sind ebenfalls sorgfältig erstellt und fachlich durch das Umweltbundesamt und Fachleute der Bundesländer geprüft worden. Diese deutschen Übersetzungen stellen keine rechtsverbindliche Übersetzung des englischen Originaltextes dar. Bei Zweifelsfragen muss deshalb immer auf die von der Kommission veröffentlichte englischsprachige Version zurückgegriffen werden.

Dieses Dokument ist auf der Homepage des Umweltbundesamtes (<http://www.bvt.umweltbundesamt.de/kurzue.htm>) abrufbar.

Durchführung der Übersetzung in die deutsche Sprache:

Dr. Arnold Müller
Hermersbachstr. 10
D-76857 Ramberg
Tel.: +49 6345 1288
E-Mail: arnold@mueller-ramberg.de

Dr. Anita Goverdhan-Löbbert
Am mittleren Weinberg 11
D-67258 Hessheim
Tel.: +49 6233 72282
E-Mail: mumbai01@gmx.de

Dieses Dokument ist Teil einer Serie von Dokumenten, die wie folgt geplant ist (zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Dokuments waren noch nicht alle Dokumente fertiggestellt):

Merkblatt über die Besten Verfügbaren Techniken in ... (Titel in englischer Originalfassung)	Kürzel
Large Combustion Plants	LCP
Mineral Oil and Gas Refineries	REF
Production of Iron and Steel	I&S
Ferrous Metals Processing Industry	FMP
Non Ferrous Metals Industries	NFM
Smitheries and Foundries Industry	SF
Surface Treatment of Metals and Plastics	STM
Cement and Lime Manufacturing Industries	CL
Glass Manufacturing Industry	GLS
<i>Ceramic Manufacturing Industry</i>	CER
Large Volume Organic Chemical Industry	LVOC
Manufacture of Organic Fine Chemicals	OFC
Production of Polymers	POL
Chlor – Alkali Manufacturing Industry	CAK
Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers Industries	LVIC-AAF
Large Volume Inorganic Chemicals - Solid and Others industry	LVIC-S
Production of Speciality Inorganic Chemicals	<i>SIC</i>
Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector	CWW
Waste Treatments Industries	WT
Waste Incineration	WI
Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities	MTWR
Pulp and Paper Industry	PP
Textiles Industry	TXT
Tanning of Hides and Skins	TAN
Slaughterhouses and Animals By-products Industries	SA
Food, Drink and Milk Industries	FDM
Intensive Rearing of Poultry and Pigs	ILF
Surface Treatment Using Organic Solvents	STS
Industrial Cooling Systems	CV
Emissions from Storage	ESB
General Principles of Monitoring	MON
Economics and Cross-Media Effects	ECM
Energy Efficiency Techniques	ENE

Elektronische Fassungen der Entwürfe und der fertiggestellten Dokumente sind öffentlich und können unter <http://eippcb.jrc.es> (Anm. der Übersetzer: unter <http://www.bvt.umweltbundesamt.de/kurzue.htm> zusätzlich auch in deutscher Teilübersetzung, soweit vorhanden) heruntergeladen werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Das vorliegende BVT-Merkblatt (Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken) mit dem Titel „Beste verfügbare Techniken für die Herstellung anorganischer Spezialchemikalien“ (*Reference Document on Best Available Technique for the Production of Speciality Inorganic Chemicals* = SIC) ist das Ergebnis der Arbeit einer technischen Arbeitsgruppe (TAG) europäischer Sachverständiger zur Ermittlung der besten verfügbaren Techniken für die Herstellung dieser Chemikalien. Das Dokument beruht auf einem Informationsaustausch nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EWG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie).

Die vorliegende Zusammenfassung beschreibt die wichtigsten Ergebnisse, die wesentlichen Schlussfolgerungen zu den BVT und den damit verbundenen Verbrauchs- und Emissionswerten. Sie sollte im Zusammenhang mit dem Vorwort gelesen werden, in dem die Zielsetzungen des Dokuments, die beabsichtigte Verwendung und der rechtliche Rahmen erläutert werden.

Die Zusammenfassung kann als eigenständiges Dokument gelesen und verstanden werden, das jedoch nicht die gesamte Vielschichtigkeit der vollständigen Fassung des Referenzdokuments widerspiegelt. Sie stellt daher keinen Ersatz für die vollständige Textversion des Dokuments dar, bei dem es sich um ein Hilfsmittel zur Beurteilung der BVT handelt

Anwendungsbereich des Dokuments

Zusammen mit den anderen BVT-Merkblättern in der Reihe soll das vorliegende Dokument die in Anhang I Abschnitt 4 der IVU-Richtlinie „Chemische Industrie“ beschriebenen Tätigkeiten behandeln. Innerhalb der chemischen Industrie konzentriert sich das Dokument auf den Bereich „Anorganische Spezialchemikalien“ (SIC).

Da die IVU-Richtlinie keine Begriffsbestimmung zu SIC enthält und der Begriff in der Industrie unterschiedlich ausgelegt wird, werden in diesem Dokument Kriterien zur Unterscheidung zwischen SIC und anorganischen Grundchemikalien (Large Volume Inorganic Chemicals - LVIC) vorgeschlagen. Ferner wurde für den Zweck dieses Dokuments die folgende Arbeitsdefinition für SIC verwendet:

„Anorganische Spezialchemikalien (SIC) bezeichnen anorganische Stoffe, die mittels chemischer Prozesse – in der Regel in relativ kleinen Mengen – industriell hergestellt werden. Die jeweiligen Spezifikationen (d. h. Reinheit) richten sich dabei nach den konkreten Anforderungen eines Anwenders oder eines Industriesektors (z. B. pharmazeutische Industrie).“

Angeichts der enormen Vielzahl der SIC sowie der damit verbundenen Rohstoffe und Herstellungstechniken beschränkt sich das vorliegende Dokument zur Veranschaulichung auf eine begrenzte Zahl von SIC-Gruppen und legt BVT für jede dieser konkreten Gruppen fest. Aus den Beispielgruppen und den jeweiligen konkreten Schlussfolgerungen zu den BVT leitet das vorliegende Dokument generische (oder allgemeine) Schlussfolgerungen zu den BVT ab, bei denen man davon ausgeht, dass sie sich auf die Herstellung einer breiteren Palette von SIC anwenden lassen. Bei den in diesem Dokument erarbeiteten Beispielgruppen handelt es sich um anorganische Spezialpigmente, Phosphorverbindungen, Silikone, anorganische Explosivstoffe und Cyanide. Der Informationsaustausch über lösliche anorganische Nickelsalze konnte nicht in dem Umfang durchgeführt werden, dass hieraus Schlussfolgerungen zu BVT gezogen werden konnten. Als Folge dessen wurde der Abschnitt über anorganische Nickelsalze aus dem Dokument herausgenommen.

Der SIC-Sektor

Genaue Umsatzzahlen für die SIC-Industrie können nicht angegeben werden, da es keine gemeinsame Begriffsbestimmung für SIC gibt. Man geht jedoch davon aus, dass in Europa auf den SIC-Sektor zwischen 10 und 20 % des Gesamtumsatzes der chemischen Industrie entfallen und dass der Umsatz leicht ansteigt.

Der SIC-Sektor zeichnet sich durch Diversität und Zersplitterung aus. In ganz Europa werden Tausende von SIC-Erzeugnissen unter Verwendung einer enormen Vielzahl von Rohstoffen und Produktionstechniken hergestellt. Bei SIC-Anlagen handelt es sich generell um kleine bis mittelgroße Anlagen, die im kontinuierlichen Betrieb oder im Batch-Betrieb arbeiten. Manche SIC-Anlagen stellen lediglich eine Form von SIC her, während es sich bei anderen um Mehrzweckanlagen handelt, in denen sich zahlreiche verschiedene SIC herstellen lassen. Unternehmen jeder Größe (von sehr groß bis sehr klein) stellen SIC in Einzelanlagen oder in Anlagen her, die Teil eines größeren Industriekomplexes sind.

Die Produktion in Europa ist – bis auf einige Ausnahmen wie beispielsweise die Erzeugung von Explosivstoffen und Pigmenten – allgemein hoch automatisiert und computergesteuert. Der SIC-Sektor zeichnet sich durch intensiven Wettbewerb und Geheimhaltung aus, da die Unternehmen eher Nischenmärkte entwickeln und auf ihren Wettbewerbsvorteil konzentriert sind. Der Wettbewerb ist eher durch Qualität als durch den Preis geprägt.

Entscheidende Umweltaspekte

Aufgrund der Vielzahl der hergestellten Chemikalien kann prinzipiell jeder Stoff potenziell in jedes Medium freigesetzt werden. Dessen ungeachtet umfassen die allgemeinen Umweltaspekte im SIC-Sektor insgesamt Partikelemissionen in die Luft (hauptsächlich Staub und Schwermetalle), Abwässer mit hohem CSB und hoher Schwermetall- und/oder Salzbelastung sowie den Energie- und Wasserverbrauch. Die enorme Vielfalt der möglicherweise hergestellten und verarbeiteten (auch emittierten) Stoffe in SIC-Anlagen umfasst auch extrem schädliche Verbindungen mit toxischen oder kanzerogenen Eigenschaften (z. B. Cyanide, Kadmium, Blei, Chrom (VI), Arsen). Ferner zählen zu den SIC auch Explosivstoffe. Gesundheit und Sicherheit sind daher wesentliche Aspekte bei der Herstellung von SIC. Wie anhand der Beispielgruppen in diesem Dokument veranschaulicht, sind jedoch für einzelne SIC-Anlagen nur einige dieser Aspekte relevant. Die Qualität der Fertigerzeugnisse und die Reinheit der Rohstoffe sind wichtige Faktoren, die Einfluss auf die Umweltverträglichkeit des SIC-Sektors haben.

Allgemein angewandte Techniken, Verbrauchs- und Emissionswerte

Auch wenn die Produktionsprozesse für SIC extrem vielfältig und gelegentlich äußerst komplex sind (z. B. im Fall von Silikonen), bestehen sie normalerweise aus einer Kombination einfacherer Aktivitäten (oder Prozessschritte) und Vorrichtungen. Zu diesen Aktivitäten zählen das Auflösen der Rohstoffe, das Vermischen, die Synthese/Reaktion oder Kalzinierung, Waschen, Trocknen, Zerkleinern/Mahlen (nass oder trocken), Sieben, Kondensation, Destillation, Verdampfung, Filtration, Hydrolyse, Extraktion, Verdichtung, Granulation und Briquetttierung. Diese Prozessschritte lassen sich in fünf allgemeine Prozessstufen einteilen, die die Kernaktivitäten eines Produktionsprozesses für SIC bilden: Bereitstellung von Roh- und Hilfsstoffen sowie deren Handhabung und Vorbereitung, Synthese/Reaktion/Kalzinierung, Produkttrennung und -reinigung, Lagerung und Behandlung des Erzeugnisses sowie die Minderung von Emissionen. Das vorliegende Dokument beleuchtet diese Aktivitäten und allgemeinen Prozessstufen und geht auf die jeweiligen Umweltaspekte ein. Außerdem beschreibt das Dokument in Kürze die allgemein im SIC-Sektor verwendete Prozessausstattung und -infrastruktur sowie die Merkmale seiner Energieversorgung und des Energiemanagements.

Allgemeine Verbrauchs- und Emissionswerte für den gesamten SIC-Sektor lassen sich nur schwer angeben, da die Verbrauchs- und Emissionswerte für jeden SIC-Produktionsprozess

spezifisch sind. Daher werden in dem vorliegenden Dokument lediglich einige wenige Beispielprozesse der SIC-Herstellung untersucht. Stattdessen beinhaltet das Dokument eine Checkliste der möglichen Emissionsquellen und -komponenten, die für die Beurteilung eines beliebigen SIC-Herstellungsprozesses herangezogen werden kann

Bei der Ermittlung der BVT zu berücksichtigende allgemeine Techniken

Die allgemeinen Techniken, die für die Ermittlung der BVT für den gesamten SIC-Sektor in Betracht gezogen wurden, werden generell in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Ansatz dargestellt, um einen SIC-Produktionsprozess zu verstehen. Jede Technik wird nach demselben Schema dargestellt, um ihre Bewertung zu vereinfachen und – soweit möglich – Vergleiche zwischen den Techniken anstellen zu können.

Die Mehrzahl der allgemeinen Techniken wird auch in anderen Sektoren der chemischen Industrie eingesetzt und – in der Regel ausführlicher – in anderen BVT-Merkblättern (insbesondere im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie) beschrieben.

Allgemeine beste verfügbare Techniken (BVT)

In dem vorliegenden Dokument werden beste verfügbare Techniken (BVT) auf zwei Ebenen beschrieben: allgemeine BVT, die für den gesamten SIC-Sektor gelten, sowie spezielle BVT, die für die Beispielgruppen ausgewählter SIC gelten. Die BVT für einen anorganischen chemischen Stoff, der zu einer der SIC-Beispielgruppen gehört, setzen sich daher aus allgemeinen BVT-Elementen und speziellen, in diesem Dokument aufgeführten BVT-Elementen zusammen. Für die Herstellung von SIC, die nicht zu einer der SIC-Beispielgruppen gehören, gelten lediglich die allgemeinen Elemente.

Neben den BVT, auf die in diesem Dokument verwiesen wird, können BVT für SIC-Anlagen auch bestimmte Elemente anderer IVU-Dokumente wie den BVT-Merkblättern zur Lagerung gefährlicher Substanzen und staubender Güter sowie zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie enthalten.

In Bezug auf das letztgenannte BVT-Merkblatt sind folgende Punkte zu beachten:

- Das BVT-Merkblatt über SIC geht ausführlicher auf die Anwendung einiger im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie aufgeführten Techniken für die Produktion anorganischer Spezialchemikalien ein.
- Um beim Lesen dieses Dokuments nicht ständig auf das BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie zurückgreifen zu müssen, werden die sowohl im SIC-Sektor als auch in anderen Sektoren der chemischen Industrie verwandten Techniken hier kurz beschrieben. Ausführlichere Informationen findet der Leser im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie.

Die für die allgemeinen BVT erzielten wesentlichen Schlussfolgerungen werden im Folgenden zusammengefasst

Bereitstellung von Roh- und Hilfsstoffen, Lagerung, Umschlag und Vorbereitung

BVT ist eine Verringerung des Aufkommens entsorgter Verpackungsmaterialien, z. B. durch das Rezyklieren „harter“ und „weicher“ gebrauchter Verpackungsmaterialien, sofern nicht Sicherheits- oder Gefahrenüberlegungen dagegen sprechen.

Synthese/Reaktion/Kalzination

BVT ist eine Verringerung der Emissionen und der erzeugten Rückstände durch eine oder eine Kombination von folgenden Maßnahmen: Verwendung von Ausgangsstoffen mit einem hohen Reinheitsgrad, Verbesserung der Reaktoreffizienzen, Verbesserung der Katalysatorsysteme.

Bei diskontinuierlichen Prozessen ist BVT eine Optimierung der Ausbeute, eine Verringerung der Emissionen und eine Reduzierung des Abfallaufkommens durch sequenzierte Zugabe der Reaktionspartner und Reagenzien. BVT für diskontinuierliche Prozesse ist weiterhin eine Minimierung der Reinigungsvorgänge durch optimierte Abläufe bei der Addition von Roh- und Hilfsstoffen.

Produktumschlag und -lagerung

BVT ist eine Verringerung der erzeugten Reststoffe, z. B. durch Verwendung von Mehrwegbehältnissen/-trommeln für den Produkttransport.

Minderung von Abgasemissionen

Das vorliegende Dokument enthält Schlussfolgerungen bezüglich BVT und den damit verbundenen Emissionswerten für die Behandlung von HCN, NH₃, HCl und Staub. Beispielsweise ist BVT für Staub eine Minimierung der Gesamtstaubemissionen in Abgasen sowie die Erreichung von Emissionswerten im Bereich von 1 – 10 mg/Nm³ durch Anwendung von in diesem Dokument beschriebenen Techniken. Das untere Ende des Bereichs lässt sich durch die Verwendung von Gewebefiltern in Kombination mit anderen Minderungstechniken erreichen. Je nach Trägergas und Staubeigenschaften kann der Wertebereich jedoch höher liegen. Nicht immer ist die Verwendung von Gewebefiltern möglich, z. B. wenn andere Schadstoffe als Staub entfernt werden müssen oder wenn die Abgase feuchte Bedingungen aufweisen. Der rückgewonnene/entfernte Staub wird, soweit möglich, der Produktion wieder zugeführt. Das Waschmedium wird, soweit möglich, rezykliert..

Abwasserbehandlung und Minderung von Abwasseremissionen

Innerhalb des SIC-Sektors werden mindestens drei verschiedene Strategien zur Abwasserbehandlung verfolgt:

- Vorbehandlung auf dem Gelände der SIC-Anlage und abschließende Behandlung(en) in einer zentralen Abwasserbehandlungsanlage auf dem Gelände eines größeren Standortes, auf dem sich die SIC-Anlage befindet
- Vorbehandlung und/oder abschließende Behandlung(en) in einer Abwasserbehandlungsanlage auf dem Gelände der SIC-Anlage
- Vorbehandlung auf dem Gelände der SIC-Anlage und abschließende Behandlung(en) in einer kommunalen Abwasserbehandlungsanlage.

Alle drei Strategien sind BVT, sofern sie auf die tatsächliche Abwassersituation ordnungsgemäß angewendet werden.

Es wurden keine allgemeinen Schlussfolgerungen bezüglich BVT über die Minderung von Schwermetallen in Abwässern abgeleitet. Es wurden jedoch spezifische Schlussfolgerungen bezüglich BVT über die Minderung von Schwermetallen in Abwässern für drei der in diesem Dokument aufgeführten fünf SIC-Beispielgruppen gezogen, nämlich für anorganische Spezialpigmente, Silikone und anorganische Explosivstoffe. Informationen über die Minderung von Schwermetallen in Abwasser bei der Herstellung von Stoffen, die nicht als Beispielgruppen in diesem Dokument aufgeführt sind, finden sich im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie.

Als allgemeine Maßnahme ist BVT die Zuordnung kontaminierter Abwasserströme entsprechend ihrer Schadstoffbelastung. Anorganisches Abwasser ohne relevante organische Komponenten wird von organischem Abwasser getrennt und in Spezialbehandlungsanlagen geleitet.

Das vorliegende Dokument stellt auch Schlussfolgerungen bezüglich BVT für die Erfassung und Behandlung von Regenwasser vor.

Infrastruktur

BVT ist die Minimierung insbesondere bei der Lagerung und dem Umschlag von Materialien/Erzeugnissen entstehender diffuser Staubemissionen durch Anwendung einer oder mehrerer der folgenden Techniken: Lagerung der Materialien in geschlossenen Systemen, Nutzung überdeckter, gegen Regen und Wind geschützter Bereiche, vollständiger oder teilweiser Einschluss von Produktionsvorrichtungen, Konstruktion der Vorrichtungen mit Abdeckungen und Rohren zum Auffangen und Verringern von Staubemissionen durch regelmäßiges Achten auf Ordnung und Sauberkeit. BVT ist die Minderung flüchtiger gasförmiger und flüssiger Emissionen durch eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen: Unterhaltung regelmäßiger Programme zur Ermittlung und Reparatur von Leckagen, Betreiben der Geräte bei leichtem Unterdruck, Ersetzen von Flanschen durch Schweißverbindungen, Verwendung von dichtungslosen Pumpen und Faltenbalgventilen, Einsatz hochleistungsfähiger Dichtungssysteme, regelmäßiges Achten auf Ordnung und Sauberkeit.

Bei neuen Anlagen ist BVT die Verwendung eines computergesteuerten Systems für den Anlagenbetrieb. Dies gilt jedoch nicht in den Fällen, in denen Sicherheitsaspekte gegen automatische Betriebsabläufe sprechen (z. B. bei der Herstellung von SIC-Explosivstoffen).

Bei Anlagen, in denen sich feste gefährliche Verbindungen in Leitungen, Maschinen und Gefäßen abgelagern können, ist BVT die Unterhaltung eines geschlossenen Reinigungs- und Spülsystems.

Energie

BVT ist die Verringerung des Energieverbrauchs durch eine optimierte Anlagengestaltung, -konstruktion und -betriebsweise, z. B. durch Anwendung der Pinch-Methode, soweit keine Sicherheitsaspekte dagegen sprechen.

Grenzübergreifende Techniken

Bei der Handhabung von Stoffen, die ein potenzielles Risiko für eine Kontamination von Boden und Grundwasser darstellen, ist BVT die Minimierung der Boden- und Grundwasserverunreinigung durch Konstruktion, Bau, Betrieb und Unterhaltung von Anlagen auf eine Art und Weise, dass Materialaustritte auf ein Minimum beschränkt werden. Das vorliegende Dokument enthält eine konkrete Liste von Techniken, die als BVT eingestuft werden.

BVT ist ein hohes Ausbildungsniveau und eine ständige Fortbildung des Personals. Dies beinhaltet die Verfügbarkeit von Personal mit einer fundierten Grundausbildung in chemischer Verfahrenstechnik und chemischen Betriebsabläufen, die ständige innerbetriebliche Fortbildung des Anlagenpersonals, eine regelmäßige Bewertung und Registrierung der Personalleistungen sowie eine regelmäßige Schulung des Personals im Hinblick auf das Verhalten in Notfallsituationen, zu Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz sowie zu Vorschriften über Produkt- und Transportsicherheit.

BVT ist die Anwendung der Grundsätze eines Branchenkodex, sofern ein solcher vorliegt. Hierunter fallen folgende Punkte: Anwendung sehr hoher Standards für Sicherheit, Umwelt- und Qualitätsaspekte bei der Herstellung von SIC sowie Durchführung von Aktivitäten wie Auditing, Zertifizierung und Fortbildung des Anlagenpersonals.

BVT ist die Durchführung einer strukturierten sicherheitstechnischen Bewertung für den Normalbetrieb unter Berücksichtigung von Effekten infolge von Abweichungen innerhalb des chemischen Prozesses und Abweichungen im Anlagenbetrieb. Um die angemessene Kontrolle eines Prozesses zu gewährleisten, ist BVT die Anwendung einer oder mehrerer der folgenden Techniken: organisatorische Maßnahmen, steuer- und regelungstechnische Verfahren, Reaktionsstopper, Notfallkühlung, druckfeste Konstruktion, Systeme zur Druckentlastung.

Eine Reihe von Umweltmanagementtechniken wird als BVT festgelegt. Umfang und Art des Umweltmanagementsystems (UMS) richten sich im Allgemeinen nach Art, Größe und

Komplexität der Anlage und dem Spektrum der möglichen ökologischen Auswirkungen. BVT ist die Einführung und Einhaltung eines UMS, das – auf die jeweiligen Bedingungen abgestimmt – Merkmale wie die Festlegung einer umweltpolitischen Strategie, die Planung, Einführung und Umsetzung von Verfahren, eine Leistungskontrolle und Korrekturmaßnahmen sowie die Prüfung und Validierung des Managementsystems und Auditverfahrens durch eine akkreditierte Zertifizierungsstelle oder einen externen UMS-Prüfer.

Beispielgruppen anorganischer Spezialchemikalien

Anorganische Spezialpigmente

Allgemeine Informationen und angewandte Prozesse und Techniken

Die in diesem Dokument enthaltenen Informationen beziehen sich hauptsächlich auf anorganische Spezialpigmente, die mittels chemischer Prozesse industriell hergestellt werden (z. B. Eisenoxidpigmente, komplexe anorganische Farbpigmente, Zinksulfid, Bariumsulfat und Lithoponpigmente). Andere (nicht zu den Spezialpigmenten zählende) anorganische Pigmente, insbesondere Titandioxid und Industrie-Ruß, werden im BVT-Merkblatt zur Herstellung anorganischer Grundchemikalien – Feststoffe und andere (LVIC-S) behandelt. In Europa werden anorganische Spezialpigmente in kleinen bis großen Anlagen im kontinuierlichen Betrieb oder im Batch-Betrieb hergestellt. Produktionsstätten befinden sich vorwiegend in Deutschland, Italien und Spanien. Die Pigmentherstellung gilt als voll entwickelter Industriesektor, in dem wenige Neuentwicklungen zu erwarten sind.

Auch wenn für die Herstellung der sehr großen Vielfalt anorganischer Pigmente eine Vielzahl von Produktionsprozessen entwickelt wurde, lässt sich die Produktion in zwei Hauptprozesse gliedern: die Pigmentsynthese und die anschließende Pigmentverarbeitung. Die Pigmentsynthese erfolgt mittels Nass-Fällung oder Trockenkalzination, die jeweils andere ökologische Auswirkungen haben. Der nass-chemische Prozess erfordert eine große Menge Wasser und erzeugt große Abwassermengen, während die Trockenkalzination zwar weniger Wasser, aber mehr Energie benötigt und mehr Abgasemissionen verursacht. Die Weiterverarbeitung der Pigmente umfasst Waschen, Trocknen, Kalzination, Mischen/Mahlen, Filtration/Korngrößentrennung und Trocknung. Bei der Pigmentverarbeitung entstehen Emissionen in Luft und Wasser, wobei die Emission von schwermetallhaltigem Feinstaub ein besonderes Problem darstellt.

Bei der Ermittlung von BVT zu berücksichtigende Verbrauchs-/Emissionswerte und Techniken

In dem vorliegenden Dokument werden die Verbrauchs- und Emissionswerte einer Auswahl von Anlagen vorgestellt, die in Europa Pigmente herstellen. Bei der Ermittlung von BVT sind u. a. folgenden Techniken zu berücksichtigen: die Verwendung nicht kanzerogener Ausgangsmaterialien, Minderung von Fluoriden durch Kalkwäusche, die Verwendung destillierten Wassers aus dem Verdunstungs-/Konzentrationsystem für das Waschen der Pigmente, die Entfernung von Chrom aus dem Abwasser, die Rückgewinnung von Abscheidungsschlämmen und deren Rückführung in die Produktion, die biologische Behandlung von mit Nitraten belastetem Abwasser, die Vor- und Endbehandlung von mit Schwermetallen belastetem Abwasser.

Beste verfügbare Techniken

In einigen Fällen hat die Vielfalt der Produktionsprozesse und verwandten Rohstoffe zu Schlussfolgerungen bezüglich BVT geführt, die nur auf bestimmte Pigmente und/oder im Rahmen bestimmter Prozesse anwendbar sind. Beispiele für BVT mit breiterer

Anwendbarkeit werden unten vorgestellt (d. h. in Bezug auf Staub, saure Gase und Abwasser).

BVT ist es, Staub in den Arbeitsbereichen aufzufangen und der Reinigung zuzuleiten. Der abgeschiedene Staub wird dann wieder der Produktion zugeführt. BVT ist außerdem eine regelmäßige Absaugung der Arbeitsbereiche.

BVT ist die Minimierung der Emission von sauren Gasen und Fluoriden z. B. durch Sorptionsmittel-Injektionstechniken.

BVT ist die Minimierung der Emission des durch die Tätigkeiten in der Anlage anfallenden Gesamtstaubs und das Erreichen von Emissionswerten von $1 - 10 \text{ mg/Nm}^3$ durch die Anwendung von Techniken wie Zyklone, Gewebefilter, Nassabscheider und ESP (Elektrofilter). Das untere Ende des Bereichs lässt sich durch die Verwendung von Gewebefiltern in Kombination mit anderen Reinigungstechniken erreichen. Nicht immer ist die Verwendung von Gewebefiltern möglich, z. B. wenn andere Schadstoffe als Staub gereinigt werden müssen oder wenn die Abgase feuchte Bedingungen aufweisen.

Bei Abwasser ist BVT die (Vor-)Behandlung von mit Cr(VI) kontaminiertem Abwasser und das Erreichen einer Cr(VI)-Konzentration von $< 0,1 \text{ mg/l}$ durch Pufferung und die Reduzierung von Cr(VI) zu Cr(III), z. B. mittels Sulfit oder Eisen(II)-Sulfat. BVT ist ferner die Vorbehandlung von mit Schwermetallen belastetem Abwasser, bevor dieses in den Vorfluter abgelassen wird, durch eine Kombination von in diesem Dokument aufgeführten Techniken. Die aus der Abwasserbehandlung rückgewonnenen Filtrationsrückstände können wieder der Produktion zugeführt werden.

Phosphorverbindungen

Allgemeine Informationen und angewandte Prozesse und Techniken

Die in diesem Dokument behandelten Phosphorverbindungen sind Phosphortrichlorid (PCl_3), Phosphorylchlorid (POCl_3) und Phosphorpentachlorid (PCl_5). Alle drei Stoffe sind extrem toxisch. Sie werden in Europa von sechs Unternehmen an sieben Standorten hergestellt. Die wichtigsten Märkte für Phosphorverbindungen sind die Landwirtschaft und die Erzeugung von Brandschutzausrüstungen. Die Produktion erfolgt in Mehrzweckanlagen im kontinuierlichen Betrieb.

Die Prozesse zur Herstellung von PCl_3 , POCl_3 und PCl_5 weisen große Ähnlichkeit auf, da PCl_3 das Ausgangsmaterial für die Produktion der anderen beiden Verbindungen darstellt. PCl_3 wird in Europa entweder mittels Gas-Flüssig-Reaktion oder Gasphasenreaktion hergestellt. Elementarer Phosphor und elementares Chlor sind die Rohstoffe zur Herstellung von PCl_3 .

Bei der Ermittlung von BVT zu berücksichtigende Verbrauchs-/Emissionswerte und Techniken

Die wichtigsten Umweltprobleme bei der Herstellung von Phosphorverbindungen sind HCl- und Phosphoroxidemissionen in die Luft sowie Chlorid- und Phosphoremmissionen in Wasser. Zu den bei der Ermittlung von BVT zu berücksichtigenden Techniken zählen u. a. die Nutzung von heißem Kondenswasser, um den elementaren Phosphor zu schmelzen und es in flüssiger Form zu halten, die Verwendung verschiedener Systeme zum Abschirmen von elementarem Phosphor, die Verwendung von elementarem Phosphor mit geringfügigen organischen und anorganischen Verunreinigungen, die Verwendung von Waschsystemen zur Minderung von Phosphorverbindungen in Abgasen sowie Lagerungsmaßnahmen.

Beste verfügbare Techniken

BVT für Phosphorverbindungen beziehen sich hauptsächlich auf die Minimierung des Abfallaufkommens, Energieeinsparungen, die Unfallverhütung, die Produktionsausbeute

sowie die Minimierung von Chlorid- und Phosphoremissionen in die Umwelt. Beispiele hierfür werden im Folgenden dargestellt.

BVT ist die Minderung des Verbrauchs an Energie, die für das Schmelzen des Rohstoffs in Form von festem weißen/gelben elementarem Phosphor durch heißes, bei anderen Prozessschritten anfallendes Kondenswasser benötigt wird.

BVT ist die Minimierung der Brandgefahr durch Abschirmung des als Rohstoff eingesetzten elementaren Phosphors mit Hilfe eines inerten Mediums bis zum Reaktionsschritt.

BVT ist die Verringerung der bei der Herstellung von Phosphorverbindungen entstehenden HCl-Emissionen in die Luft und das Erreichen von Emissionswerten von 3 – 15 mg/Nm³ mittels alkalischer Wäscher. Um die Emissionen unter allen Produktionsbedingungen zu verringern, müssen die Strömungsgeschwindigkeiten durch das Wäschersystem und die Alkalikonzentration im Waschmedium ausreichend hoch sein.

BVT ist die Minimierung von Phosphor- und Chloremissionen in den Vorfluter durch Behandlung der Abwässer in einer Abwasserbehandlungsanlage mit biologischer Behandlungsstufe sowie das Erreichen von Phosphoremissionswerten von 0,5 – 2 kg/t elementarem Phosphor und von Chloremissionswerten von 5 – 10 kg/t elementarem Phosphor in den Vorfluter.

In Bezug auf das Abfallaufkommen ist BVT das Erreichen von Emissionswerten von 4 – 8 kg/t elementarem Phosphor für bei der PCl₃-Herstellung anfallende Destillationsrückstände und das Veraschen der Destillationsrückstände.

Silikone

Allgemeine Informationen und angewandte Prozesse und Techniken

Silikone sind eine spezielle Sonderform von Polymeren. Sie unterscheiden sich von Polymeren darin, dass ihr chemisches Grundgerüst keinen Kohlenstoff enthält, sondern aus einer Kette aus Silizium und Sauerstoffatomen im Wechsel besteht. Mehrere Tausend verschiedene Silikonerzeugnisse befinden sich auf dem Markt, und in einer Produktionsstätte werden häufig über eintausend unterschiedliche Silikonprodukte hergestellt. Dieses Dokument behandelt die wichtigste Silikonform, Polydimethylsiloxan (PDMS). Zu den Anwendungen von Silikonen gehören elektrische Isolatoren, Schmierstoffe, Elastomere, Beschichtungen sowie Zusätze in Lacken, Farben und Kosmetikprodukten. Vier Unternehmen stellen in Europa Silikone, alle im kontinuierlichen Betrieb, her.

Die Herstellung von PDMS umfasst folgende Prozessschritte: Methylchloridsynthese, Mahlen des elementaren Silizium, direkte Synthese (Müller-Rochow-Synthese), Destillation und Hydrolyse/Kondensation. Die wichtigsten Ausgangsstoffe sind elementares Silizium, HCl und Methanol.

Bei der Ermittlung von BVT zu berücksichtigende Verbrauchs-/Emissionswerte und Techniken

Die Hauptumweltprobleme sind Staub-, Chlorid- und NO_x-Emissionen in die Luft sowie Kupfer- und Zinkemissionen in den Vorfluter. Zu den bei der Ermittlung von BVT zu berücksichtigenden Techniken gehören Maßnahmen zur Lagerung von elementarem Silizium, die Pinch-Methode zur Optimierung des Energieverbrauchs, ein Trockenentstaubungssystem für die Lagerung, den Umschlag und das Mahlen von elementarem Silizium, verschiedene Verfahren zur Rückgewinnung von Methylchlorid, die thermische Behandlung von Abgasen, die leichte Kohlenwasserstoffe und Chlorverbindungen enthalten, die Abwasserbehandlung, die Wiederverwertung/Rückgewinnung von Wasser und HCl sowie die Unfallverhütung.

Beste verfügbare Techniken

BVT für die Produktion von Silikonen beziehen sich hauptsächlich auf eine maximale Effizienz der chemischen Reaktion, die Minimierung der verbrauchten Materialien, die Unfallverhütung, die Minimierung des Abfallaufkommens, eine effiziente Energienutzung sowie auf die Verringerung von Emissionen in Luft und Wasser. Im Folgenden werden einige Beispiele dargestellt.

BVT ist die Minimierung von bei der Lagerung und den Umschlag von elementarem Silizium anfallenden diffusen Staubemissionen durch Maßnahmen, wie sie in diesem Dokument aufgeführt sind. BVT ist die Verringerung gefasster Staubemissionen, die beim Mahlen, bei der Lagerung und dem Umschlag von elementarem Silizium entstehen sowie das Erreichen von Emissionswerten von $5 - 20 \text{ mg/Nm}^3$ (Jahresdurchschnitt), beispielsweise durch den Einsatz von Gewebefiltern, und die Rückführung des abgeschiedenen Staubs in die Produktion.

Um bei der direkten Synthese eine maximale Effizienz der chemischen Reaktion zu erzielen, ist BVT die Verwendung von elementarem Silizium mit einer Partikelgröße von $<1 \text{ mm}$ als Rohstoff.

In Bezug auf die Unfallverhütung ist BVT die Minimierung von beim Mahlen von elementarem Silizium entstehenden Zündenergiequellen und die Minimierung von beim Mahlen und Fördern von elementarem Silikon entstehenden Explosionsquellen durch Aufrechterhaltung des Sauerstoffgehalts und/oder des Gehalts an elementarem Siliziumstaub in der Geräteatmosphäre auf einem sicheren Wert unterhalb der unteren Explosionsgrenze (LEL).

BVT ist die Minderung des Energieverbrauchs durch Rezyklierung der bei der direkten Synthese erzeugten Energie.

In Bezug auf die Abwasserbehandlung ist BVT die Minimierung von Kupfer- und Zinkemissionen in Wasser durch Vorbehandlung der bei der PDMS-Produktion anfallenden Abwässer mittels Fällung/Flockung unter alkalischen Bedingungen sowie anschließender Sedimentation und Filtration. BVT ist ferner die Verringerung des BSB-/CSB-Gehalts des bei der Vorbehandlung entstehenden Abwassers durch eine biologische Behandlungsstufe.

SIC-Explosivstoffe

Allgemeine Informationen und angewandte Prozesse und Techniken

Die in diesem Dokument behandelten anorganischen Explosivstoffe sind Bleiazid, Bleitrinitroresorcinat und Bleipicrat, die in Europa von industrieller und wirtschaftlicher Bedeutung sind. Diese Stoffe werden als „primäre Explosivstoffe“ bezeichnet, deren Hauptfunktion darin besteht, einen „sekundären Explosivstoff“ (z. B. in Dynamiten) zu initiieren. Weitere Einsatzbereiche sind u. a. Anwendungen in Airbag-Gasgeneratoren und Sicherheitsgurtstraffern. Anorganische Explosivstoffe werden im Batch-Betrieb hergestellt.

Die Ausgangsmaterialien sind Bleinitrat und Natriumazid bei der Herstellung von Bleiazid, Bleinitrat und Trinitroresorcin bei der Herstellung von Bleitrinitroresorcinat sowie Bleinitrat und Natriumpicrat bei der Herstellung von Bleipicrat. SIC-Explosivstoffe werden durch eine Fällungsreaktion erzeugt. Anschließend wird das entstandene Produkt gereinigt und getrocknet.

Bei der Ermittlung von BVT zu berücksichtigende Verbrauchs-/Emissionswerte und Techniken

Die wichtigsten Umweltprobleme bei der Herstellung anorganischer Explosivstoffe sind Blei-, Nitrat- und Sulfatemissionen in Wasser, der CSB und Schwebstoffe. Zu den bei der Ermittlung von BVT zu berücksichtigenden Techniken zählen die Entfernung von Blei aus Abwässern durch Fällung mittels Schwefelsäure oder Natriumcarbonat, die Entfernung von Spuren explosiver Materialien, die Blei aus Abwässern enthalten, durch eine Neutralisationsstation sowie Bodenschutzmaßnahmen.

Beste verfügbare Techniken

Dieses Dokument stellt BVT in Bereichen wie Unfallverhütung, Minimierung des Abfallaufkommens und Verringerung von Bleiemissionen in Wasser vor. Im Folgenden werden einige BVT beispielhaft dargestellt.

Um im Falle einer Explosion einen „Domineffekt“ zu verhindern, ist BVT die Trennung von Produktions- und Lagergebäuden am Produktionsstandort. BVT ist ferner die Minderung des Risikos von Explosionen elektrischen Ursprungs durch Lagerung von SIC-Explosivstoffen in Gebäuden, die über elektrische Schutz- und Sicherheitssysteme verfügen.

BVT für Abwasser umfassen die Sammlung und Behandlung von Prozessabwässern, die Entfernung von Spuren von Explosivstoffverunreinigungen im Abwasser und die Verringerung organischer Verunreinigungen im Abwasser mittels Aktivkohle. BVT ist ferner die Rezyklierung von Abwasser zurück in den Produktionsprozess in den Fällen, in denen der Produktionsumfang und/oder das Verhältnis zwischen Energie- und Wasserkosten dies rechtfertigen. Schließlich ist BVT der Transport des Abwassers in eine zentrale Abwasserbehandlungsanlage zur Behandlung. Verfügt die zentrale Abwasserbehandlungsanlage über keine Denitrifikationsbehandlung (und erforderlichenfalls Nitrifikationsbehandlung), ist BVT die anschließende Behandlung des Abwassers in einer biologischen Abwasserbehandlungsanlage (intern oder extern, z. B. in einer kommunalen Abwasserbehandlungsanlage) mit Denitrifikation (und erforderlichenfalls Nitrifikation).

Cyanide

Allgemeine Informationen und angewandte Prozesse und Techniken

In dem vorliegenden Dokument geht es im Wesentlichen um wasserlösliches Natriumcyanid (NaCN) und Kaliumcyanid (KCN). Aufgrund ihres geringen Produktionsvolumens werden die anderen anorganischen Cyanidsalze hier nicht behandelt. Cyanide werden in Europa hauptsächlich in der chemischen Syntheseindustrie sowie in der Galvanotechnik und der Metallhärtung eingesetzt. NaCN und KCN werden an weniger als einem Dutzend Standorten in Europa in mittelgroßen Anlagen mit kontinuierlichem Betrieb hergestellt.

Dieses Dokument behandelt die Herstellung von NaCN und KCN durch Lösung in Wasser. Dieser Prozess umfasst zwei Hauptschritte für die Herstellung einer Cyanidlösung (d. h. Neutralisation und anschließende Filtration) sowie nachfolgende Schritte für die Herstellung von Cyaniden in fester Form (d. h. Trocknung, Verdichtung, Granulation, Trennung von Feinstaub, Sieben oder Brikettierung). Die Ausgangsmaterialien sind HCN und NaOH oder KOH.

Bei der Ermittlung von BVT zu berücksichtigende Verbrauchs-/Emissionswerte und Techniken

Bei der Cyanidherstellung entstehen hauptsächlich HCN- und NH₃-Emissionen in die Luft und Cyanidemissionen in den Vorfluter. Zu den bei der Ermittlung von BVT zu berücksichtigenden Techniken gehören die Zerstörung von Cyaniden in Abgasen und Abwasser mittels Wasserstoffperoxid, die thermische Behandlung von flüchtige organische Komponenten enthaltenden Abgasen, ein Vorort-Reinigungssystem für mit Cyanid kontaminierte Vorrichtungen, die Verwendung von Mehrwegverpackungen für den Transport fester Cyanide, der Einsatz eines computergesteuerten Systems für den

Anlagenbetrieb, die Anwendung des ICMC-Codes (*International Cyanide Management Code*), Lagerungsmaßnahmen für Cyanide, die Verwendung von Rohstoffen mit einem niedrigen Gehalt an Schwermetallen sowie ein hohes Ausbildungsniveau des Personals und ständige Weiterbildungsmaßnahmen.

Beste verfügbare Techniken

Dieses Dokument stellt BVT bezüglich einer Verringerung des Abfallaufkommens, einer Minimierung von Ausgangsmaterialien sowie der Minderung von NO_x, HCN, NH₃ und flüchtiger organischer Komponenten vor. Ferner werden in diesem Dokument die mit dem Einsatz von BVT verbundenen Emissionswerte für diese Schadstoffe genannt.

In Bezug auf Cyanidemissionen in Wasser wird in diesem Dokument der Schluss gezogen, dass BVT die Minimierung dieser Emissionen durch Techniken zur Oxidierung von Cyaniden ist. Die Anwendung von Hypochlorit wird auch als BVT betrachtet, wenn das Cyanidabwasser frei von organischen Stoffen ist und sich nach der Oxidationsreaktion kein freies Hypochlorit mehr im Abwasser befindet. Ferner geht dieses Dokument auf die damit zusammenhängenden BVT-Emissionswerte ein.

Darüber hinaus werden auch verschiedene BVT für die Verhütung einer Bodenverschmutzung vorgestellt. Weitere Schlussfolgerungen bezüglich BVT beziehen sich auf den Wasser- und Energieverbrauch, die Produktlagerung und -verpackung, den Anlagenbetrieb und die Schulung des Personals.

Neue Verfahren

Im Verlauf der Arbeit wurden einige neue Verfahren ermittelt. Hierbei handelt es sich um die Dekontamination von Abgasen und Abwasser durch chemisch veränderte anorganische Ionenaustauscher und Aktivkohle, die Nutzung von Industrieabfällen als Brennstoff, die Luftfiltration zur Verminderung flüchtiger Chromverbindungen sowie die Entwicklung und Anwendung hochmoderner keramischer Elektroden für die elektrochemische Elimination von Cyaniden in Abwasser.

Abschließende Bemerkungen

Der Informationsaustausch über BVT für die Herstellung anorganischer Spezialchemikalien erfolgte über einen Zeitraum von etwa 2 Jahren von Oktober 2003 bis November 2005. Der Informationsaustausch gestaltete sich als Herausforderung, da die Erfassung der tatsächlichen Verbrauchs- und Emissionsdaten einzelner SIC-Anlagen durch Geheimhaltungsbelange behindert wurde. Dies verhinderte jedoch nicht die Erstellung allgemeiner Schlussfolgerungen bezüglich BVT für den SIC-Sektor insgesamt sowie von Schlussfolgerungen bezüglich BVT für die in diesem Dokument behandelten spezifischen SIC-Gruppen. In Bezug auf die BVT wurde eine Übereinstimmung erzielt, und es wurden keine Meinungsunterschiede („split views“) festgehalten.

VORWORT

1. Status des Dokuments

Sofern nichts anderes angegeben ist, beziehen sich alle Hinweise auf „die Richtlinie“ im vorliegenden Dokument auf die Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung. Die Richtlinie gilt unbeschadet gemeinschaftsrechtlicher Vorschriften zu Gesundheitsschutz und Sicherheit am Arbeitsplatz; dies trifft daher auch auf dieses Dokument zu.

Dieses Dokument ist Teil einer Reihe, in der die Ergebnisse eines Informationsaustauschs zwischen den EU-Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über beste verfügbare Techniken (BVT), die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet vorgestellt werden. *[Es wird von der Europäischen Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie veröffentlicht und muss daher gemäß Anhang IV der Richtlinie bei der Festlegung der „besten verfügbaren Techniken“ berücksichtigt werden].

*Anmerkung: Die Klammer wird entfernt, wenn das Veröffentlichungsverfahren der Kommission abgeschlossen ist.

2. Rechtliche Pflichten aufgrund der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung und Definition der BVT

Um dem Leser das Verständnis des Rechtsrahmens für die Erarbeitung des vorliegenden Dokuments zu erleichtern, werden im Vorwort die wichtigsten Bestimmungen der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung beschrieben und der Begriff „beste verfügbare Techniken“ definiert. Diese Beschreibung muss zwangsläufig unvollständig sein und dient ausschließlich der Information. Sie hat keine rechtlichen Konsequenzen und ändert oder präjudiziert in keiner Weise die geltenden Bestimmungen der Richtlinie.

Ziel der Richtlinie ist die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung, die durch die im Anhang I aufgeführten Tätigkeiten verursacht wird, damit insgesamt ein hohes Umweltschutzniveau erreicht wird. Die Rechtsgrundlage der Richtlinie bezieht sich auf den Umweltschutz. Bei ihrer Umsetzung sollten auch die anderen Ziele der Gemeinschaft wie die Wettbewerbsfähigkeit der europäischen Industrie berücksichtigt werden, so dass sie zu einer nachhaltigen Entwicklung beiträgt.

Im Einzelnen sieht sie ein Genehmigungsverfahren für bestimmte Kategorien industrieller Anlagen vor und verlangt sowohl von den Betreibern als auch von den Aufsichtsbehörden einen integrierten, ganzheitlichen Ansatz bei der Bewertung des Umweltverschmutzungs- und Verbrauchspotenzials der Anlage. Das Gesamtziel dieses integrierten Konzepts muss darin bestehen, das Management und die Kontrolle der industriellen Prozesse so zu verbessern, dass ein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt sichergestellt wird. Von zentraler Bedeutung für dieses Konzept ist der in Artikel 3 vorgegebene Grundsatz, dass die Betreiber alle geeigneten Vorsorgemaßnahmen gegen Umweltverschmutzungen treffen sollten, insbesondere durch den Einsatz der besten verfügbaren Techniken, mit deren Hilfe sie ihre Leistungen im Hinblick auf den Umweltschutz verbessern können.

Der Begriff „beste verfügbare Techniken“ wird in Artikel 2 Absatz 11 der Richtlinie definiert als „der effizienteste und fortschrittlichste Entwicklungsstand der Tätigkeiten und entsprechenden Betriebsmethoden, der spezielle Techniken als praktisch erscheinen lässt, grundsätzlich als Grundlage für die Emissionsgrenzwerte zu dienen, um Emissionen in und Auswirkungen auf die gesamte Umwelt allgemein zu vermeiden oder, wenn dies nicht möglich ist, zu vermindern.“ Weiter heißt es in der Begriffsbestimmung in Artikel 2 Absatz 11:

„Techniken“ beinhalten sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt wird.

Als „verfügbar“ werden jene Techniken bezeichnet, die in einem Maßstab entwickelt sind, der unter Berücksichtigung des Kosten/Nutzen-Verhältnisses die Anwendung unter in dem betreffenden industriellen Sektor wirtschaftlich und technisch vertretbaren Verhältnissen ermöglicht, gleich, ob diese Techniken innerhalb des betreffenden Mitgliedstaats verwendet oder hergestellt werden, sofern sie zu vertretbaren Bedingungen für den Betreiber zugänglich sind.

Als „beste“ gelten jene Techniken, die am wirksamsten zur Erreichung eines allgemein hohen Schutzniveaus für die Umwelt insgesamt sind.

Anhang IV der Richtlinie enthält eine Liste von „Punkten, die bei Festlegung der besten verfügbaren Techniken im Allgemeinen wie auch im Einzelfall zu berücksichtigen sind ... unter Berücksichtigung der sich aus einer Maßnahme ergebenden Kosten und ihres Nutzens sowie des Grundsatzes der Vorsorge und Vermeidung“. Diese Punkte schließen jene Informationen ein, die von der Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 veröffentlicht werden.

Die für die Erteilung von Genehmigungen zuständigen Behörden haben bei der Festlegung der Genehmigungsaufgaben die in Artikel 3 definierten allgemeinen Prinzipien zu berücksichtigen. Diese Genehmigungsaufgaben müssen Emissionsgrenzwerte enthalten, die gegebenenfalls durch äquivalente Parameter oder technische Maßnahmen ergänzt bzw. ersetzt werden. Entsprechend Artikel 9 Absatz 4 der Richtlinie sind diese Emissionsgrenzwerte, äquivalenten Parameter und technischen Maßnahmen unbeschadet der Einhaltung der Umweltqualitätsnormen auf die besten verfügbaren Techniken zu stützen, ohne dass die Anwendung einer bestimmten Technik oder Technologie vorgeschrieben wird; hierbei sind die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr geografischer Standort und die jeweiligen örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. In jedem Fall haben die Genehmigungsaufgaben Vorkehrungen zur weitestgehenden Verminderung weiträumiger oder grenzüberschreitender Umweltverschmutzungen vorzusehen und ein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt zu sichern.

Gemäß Artikel 11 der Richtlinie haben die Mitgliedstaaten dafür zu sorgen, dass die zuständigen Behörden die Entwicklungen bei den besten verfügbaren Techniken verfolgen oder darüber informiert sind.

3. Zielsetzung dieses Dokumentes

Entsprechend Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie hat die Kommission „einen Informationsaustausch zwischen den Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über die besten verfügbaren Techniken, die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet“ durchzuführen und die Ergebnisse des Informationsaustausches zu veröffentlichen.

Der Zweck des Informationsaustausches ist unter Erwägung 25 der Richtlinie erläutert, in der es heißt: „Die Entwicklung und der Austausch von Informationen auf Gemeinschaftsebene über die besten verfügbaren Techniken werden dazu beitragen, das Ungleichgewicht auf technologischer Ebene in der Gemeinschaft auszugleichen, die weltweite Verbreitung der in der Gemeinschaft festgesetzten Grenzwerte und der angewandten Techniken zu fördern und die Mitgliedstaaten bei der wirksamen Durchführung dieser Richtlinien zu unterstützen.“

Zur Unterstützung der unter Artikel 16 Absatz 2 vorgesehenen Maßnahmen hat die Kommission (GD Umwelt) ein Informationsaustauschforum (IEF) geschaffen, und mehrere technische Arbeitsgruppen wurden unter der Schirmherrschaft des IEF eingesetzt. Im Informationsaustauschforum und in den technischen Arbeitsgruppen sind, wie es Artikel 16 Absatz 2 vorschreibt, sowohl die Mitgliedstaaten als auch die Industrie vertreten.

In dieser Reihe von Dokumenten sollen der nach Artikel 16 Absatz 2 vorgeschriebene Informationsaustausch genau wiedergegeben und so der Genehmigungsbehörde Referenz-

Informationen zur Verfügung gestellt werden, die sie bei der Festlegung der Genehmigungsauflagen berücksichtigt. Diese einschlägigen Informationen über die besten verfügbaren Techniken machen diese Dokumente zu wertvollen Instrumenten zur Verbesserung des Umweltschutzes.

4. Informationsquellen

Dieses Dokument ist eine Zusammenfassung von Informationen aus verschiedenen Quellen, unter anderem der sachkundigen Angaben der zur Unterstützung der Kommission eingerichteten Arbeitsgruppen, die von den Dienststellen der Kommission geprüft wurden. Alle Beiträge werden dankbar anerkannt.

5. Anleitung zum Verständnis und zur Benutzung des Dokuments

Die im vorliegenden Dokument enthaltenen Informationen sind als Unterstützung bei der Bestimmung der BVT in speziellen Fällen gedacht. Bei der Bestimmung der BVT und Festlegung der auf BVT gestützten Genehmigungsauflagen ist stets vom Gesamtziel, das heißt, einem insgesamt hohen Umweltschutzniveau, auszugehen.

Der verbleibende Teil des vorliegenden Abschnitts beschreibt die Art der Information, die in den einzelnen Kapiteln des Dokuments enthalten ist.

Kapitel 1 enthält allgemeine Informationen über den Industriesektor Anorganische Spezialchemikalien (SIC).

Kapitel 2 beschreibt die üblichen Verfahren und Techniken des betreffenden Industriesektors.

Kapitel 3 enthält Daten und Angaben über die Emissions- und Verbrauchswerte bestehender Anlagen. Sie zeigen den Stand zum Zeitpunkt der Erarbeitung des Dokuments.

Kapitel 4 beschreibt allgemein die Verfahren zur Emissionsverminderung und andere Methoden, die als die wichtigsten für die Bestimmung der BVT wie auch für die auf BVT basierenden Genehmigungsauflagen betrachtet werden. Diese Informationen schließen die Verbrauchs- und Emissionswerte ein, die sich mit dem jeweiligen Verfahren erreichen lassen, einige Vorstellungen über die mit der jeweiligen Technik verbundenen Kosten und die medienübergreifenden Aspekte sowie Angaben über die Anwendbarkeit der Technik in Anlagen, die der IVU-Genehmigung unterliegen, z. B. neue, bestehende, große oder kleine Anlagen. Verfahren, die allgemein als veraltet gelten, wurden nicht berücksichtigt.

Kapitel 5 nennt die Techniken und, wenn möglich, die damit verbundenen Verbrauchs- und Emissionswerte, die im Allgemeinen für den gesamten SIC-Sektor den besten verfügbaren Techniken entsprechen.

Kapitel 6 betrachtet im Einzelnen zur Veranschaulichung die ausgewählten SIC-Gruppen, um die Anwendung der BVT in dem SIC-Sektor zu erläutern.

Kapitel 5 und die BVT-Abschnitte von Kapitel 6 beschreiben die Techniken und die Verbrauchs- und Emissionswerte, die allgemein den Anforderungen an die besten verfügbaren Techniken entsprechen. Dabei geht es darum, allgemeine Angaben zu den Emissions- und Verbrauchswerten bereitzustellen, die bei der Festlegung der BVT-gestützten Genehmigungsauflagen oder allgemein bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8 als geeignete Referenz gelten können. Jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass es sich in diesem Dokument nicht um Vorschläge für Emissionsgrenzwerte handelt. Bei der Festlegung der jeweiligen Genehmigungsauflagen sind lokale standortspezifische Faktoren wie die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr geografischer Standort und die örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. Ferner ist bei bestehenden Anlagen die wirtschaftliche und technische Vertretbarkeit möglicher Modernisierungen zu beachten. Allein die Zielsetzung der Sicherung eines hohen Umweltschutzniveaus insgesamt fordert nicht selten ein Abwägen

der einzelnen Auswirkungen auf die Umwelt, und diese Abwägungen sind oftmals von lokalen Erwägungen beeinflusst.

Obgleich im vorliegenden Dokument der Versuch unternommen wird, einige dieser Aspekte aufzugreifen, ist eine umfassende Behandlung in diesem Rahmen nicht möglich. Somit sind die in Kapitel 5 und in den BVT-Abschnitten von Kapitel 6 aufgeführten Verfahren und Zahlenwerte nicht notwendigerweise auf alle Anlagen anwendbar. Andererseits verlangt die Pflicht zur Sicherung eines hohen Umweltschutzniveaus einschließlich der weitestgehenden Verminderung der weiträumigen oder grenzüberschreitenden Umweltverschmutzung, dass Genehmigungsaufgaben nicht aus rein lokalen Erwägungen festgesetzt werden. Somit ist die vollständige Berücksichtigung der im vorliegenden Dokument enthaltenen Informationen durch die Genehmigungsbehörden von größter Bedeutung.

Da sich die besten verfügbaren Techniken mit der Zeit ändern, wird dieses Dokument gegebenenfalls überprüft und aktualisiert. Stellungnahmen und Vorschläge sind an das Europäische IPPC-Büro beim Institute for Prospective Technological Studies mit folgender Anschrift zu senden:

Europäische Kommission
Institut für technologische Zukunftsforschung, Edificio Expo
C/ Inca Garcilaso s/n
E-41092 Sevilla, Spanien

Telefon: +34 95 4488 284
Telefax: +34 95 4488 426
E-mail: JRC-IPTS-EIPPCB@cec.eu.int
Internet: <http://eippcb.jrc.es>

**Best Available Techniques Reference Document for
the Production of Speciality Inorganic Chemicals**

EXECUTIVE SUMMARYI	ZUSAMMENFASSUNG.....I
PREFACE XI	VORWORT.....XIII
SCOPE XXV	GELTUNGSBEREICH.....XXXI
1 GENERAL INFORMATION 1	1 ALLGEMEINE INFORMATIONEN..... 1
1.1 The chemical industry in Europe 1	1.1 Die chemische Industrie in Europa 1
1.2 The SIC sector in Europe..... 1	1.2 Der SIC-Sektor in Europa..... 1
1.2.1 Production and market features..... 2	1.2.1 Eigenschaften der Produkte und des 2
1.2.2 Companies' profiles 2	Marktes..... 2
1.2.3 Sector's outlook 3	1.2.2 Unternehmensprofile..... 2
1.2.4 Competition 3	1.2.3 Perspektiven des Sektors 3
1.3 Key environmental issues in the SIC sector 4	1.2.4 Wettbewerb 3
	1.3 Hauptumweltthemen des SIC-Sektors... 4
2 COMMON APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES..... 5	2 ALLGEMEIN ANGEWANDTE VERFAHREN UND TECHNIKEN..... 5
2.1 General features of a SIC production Process 5	2.1 Allgemeine Kenndaten der SIC- 5
2.2 Common process steps 6	Herstellungsverfahren 5
2.2.1 Dissolution of raw materials 7	2.2 Allgemeine Verfahrensschritte 6
2.2.2 Mixing..... 8	2.2.1 Auflösung der Rohstoffe 7
2.2.3 Synthesis/reaction 9	2.2.2 Mischen..... 8
2.2.4 Calcination..... 9	2.2.3 Synthese/Reaktion..... 9
2.2.5 Washing..... 10	2.2.4 Kalzination 9
2.2.6 Drying 10	2.2.5 Wäsche 10
2.2.7 Size reduction and separation operations 11	2.2.6 Trocknung 10
2.2.7.1 Dry milling/grinding 11	2.2.7 Korngrößenverkleinerung und 11
2.2.7.2 Wet milling 12	Trennungsoperationen 11
2.2.7.3 Sieving 12	2.2.7.1 Trockenmahlen 11
2.2.8 Condensation 13	2.2.7.2 Nassmahlen 12
2.2.9 Distillation 13	2.2.7.3 Sieben 12
2.2.10 Evaporation 15	2.2.8 Kondensation 13
2.2.11 Solid-liquid and solid-gas separations..... 16	2.2.9 Destillation 13
2.2.12 Hydrolysis 17	2.2.10 Verdampfung..... 15
2.2.13 Extraction 17	2.2.11 Fest-flüssige und fest-gasförmige Trennungen..... 16
2.3 Raw and auxiliary materials and finished products storage and handling 18	2.2.12 Hydrolyse 17
2.4 Process-integrated measures for emissions prevention and reduction 18	2.2.13 Extraktion 17
2.5 Emissions abatement systems 19	2.3 Lagerung und Umschlag der Rohstoffe, Hilfsstoffe und Endprodukte..... 18
2.5.1 General overview 19	2.4 Prozessintegrierte Maßnahmen zur Emissionverhinderung und -minderung 18
2.5.2 Waste gas treatment techniques 20	2.5 Emissionsbehandlungssysteme 19
2.5.3 Waste water treatment techniques..... 22	2.5.1 Allgemeiner Überblick 19
2.6 Process equipment and infrastructure..... 23	2.5.2 Abgasbehandlungstechniken 20
2.6.1 Reactors..... 23	2.5.3 Abwasserbehandlungstechniken 22
2.6.2 Pumps, compressors and fans 25	2.6 Technische Ausrüstung der Verfahren und Infrastruktur 23
2.6.3 Pipes 25	2.6.1 Reaktoren 23
2.6.4 Valves 26	2.6.2 Pumpen, Kompressoren und Lüfter..... 25
2.6.5 Utility fluids..... 26	2.6.3 Rohre 25
2.6.6 Cooling and refrigeration systems..... 27	2.6.4 Ventile..... 26
2.6.7 Cleaning systems 28	2.6.5 Hilfsfluide..... 26
2.6.8 Vacuum systems 29	2.6.6 Kühl- und Kältesysteme 27
2.6.9 Storage systems 29	2.6.7 Reinigungssysteme..... 28
2.6.10 Transfer and handling systems..... 30	2.6.8 Vakuumsysteme..... 29
2.6.11 Monitoring practices 30	2.6.9 Lagersysteme 29
2.7 Energy supply 31	2.6.10 Übergabe- und Umschlagsystemse 30
2.8 Management systems 31	2.6.11 Überwachungsmethoden 30
	2.7 Energieversorgung 31
	2.8 Managementsysteme 31
3 COMMON CONSUMPTION AND	3 ALLGEMEINE VERBRAUCHS- UND

EMISSION LEVELS.....	33	EMISIONSWERTE.....	33
3.1 Air emissions.....	33	3.1 Emissionen in die Luft	33
3.1.1 Diffuse emissions to air	36	3.1.1 Diffuse Emissionen in die Luft.....	36
3.1.2 Point source emissions to air.....	36	3.1.2 Gefäßte Emissionen in die Luft.....	36
3.2 Water emissions	36	3.2 Emissionen in das Wasser.....	36
3.3 Wastes.....	38	3.3 Abfälle	38
3.4 Odour and noise emissions.....	41	3.4 Geruchs- und Lärmemissionen.....	41
3.5 Energy consumption	41	3.5 Energieverbrauch.....	41
3.6 Water consumption.....	41	3.6 Wasserverbrauch	41
3.7 Factors influencing consumption and emission levels	41	3.7 Einflußfaktoren auf die Verbrauchs- und Emissionswerte	41
3.7.1 Installation boundary definition and degree of integration	41	3.7.1 Anlagenabgrenzung und Ausmaß der Integration.....	41
3.7.2 Determination of consumption and emission levels	42	3.7.2 Ermittlung der Verbrauchs- und Emissionswerte.....	42
3.7.3 Definition of waste	42	3.7.3 Definition des Abfalls	42
4 COMMON TECHNIQUES TO CONSIDER IN THE DETERMINATION OF BAT	43	4 TECHNIKEN, DIE BEI DER BESTIMMUNG VON BVT ZU BERÜCKSICHTIGEN SIND	43
4.1 Structure of this chapter	44	4.1 Struktur dieses Kapitels	44
4.2 Raw and auxiliary materials and finished products supply, storage,		4.2 Bereitstellung von Roh- und Hilfsstoffen sowie Endprodukten,	
handling and preparation	44	Lagerung, Umschlag und Vorbereitung.....	44
4.2.1 Recycling or re-use of used containers/drums	44	4.2.1 Recycling oder Wiederverwendung von gebrauchten Containern/Fässern.....	44
4.2.2 Recycling of used 'soft' packaging materials.....	45	4.2.2 Recycling von gebrauchten 'weichen' Verpackungsmaterialien.....	45
4.2.3 Storage of liquid and liquefied gas	46	4.2.3 Lagerung von flüssigen und verflüssigten Gasen.....	46
4.2.4 Transfer and handling of liquid and liquefied gas	46	4.2.4 Transport und Umschlag von flüssigen und verflüssigten Gasen.....	46
4.2.5 Storage of solids	46	4.2.5 Lagerung von Feststoffen	46
4.2.6 Handling of solids.....	46	4.2.6 Umschlag von Feststoffen	46
4.3 Synthesis/reaction/calcination	47	4.3 Synthese/Reaktion/Kalzination	47
4.3.1 Substitution of raw materials.....	47	4.3.1 Ersatz von Rohstoffen.....	47
4.3.2 Improving reactor efficiencies.....	48	4.3.2 Verbesserung der Reaktoreffizienz ...	48
4.3.3 Improving catalyst systems	49	4.3.3 Verbesserung der Katalysatorsysteme.....	49
4.3.4 Optimising processes	50	4.3.4 Optimierung von Prozessen.....	49
4.4 Emissions abatement	51	4.4 Emissionsminderung	50
4.4.1 Waste water treatment techniques	51	4.4.1 Abwasserbehandlungstechniken	50
4.4.1.1 Separation or clarification techniques...53		4.4.1.1 Trennungs- oder Klärtechniken.....	53
4.4.1.1.1 Sedimentation (including coagulation/flocculation) of solids	53	4.4.1.1.1 Sedimentation (einschließlich Koagulation/Flockulation) der Feststoffe	53
4.4.1.1.2 Air flotation	55	4.4.1.1.2 Entspannungs-flotation	54
4.4.1.1.3 Filtration	56	4.4.1.1.3 Filtration	55
4.4.1.1.4 Membrane filtration (microfiltration or ultrafiltration)	57	4.4.1.1.4 Membranfiltration (Mikrofiltration oder Ultrafiltration).....	56
4.4.1.2 Physical and/or chemical Techniques	58	4.4.1.2 Physikalische und/oder chemische Techniken	57
4.4.1.2.1 Precipitation	58	4.4.1.2.1 Fällung	57
4.4.1.2.2 Crystallisation	60	4.4.1.2.2 Kristallisation	59
4.4.1.2.3 Chemical oxidation.....	61	4.4.1.2.3 Chemische Oxidation.....	60
4.4.1.2.4 Chemical reduction.....	62	4.4.1.2.4 Chemische Reduktion	61
4.4.1.2.5 Nanofiltration (NF)/Reverse Osmosis (RO)	63	4.4.1.2.5 Nanofiltration (NF)/Umkehrosmose (RO)	62
4.4.1.2.6 Adsorption	64	4.4.1.2.6 Adsorption	63
4.4.1.2.7 Ion exchange	66	4.4.1.2.7 Ionenaustausch	65
4.4.1.2.8 Evaporation	67	4.4.1.2.8 Eindampfung	66
4.4.1.2.9 Stripping	68	4.4.1.2.9 Strippung	67

4.4.1.2.10 Incineration	69	4.4.1.2.10 Verbrennung	68
4.4.2 Waste gas treatment techniques	70	4.4.2 Abgasbehandlungstechniken	69
4.4.2.1 Waste gas treatment techniques to abate particulate matter	70	4.4.2.1 Abgasbehandlungstechniken zur Minderung partikelförmiger Stoffe ..	69
4.4.2.1.1 Separators	70	4.4.2.1.1 Abscheider	69
4.4.2.1.2 Cyclones	72	4.4.2.1.2 Zyklone	71
4.4.2.1.3 Wet dust scrubber	73	4.4.2.1.3 Nassentstauber	72
4.4.2.1.4 Electrostatic precipitator (ESP).....	75	4.4.2.1.4 Elektroabscheider (ESP).....	74
4.4.2.1.5 Fabric and ceramic filters	76	4.4.2.1.5 Gewebe- und Keramikfilter	75
4.4.2.1.6 Two-stage dust filter	78	4.4.2.1.6 Zweistufige Staubfilter	77
4.4.2.1.7 Absolute High Efficiency Particulate Arrestation (HEPA) filter	79	4.4.2.1.7 Absolutfilter (High Efficiency Air Filter, HEAF)	78
4.4.2.1.8 High Efficiency Air Filter (HEAF)	81	4.4.2.1.8 HochleistungsfILTER (High Efficiency Air Filter, HEAF)).....	80
4.4.2.1.9 Mist filter	82	4.4.2.1.9 Nebelabscheider	81
4.4.2.2 Waste gas treatment techniques to abate VOCs and inorganic compounds	84	4.4.2.2 Abgasbehandlungstechniken zur Verminderung von VOCs und anorganischen Verbindungen	83
4.4.2.2.1 Membrane separation	84	4.4.2.2.1 Membranabscheidung.....	83
4.4.2.2.2 Condensation and cryogenic Condensation	86	4.4.2.2.2 Kondensation und Tieftemperatur- Kondensation	85
4.4.2.2.3 Adsorption	87	4.4.2.2.3 Adsorption	86
4.4.2.2.4 Wet gas scrubber.....	89	4.4.2.2.4 Nassgaswäscher.....	88
4.4.2.2.5 Removal of HCN and NH ₃ from waste Gases	91	4.4.2.2.5 Entfernung von HCN und NH ₃ aus Abgasen	90
4.4.2.2.6 Twin-bed oxidiser systems	93	4.4.2.2.6 Doppelbett-Oxidierersysteme	92
4.4.2.2.7 Incineration of exhaust gases containing Volatile Organic Compounds (VOCs)	94	4.4.2.2.7 Verbrennung von Abgasen mit flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs)	93
4.4.2.2.8 Catalytic oxidation.....	96	4.4.2.2.8 Katalytische Oxidation.....	95
4.4.2.3 Waste gas treatment techniques to abate gaseous pollutants in combustion exhaust gases	97	4.4.2.3 Abgasbehandlungstechniken zur Minderung gasförmiger Schadstoffe in Verbrennungsabgasen	96
4.4.2.3.1 Sorbent injection for abating acid gases and fluorides	97	4.4.2.3.1 Sorptionsmittelein-spritzung zur Minderung saurer Gase und Fluoride	96
4.4.2.3.2 Selective reduction of NO _x (SNCR and SCR)	99	4.4.2.3.2 Selektive Reduktion von NO _x (SNCR und SCR)	98
4.4.2.3.3 Wet SO ₂ abatement techniques.....	100	4.4.2.3.3 Nasse SO ₂ -Minderungstechniken.....	99
4.4.3 Combined waste water and waste gas treatment techniques.....	101	4.4.3 Kombinierte Abwasser- und Abgasbehandlungstechniken	100
4.4.3.1 Scrubbing and recycling of cyanides from waste gases and waste waters using hydrogen peroxide (H ₂ O ₂) as the oxidising agent.....	101	4.4.3.1 Waschen und Rückführung von Cyaniden aus Abgasen und Abwässern mit Wasserstoffperoxid (H ₂ O ₂) als Oxidationsmittel.....	100
4.4.4 Treatment techniques of liquid (non-aqueous) and solid residues.....	103	4.4.4 Behandlungstechniken für flüssige (nicht wässrige) und feste Rückstände.....	102
4.4.4.1 Thickening and dewatering.....	103	4.4.4.1 Eindickung und Entwässerung	102
4.4.4.2 Stabilisation and conditioning.....	105	4.4.4.2 Stabilisierung und Aufbereitung.....	104
4.4.4.3 Thermal sludge reduction	106	4.4.4.3 Thermische Schlammverminderung.	105
4.5 Infrastructure	106	4.5 Infrastruktur	106
4.5.1 Cleaning-In-Place (CIP) systems of equipment contaminated with solid hazardous compounds.....	106	4.5.1 Fest installierte Reinigungssysteme (CIP) von Anlagen, die mit festen gefährlichen Verbindungen kontaminiert sind	106
4.5.2 Use of a computerised control system to operate the plant.....	108	4.5.2 Verwendung eines computergesteuerten Kontrollsystems zum Betrieb der Anlage	107
4.6 Energy	109	4.6 Energie	109
4.6.1 Pinch methodology	109	4.6.1 Pinch-Methode	109
4.7 Cross-boundary techniques.....	110	4.7 Grenzübergreifende Techniken	110
4.7.1 Ground protection	110	4.7.1 Bodenschutz	110
4.7.2 High level of education and continuous		4.7.2 Hohes Ausbildungsniveau und	

4.7.3	training of personnel	112	4.7.3	ständiges Training des Personals.....	112
4.7.3	Application of an Industry Code (IC)	113	4.7.3	Anwendung eines Industriekodex (IC)	113
4.7.4	Rainwater collection and treatment	114	4.7.4	Regenwassersammlung und -behandlung	114
4.7.5	Safety assessment	115	4.7.5	Sicherheitstechnische Bewertung	115
4.7.5.1	Physico-chemical safety assessment of chemical reactions	115	4.7.5.1	Physikalisch-chemische Sicherheitsbewertung chemischer Reaktionen	115
4.7.5.2	Prevention of runaway Reactions	119	4.7.5.2	Vermeidung durchgehender Reaktionen	119
4.7.6	Environmental management tools	120	4.7.6	Umweltmanagementtechniken	120
5	GENERIC BEST AVAILABLE TECHNIQUES	129	5	ALLGEMEINE BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN	129
6	ILLUSTRATIVE FAMILIES OF SPECIALITY INORGANIC CHEMICALS... 137		6	VERANSCHAULICHENDE FAMILIEN ANORGANISCHER FEINCHEMIKALIEN .. 137	
6.1	Speciality inorganic pigments	137	6.1	Anorganische Spezialpigmente	137
6.1.1	General information	137	6.1.1	Allgemeine Informationen	137
6.1.1.1	Uses	138	6.1.1.1	Verwendungen	138
6.1.1.1.1	Iron oxide pigments	138	6.1.1.1.1	Eisenoxid-Pigmente	138
6.1.1.1.2	Complex Inorganic Coloured (CIC) pigments	139	6.1.1.1.2	Komplexe anorganische Farben (CIC, Pigmente)	139
6.1.1.1.3	Zinc sulphide pigments and precipitated barium sulphate (blanc fixe).....	141	6.1.1.1.3	Zinksulfidpigmente und gefälltes Bariumsulfat (Blanc Fixe).....	141
6.1.1.2	Toxicity	141	6.1.1.2	Toxizität	141
6.1.1.3	Speciality inorganic pigments production and consumption in Europe and worldwide	142	6.1.1.3	Herstellung und Verbrauch der anorganische Spezialpigmente in Europa und Weltweit	142
6.1.1.4	Features of the European speciality inorganic pigments industry	143	6.1.1.4	Merkmale der europäischen Anorganische-Spezialpigmente-Industrie	143
6.1.1.5	Economics	143	6.1.1.5	Wirtschaftlichkeit	143
6.1.2	Applied processes and techniques	143	6.1.2	Angewandte Verfahren und Techniken	143
6.1.2.1	Pigment synthesis	144	6.1.2.1	Pigmentsynthese	144
6.1.2.1.1	Wet chemical process	145	6.1.2.1.1	Nasschemisches Verfahren	145
6.1.2.1.2	Dry calcination process	145	6.1.2.1.2	Trockenkalzinations-verfahren	145
6.1.2.1.3	Environmental impact of pigment Synthesis	145	6.1.2.1.3	Umweltbelastung durch die Pigmentsynthese	145
6.1.2.2	Pigment processing	146	6.1.2.2	Pigmentverarbeitung	146
6.1.2.3	Measures for reduction of emissions ..	146	6.1.2.3	Maßnahmen zur Emissionsminderung ..	146
6.1.2.3.1	Principle of waste gas treatment	146	6.1.2.3.1	Prinzip der Abgasbehandlung	146
6.1.2.3.2	Principle of waste water treatment	149	6.1.2.3.2	Prinzip der Abwasserbehandlung	149
6.1.2.4	Iron oxide pigments	151	6.1.2.4	Eisenoxidpigmente	151
6.1.2.4.1	Precipitation and Penniman-Zoph Processes	151	6.1.2.4.1	Fällung und Penniman- Zoph-Verfahren	151
6.1.2.4.2	Laux process	155	6.1.2.4.2	Laux-Verfahren	155
6.1.2.5	Chromium (III) oxide pigments.....	157	6.1.2.5	Chrom(III)-oxid-Pigmente	157
6.1.2.5.1	Waste gas treatment	157	6.1.2.5.1	Abgasbehandlung	157
6.1.2.5.2	Waste water treatment	159	6.1.2.5.2	Abwasserbehandlung	159
6.1.2.5.3	Waste	159	6.1.2.5.3	Abfall	159
6.1.2.6	Complex Inorganic Coloured (CIC) Pigments	159	6.1.2.6	Komplexe anorganische Farben (CIC, Pigmente)	159
6.1.2.6.1	Waste gas treatment	159	6.1.2.6.1	Abgasbehandlung	159
6.1.2.6.2	Waste water treatment	160	6.1.2.6.2	Abwasserbehandlung	160
6.1.2.7	Zinc sulphide, barium sulphate and lithopone pigments	161	6.1.2.7	Zinksulfid-, Bariumsulfat- und Lithoponpigmente	161
6.1.2.7.1	Zinc sulphide and lithopone pigments ..	161	6.1.2.7.1	Zinksulfid- und Lithoponpigmente	161
6.1.2.7.2	Precipitated barium sulphate pigments ..	162	6.1.2.7.2	Gefälltes Bariumsulfat-Pigment	162
6.1.2.7.3	Waste water treatment	164	6.1.2.7.3	Abwasserbehandlung	164
6.1.3	Consumption and emission levels.....	164	6.1.3	Verbrauchs- und Emissionswerte	164
6.1.3.1	Raw materials, auxiliary chemicals, energy and water consumption	164	6.1.3.1	Rohstoff-, Hilfsstoff-, Energie- und Wasserverbrauch	164

6.1.3.1.1	Energy consumption.....	164	6.1.3.1.1	Energieverbrauch	164
6.1.3.1.2	Air emissions	165	6.1.3.1.2	Emissionen in die Luft	165
6.1.3.1.3	Water consumption and emission	167	6.1.3.1.3	Wasserverbrauch und Emissionen	167
6.1.3.1.4	By-products and wastes.....	172	6.1.3.1.4	Nebenprodukte und Abfälle.....	172
6.1.3.1.5	Noise	173	6.1.3.1.5	Lärm	173
6.1.3.1.6	Odour	173	6.1.3.1.6	Geruch	173
6.1.4	Techniques to consider in the determination of BAT	173	6.1.4	Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind	173
6.1.4.1	Use of non-carcinogenic raw materials	173	6.1.4.1	Einsatz von nicht kanzerogenen Rohstoffen	173
6.1.4.2	Penniman-Zoph process to manufacture yellow iron oxide	174	6.1.4.2	Penniman-Zoph-Verfahren zur Herstellung von gelben Eisenoxid- Pigmenten	174
6.1.4.3	Fluoride and boron abatement by lime Washing	175	6.1.4.3	Minderung von Fluoriden und Bor durch Kalkwäsche.....	175
6.1.4.4	Use of distilled water coming from the evaporation/ concentration system for washing pigments.....	176	6.1.4.4	Verwendung destillierten Wassers aus dem Verdunstungs- /Konzentrationssystem für das Waschen der Pigmente.....	176
6.1.4.5	Chromium removal from waste water 177		6.1.4.5	Entfernung von Chrom aus dem Abwasser	176
6.1.4.6	Strict control of the pH value of the Reaction	178	6.1.4.6	Strenge Überwachung des pH-Wertes bei der Reaktion	177
6.1.4.7	Recycling of precipitation sludges back into production.....	178	6.1.4.7	Rückgewinnung von Abscheidungsschlämmen und deren Rückführung in die Produktion.....	178
6.1.4.8	Biological treatment of waste water loaded with nitrates	179	6.1.4.8	Biologische Behandlung von mit Nitraten belastetem Abwasser	178
6.1.4.9	Pretreatment of waste water loaded with heavy metals	180	6.1.4.9	Vorbehandlung von mit Schwermetallen belastetem Abwasser	179
6.1.4.10	Final treatment of waste water loaded with heavy metals	181	6.1.4.10	Endbehandlung von mit Schwermetallen belastetem Abwasser	180
6.1.5	Best Available Techniques	182	6.1.5	Beste verfügbare Techniken.....	181
6.1.6	Emerging techniques.....	184	6.1.6	In der Entwicklung befindliche Techniken	183
6.2	Phosphorus compounds.....	185	6.2	Phosphorverbindungen	185
6.2.1	General information	185	6.2.1	Allgemeine Informationen.....	185
6.2.1.1	Uses	185	6.2.1.1	Verwendungen	185
6.2.1.2	Toxicity	186	6.2.1.2	Toxizität	186
6.2.1.3	Explosions and fire hazards	186	6.2.1.3	Explosions- und Brandrisiken.....	186
6.2.1.4	Phosphorus compounds production in Europe and worldwide.....	186	6.2.1.4	Herstellung von Phosphorverbindungen in Europa und Weltweit.....	186
6.2.1.5	Features of the European phosphorus compounds industry	187	6.2.1.5	Merkmale der europäischen Phosphorverbindungen-Industrie	187
6.2.1.6	Economics	187	6.2.1.6	Wirtschaftlichkeit.....	187
6.2.2	Applied processes and techniques.....	187	6.2.2	Angewandte Verfahren und Techniken	187
6.2.2.1	Process chemistry.....	187	6.2.2.1	Prozesschemie	187
6.2.2.2	Production processes	187	6.2.2.2	Herstellungsverfahren	187
6.2.2.2.1	Production of PCl_3	187	6.2.2.2.1	Herstellung von PCl_3	187
6.2.2.2.2	Production of $POCl_3$	189	6.2.2.2.2	Herstellung von $POCl_3$	189
6.2.2.2.3	Production of PCl_5	190	6.2.2.2.3	Herstellung von PCl_5	190
6.2.2.3	Raw material storage and handling	191	6.2.2.3	Rohstofflagerung und -Umschlag	191
6.2.2.4	Finished products storage and handling 191		6.2.2.4	Lagerung und Umschlag der Endprodukte	191
6.2.2.5	Materials used for production Equipment	192	6.2.2.5	Verwendetes Material für die Herstellungsapparaturen	191
6.2.3	Consumption and emission levels	192	6.2.3	Verbrauchs- und Emissionswerte.....	192
6.2.3.1	Energy consumption.....	192	6.2.3.1	Energieverbrauch	192
6.2.3.2	Water consumption	192	6.2.3.2	Wasserverbrauch.....	192
6.2.3.3	Air emissions	192	6.2.3.3	Emissionen in die Luft	192
6.2.3.4	Water emissions	193	6.2.3.4	Emissionen in das Wasser	192
6.2.3.5	Wastes	193	6.2.3.5	Abfälle	193
6.2.4	Techniques to consider in the		6.2.4	Techniken, die bei der Bestimmung	

	determination of BAT.....	194		von BVT zu berücksichtigen sind.....	194
6.2.4.1	Use hot condensate water to melt elemental phosphorus and to keep it in liquid form	194	6.2.4.1	Einsatz von heißem Kondenswasser, um elementaren Phosphor zu schmelzen und es in flüssiger Form zu halten	194
6.2.4.2	Use of an inert gas (typically N ₂) to blanket elemental phosphorus raw material	195	6.2.4.2	Einsatz von Inertgas (typischerweise N₂), um elementaren Phosphor abzudecken	194
6.2.4.3	Use of water to blanket the elemental phosphorus raw material and recycling of the water for off-gas scrubbing.....	195	6.2.4.3	Einsatz von Wasser, um elementaren Phosphor abzudecken und Wiederverwendung für die Abgaswäsche.....	195
6.2.4.4	Use of elemental phosphorus raw material containing low organic and inorganic impurities	196	6.2.4.4	Einsatz von elementarem Phosphor mit geringfügigen Anteilen organischer und anorganischer Verunreinigungen.....	195
6.2.4.5	Use of neutral scrubbing for abating PCl ₃ and phosphorus oxides in waste Gases	197	6.2.4.5	Einsatz einer neutralen Wäsche zur Minderung von PCl₃ und Phosphoroxiden im Abgas.....	196
6.2.4.6	Use of alkaline scrubbing for abating PCl ₃ in waste gases.....	197	6.2.4.6	Einsatz einer alkalischen Wäsche zur Minderung von PCl₃ im Abgas.....	197
6.2.4.7	Use of strictly enclosed Systems	198	6.2.4.7	Einsatz von streng geschlossenen Systemen	197
6.2.4.8	Incineration of the distillation residues from the PCl ₃ production	198	6.2.4.8	Veraschen der Destillationsrückstände aus der PCl₃-Herstellung.....	198
6.2.4.9	Storage measures for phosphorus Compounds	199	6.2.4.9	Maßnahmen zur Lagerung von Phosphorverbindungen	198
6.2.5	Best Available Techniques.....	200	6.2.5	Beste verfügbare Techniken.....	199
6.3	Silicones.....	201	6.3	Silikone	201
6.3.1	General information.....	201	6.3.1	Allgemeine Informationen	201
6.3.1.1	Uses	202	6.3.1.1	Verwendungen	201
6.3.1.2	Toxicology and environmental aspects for the use of silicones	202	6.3.1.2	Toxikologische und Umweltaspekte für die Verwendung von Silikonen	202
6.3.1.3	Production capacity	203	6.3.1.3	Produktionskapazität.....	202
6.3.1.4	Features of the European silicone Industry	203	6.3.1.4	Merkmale der europäischen Silikonindustrie	203
6.3.1.5	Economics	203	6.3.1.5	Wirtschaftlichkeit	203
6.3.2	Applied processes and techniques	204	6.3.2	Angewandte Verfahren und Techniken	203
6.3.2.1	Auxiliary chemicals and utilities	204	6.3.2.1	Hilfschemikalien und Betriebsmittel	204
6.3.2.2	Raw materials and auxiliary chemicals storage and handling.....	205	6.3.2.2	Lagerung und Umschlag der Roh- und Hilfsstoffe	205
6.3.2.3	Methyl chloride synthesis	205	6.3.2.3	Methylchlorid-Synthese.....	205
6.3.2.4	Grinding of silicon.....	206	6.3.2.4	Mahlen von Silizium.....	206
6.3.2.5	Direct synthesis	206	6.3.2.5	Direktsynthese.....	206
6.3.2.6	Distillation	207	6.3.2.6	Destillation	207
6.3.2.7	Hydrolysis/condensation or methanolysis.....	208	6.3.2.7	Hydrolyse/Kondensation oder Methanolyse	208
6.3.2.8	Polymer synthesis.....	209	6.3.2.8	Polymersynthese.....	209
6.3.2.8.1	Equilibrium polymerisation.....	209	6.3.2.8.1	Gleichgewichts-polymerisation	209
6.3.2.8.2	Polycondensation.....	209	6.3.2.8.2	Polykondensation	209
6.3.3	Consumption and emission levels.....	210	6.3.3	Verbrauchs- und Emissionswerte	210
6.3.3.1	Raw materials, auxiliary chemicals, energy and water consumption	210	6.3.3.1	Rohstoff-, Hilfsstoff-, Energie- und Wasserverbrauch	210
6.3.3.1.1	Raw materials and auxiliary chemicals Consumption	210	6.3.3.1.1	Roh- und Hilfsstoffverbrauch.....	210
6.3.3.1.2	Energy consumption	210	6.3.3.1.2	Energieverbrauch.....	210
6.3.3.1.3	Water consumption.....	211	6.3.3.1.3	Wasserverbrauch	211
6.3.3.2	Air emissions.....	211	6.3.3.2	Emissionen in die Luft	211
6.3.3.3	Water emissions	212	6.3.3.3	Emissionen in das Wasser	212
6.3.3.4	By-products and solid wastes	214	6.3.3.4	Nebenprodukte und feste Abfälle	214
6.3.3.4.1	By-products	214	6.3.3.4.1	Nebenprodukte	214
6.3.3.4.2	Wastes	214	6.3.3.4.2	Abfälle	214

6.3.3.5	Noise	214	6.3.3.5	Lärm	214
6.3.4	Techniques to consider in the determination of BAT	215	6.3.4	Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind	215
6.3.4.1	Storage of elemental silicon in silos	215	6.3.4.1	Lagerung von elementarem Silizium in Silos	215
6.3.4.2	Optimisation of utility consumption by pinch methodology.....	215	6.3.4.2	Optimierung des Energieverbrauchs durch die Pinch-Methode.....	215
6.3.4.3	Dry dedusting system for elemental silicon grinding, storage and handling	216	6.3.4.3	Trockenentstaubungssystem für das Mahlen, die Lagerung und den Umschlag von elementarem Silizium	216
6.3.4.4	Optimisation of the chemistry for the direct synthesis.....	218	6.3.4.4	Optimierung der Chemie für die direkte Synthese	218
6.3.4.5	Recovery of methyl chloride through condensation with water heat exchangers	218	6.3.4.5	Rückgewinnung von Methylchlorid durch Kondensation mit Wasser- Wärmetauschern.....	218
6.3.4.6	Recovery of methyl chloride through condensation using cryogenic fluids	219	6.3.4.6	Rückgewinnung von Methylchlorid durch Kondensation mit Kältemitteln	220
6.3.4.7	Condensation of methylchlorosilanes by air condensers	220	6.3.4.7	Kondensation von Methylchlorsilanen durch Luftkühler	221
6.3.4.8	Thermal oxidation of off-gases containing light hydrocarbons and chlorinated organic compounds	221	6.3.4.8	Thermische Oxidation von Abgasen, die leichte Kohlenwasserstoffe und Chlorverbindungen enthalten.....	221
6.3.4.9	Treatment of waste water from PDMS Production	223	6.3.4.9	Abwasserbehandlung aus der PDMS- Herstellung	224
6.3.4.10	Minimisation of the quantity of water used in the production process	224	6.3.4.10	Minimierung der Wassermenge im Herstellungsverfahren.....	225
6.3.4.11	Re-use of the water formed in the methyl chloride synthesis step into the hydrolysis step	225	6.3.4.11	Wiedereinsatz des in der Methylchlorid-Synthese anfallenden Wassers im Hydrolyseschritt	226
6.3.4.12	HCl recovery from the hydrolysis of dimethyldichlorosilane	226	6.3.4.12	HCl-Rückgewinnung aus der Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan.	227
6.3.4.13	Selection of the elemental silicon particle size.....	227	6.3.4.13	Wahl der Partikelgröße von elementarem Silizium.....	227
6.3.4.14	Use of a covered elemental silicon Storage	228	6.3.4.14	Einsatz einer abgedeckten Lagerung von elementarem Silizium	228
6.3.4.15	Minimise the source of ignition energy from elemental silicon grinding	229	6.3.4.15	Minimierung der Zündenergie aus dem Mahlen von elementarem Silizium	229
6.3.4.16	Minimise the sources of explosions from elemental silicon grinding and conveying	230	6.3.4.16	Minimierung der Explosionsquellen beim Mahlen und dem Transport von elementarem Silizium.....	229
6.3.4.17	Cooling of the distillation columns with Air	231	6.3.4.17	Kühlung der Destillationskolonnen mit Luft	230
6.3.4.18	Backup power source for the waste water treatments.....	231	6.3.4.18	Notstromquelle für die Abwasserbehandlung	231
6.3.5	Best Available Techniques	232	6.3.5	Beste verfügbare Techniken.....	232
6.4	Speciality inorganic chemical (SIC) explosives.....	235	6.4	Anorganische Spezialchemikalien (SIC)-Explosivstoffe	236
6.4.1	General information	236	6.4.1	Allgemeine Informationen.....	237
6.4.1.1	Uses	236	6.4.1.1	Verwendungen	237
6.4.1.2	Toxicity	236	6.4.1.2	Toxizität	237
6.4.1.3	Production capacity.....	237	6.4.1.3	Produktionskapazität	238
6.4.1.4	Features of the European SIC explosive Industry	237	6.4.1.4	Merkmale der europäischen SIC- Explosivstoffindustrie	238
6.4.1.5	Economics	238	6.4.1.5	Wirtschaftlichkeit.....	239
6.4.2	Applied processes and techniques.....	238	6.4.2	Angewandte Verfahren und Techniken	239
6.4.2.1	Process chemistry.....	238	6.4.2.1	Prozesschemie	239
6.4.2.2	Raw materials and auxiliary chemicals storage and handling	239	6.4.2.2	Lagerung und Umschlag der Roh- und Hilfsstoffe	240
6.4.2.3	Raw material solution.....	239	6.4.2.3	Rohstofflösung.....	240
6.4.2.4	Reaction	239	6.4.2.4	Reaktion	240
6.4.2.5	Purification of SIC explosives	240	6.4.2.5	Reinigung der SIC-Sprengstoffe	241
6.4.2.6	Drying of SIC explosives	240	6.4.2.6	Trocknung der SIC- Explosivstoffe	241

6.4.2.7	Handling and storage of SIC Explosives	240	6.4.2.7	Umschlag und Lagerung der SIC-Explosivstoffe	241
6.4.3	Consumption and emission levels.....	240	6.4.3	Verbrauchs- und Emissionswerte	241
6.4.3.1	Raw materials and auxiliary chemicals consumption	242	6.4.3.1	Roh- und Hilfsstoffverbrauch	243
6.4.3.2	Energy consumption	243	6.4.3.2	Energieverbrauch.....	244
6.4.3.3	Water consumption.....	244	6.4.3.3	Wasserverbrauch	245
6.4.3.4	Air emissions.....	244	6.4.3.4	Emissionen in die Luft.....	245
6.4.3.5	Water emissions	244	6.4.3.5	Emissionen in das Wasser	245
6.4.3.6	Solid wastes.....	246	6.4.3.6	Feste Abfälle	247
6.4.3.7	Odour and noise emissions.....	247	6.4.3.7	Geruchs- und Lärmemissionen.....	248
6.4.4	Techniques to consider in the determination of BAT	247	6.4.4	Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind.....	248
6.4.4.1	Removal of lead from waste waters by precipitation with sulphuric acid or sodium carbonate (pretreatment technique)	247	6.4.4.1	Entfernung von Blei aus Abwässern durch Fällung mittels Schwefelsäure oder Natriumcarbonat (Vorbehandlungstechnik)	248
6.4.4.2	Removal of traces of explosive materials containing lead from waste waters using a neutralisation station.....	249	6.4.4.2	Entfernung von Spuren explosiver Materialien, die Blei aus Abwässern enthalten, durch eine Neutralisationsstation	250
6.4.4.3	COD reduction through treatment with activated carbon.....	251	6.4.4.3	CSB-Minderung durch Behandlung mit Aktivkohle	252
6.4.4.4	Destruction of explosive impurities from waste water	252	6.4.4.4	Zersetzung von explosiven Verunreinigungen im Abwasser	253
6.4.4.5	Ground protection.....	253	6.4.4.5	Bodenschutz	254
6.4.5	Best Available Techniques.....	255	6.4.5	Beste verfügbare Techniken	256
6.5	Cyanides	257	6.5	Cyanide	258
6.5.1	General information.....	257	6.5.1	Allgemeine Informationen	258
6.5.1.1	Uses and markets.....	258	6.5.1.1	Verwendungen und Märkte.....	259
6.5.1.2	Quality of the cyanide products/specifications.....	258	6.5.1.2	Qualität der Cyanid-Produktes/Spezifikationen.....	259
6.5.1.3	Toxicity	259	6.5.1.3	Toxizität	260
6.5.1.4	Cyanides production in Europe and Worldwide	259	6.5.1.4	Cyanidherstellung in Europa und Weltweit	260
6.5.1.5	Features of the European cyanide Industry	260	6.5.1.5	Merkmale der europäischen Cyanid-Industrie	261
6.5.1.6	Economics	260	6.5.1.6	Wirtschaftlichkeit	261
6.5.2	Applied processes and techniques	261	6.5.2	Angewandte Verfahren und Techniken.....	262
6.5.2.1	Main types of production processes.....	261	6.5.2.1	Hauttypen der Herstellungsverfahren	262
6.5.2.2	Process chemistry	262	6.5.2.2	Prozesschemie	263
6.5.2.3	Raw materials and auxiliary chemicals storage and handling.....	263	6.5.2.3	Lagerung und Umschlag der Roh- und Hilfsstoffe	264
6.5.2.4	Neutralisation/crystallisation.....	263	6.5.2.4	Neutralisation/Kristallisation.....	264
6.5.2.5	Filtration	264	6.5.2.5	Filtration	265
6.5.2.6	Drying	264	6.5.2.6	Trocknung	265
6.5.2.7	Compaction	264	6.5.2.7	Verdichtung.....	265
6.5.2.8	Granulation	264	6.5.2.8	Granulation	265
6.5.2.9	Separation from fine dust/sieving/briquetting.....	264	6.5.2.9	Trennung vom Feinstaub/Sieben/Brikettierung	265
6.5.2.10	Packaging and storing of cyanides.....	264	6.5.2.10	Verpackung und Lagerhaltung der Cyanide	265
6.5.2.11	Handling and storage of cyanides.....	265	6.5.2.11	Umschlag und Lagerung der Cyanide.....	266
6.5.3	Consumption and emission levels.....	266	6.5.3	Verbrauchs- und Emissionswerte	267
6.5.3.1	Raw materials and auxiliary chemicals consumption	266	6.5.3.1	Roh- und Hilfsstoffverbrauch	267
6.5.3.2	Energy consumption	267	6.5.3.2	Energieverbrauch.....	268
6.5.3.3	Water consumption.....	267	6.5.3.3	Wasserverbrauch	268
6.5.3.4	Air emissions.....	267	6.5.3.4	Emissionen in die Luft.....	268
6.5.3.5	Water emissions	269	6.5.3.5	Emissionen in das Wasser	270
6.5.3.6	Solid wastes.....	270	6.5.3.6	Feste Abfälle	271
6.5.3.7	Odour and noise emissions.....	270	6.5.3.7	Geruchs- und Lärm-emissionen.....	271
6.5.3.8	Monitoring	270	6.5.3.8	Monitoring	271
6.5.4	Techniques to consider in the		6.5.4	Techniken, die bei der Bestimmung	

6.5.4.1	determination of BAT270	6.5.4.1	von BVT zu berücksichtigen sind271
6.5.4.2	Destruction of cyanides from waste gases and waste waters using hydrogen peroxide (H ₂ O ₂) as the oxidising agent.....270	6.5.4.1	Zerstörung von Cyaniden in Abgasen und Abwasser mittels Wasserstoffperoxid (H ₂ O ₂) als Oxidationsmittel.....271
6.5.4.2	Incineration of process air containing volatile organic compounds (VOCs)273	6.5.4.2	Thermische Behandlung von flüchtige organische Komponenten (VOCs) enthaltenden Abgasen274
6.5.4.3	Cleaning-In-Place (CIP) system for equipment contaminated with cyanides275	6.5.4.3	Vorort-Reinigungssystem für mit Cyanid kontaminierte Einrichtungen275
6.5.4.4	Removal of HCN and NH ₃ from waste Gases277	6.5.4.4	Entfernung von HCN und NH ₃ aus dem Abgas.....278
6.5.4.5	Returnable packaging for the transport of solid cyanides279	6.5.4.5	Mehrwegverpackungen für den Transport fester Cyanide280
6.5.4.6	Use of a computerised control system to operate the plant.....280	6.5.4.6	Einsatz eines computergesteuerten Systems für den Anlagenbetrieb281
6.5.4.7	Double containment of cyanide plants281	6.5.4.7	Redundante Rückhalteeinrichtungen von Cyanidanlagen.....282
6.5.4.8	Application of the International Cyanide Management Code (ICMC)....282	6.5.4.8	Anwendung des International Cyanide Management Code (ICMC)283
6.5.4.9	Storage measures for solid Cyanides283	6.5.4.9	Lagerungsmaßnahmen für feste Cyanide284
6.5.4.10	Using NaOH and KOH with a very low content of heavy metals283	6.5.4.10	Verwendung von NaOH und KOH mit einem niedrigen Gehalt an Schwermetallen284
6.5.4.11	High level of education and continuous training of personnel285	6.5.4.11	Hohes Ausbildungsniveau des Personals und ständige Weiterbildungsmaßnahmen286
6.5.5	Best Available Techniques286	6.5.5	Beste verfügbare Techniken.....287
6.5.6	Emerging techniques289	6.5.6	In der Entwicklung befindliche Techniken290
7	EMERGING TECHNIQUES291	7	IN DER ENTWICKLUNG BEFINDLICHE TECHNIKEN293
7.1	Decontamination of exhaust gases and waste water by chemically modified inorganic ion exchangers and active carbons291	7.1	Entgiftung der Abgase und Abwässer durch chemisch veränderte anorganische Ionenaustauscher und Aktivkohle.....293
7.2	Utilisation of industrial waste and especially petrochemical residues for power generation with low emissions.....292	7.2	Verwendung von Industrieabfällen und besonderen petrochemischen Rückständen für die Stromerzeugung mit niedrigen Emissionen294
7.3	Air filtration for the abatement of volatile chromium compounds in the tanning industry293	7.3	Luftfilterung für die Behandlung von flüchtigen Chromverbindungen in der Gerbindustrie295
7.4	Development and application of advanced ceramic electrodes for the electrochemical elimination of cyanides in waste water293	7.4	Entwicklung und Anwendung von verbesserten keramischen Elektroden für die elektrochemische Entfernung von Cyaniden im Abwasser295
8	CONCLUDING REMARKS295	8	ABSCHLIEßENDE BEMERKUNGEN ...297
8.1	Timing of the work295	8.1	Zeitlicher Verlauf der Arbeiten.....297
8.2	Sources of information and development of this document.....295	8.2	Informationsquellen und Entwicklung dieses Dokumentes.....297
8.3	Degree of consensus reached297	8.3	Ausmaß der erzielten Übereinstimmung.....299
8.4	Recommendations for future work.....297	8.4	Vorschläge für zukünftige Arbeiten299
8.5	Suggested topics for future R&D projects298	8.5	Empfohlene Themen für zukünftige F&E-Projekte.....300
REFERENCES.....299		LITERATURVERZEICHNIS301	
GLOSSARY OF TERMS AND ABBREVIATIONS301		GLOSSAR DER BEGRIFFE UND ABKÜRZUNGEN303	

9 ANNEXES309	9 ANHÄNGE313
9.1 Annex I. Questionnaire used to gather environmental information on SIC installations 313	9.1 Anhang I. Fragebogen für die Sammlung der Umweltinformationen der SIC-Anlagen 313

List of figures

Figure 2.1: Schematic representation of a SIC production process	6
Figure 2.2: Overview of the abatement systems used at a typical SIC installation	20
Figure 3.1: Factors on which the type and amount of waste in a typical SIC installation depend.....	39
Abbildung 4.1: Abwasserbehandlungstechniken im Abhängigkeit von den Schadstoffen	51
Abbildung 4.2: Hauptquellen von Staub und im SIC-Sektor gebräuchliche Minderungstechniken	69
Abbildung 4.3: Entfernung von HCN und NH ₃ aus Abgasen	90
Abbildung 4.4: Verbrennung von Prozessluft mit flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs).....	93
Abbildung 4.5: Waschen und Rückführung von Cyaniden aus Abgasen und Abwässern	100
Abbildung 4.6: Ein fest installiertes Reinigungssystem (CIP) einer Anlage, die mit festen gefährlichen Verbindungen kontaminiert ist	106
Abbildung 4.7: Ablauf der sicherheitstechnischen Bewertung	116
Abbildung 4.8: Iterative Bewertungsstrategie für Normalbetrieb	116
Figure 6.1: Pigment synthesis and processing.....	144
Figure 6.2: Off-gas treatment for reducing total dust from the exhaust gas of a dryer and a miller/grinder	148
Figure 6.3: Flow diagram of water effluents treatment	150
Figure 6.4: Wet processes for the production of iron oxide pigments and measures for the reduction of emissions.....	152
Figure 6.5: Process steps of aqueous oxidation processes in the production of iron oxide pigments	154
Figure 6.6: Production of iron oxide pigments by the Laux process	156
Figure 6.7: Production of chromium (III) oxide pigments.....	158
Figure 6.8: Production of Complex Inorganic Coloured (CIC) pigments.....	160
Figure 6.9: Flow diagram for the production of lithopone pigments.....	161
Figure 6.10: Production of phosphorus trichloride by the gas-liquid reaction process	188
Figure 6.11: Production of phosphorus trichloride by gas phase reaction	189
Figure 6.12: Production of phosphoryl chloride.....	190
Figure 6.13: Production of phosphorus pentachloride.....	191
Figure 6.14: Process steps for the production of silicones	205
Figure 6.15: Methyl chloride synthesis	206
Figure 6.16: Example of the hydrolysis of dimethyldichlorosilane to oligosiloxane.....	208
Figure 6.17: Consumption of raw materials, auxiliary materials, energy and water for the production of silicones	210
Figure 6.18: Emissions to air from the production of silicones.....	211
Figure 6.19: Emissions to water from the production of PDMS	213
Abbildung 6.20: Beispiel für ein Gewebefiltersystem bei der Silikonherstellung.....	216
Figure 6.21: Chemical structure of some primary explosives	236
Figure 6.22: Consumption of raw materials, auxiliary chemicals, energy and water for the production of SIC explosives.....	242
Figure 6.23: Emissions to water from the production of SIC explosives.....	242
Figure 6.24: Basic behaviour of a cyanide solution.....	258
Figure 6.25: Main steps for the production of sodium or potassium cyanide using a water solution process	263
Figure 6.26: Emissions to air from the production of cyanides.....	269
Figure 6.27: Emissions to water from the production of cyanides	270
Abbildung 6.28: Zerstörung der Cyanide aus Abgasen und Abwässern.....	272
Abbildung 6.29: Verbrennung der Prozessluft, die flüchtige organische Verbindungen (VOCs).....	274
Abbildung 6.30: Vorort-Reinigungssystem (CIP) für Einrichtungen, die mit Cyaniden kontaminiert sind	276
Abbildung 6.31: Entfernung von HCN und NH ₃ aus dem Abgas	278

List of tables

Table 2.1: Likely environmental impact of the common process steps used in the production of SIC substances	7
Table 2.2: Selection of techniques for waste gas emission reduction in relation to the pollutant to be removed.....	21
Table 2.3: Major waste water contaminants and their respective treatment techniques	22
Table 3.1: Main pollutants that could be emitted to the air during the production of some SIC substances	34
Table 3.2: Pollutants that could be carried by the waste water discharged to the receiving waters in the production of some SIC substances.....	36
Tabelle 4.1: Gliederung der Informationen der in diesem Kapitel 4 beschriebenen Techniken	43
Tabelle 4.2: Betriebsdaten bei Anwendung von Fällungstechniken	58
Tabelle 4.3: Betriebsdaten, die mit der Anwendung der Adsorptionstechnik verbunden sind	64
Tabelle 4.4: Betriebsdaten bei Anwendung der Abscheidetechnik	70
Tabelle 4.5: Betriebsdaten bei Anwendung von Nassentstaubern	72
Tabelle 4.6: Betriebsdaten bei Anwendung von ESP.....	74
Tabelle 4.7: Betriebsdaten bei Anwendung von Gewebe- und Keramikfiltern	75
Tabelle 4.8: Betriebsdaten beim Einsatz zweistufiger Staubfilter.....	77
Tabelle 4.9: Betriebsdaten bei Anwendung von HEPA-Filtern	79
Tabelle 4.10: Betriebsdaten bei Anwendung von HEAF Filtern	80
Tabelle 4.11: Betriebsdaten bei Anwendung von Nebelabscheidern	82
Tabelle 4.12: Betriebsdaten bei Anwendung der Membranabscheidung	84
Tabelle 4.13: Betriebsdaten beim Einsatz der Kondensation.....	86
Tabelle 4.14: Betriebsdaten bei Anwendung der Adsorption	87
Tabelle 4.15: Betriebsdaten bei Anwendung der Nassgaswäscher	89
Tabelle 4.16: Emissionswerte für die Entfernung von HCN und NH ₃ aus Abgasen.....	91
Tabelle 4.17: Betriebsdaten für die Entfernung von HCN und NH ₃ aus Abgasen.....	91
Tabelle 4.18: Emissionswerte nach der Verbrennung der VOCs.....	94
Tabelle 4.19: Betriebsdaten für die Verbrennung von VOCs.....	94
Tabelle 4.20: Betriebsdaten bei Anwendung der katalytischen Oxidation	95
Tabelle 4.21: Erzielte Emissionswerte nach SO ₂ -Minderung.....	100
Tabelle 4.22: Emissionswerte nach Waschen und Rückführung von Cyaniden	101
Tabelle 4.23: Betriebsdaten für das Waschen und Rückführung von Cyaniden	101
Tabelle 4.24: Erzielte Emissionswerte bei Einsatz einer CIP-Anlage, die mit Cyaniden kontaminiert ist	107
Tabelle 4.25: Betriebsdaten für die Reinigung einer Anlage, die mit Cyaniden kontaminiert ist	107
Tabelle 4.26: Beispiele von Rückhaltevolumen für SIC-Anlagen	111
Tabelle 4.27: Vorlage zur Analyse der Effekte infolge Abweichungen der chemischen Prozesse oder des Betriebs der Anlage.....	117
Table 6.1: Main application fields for some inorganic pigments in Western Europe.....	138
Table 6.2: Examples of existing Complex Inorganic Coloured (CIC) pigments	140
Table 6.3: Estimated worldwide production of inorganic pigments in 1995	142
Table 6.4: Off-gas treatments for the production of inorganic pigments.....	147
Table 6.5: Main water effluent streams for the production of chromium(III) oxide pigments	159
Table 6.6: Sources of waste water from the production of zinc sulphide, lithopone and barium sulphate pigments	164
Table 6.7: Consumption of energy at several plants producing SIC pigments in Europe	165
Table 6.8: Concentration levels of pollutants measured in the off-gas after treatment at several plants producing pigments in Europe	166
Table 6.9: Techniques used to treat waste water at several plants producing pigments in Europe	169
Table 6.10: Concentration levels of pollutants measured in the waste water after treatment at several plants producing pigments in Europe	170
Table 6.11: Pollutants loads and concentrations for the production of iron oxide pigments	171
Table 6.12: Average amount of waste water treated in the production of zinc sulphide, barium sulphate and lithopone pigments.....	172
Table 6.13: Pollutants contained in the waste water from the production of zinc sulphide, barium sulphate and lithopone pigments.....	172
Tabelle 6.14: Emissionswerte, die man mit einer Vor- und Endbehandlung von schwermetall-belasteten Abwässern erreichen kann	180
Tabelle 6.15: Mit BVT 6.1.12 verbundene Emissionswerte.....	182
Table 6.16: Production capacity of raw siloxanes (i.e. PDMS) in Europe	203
Table 6.17: Metal concentrations after sedimentation.....	213

Table 6.18: Possible use of by-products from the production of silicones.....	214
Table 6.19: Main applications of SIC explosives	237
Table 6.20: Production capacity of lead azide, lead trinitroresorcinate and lead picrate in Europe	238
Table 6.21: Raw and auxiliary materials used in the production of lead azide (LA).....	243
Table 6.22: Raw and auxiliary materials used in the production of lead trinitroresorcinate (LTNR).....	244
Table 6.23: Raw and auxiliary materials used in the production of lead picrate (LP)	244
Table 6.24: Efficiency of the lead removal pretreatment in the production of lead azide and lead trinitroresorcinate at a Spanish installation	246
Table 6.25: Typical concentration of pollutants in waste waters at the output of the central WWTP	246
Table 6.26: Annual water emission levels in the production of SIC explosives.....	247
Table 6.27: Concentration values of pollutants in water emissions in the production of SIC explosives	247
Table 6.28: Typical quantity of solid wastes generated at a Spanish installation	247
Tabelle 6.29: Effizienz des Vorbehandlungssystems zur Bleientfernung bei einer spanischen Anlage ..	249
Tabelle 6.30: Technische Kenndaten des Eindampfers	251
Tabelle 6.31: Beispiel einer täglichen Massenbilanz.....	251
Table 6.32: Typical liquid cyanide product specifications.....	260
Table 6.33: Sites where sodium cyanide and potassium cyanide are produced in Europe.....	261
Table 6.34: Quantity of raw materials needed to produce one tonne of NaCN and one tonne of KCN respectively	267
Table 6.35: Emissions to air from a well operated cyanide production plant	268
Table 6.36: Discharge levels to a WWTP from a typical cyanide production plant.....	270
Tabelle 6.37: Erzielte Emissionswerte nach der oxidativen Zerstörung von Cyaniden	272
Tabelle 6.38: Betriebsdaten für die Zerstörung von Cyaniden.....	273
Tabelle 6.39: Erzielte Emissionswerte nach der Verbrennung der VOCs	274
Tabelle 6.40: Betriebsdaten für die Verbrennung von VOCs	275
Tabelle 6.41: Erzielte Emissionswerte bei der Reinigung von Einrichtungen, die durch Cyanide kontaminiert sind	276
Tabelle 6.42: Betriebsdaten für die Reinigung von Einrichtungen, die durch Cyanide kontaminiert sind	277
Tabelle 6.43: Erzielte Emissionswerte für die Entfernung von HCN und NH ₃ aus dem Abgas.....	279
Tabelle 6.44: Betriebsdaten für die Entfernung von HCN und NH ₃ aus den Abgasen	279
Tabelle 6.45: Emissionswerte in die Luft, die bei der Anwendung von BVT für die Herstellung von Cyaniden erreicht werden.....	287
Tabelle 6.46: Einleitwerte in das Wasser im Zulauf der ABA, die bei der Anwendung von BVT für die Herstellung von Cyaniden erreicht werden	288
Table 8.1: Milestones for the work on the Speciality Inorganic Chemicals BREF	297

GELTUNGSBEREICH

Die chemische Industrie wird normalerweise als eine komplexe industrielle Branche mit einer äußerst großen Zahl und Vielfältigkeit der hergestellten Produkte verstanden. Ca. 70.000 chemische Verbindungen werden weltweit produziert. Jede Verbindung hat eine eigene chemische Art, unterschiedliche Herstellungswege und Endverbraucher [21, European IPPC Bureau, 2003].

Für die Handhabung der chemischen BVT-Merkblätter gemäß der IVU-Richtlinie wurde die chemische Industrie in die Organik und Anorganik unterteilt und anschließend in Sektoren. Die vier BVT-Merkblätter, welche die Herstellung von anorganischen Chemikalien abdecken, sind nachfolgend aufgelistet. Die anorganischen Spezialchemikalien (SIC) gehören dazu:

- Chloralkali (CAK)
- Anorganische Grundchemikalien – Ammoniak, Säuren und Düngemittel (LVIC-AAF)
- Anorganische Grundchemikalien – Feststoffe und andere (LVIC-S)
- **Anorganische Spezialchemikalien (SIC).**

Zusammen mit den drei anderen BVT-Merkblättern hat dieses Dokument das Ziel, folgende Kategorien von Tätigkeiten, die in Anhang I der IVU-Richtlinie aufgeführt sind, abzudecken:

‘Herstellung im Sinne der Kategorien von Tätigkeiten in diesem Abschnitt bedeutet die Herstellung der unter Nummer ... genannten Stoffe oder Stoffgruppen durch chemische Umwandlung im industriellen Umfang...

4.2. Chemieanlagen zur Herstellung von anorganischen Grundchemikalien wie:

- a) von Gasen wie Ammoniak, Chlor und Chlorwasserstoff, Fluor und Fluorwasserstoff, Kohlenstoffoxiden, Schwefelverbindungen, Stickstoffoxiden, Wasserstoff, Schwefeldioxid, Phosgen*
- b) von Säuren wie Chromsäure, Flusssäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Oleum, schwefelige Säuren*
- c) von Basen wie Ammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid*
- d) von Salzen wie Ammoniumchlorid, Kaliumchlorat, Kaliumkarbonat, Natriumkarbonat, Perborat, Silbernitrat*
- e) von Nichtmetallen, Metalloxiden oder sonstigen anorganischen Verbindungen wie Kalziumkarbid, Silicium, Siliziumcarbid*

4.3. Chemieanlagen zur Herstellung von phosphor-, stickstoff- oder kaliumhaltigen Düngemitteln (Einnährstoff- oder Mehrnährstoffdünger)

4.4. Chemieanlagen zur Herstellung von Ausgangsstoffen für Pflanzenschutzmittel und von Bioziden

4.5. Anlagen zur Herstellung von Grundarzneimitteln unter Verwendung eines chemischen oder biologischen Verfahrens

4.6. Chemieanlagen zur Herstellung von Explosivstoffen’’

Arbeitsdefinition für ‘Anorganische Spezialchemikalien (SIC)’

Der Begriff 'Anorganische Spezialchemikalien' ist in der IVU-Richtlinie nicht aufgeführt. Ebenso beinhaltet die Richtlinie keine Definition von 'Spezial'. Zudem wird der Begriff 'Spezial' weithin in der chemischen Industrie verwendet, deckt aber unterschiedliche tatsächliche Gegebenheiten ab. **Es existiert also keine allgemein akzeptierte Definition dieses Begriffes und fast jeder Hersteller hat seine Eigene.**

Trotzdem wird der Begriff 'Spezial' im Allgemeinen als Gegensatz zu 'Massenware' oder 'großvolumig' verstanden und benutzt.

Zur Festlegung des Geltungsbereichs des SIC-Merkblattes und um Doppelnennungen von Informationen mit den LVIC-Merkblättern (die Merkblätter mit der höchsten Wahrscheinlichkeit für Überschneidungen) zu vermeiden, wurden die folgenden Kriterien herangezogen, um SIC-Verbindungen von LVIC-Stoffen abzugrenzen (dies wurde von dem Verband der Europäischen Chemischen Industrie - Cefic vorgeschlagen):

Kriterien	LVIC	SIC
Produktionsvolumen*	Üblicherweise hoch	Üblicherweise gering
Höhe der Investitionskosten für den Bau einer Produktionsanlage	Sehr hoch	Mittel
Produktbeschreibung	Formel	Formel + Wirkung, Reinheit, Rezeptur
Produktabgrenzung zur Konkurrenz	Nein	Ja – häufig wird das Spezialprodukt als Dienstleistung verkauft
Anwendungen	Häufig eine große Zahl von Anwendungen oder sehr hochvolumige Anwendungen	Häufig nur wenige oder hochspezialisierte Anwendungen
Kaufinteresse des Kunden	Preis	Qualität/Preis
Verwendete Rohstoffe	Häufig Minerale	Häufig eine Chemikalie zur Wiederaufarbeitung und Veredlung
F&E-Ziele	Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens	Entwicklung neuer maßgeschneiderter Anwendungen
Integration der Herstellung	Vertikal, häufig am Förderort des mineralischen Rohstoffes hergestellt	Häufig an einem LVIC-Standort als ergänzende Produktion hergestellt
Wer trifft die Kaufentscheidung?	Die Einkaufsabteilung des Kunden	Das technische/Fertigungspersonal des Kunden
* UBA schlägt einen Schwellenwert von 100 kt/Jahr vor		

Jede einzelne anorganische Spezialchemikalie, die in diesem Merkblatt angesprochen wird, erfüllt mehrere der oben genannten Kriterien, aber notwendigerweise nicht alle.

Für die Zwecke dieses Dokumentes wurde folgende Definition für SIC verwendet:

„Anorganische Spezialchemikalien (SIC) bezeichnen im Sinne des SIC-BVT-Merkblattes anorganische Stoffe, die mittels chemischer Prozesse – in der Regel in relativ kleinen Mengen – industriell hergestellt werden. Die jeweiligen Spezifikationen (d. h. Reinheit) richten sich dabei nach den konkreten Anforderungen eines Anwenders oder eines Industriesektors (z. B. pharmazeutische Industrie).“

Im Allgemeinen ist man der Ansicht, dass der SIC-Sektor folgende Merkmale hat:

- Unternehmen jeder Größe stellen SIC-Verbindungen her
- SIC-Verbindungen werden in mittelgroßen und kleinen Anlagen produziert
- SIC-Verbindungen werden in Einzelanlagen oder in Anlagen hergestellt, welche Teil eines großen (üblicherweise chemischen) Industrieverbundes sind
- eine SIC-Anlage kann für die Herstellung eines einzelnen SIC-Produktes oder mehrerer SIC-Verbindungen bestimmt sein
- kontinuierlicher wie auch Batch-Betrieb werden für die Herstellung von SIC-Verbindungen genutzt

- Geheimhaltung ist ein Thema für Unternehmen, welche SIC-Verbindungen herstellen
- die Produktion von SIC-Verbindungen beinhaltet oft die Reinigung der Stoffe und fortschrittliche Entwicklungen, um neuen Anforderungen der Kunden zu genügen.

Berücksichtigt man die Anzahl und große Bandbreite der SIC-Verbindungen, der erforderlichen Rohstoffe und Herstellungsverfahren, wurde es als guten Ansatz angesehen, sich anfangs auf eine begrenzte Zahl von Familien oder Gruppen an SIC-Verbindungen zu konzentrieren und für jede dieser Familien BVT-Schlussfolgerungen zu entwickeln. Von da aus sind allgemeine oder übliche BVT-Schlussfolgerungen abgeleitet worden, die für die Herstellung einer breiteren Palette von SIC-Verbindungen gelten, die nicht speziell durch die ausgewählten Familien abgedeckt sind.

Die folgenden Kriterien wurden für die Auswahl der Stofffamilien, die in diesem Merkblatt behandelt werden, herangezogen:

- die Familie ist von Bedeutung für die Industrie (vergleichsweise großes Produktionsvolumen und/oder relativ große Zahl an Produktionsanlagen)
- die Herstellungsverfahren für die Familie verursachen Probleme für die Umwelt, für die ein Informationsaustausch besonders wertvoll erscheint
- die Informationen über die jeweiligen Herstellungsverfahren sind leicht verfügbar, so dass das SIC-Merkblatt innerhalb eines vernünftigen Zeitrahmens vollendet werden konnte.

Die folgenden sechs Familien wurden unter Berücksichtigung der oben genannten Kriterien ausgewählt:

- Anorganische Spezialpigmente
- Silikone
- Phosphorverbindungen (PCl_3 , POCl_3 , PCl_5)
- Anorganische Explosivstoffe
- Cyanide (NaCN , KCN)
- Lösliche anorganische Nickelsalze (NiSO_4 , NiCl_2 , NiCO_3 , $\text{Ni(NO}_3)_2$).

Struktur des Merkblattes

Da die SIC-Industrie so umfangreich ist, enthält dieses Merkblatt eine Mischung von allgemeinen/üblichen Informationen und besonderen/veranschaulichenden Informationen, die in zwei Teilen vorgestellt werden:

Teil A	Allgemeiner/üblicher Teil Allgemeine Informationen zum SIC-Sektor. Übliche Verfahrensschritte, Minderungssysteme, Energieversorgung, Verfahrenstechnik und Infrastruktur, welche allgemein gültig für alle SIC-Herstellungsverfahren oder üblich bei vielen SIC-Herstellungsverfahren sind. Schlussfolgerungen zu allgemeinen BVT werden gezogen.	Kapitel 1 Kapitel 2 Kapitel 3 Kapitel 4 Kapitel 5
Teil B	Besonderer/veranschaulichender Teil Besondere Informationen zu einer kleinen Zahl an ausgewählten 'veranschaulichenden SIC-Familien', um die Anwendung der BVT im SIC-Sektor darzustellen. Diese veranschaulichenden Familien wurden in Übereinstimmung mit den oben genannten Kriterien ausgewählt. Schlussfolgerungen zu besonderen BVT werden für jede Familie gezogen. Die veranschaulichenden SIC-Familien sind:	Kapitel 6

	• Anorganische Spezialpigmente	Abschnitt 6.1
	• Phosphorverbindungen	Abschnitt 6.2
	• Silikone	Abschnitt 6.3
	• Anorganische Explosivstoffe	Abschnitt 6.4
	• Cyanide.	Abschnitt 6.5
Der Informationsaustausch über lösliche anorganische Nickelsalze konnte nicht in dem Umfang durchgeführt werden, dass hieraus Schlussfolgerungen zu BVT gezogen werden konnten. Als Folge dessen wurde der Abschnitt über anorganische Nickelsalze aus dem Dokument herausgenommen.		

Unter Hinweis auf die Einführung zu BVT in Kapitel 5 ist BVT für die Herstellung einer anorganischen Spezialchemikalie, die zu einer der veranschaulichenden SIC-Familien dieses Merkblattes gehört, die Kombination der allgemeinen Elemente nach Kapitel 5 und die besonderen Elemente der maßgeblichen Abschnitte 6.X.5 (d. h. Abschnitt 6.1.5 für anorganische Spezialpigmente, Abschnitt 6.2.5 für Phosphorverbindungen, Abschnitt 6.3.5 für Silikone, Abschnitt 6.4.5 für anorganische Explosivstoffe und Abschnitt 6.5.5 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** für Cyanide). Hinsichtlich der Herstellung einer SIC-Verbindung, die nicht zu einer der veranschaulichenden SIC-Familien dieses Merkblattes gehört, sind lediglich die allgemeinen Elemente im Kapitel 5 wichtig zur Bestimmung der BVT.

Die Nutzer dieses Merkblattes werden erkennen, dass, geht man von Teil A nach Teil B dieses Merkblattes, ein gesteigerter Detaillierungsgrad und eine Tendenz von qualitativer zur quantitativer Information zur Verfügung gestellt wird. Eine genaue Beschreibung der BVT und der damit verbundenen Verbrauchs- und Emissionswerte wird nur für die im Teil B beschriebenen Familien dargestellt, obwohl Teil A (in Kapitel 5) allgemeine/übliche BVT für den SIC-Sektor und so weit wie möglich mit BVT verbundene Verbrauchs- und Emissionswerte wiedergibt.

Zur Festlegung von Genehmigungsaufgaben für eine Anlage zur Herstellung von Chemikalien, die zu einer der veranschaulichenden Familien gehören, stellt Teil B die besonderen Informationen zur Produktionstechnik, zu den Verbrauchs- und Emissionswerten, zu den prozessintegrierten und den End-of-Pipe-Techniken sowie zu den BVT vor. Während des Genehmigungsverfahrens für alle anderen SIC-Vorhaben liefert Teil A ein Werkzeug, welches genutzt werden kann, um Genehmigungsaufgaben festzulegen.

Wechselwirkung mit anderen BVT-Merkblättern

Es gibt andere BVT-Merkblätter in der geplanten Serie, die möglicherweise in Verbindung mit diesem Merkblatt gelesen werden müssen, um die BVT für das SIC-Herstellungsverfahren festzulegen. Die einschlägigen BVT-Merkblätter schließen horizontale BVT-Merkblätter (welche Themen abdecken, die für mehrere Industriesektoren oder Subsektoren gemeinsam sind - zum Beispiel Emissionen aus der Lagerung) und vertikale BVT-Merkblätter (die einen einzelnen Industriesektor abdecken - z. B. Großfeuerungsanlagen) ein. Zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Dokuments gab es BVT-Merkblätter zu den folgenden Gebieten, die zum SIC-Sektor passen könnten:

- Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie [8, European IPPC Bureau, 2003]
- Lagerung gefährlicher Substanzen und staubender Güter [31, European IPPC Bureau, 2000]
- Industrielle Kühlsysteme [36, European IPPC Bureau, 2003]
- Allgemeine Überwachungsgrundsätze (Monitoring) [37, European IPPC Bureau, 2003]

- Ökonomische und medienübergreifende Effekte [32, European IPPC Bureau, 2004]
- Großfeuerungsanlagen [34, European IPPC Bureau, 2004]
- Abfallverbrennungsanlagen [35, European IPPC Bureau, 2004]
- Abfallbehandlungsanlagen [29, Cefic, 2004].

Das Ziel dieses Merkblattes ist es, Überschneidungen mit den einschlägigen horizontalen BVT-Merkblättern zu minimieren, jedoch horizontale Themen mit einer größeren Detailtiefe zu behandeln. Horizontale Merkblätter sind in diesem Dokument aus Gründen der Vollständigkeit und des besseren Verständnisses zitiert und um die Leser auf das Vorhandensein von zusätzlichen Informationen aufmerksam zu machen.

1 GENERAL INFORMATION

1.1 The chemical industry in Europe

[29, Cefic, 2004]

In 2002, the world's production of chemicals was estimated at EUR 1841000 million. With EUR 527000 million in 2002, the EU-15 is the largest chemical producing area in the world, followed by the US and Asia (excluding Japan and China). Taken together, these three regions account for nearly three quarters of the world's production.

In 2002, the EU-15 was the world's leading exporter and importer of chemicals accounting for half of global trade. The key trading regions are the EU, Asia, and North America.

Germany is the largest producer of chemicals in Europe, followed by France, Italy and the UK. Together, these four countries produce 64 % of EU-15 chemicals output. Adding Belgium, Spain, the Netherlands and Ireland raises the share to nearly 93 %.

Over the years 1992 to 2002, chemical production (4.7 %) grew more quickly than apparent consumption (3.9 %). The growth rate of exports (11.4 %) exceeded that of imports (10.1 %); the trade surplus increased over time.

1.2 The SIC sector in Europe

Although there is no common definition for the chemical industry across countries (as an example, fibres can be either included or excluded), the European chemical industry can be broken down into several sectors, for example:

- petrochemicals
- organic commodities
- plastics and synthetic rubber
- industrial gases
- fertilisers
- pharmaceuticals
- consumer chemicals (i.e. perfumes and cosmetics, soaps and detergents)
- **speciality and fine chemicals.**

The Speciality Inorganic Chemicals (SIC) sector, as defined for the purpose of this document (see Scope section above), would essentially be part of the larger speciality and fine chemicals sector (it may also cross into the pharmaceuticals sector) which represented around 29 % of the total chemical industry sales in Europe in 2002 [29, Cefic, 2004]. It is thought that, in Europe, the SIC sector represents between 10 and 20 % of the total chemical industry sales, and that sales are increasing slightly.

1.2.1 Production and market features

Speciality Inorganic Chemicals are, in general, produced in smaller volumes (typically from a few tonnes to 100 kilotonnes per year) and sold with a higher profit margin than commodity or bulk chemicals, although this may vary widely for different types of speciality chemicals (high margins have eroded for the long established SIC substances). SIC substances tend to be more consumer orientated and less subject to cyclical demand.

Production of SIC in Europe is generally highly automated and computer-controlled (although this is not generally the case for the production of SIC explosives and pigments).

A SIC substance is often produced in several grades and forms (e.g. powder, granules, paste, solution) depending on the customers needs.

The geographical distribution of installations producing SIC is thought to follow the general distribution of the European chemical industry with Germany being the largest manufacturer of SIC, followed by France, Italy and the UK. This situation may vary significantly when a specific sector of the SIC industry is considered. As an example, SIC pigments are mainly produced in Germany, Italy and Spain.

SIC substances are sold to companies, either other chemical companies or non-chemical companies, serving an immense range of end user markets, on either a specification of purity or on their availability to deliver a particular effect. Typical major end user markets are pharmaceuticals, medicine, ceramics, electronics, photography, coatings, plating, battery, crop protection, paints and inks.

1.2.2 Companies' profiles

European SIC manufacturers range in size from very small (<10 staff) to very large, multinationals (>10000 staff), with typical SIC manufacturing installations having between 60 and 250 staff. Large companies embarked into the SIC business as revenues from commodity chemicals started to diminish due to increasing competition and as a way to generate higher revenues. Large chemical companies generally own subsidiaries dedicated to the production of SIC.

The SIC sector covers a wide range of enterprises: on one side, there are small enterprises processing few (sometimes single) products and on the other side there are enterprises producing multiple SIC products.

SIC installations are small to medium sized installations that may be part of a larger industrial (typically chemical) complex in particular to benefit from raw and auxiliary materials produced on such a site, or may be standalone, independent installations. Depending on the substance(s) produced and on the market demand, SIC are produced either batch wise (e.g. inorganic explosives) or in a continuous mode of operation (e.g. silicones, nickel salts).

SIC installations can be found at, or close to, metal refining sites, metals being important raw materials for the production of SIC (e.g. metal salts). Some SIC production processes can even be completely integrated in the metal production site.

What is important for SIC companies is the smaller size of the individual markets of speciality chemicals, the greater importance of service as a criterion for purchasing, the currently smaller maximum size of the companies as well as the greater variety of speciality companies. This represents a simple consequence of the greater variety of products and of the area of application of the specialities as compared with the basic chemicals [47, Dr Pflug, 2003].

1.2.3 Sector's outlook

SIC companies generally focus on the development of niche markets. There is probably a higher degree of business risk attached to this policy, as external shocks may have more serious repercussions when production is concentrated to serve a limited number of customers.

The SIC sector's outlook has become grim. Speciality chemical companies have taken on high levels of debt to finance acquisitions made at top-of-the-market prices. Also, many speciality products have turned out to have margins no better than commodity products as a result of higher production (e.g. higher research and development costs as well as laboratory costs) and service costs.

However, recent changes in the operating structures of the companies and the focus on core businesses should enable them to compete strongly in domestic and global markets. International trading, in volume and in value terms, is forecast to increase and growing prosperity around the world is expected to generate a greater demand for SIC substances.

Pressure to adapt to the demand of customers is especially high for SIC producers serving industries producing goods with short life-cycles such as the electronics and battery sectors.

In Western Europe, the trend towards developing speciality chemicals is forecast to intensify to avoid direct competition from chemical producers in the developing countries. More emphasis will be placed on serving higher value niche markets, but, to be successful, companies supplying niche markets will require greater expenditure on research and development (R&D) [46, Research and Markets, 2001].

1.2.4 Competition

The Speciality Inorganic Chemicals sector is highly competitive and confidential in nature as companies tend to develop niche markets and focus on their competitive advantages.

Until recently, Asia's strength was as a low cost producer of bulk chemicals. However, companies in Asia (especially China and India) have become much more efficient at making complex speciality products in the last few years. Furthermore, companies in Asia are growing at a much higher rate than companies in Europe.

Competition in the SIC sector is generally based on quality as opposed to price (although this is not the case in the inorganic pigments industry), so there is less sensitivity to changes in appreciation of currencies (e.g. EUR/USD) and export sales are generally not considerably affected by such changes.

Although labour costs are an important factor for the SIC sector, assets and proximity to customers may be more important. If this is the case, European companies may not be at a disadvantage compared to their Asian competitors.

1.3 Key environmental issues in the SIC sector

The SIC sector (see Section 1.2) comprises a large number of installations with relatively few common factors producing thousands of different chemicals, so that any substance might conceivably be a potential release to any medium (i.e. air, water, soil).

In spite of this situation, a few common general environmental issues can be identified for the SIC sector as a whole:

- **emission of particulates to air** (mainly dust and dust containing heavy metals)
- NO_x emissions
- **waste waters with high COD, heavy metal and/or salt** (e.g. chlorides, sulphates, nitrates, carbonates, sulphides, hypochlorites) **loads**
- solid wastes containing heavy metals
- vapours of volatile liquid substances
- consumption of energy
- consumption of water.

Generally, only some of these issues are relevant to individual SIC installations.

The enormous variety of possibly produced and handled (also emitted) substances at SIC installations can also include highly harmful compounds having toxic or carcinogenic properties (e.g. cyanides, cadmium, lead, chromium (VI), arsenic). In addition, there are explosives among SIC substances (see Section 6.4). Health and safety can therefore be a crucial issue in the production of SIC substances.

2 COMMON APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES

2.1 General features of a SIC production process

Although processes for the production of SIC are extremely diverse and sometimes very complex (e.g. silicones), they are typically composed of a combination of simpler activities (or process steps) and equipment. The common activities and equipment are combined and modified to create the chemical process for production of the desired speciality product. Some of the common activities have already been recognised through the preparation of horizontal BREFs (e.g. for cooling systems, bulk storage, waste water and waste gas treatment/management systems).

The core activity of a chemical production process is the conversion of raw materials into the desired product(s) using the necessary chemical reactions and physical changes. This typically involves the five general stages described below and shown schematically in Figure 2.1.

- **raw and auxiliary materials supply, storage, handling and preparation**¹: the supply, storage and handling of the raw and auxiliary materials, their preparation (e.g. weighing, mixing) and their charging into the vessel(s) where the chemical reaction(s) will occur (e.g. reactor, kiln)
- **synthesis/reaction/calcination**: the core of every process where raw materials are transformed into a crude product by means of a chemical reaction, often with the aid of a catalyst
- **product separation and purification**: the product obtained from the reaction is separated (sometimes in several steps) from other reaction components (e.g. unreacted raw materials, by-products, catalysts) and purified (sometimes in several steps) to the required specification
- **product storage and handling**: the storage, packaging and export of the finished products
- **emissions abatement**: the collection, re-use, treatment and disposal of unwanted gases, liquids and solids containing those pollutants that have not been addressed by process-integrated measures.

It is important to highlight that in the SIC sector, the quality and purity of raw materials are key factors influencing the environmental impact of the substances produced. It can be noted that there are sometimes opportunities to re-use/recycle into the SIC production process (or in other processes within the industrial site where the SIC installation is located) residues generated particularly in the 'synthesis/reaction/calcination' and the 'emissions abatement' steps. This is exemplified in the family of SIC substances addressed in Chapter 6 of this document (see also Figure 3.1).

The five general stages above are complemented by:

- a comprehensive **infrastructure** that interconnects the process steps (e.g. cooling systems, vacuum systems, safety systems and facilities)
- an **energy** system that produces steam or electrical energy for use in the process, and cooling facilities (where needed)
- a **management system** that ensures the control of the process under all scenarios (e.g. normal operation, emergencies). This can be viewed as the software to make all the hardware work.

¹ Preparation may include purification of the raw material.

As this document does not provide a comprehensive description of all SIC processes, it is important to understand the generic principles of process steps, site infrastructure, energy, and management systems. These fundamental elements should enable a basic understanding of any SIC production process, its potential environmental impact, and suitable techniques in particular for preventing and controlling emissions. The following sections in this chapter therefore describe, in a generic manner, the main features of these fundamentals as applied to the production of SIC. More detailed descriptions of chemical processes and equipment can be found in a standard textbook such as the Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [1, Ullmann, 2001].

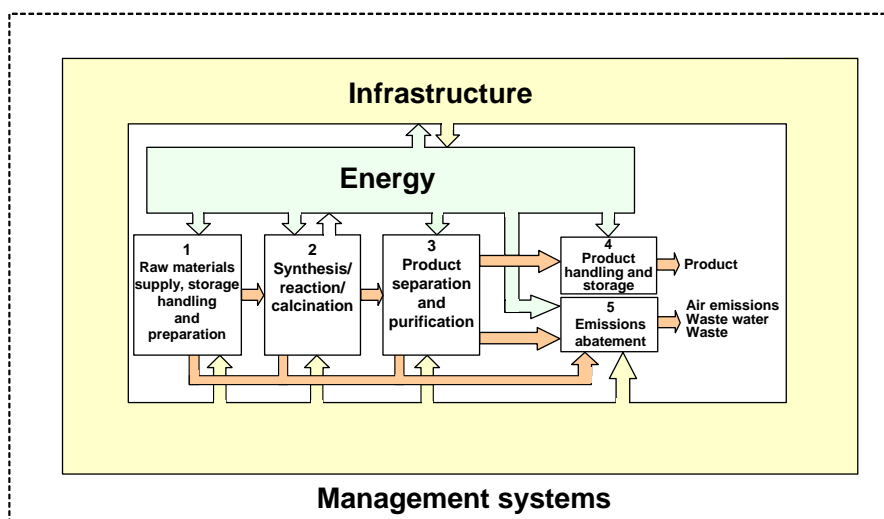


Figure 2.1: Schematic representation of a SIC production process

2.2 Common process steps

The large majority of processes used to produce SIC substances are composed of a combination of a limited number of process steps (Table 2.1). These process steps concern either the type of chemical reaction that are used to produce SIC or deal with the physical transfer of energy and materials between the six possible combinations of state (i.e. gas-gas, gas-liquid, gas-solid, liquid-liquid, liquid-solid, solid-solid).

Table 2.1 presents the likely environmental impact of the common process steps used in the production of SIC substances.

This section does not present all possible process steps that can be found in the production of SIC substances, but only those that are used to such an extent that they have been considered 'common' in the framework of the elaboration of this document.

Common process step	Example of SIC substances produced						Likely environmental impact				
	Pigments	Phosphorus compounds	Silicones	Explosives	Cyanides	Nickel salts	Consumptions		Emissions		
							Energy	Water	Air	Water	Waste
Dissolution of raw materials	X			X			X	X			X
Mixing	X						X		X		
Synthesis/reaction	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Calcination	X						X		X		
Washing	X		X	X		X		X		X	X
Drying	X			X	X	X	X		X	X	
Dry milling/grinding	X						X		X		
Wet milling	X						X	X		X	
Sieving					X		X		X		
Condensation		X	X				X		X	X	
Distillation		X	X				X		X	X	X
Evaporation						X	X			X	
Filtration					X	X					
Hydrolysis			X					X	X	X	
Extraction						X					
Compaction					X		X		X		
Granulation					X		X		X		
Briquetting					X		X		X		

Table 2.1: Likely environmental impact of the common process steps used in the production of SIC substances

2.2.1 Dissolution of raw materials

Description

[1, Ullmann, 2001]

Depending on the production process used to manufacture a SIC substance, solid raw materials may need to be put in solution, without chemically changing them, in order to separate the non dissolving parts and to be further processed (e.g. for the production of speciality inorganic pigments and SIC explosives). This is carried out by dissolving, suspending, dispersing, emulsifying, etc. the solids in a solvent (generally liquids at room temperature and atmospheric pressure – e.g. water in the production of inorganic explosives). For the production of SIC substances, water is the most commonly used solvent.

During dissolution, the solvent acts on the substance to be dissolved to increase its state of distribution. Dissolution proceeds at a finite rate which depends on the specific surface area of the substance to be dissolved, its degree of crystallisation, its rate of diffusion into the solvent, and on the temperature. Often a substance is considered to be sparingly soluble if its rate of dissolution is low. Most dissolution processes are endothermic and are thus promoted by a temperature increase.

Environmental issues

Energy: energy may be used in the form of heat or kinetic energy in the dissolution operation.

Water: in the production of SIC, the main environmental issue associated with the dissolution of raw materials is the consumption of fresh water. Waste water can sometimes be used as a substitute for the use of fresh water.

Waste: waste may be generated in the dissolution of raw materials.

2.2.2 Mixing

Description

[1, Ullmann, 2001]

Mixing operations can be classified according to the aggregate state of the predominant component (i.e. gaseous, liquid, paste, solid/granular). For liquids, mixing is usually referred to as 'stirring' and for pastes, mixing is usually referred to as 'kneading'.

Coarse mixing in mixers for solids is accomplished by the continuous movement of material in the process volume. It must be possible for adjacent particles to change places. Depending on the flowability of the powders being mixed, this can be achieved through a variety of mechanisms and in a variety of geometries.

The large number of mixers on the market can be classified under several headings:

- tumblers
- screw mixers
- paddle mixers
- pneumatic mixers
- silo mixers
- high speed mixers.

Mixing of solid components is an important process step in the production of SIC pigments.

Environmental issues

Air: the mixing of solid fine materials (powder) can generate dust that can be emitted to air. Mixing equipment can be totally or partially enclosed or dust capture systems can be installed on top of mixing equipment in order to minimise diffuse emissions. The ducted dust can be led to an abatement system (e.g. bag filter) to minimise emissions to air.

Energy: energy is used in the mixing operations to power equipment (e.g. motors).

Noise: mixing involves the use of mechanical equipment which produces noise.

2.2.3 Synthesis/reaction

Description

Synthesis, or reaction, is the core of the production process, as this is where raw materials are transformed into a crude product by means of a chemical reaction (e.g. precipitation), often with the aid of a catalyst in order to increase the production efficiency. The reaction takes place in a reactor (see Section 2.6.1 for the description of a reactor and the associated environmental issues). A synthesis/reaction or a calcination process step is always needed for the production of a SIC substance.

Environmental issues

Air: emissions to air may arise from the synthesis/reaction operations. VOC or dust emissions can be produced.

Water: waste waters may arise from the synthesis/reaction operations.

Energy: the reaction can necessitate the use of energy to heat or cool the reactor.

Resource: often a catalyst is needed to foster the reaction and reach higher production efficiencies.

Wastes: synthesis/reaction can generate residues (e.g. catalysts residues, non-reacted products).

Safety: safety may be an issue to consider in synthesis/reaction, especially when the operation involves the use of hazardous compounds. Specific measures may be necessary to meet the requirements of the Seveso II Directive (Directive 96/82/EC) in particular.

2.2.4 Calcination

Description

Calcination is an endothermic process that requires heat to decompose chemical compounds. A calcination process step is used in the production of some speciality inorganic pigments (see Section 6.1.2.1.2).

Combustion processes involve exothermic oxidation or 'burning' of the feed material. Roasting processes use elevated temperatures and controlled furnace atmospheres to effect the desired chemical reactions in the furnace charge; roasting reactions may be either endothermic or exothermic. Although many furnace technologies exist, current industrial practice favours the rotary kiln and the fluidised-bed reactor for these applications.

A rotary kiln is an inclined, rotating cylindrical reactor through which a charge moves continuously. In a fluidised-bed reactor used for calcination purposes, an initially stationary bed of solid particles is brought to a 'fluidised' state by an upward stream of gas as soon as the volume flowrate of the fluid exceeds a certain limiting value.

Environmental issues

Air: in the calcination process, some products of decomposition can be emitted to the air, e.g. CO₂, SO_x, NO_x, VOCs, particulates (dust). Dust is emitted from the calcination of pigments and needs to be abated. During the calcination of lithopone pigments, sulphur dioxide is liberated and needs to be abated.

Energy: calcination requires the consumption of energy.

2.2.5 Washing

Description

Washing is often used for eliminating soluble by-products (e.g. salts), e.g. from the production of SIC pigments (see Section 6.1.2.2), and is usually subsequent to the synthesis/reaction or calcination step. In the production of SIC substances, washing is usually performed with water (occasionally, organic solvents may be added to minimise organic impurities, as in the case of the production of SIC explosives – see Section 6.4.2.5)

Environmental issues

Water: the amount of water used is an issue. The waste waters are usually heavily loaded with by-products (e.g. salts).

2.2.6 Drying

Description

[1, Ullmann, 2001]

Drying denotes the separation of volatile liquids from solid materials by vaporising the liquid and removing the vapour. The liquid that is to be removed in the production of SIC is usually water, but it could also be a solvent such as alcohol or acetone, or a mixture of such solvents.

The vaporisation of liquids requires the supply of heat. The product that is to be dried is denoted as the moist solid (e.g. moist cyanide crystals), or simply as the solid. The substance that carries the necessary heat is called the drying agent. This substance could be air, an inert gas, or superheated steam. Heat could also be supplied by radiation, by hot surfaces, or by microwaves.

The myriad of dryer types is a consequence of the different behaviour that the solid exhibits during drying, the particular product needs, and many economic considerations.

The main types of dryers used in the SIC sector are:

- spray dryers
- fluidised-bed dryers
- rotary dryers
- static tray dryers (room dryers). Because safety issues do not permit the use of spray, fluidised-bed, or rotary dryers in the production of SIC explosives, static tray dryers are used (see Section 6.4.2.6).

Because drying may cause particles to be lumped together, a subsequent milling operation may be required to obtain the required fine particle size (e.g. in the production of speciality inorganic pigments or in the production of soluble inorganic salts of nickel).

Drying is very much used in the production of SIC substances (e.g. speciality inorganic pigments, SIC explosives, cyanides, soluble inorganic salts of nickel).

Environmental issues

Air: drying processes are potential sources of dust and VOC emissions.

Energy: the heat supply implies the consumption of energy (electricity or steam).

Water: drying may generate waste water.

2.2.7 Size reduction and separation operations

Size reduction, also known as comminution, is defined as the mechanical breakdown of solids into smaller particles without changing their state of aggregation. Processes such as the atomisation of liquids or the separation of gas into bubbles are not considered here. The main objective of size reduction in the SIC sector is the production of a specified particle size distribution or a specific surface area.

Size reduction equipment cannot be operated without auxiliary devices, such as:

- bunkers
- feeders
- feed control and conveying equipment
- ventilators
- pipes
- classifiers
- dust separators.

Sections 2.2.7.1, 2.2.7.2, 2.2.7.3 present the main size reduction operations used in the production of SIC substances and their associated environmental impact.

2.2.7.1 Dry milling/grinding

Description

Dry milling/grinding is the process of reducing materials to fine powder or to small particles in a suitable mill without the presence of a liquid, either by rods, balls, or pebbles, or autogenously, by the material itself. Dry milling/grinding is used if the subsequent process is a dry process or if the substance is intolerant to water or other liquids. With respect to workers safety, attention must be paid to the risk of explosions (dust explosion).

Dry milling/grinding is used for example in the production of speciality inorganic pigments (see Section 6.1.2 and Figure 2.1).

Environmental issues

Air: dry milling/grinding processes are potential sources of dust emissions. Dust (in particular dust containing heavy metals) is emitted for example in the production of SIC pigments and need to be abated (see Figure 6.2).

Energy: consumption of electricity to power the motors.

Noise: dry milling/grinding involves the use of mechanical equipment which produces noise.

Safety: dry milling/grinding may involve risks of explosion (dust explosion, see Section 6.3.4.16).

2.2.7.2 Wet milling

Description

[1, Ullmann, 2001]

Wet milling/grinding is defined as the comminution (reducing to fine powder or to small particles of materials) of solids suspended in a fluid. The principal reasons for using this technique are:

- the feed is already in the form of a suspension
- the product is desired as a suspension
- the feed material has to be finely ground and has a tendency to agglomerate
- the material is toxic.

Wet milling/grinding combines the actual comminution of the solid particles with the breaking up of agglomerates and the dispersion of the individual particles. In some machines, comminution is the primary objective, whereas in others deagglomeration is the primary function.

Comminution devices, with the exception of crushers, impact mills, and jet mills are used for wet grinding. They operate primarily with low to moderate viscosity suspensions. However, roller and high compression roller mills can only be employed at moisture levels of 20 % or less; although some roller mills are made for wet milling. The Szego mill, the roller frame, the agitated ball mill, perl mills, and the disk mill have been especially designed for wet milling.

Wet milling is used, for example, in the production of speciality inorganic pigments (see Section 6.1.2 and Figure 2.1).

Environmental issues

Energy: energy is used in the wet milling operations to power equipment (e.g. motors).

Water: the fluid used in wet milling is usually water. Waste water originates from wet milling operations.

Noise: wet milling involves the use of mechanical equipment which produces noise.

2.2.7.3 Sieving

Description

This operation involves passing the particle materials through openings of a particular standard size in a screen in order to make them smaller. Different types of sieving operations exist:

- gravity sieving
- mechanical sieving
- vacuum sieving
- air classifying.

Sieving is used, for example, in the production of cyanides (see Section 6.5.2.9).

Environmental issues

Air: sieving processes are potential sources of dust emissions.

Energy: energy is used in the sieving operations to power equipment (e.g. motors).

2.2.8 Condensation

Description

Components from gaseous mixtures can be separated into liquids (or solids) by fractional condensation. Either the residual gas or the condensate may be the desired product. The temperature, the partial pressure of the condensing substances and their vapour pressure are linked. The recovery of 100 % of the condensing substances is not possible, whatever the temperature, when inerts are present with the condensing substances. Condensation may be used to separate products from waste water or waste gas streams and this often enables valuable feedstock or solvent to be returned to the production process. Condensation of volatile species is also used to minimise the emission of air pollutants, but this may require the use of cryogenic condensation to achieve the desired lower emissions.

Condensation processes are used, for example, in the production of silicones (see Section 6.3.2.6) and phosphorus compounds (see Section 6.2.2.2, Figure 6.10 and Figure 6.11).

Environmental issues

Air: residual components that are not condensed can be emitted to the air.

Water: if the residual gas is the product, condensation will generate waste water. Cooling water may be used.

Energy: considerable amounts of energy may be required in the condensation operations.

Wastes: residual condensate can be a waste.

2.2.9 Distillation

Description

Distillation is the most important industrial method of separating liquids through differences in their boiling points. Distillation involves the partial evaporation of a liquid phase followed by condensation of the vapour. This separates the starting mixture (the feed) into two fractions with different compositions; namely a condensed vapour (the condensate or distillate) that is enriched in the more volatile components and a remaining liquid phase (the distilland) that is depleted of volatiles. Distillation can be divided into sub-categories according to:

- operating mode (continuous or batch)
- operating pressure (vacuum, atmospheric or pressurised)
- number of distillation stages (single or multistage)
- introduction of inert gases
- use of additional compounds to aid separation (azeotropic and extractive distillation).

Only a limited number of separation problems may be solved by simple distillation and it is unsuitable for feeds containing components with similar boiling temperatures. Multistage distillation is used, for example, in the production of silicones (see Section 6.3.2.6).

A higher efficiency can be achieved by increasing the contact surface area of the liquid and vapour phases. Rectification columns provide intensive mass transfer by the repeated countercurrent contacting of the vapour and liquid streams in multiple stages. Rectification columns are of the plate or packed design, and may involve more than 100 distillation steps. The internal structure provides a large mass transfer contact surface which is constantly regenerated. The mass transfer contact area is maximised by ensuring that the column packing is completely wet. Heat is required at the bottom of a distillation column for evaporating the feed and condensation energy is needed at the top of the column. The condensation energy is often transferred into cooling water or air, and this may provide an opportunity for energy recovery.

Environmental issues

Distillation columns may contribute to emissions in three ways:

- by allowing impurities to remain in the product
- through polymer formation in the still due to an excessive temperature
- by inadequate condensing.

Air: off-gases from distillation may contain volatile material in the form of vapour or entrained droplets/mist, although this can be reduced by the use of additional condensing areas. Non-condensable substances (e.g. oxygen, nitrogen, carbon dioxide, low boiling organics) are not usually cooled to their condensation temperature and will exit the condenser. Emission points from distillation are typically: the condenser, accumulator, hot wells, steam jet ejectors, vacuum pumps and pressure relief valves. The total volume of gases emitted from a distillation operation depends upon: air leaks into the column (increases with reduced pressure and increased size); volume of inert carrier gas; gases dissolved in the feed; efficiency/operation of the condenser or other recovery equipment; and physical properties of the organic constituents.

Water: depending on the boiling point of the components, effluents may result from aqueous bottom residues or from the top after condensation. Discharges depend on the efficiency of the distillation process and of additional steps for phase separation (preferably fractionated-condensation of the top effluent and stripping of the bottom residues).

Wastes: highly concentrated still bottoms are often incinerated if recovery is not possible.

Energy: both the heat supply needed to evaporate the liquid phase, and the cold supply to condensate the vapour in the top of the column, imply the consumption of energy which may be very high. When batch distillation is used, the total energy supply could be minimised through optimal selection of reflux-time policies in industrial practice.

2.2.10 Evaporation

Description

[1, Ullmann, 2001]

Solutions consisting of a solvent and a dissolved solid substance may undergo simple thermal separation by vaporising the solvent, thus concentrating the residual solid. This is a result of the small vapour pressure of most solid components. This method plays an important part in the recovery of many common materials, for example salts (e.g. inorganic salts of nickel) and the like. Evaporation may also serve the purpose of separation and recovery of the pure solvent. It is also possible to use evaporation to concentrate emulsions and suspensions. Usually, the term 'vaporisation' is used when the predominant purpose is recovering the solvent and the term 'evaporation' when the task is separating the solid or increasing its concentration.

In designing evaporation plants, particularly in the choice and design of the equipment, a series of points needs careful consideration: chiefly among these, is the operational behaviour of the materials being processed, for example, any tendency towards forming deposits and fouling the heating surfaces, or the residence time of thermally unstable products.

Because of their low thermal efficiency, simple single-stage evaporators are seldom used. Their application is limited to systems of small capacity or those in which the product requires short solution residence times due to temperature sensitivity.

Multistage evaporation (or cascade evaporation) is an effective means for reducing steam consumption. A number of evaporator stages are connected together in such a manner that the solvent vapours generated in one stage serve as the heating medium for a succeeding stage. Also, only the vapours generated in the last stage must be condensed by a cooling medium, thus reducing cooling water usage.

Vapour recompression evaporation is a heat pumping technique. A portion, or the total flow of solvent vapour leaving the evaporator vapour separation chamber, is compressed to a higher pressure and condensed in the steam chest of the same evaporator. In many cases, this processing scheme achieves specific heating steam efficiencies that can only be attained by multistage evaporator systems having as many as three to five stages.

Environmental issues

Air: evaporation is a potential source of air emissions.

Water: the evaporation operations can generate waste waters if vapours are condensed.

Energy: energy consumption may be very high in the evaporation operations.

2.2.11 Solid-liquid and solid-gas separations

Description

Solid-gas and solid-liquid separations have industrial importance for SIC product finishing and for minimising emissions of particulate matter to the air. Product finishing applications include separating heterogeneous catalysts from a product stream or separating solid products, by-products or intermediates.

The principal solid-gas separation techniques are:

- cyclones
- fabric filters
- ceramic filters
- electrostatic precipitators (ESP)
- scrubbers.

The main solid-liquid separation techniques are:

- centrifuging
- filtration
- sedimentation and clarification
- drying (see Section 2.2.6).

The choice of technique depends on:

- the characteristics of the particles and the carrier stream
- process factors such as temperature and pressure
- the volume of the carrier stream and the concentration of particles in it to be treated
- which stream is 'product' and which is 'waste'
- operational factors such as floor space and headroom
- economic factors (investment and operational costs).

Environmental issues

Air: in case the end-product is not the gas, emissions into the air are released when using the above-mentioned techniques (e.g. fabric filters, ESP) for solid-gas separation.

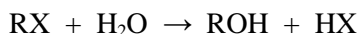
Wastes: it is often possible to re-use solids that are collected by separating devices, although often for lower grade applications.

2.2.12 Hydrolysis

[1, Ullmann, 2001]

Description

Hydrolysis of compounds usually results in the introduction of a hydroxyl function and is most commonly associated with the elimination of a leaving group X:



In water, the reaction is catalysed mainly by H^+ and OH^- ions.

Hydrolysis is a process step used, for example, in the production of silicones (see Section 6.3.2.7).

Environmental issues

Air: hydrolysis may generate off-gases (e.g. in the production of silicones, see Section 6.3.3.2).

Water: waste waters can be generated in the hydrolysis operations (e.g. in the production of silicones, see Section 6.3.3.3). Hydrolysis consumes water.

2.2.13 Extraction

Description

Extraction is the most important liquid-liquid separation process used in industrial chemistry. It is used mainly where other separation methods or direct distillation are ineffective or too expensive. Its typical uses include:

- separation of components with similar boiling points
- separation of high boilers from aqueous solutions
- separation of mixtures with high boiling points
- separation of temperature sensitive compounds
- separation of azeotropic mixtures (e.g. extraction of acetic acid from aqueous media)
- separation of pollutants for the minimisation of waste water streams.

In order to extract the desired substance(s) from the solution, an extraction solvent that is immiscible in the solution is added. During the contact – called extraction – between the feed stream and the solvent, the targeted substance(s) undergo transfer from the initial solution to the solvent. Generally, the desired substance is then separated from the solvent by distillation and the solvent is recycled. Sometimes, the selective action of the solvent is used in combination with distillation (extractive distillation or azeotropic distillation). Various types of mixer-settlers, centrifugal extractors and columns are used as extraction apparatus.

Extraction is used, for example, in the production of inorganic salts of nickel.

Environmental issues

Water: the extracting agent (raffinate) is generally recycled and only a small amount of liquid waste is generated. If water is used as the solvent, it can then be biologically treated once any highly concentrated waste components have been separated. Other extracting agents may require incineration.

2.3 Raw and auxiliary materials and finished products storage and handling

Emissions may arise from the storage of raw and auxiliary materials, finished products and wastes during routine operations, unplanned events or during accidents. The substances used in the production process may be stored as gases, liquids or solids and the storage may take various forms, for example small bags, sacks, drums, Intermediate Bulk Containers (IBC) or tanks. Solids may even be stored in bulk in storage areas where measures are taken in order to prevent diffuse dust emissions (e.g. in the production of silicones), the concretion of hygroscopic materials (e.g. iron sulphate, aluminium sulphate, chloride salts, cyanides) or to avoid unexpected chemical reactions due to exceeding the critical mass of a substance (e.g. ammonium nitrate, iron (II) oxide, activated carbon). Emissions may also occur while materials are being conveyed to and from storage vessels.

As part of the production process equipment, storage is subject to risks of over-pressurisation, leakage and equipment failure. HAZard and OPerability studies (HAZOP) are carried out on storage and handling facilities to provide a structured assessment of failure events and their mitigation. Risk analyses using the HAZOP methodology are extensively used in the production of SIC explosives. The detailed design of storage depends on the nature of the substance, the quantity stored and the proximity of environmental receptors. Large, integrated chemical production sites may involve lower risks of spillage because they obviate the need for the loading of transfer vessels (rail or road tankers, or boats), and their transportation and unloading at a destination. However, these sites often necessitate chemicals being pumped through long pipe networks and this introduces risks of failure on remote pipe-runs.

With regard to storage, many of the techniques for preventing emissions are used in common ways across industry and in particular the SIC sector. Rather than being described repeatedly in many different BREFs, they are mostly covered in two BREFs; the horizontal BREF on 'Emissions from Storage' [8, European IPPC Bureau, 2003] and the horizontal BREF on 'Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector' [21, European IPPC Bureau, 2003], both of which should be read in conjunction with this document.

2.4 Process-integrated measures for emissions prevention and reduction

[21, European IPPC Bureau, 2003]

Advanced environmental protection is shifting more and more from end-of-pipe methods to process-integrated – or production-integrated – measures. Process-integrated measures are a source of significant environmental improvement in both new and existing plants. They are intended to reduce – or even avoid – the generation of residues (understood broadly to include waste gas, waste water, wastes, heat, vibration and noise) by intervention at source before they become a discharge (into the air, water or soil). Often these 'process improvements' help to decrease costs for additional treatment measures, as well as increase economic efficiency by increasing production yield and/or decreasing input of raw material. Disposal costs and the limitations of end-of-pipe treatments can influence this shift towards process-integrated measures. Although the prevention of emissions, and thus the implementation of process-integrated measures, is becoming increasingly significant, end-of-pipe techniques will remain essential contributors to the control of emissions into the environment, mainly when process-integrated measures are not feasible for the existing production.

Proper process-integrated environmental protection uses all possible physical, chemical, biological and engineering techniques for the prevention, reduction and recycling of residues. Examples are:

- new synthesis pathways
- use of purer or even different raw materials and process agents
- use of purer or different fuels
- optimisation of process steps
- improved plant technology, process control and reaction sequences
- technical adaptations to the process
- improved use of catalysts and/or solvents
- recycling of auxiliaries (e.g. washing/rinsing water, inert gases, solvents, catalysts)
- recycling of residues immediately during the process
- use of residues as the raw material for other productions (product integration within and/or outside the installation)
- use of residues for energy generation.

Obviously, the development of completely new pathways for syntheses in existing SIC plants will – mostly for economic reasons – remain an exception, and will be restricted to products of high economic value. In practice, production-integrated environmental protection will progress continuously as the sum of many individual – and maybe small – improvements over time.

2.5 Emissions abatement systems

2.5.1 General overview

[21, European IPPC Bureau, 2003] [18, European IPPC Bureau, 2004]

Emissions abatement systems (end-of-pipe systems) are those systems that enable the collection, re-use, treatment and disposal of unwanted liquids, gases and solids containing those pollutants that have not been addressed by process-integrated measures (see Section 2.4).

With regard to waste waters, abatement systems used in the SIC sector encompass pretreatment or final treatment of segregated waste water streams as well as the central treatment of collected waste waters before discharge into a receiving water. Pretreatment of segregated waste water streams may be necessary to protect the waste water treatment plant (located on site or off site).

With regard to waste gases, abatement systems used in the SIC sector are concerned, in general, with the reduction of:

- particulate matter (e.g. dust, heavy metals)
- vapours of volatile liquid substances
- gaseous air contaminants.

Waste gas treatment normally takes place directly at source. Only rarely can waste gas streams with different characteristics be treated simultaneously in one central treatment unit. One main reason is that treatment units are normally specifically designed for a particular waste gas composition. Another important reason is that special attention must be paid to the release of toxic and hazardous components and their impact on the surroundings as well as on the safety of the plant. In the SIC sector, given the toxicity and/or hazardous characteristics of many substances (e.g. cyanides, phosphorus compounds), safety is often a crucial issue.

Figure 2.2 provides an overview of the abatement systems at a typical SIC installation site and the usual pathways for waste, waste gas and waste water streams.

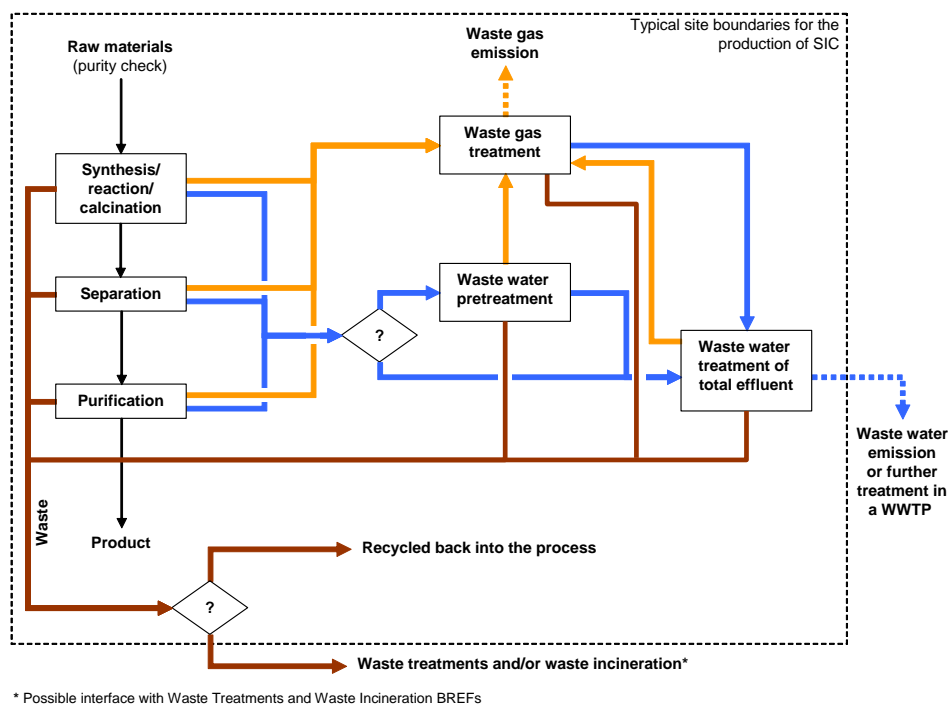


Figure 2.2: Overview of the abatement systems used at a typical SIC installation

Abatement systems which are usually located on the premises of the SIC installation and occasionally dedicated to particular processes are:

- waste gas treatments
- waste water pretreatments.

Abatement systems which are usually located on the premises of the SIC installation but are not dedicated to particular processes, but occasionally located off-site are:

- waste water treatment plants, occasionally municipal waste water treatment plants or plants operated by a municipality.

Those which are usually located off-site, but occasionally on the premises of the SIC installation are:

- waste incineration plants.

2.5.2 Waste gas treatment techniques

The choice of a waste gas abatement technique or of a particular sequence of techniques depends on the pollutants present in the waste gas stream. Events of planned or emergency shut downs require back-up systems.

A selection of techniques reported to be used or considered likely to be commonly used in the SIC sector is given in Table 2.2, which is based on Table 1.3 of the CWW BREF [21, European IPPC Bureau, 2003].

Odour							
Organic gaseous or volatile components							
Inorganic gaseous or volatile components							
Organic particulates							
Inorganic particulates							
Wet matter							
Dry matter							
Technique							
Dust treatment							
Separator (pre)	X	X	X	X			
Cyclone (pre)	X	X	X	X			
Wet dust scrubber (FT)	X	X	X	X	(X)	(X)	
Electrostatic precipitator (FT)	X	X	X	X			
Fabric filter (incl. ceramic filter) (FT)	X		X	X			
Two-stage dust filter (pol)	X		X	X			
Absolute (HEPA) filter (pol)	X		X	X			
HEAF (pol)		X					
Mist filter (pre, pol)		X			(X)		
Gas treatment							
Condenser (pre)					(X)	X	
Cryocondensation (pre, FT)					(X)	X	(X)
Wet gas scrubber (water) (FT)	(X)	(X)	(X)	(X)	X	X	X
Wet gas scrubber (alkaline) (FT)	(X)	(X)	(X)	(X)	X	X	X
Wet gas scrubber (alkaline-oxidation) (FT)	(X)	(X)	(X)	(X)			X
Wet gas scrubber (acidic) (FT)	(X)	(X)	(X)	(X)	X	X	X
Thermal oxidation (FT)				X		X	X
Catalytic oxidation (FT)						X	X
Flaring* (FT)						X	X
Combustion gas treatment							
Dry alkali injection (FT)					X		
Semi-dry alkali injection (FT)					X		
Wet lime injection (FT)					X		
SNCR (FT)					X		
SCR (FT)					X	(X)	
X: primary application (X): secondary application (pre): mainly as pretreatment facility (FT): treatment technique used as final treatment technique (pol): mainly as polishing technique after standard technique * Flaring may only be used in emergency situations							

Table 2.2: Selection of techniques for waste gas emission reduction in relation to the pollutant to be removed

It should be noted that the following techniques identified in the CWW BREF [21, European IPPC Bureau, 2003] have not been reported to be used in the SIC sector in the course of the elaboration of this document (the reason is that they mainly target organic pollutants in the waste gas):

- catalytic filtration
- membrane separation
- adsorption
- biofiltration
- bioscrubbing
- biotrickling.

2.5.3 Waste water treatment techniques

The water effluents of a SIC installation are usually treated in a central Waste Water Treatment Plant (WWTP) either dedicated to the SIC production or to several other productions when the SIC installation is located on a larger chemical complex.

The different waste water end-of-pipe treatment techniques reported to be used or considered likely to be commonly used in the SIC sector and their applicability to control the main contaminants in the SIC sector are shown in Table 2.3, which is based on Table 1.1 of the CWW BREF [21, European IPPC Bureau, 2003].

Technique	TSS	BOD COD TOC	Refrac- tory COD	AOX EOX	N- total	NH ₄ -N (NH ₃)	PO ₄ -P	Heavy metals	Phe- nols	Oil
Separation or clarification techniques										
Sedimentation* ¹	X	(X) ^a						(X) ^j		
Air flotation	X	X ^b						(X) ^j		X
Filtration	X	(X) ^a						(X) ^j		
Microfiltration (MF) /Ultrafiltration (UF)	(X) ^c	(X) ^a								
Physico-chemical treatment techniques										
Precipitation*							X	X		
Crystallisation							X	X		
Chemical oxidation		X	X	X						
Chemical reduction								X		
Nanofiltration (NF)/Reverse osmosis (RO)		X	X	X				X		
Adsorption		X	X	X				X		
Ion exchange		(X) ^d						X		
Evaporation		(X) ^e						X		
Stripping		(X) ^f		X		X				
Incineration		X	X	(X) ^g		X			X	X
Biological treatment techniques										
Anaerobic biological digestion		X		(X) ^h	(X) ^h			X ¹		
Aerobic biological digestion		X		(X) ^h			X		X	
Nitrification/ denitrification					X	X				
X: primary application (X): secondary application ¹ Including coagulation/flocculation * Precipitation and sedimentation techniques are often used in combination (see Section 4.4.1) ^a Only solid ^b Undissolved organic content ^c Finely dispersed and low concentration ^d Ionic organic species ^e Non-volatile organic content ^f Volatile organic content ^g Special incinerator equipment required ^h Only biodegradable parts ^j Undissolved heavy metal compounds ¹ In combination with sulphate precipitated as sulphides										

Table 2.3: Major waste water contaminants and their respective treatment techniques

It should be noted that the following techniques identified in the CWW BREF [21, European IPPC Bureau, 2003] have not been reported to be used in the SIC sector in the course of the elaboration of this document (the reason is that they mainly target organic pollutants of the waste water which are not generally pollutants of concern in the production of SIC):

- oil-water separation
- wet air oxidation
- Super Critical Water Oxidation (SCWO)
- chemical hydrolysis
- extraction
- distillation/rectification.

2.6 Process equipment and infrastructure

Every SIC production site has a comprehensive infrastructure that interconnects the production units (see Figure 2.1). In particular, the infrastructure provides the essential hardware and services (including utilities and monitoring practices) to ensure that the production process operates effectively, safely and without detriment to the environment. The following sections provide brief descriptions of the process equipment and the supporting infrastructure of a SIC installation as well as the associated environmental issues.

Common pollution abatement equipment that can be used in SIC installations is described in Chapter 4.

2.6.1 Reactors

Reactors are usually the core operation of a process because they are used for converting the raw materials into crude products. There is a wide range of reactor types, and designs may be very specific to a process, but reactors can be broadly classified according to:

- mode of operation (continuous or batch): SIC processes use continuous modes of operation (e.g. phosphorus compounds, silicones) as well as batch operations (e.g. inorganic explosives)
- reaction phase: production of SIC substances may be carried out in reactors as heterogeneously catalysed reactions where gaseous reagents make contact with a solid catalyst to form gaseous products. This has the advantage of avoiding a mixture of product with catalyst or solvent, but has the disadvantages that feed is often applied at high dilution and low conversions are achieved. Gas-liquid reactions are also important, and may be undertaken in a variety of reactors such as continuously stirred tanks, plug flows or bubble column reactors
- reactor geometry: the flow pattern and manner of contacting the phases. Some typical reactor configurations are:
 - fixed bed tubular
 - fixed bed multi-tubes
 - fluidised-bed.

Reactors are required to withstand a range of corrosive conditions, temperature and pressure and are thus usually made in the SIC sector of steel, glass-lined carbon steel, or coated (e.g. resins, enamel, PTFE) material. The actual design takes into account the following factors:

- chemistry (the reaction kinetics determine the residence time to achieve the necessary degree of conversion of raw materials into the desired product)
- mass transfer (the diffusion rate of reacting species)
- heat transfer (the removal or addition of reaction heat)
- health and safety of the workers and protection of the environment (the prevention of releases by reaction control).

Other characteristics of reactors are:

- pressure vessel with jacket, with half-coils outside or inside
- sized from a few litres (e.g. for inorganic explosives) to 60 m³
- equipped with one or more stirrers ('impellers')
- jackets are often fitted around the vessel to provide heat transfer
- wall baffles are installed inside to prevent the gross rotation ('swirl') of the contents with the stirrer.

Under normal operating conditions there are five major sources of waste production in reactors:

- a primary reaction between feedstocks (raw materials)
- a secondary reaction subsequent to the primary reaction
- impurities contained in the raw materials (e.g. benzene in HCN raw material for the production of cyanides)
- catalyst degradation or loss during cleaning of the reactor
- the inability to recycle unreacted feedstock back into the reactor.

Effluents seldom originate directly from reactors and, in most cases, the main pollution load results from product separation and purification.

Atmospheric emissions to the air from reactors may originate from:

- direct reactor process vents from liquid phase reactors
- vents from recovery devices serving streams on liquid phase reactors (enables the recovery of raw materials, products and by-products)
- process vents from gas phase reactors (after either the primary or secondary product recovery device)
- exhaust gases from combustion devices applied to any of the above streams
- fugitive losses from agitator seals, circulating pump seals, safety valves, flanges, valve stem packing, etc.

Reactors are served by inlets (to allow the addition of chemical reagents and inert reaction atmospheres) and outlets (for the removal of products, wastes and emergency venting). There will also be access points for measuring reaction conditions, for maintenance activities and for an agitator to provide full mixing of the reagents. These connections represent potential points of loss and hence the number of these should be minimised.

It is also usual for reactors to be served by some form of internal or external heat exchanger to provide for temperature control by either heating and/or cooling. In order to dampen temperature fluctuations and minimise energy losses, a reactor may be insulated.

The emptying and cleaning of reactors are potential sources of losses, and these can be minimised by:

- reducing internal obstructions
- installing the drain at the lowest point
- designing inlets that slope back into the reactor.

This is complemented by operational practices such as keeping the system warm to assist draining, the use of steam cleaning and the planning of production campaigns (when used) to minimise product changes.

2.6.2 Pumps, compressors and fans

Pumps, compressors and fans (blowers) are widely used in SIC installations to increase pressure and hence induce the movement of liquids or gases between equipment. There is a wide choice of equipment, much of it developed for particular applications, but there is a general distinction between centrifugal, rotating and reciprocal types.

Pumps require seals (often a packed gland) to prevent liquid loss from the interface between the moving shaft and stationary casing, but there is a need for a low level of leakage over the sealing surfaces to provide lubrication. Mechanical seals provide lower leakage than packed glands on rotating shafts, as long as the seal is correctly aligned and not exposed to vibration. Double mechanical seals provide a further level of leak prevention and rely on the pressurisation of fluid in the void between the two seals. Still higher levels of protection are provided by pumps that dispense with seals (e.g. magnetic drive centrifugal, canned centrifugal, diaphragm and peristaltic), although such pumps may be less energy efficient.

Compressors have many similar features to pumps, although there are more complicated arrangements for the lubrication and cooling of the interface between the stationary and moving parts of the seal. The common types of compressor seal can be categorised as:

- labyrinth
- restrictive ring
- mechanical
- liquid film
- magnetic ring.

The shaft sealing system usually has a gas bleed and this may require abatement.

2.6.3 Pipes

Conduits for the transfer of gases, liquids and solids are an integral part of all production processes. Pipe design is dependent on such factors as operating pressure, temperature and corrosivity of substances, so it is very specific to each installation. Well designed pipes rarely suffer from catastrophic failure and most losses are associated with pipe connections. Pipe connections either have the purpose of joining pipes (i.e. two pieces of straight pipe, changing pipe direction, changing pipe diameter, joining two streams) or linking ancillary process equipment (e.g. pumps, compressors, tanks, valves). These connections may be made by a variety of methods such as flanges, welding, threads. Special considerations are introduced where the pipes are lined. There is a general intention to minimise the length of pipe runs and to minimise the number of connections. Inspection and maintenance regimes are important for minimising fugitive emissions from pipes, especially where pipes are installed in infrequently visited parts of an installation.

2.6.4 Valves

Valves are widely used in installations for controlling or preventing the flow of gases and liquids. The choice and design of valves is very specific to the application. Valve internal parts are usually actuated externally and this necessitates an operating stem. The loss of process fluid from valves is usually prevented by the use of a packed gland seal, in a similar manner to pumps, but under the influence of heat, pressure, vibration and corrosion, the packing can lose its integrity and allow leaks.

These losses can be reduced by the use of bellows or diaphragms to isolate valve actuation from the process fluids. However, bellow valves are significantly more expensive than gate valves and their size may pose piping layout problems. Likewise, the use of diaphragm valves may be restricted by the pressures, temperatures and corrosive environments typically encountered in SIC installations.

The use of packed valves incorporating live loading spring assemblies mounted on the gland bolts compensates normal packing relaxation or the effects of thermal cycling and vibration. 'Valve live loading' offers considerable improvements in long term 'sealability' on rising stem gate valves, globe valves and regulating control valves. In the US, 'valve live loading' is deemed as MACT (Maximum Achievable Control Technology), 'equivalent to' a bellow valve. On frequently operated rising stem valves (most problematic), 'live loading' offers a considerable improvement in long term emissions performance (<500 ppm for 3 to 5 years) [30, European IPPC Bureau, 2003].

Valves that fail to perform as designed can have severe environmental implications – either for fugitive emissions or catastrophic failure. The risk of mechanical failure can be minimised by an appropriate regime of inspection and maintenance. However, valve failure is more frequently due to incorrect operation and this underlines the need for effective operating procedures.

2.6.5 Utility fluids

A variety of gases (among which are inert gases) are used in SIC installations to facilitate the operation of equipment or to carry out specific activities. SIC installations may have distribution systems for such gases as nitrogen, carbon dioxide and compressed air. These gases are usually inert and relatively benign in their own right, but may become contaminated with products or wastes in performing their duties and may, therefore, require treatment.

Compressed air, carbon dioxide and nitrogen have important uses for purging vessels and equipment of toxic or flammable atmospheres. Vessels are typically purged with air prior to opening, and with nitrogen or carbon dioxide prior to start up. Air purging of vessels is not applicable to all processes where flammable vapours can be present and steam purging or nitrogen blowing is used instead. The desire, on environmental grounds, to minimise the quantity of purge gas has to be balanced against the overriding health and safety requirements. However, there may be scope to reduce purge volumes by questioning the need for vessel opening and by continuously analysing an indicator parameter (such as oxygen) to identify when purging is complete. The contamination of purges can also be reduced by ensuring that the installation is fully drained prior to the introduction of purge flows.

Compressed dry air is used for cleaning purposes, actuating control valves, actuating on/off valves and for operating instruments, but is less and less used for actuating the pneumatic controllers used in plant control. Installations also typically have a variety of reticulation systems for different qualities of water (e.g. drinking water, demineralised for boiler feed).

As inert gases and carbon dioxide can pose serious health risks to the workers under certain conditions, adherence to very strict rules when using these gases is required [33, European Industrial Gases Association, 1999].

2.6.6 Cooling and refrigeration systems

As a general rule, cooling systems are only adopted when appearances of waste heat have been minimised and all economically sound opportunities for heat re-use have been exhausted. By applying such heat integration, significant energy can be saved and the associated emissions reduced. The removal of heat from exothermic processes is very important for process control and safety reasons, and cooling may also be required to create the right conditions for certain process steps (e.g. liquefaction of lower boiling compounds). Nearly all SIC installations have an extensive cooling system; most commonly using water as the cooling medium, but with increasing use of air-cooling. For cooling below approximately 20 °C, other cooling media are normally required (e.g. ammonia, hydrocarbons, carbon dioxide).

Cooling systems typically involve some form of heat exchanger to remove heat from the process, a heat transfer medium and a mechanism for dissipating heat into the environment. A wide variety of cooling technologies are available and as these technologies are used in common ways across industry, they are covered in detail in the dedicated horizontal BREF on Industrial Cooling Systems [31, European IPPC Bureau, 2000]. The application of cooling systems is highly dependent on site-specific conditions and each case needs to be evaluated individually using the principles in the horizontal CV BREF [36, European IPPC Bureau, 2003] in order to establish the cooling requirements.

The main considerations are:

- potential losses of process materials which depend heavily on the effectiveness of the cooling systems used for condensation
- resource consumption (e.g. water, air, energy, chemical substances)
- emissions to water (chemicals and heat) and air
- noise emissions
- plumes
- waste generation
- risk aspects
- pollution arising from specific events (start ups/shut downs) or incidents
- effects of process and equipment design, and of material and maintenance
- decommissioning of installations.

In general, evaporative cooling towers for water are designed to ensure that condensed plumes do not reach ground level as this can cause nuisance (loss of light, reduced visibility, icy roads) and contamination (with biocides or micro-organisms). Cooling circuits are also monitored for process fluid contamination using an appropriate indicator parameter (e.g. conductivity) and temperature alarms are fitted to warn of overheating.

Cooling can be carried out directly or indirectly. Direct cooling is carried out by injecting water, usually to cool down vapour phases. Indirect cooling is provided by heat exchangers (condensers), where the cooling medium (e.g. water, brines) is pumped in a separate circle.

Refrigeration is provided where processes require temperatures below those that can be obtained with cooling water – usually by a central site facility. Chlorofluorocarbons (CFCs) or intermediate substances such as hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) are not generally used in new refrigeration systems because of their detrimental effect on the ozone layer. The source of cooling is distributed around a site using either chilled water (for temperatures down to about 10 °C) or salt brines (down to -30 °C). Measures are taken to minimise the loss of refrigerants from pumps, pipe joints, etc. Local detection systems such as Leak Detection And Repair (LDAR) systems may be used for detecting fugitive losses.

The environmental aspects of cooling systems vary with the applied cooling configuration, but the focus is predominantly on increasing the overall energy efficiency and reducing emissions to the aquatic environment. The consumption and emission levels are very site-specific and, where it is possible to quantify them, they show large variations. In the philosophy of an integrated BAT approach, cross-media effects must be taken into account in the assessment of each environmental aspect and the associated reduction measures [21, European IPPC Bureau, 2003].

2.6.7 Cleaning systems

Cleaning of the process equipment at the SIC installation plant is necessary because, with time, the production operation causes residues to build up in the equipment. The residues are, for example, unreacted raw materials, spent catalysts, or by-products. Cleaning is necessary to ensure a high product quality, process efficiency, and safety of the workers.

The cleaning of the process equipment is generally carried out in SIC installations using water, air and, in some cases, the following substances:

- sodium hydroxide
- hydrochloric acid
- acetone
- specific solvents
- steam.

The choice of the cleaning media depends on the equipment to be cleaned and the substances that need to be removed by the cleaning operation. The cleaning process is finished with water to rinse the equipment and the waste water is treated.

The cleaning process can be carried out in different ways:

- **with hoses:** cleaning is carried out with pressurised water from a hose to reduce water consumption, and the waste waters are carried towards a WWTP. If solvents are used instead of water, they are collected and recovered where possible
- **Cleaning-In-Place (CIP) systems:** CIP systems have been developed to limit emissions, improve efficiency of the cleaning process and for the health and safety of the workers. Cleaning-In-Place systems allow equipment to be cleaned directly inside with water scatterers under pressure and allow washing liquids to be recovered. CIP systems also enable the operator to carry out the cleaning process without the need to take equipment apart or for workers to enter the vessels, which limits workers exposure to potentially harmful substances (see Section 6.5.4.3 and Section 4.5.1).

2.6.8 Vacuum systems

There may be demands for reduced pressure on a SIC installation. The vacuum duty depends on the quantity of gas being handled and the degree of cooling/condensation in the system. Vacuum can be provided in several ways that have been summarised as follows:

- **steam jet ejectors:** these are simple, reliable and widely used, although they can be noisy. They create a low concentration effluent, but this can be minimised by using surface (rather than direct) condensers on the steam jet
- **liquid ring pumps:** the maximum attainable vacuum is limited by the vapour pressure of the sealing fluid. Some contaminants in the gas stream are taken up by the sealing liquid, and sealing liquid purge forms a concentrated effluent that may be recovered or treated. The process fluid can be used for sealing and this reduces effluent formation. This type of pump can be noisy
- **dry vacuum pumps:** these pumps do not produce an effluent as the seal is achieved by high rotation speeds of the rotary pump and close tolerances. The presence of condensable liquids or solids can cause excessive maintenance or breakdown. Dry vacuum pumps cannot be used where the process fluid is potentially explosive in normal or abnormal conditions.

The ingress of air through seals is a major factor in the efficiency of vacuum systems. Air ingress can be reduced by careful design, correct equipment choice and frequent maintenance. Instrumentation may be used to detect excessive flows.

2.6.9 Storage systems

SIC installations use storage systems to store liquids, liquefied gases and solids that are utilised or produced during plant operations (e.g. raw and auxiliary materials, finished products and by-products, wastes).

The following systems are used at SIC installations to store liquids and liquefied gases:

- open top tanks (atmospheric)
- (vertical) fixed roof tanks (atmospheric)
- aboveground horizontal storage tanks (atmospheric or pressurised)
- underground horizontal storage tanks (atmospheric or pressurised)
- vertical storage tanks (pressurised)
- spheres (pressurised)
- containers (e.g. glass containers, drums, plastic composite containers, composite containers, Intermediate Bulk Containers – IBC).

The following systems are used at SIC installations to store solids:

- heaps (outdoors or in buildings)
- sacks and bulk bags
- silos and bunkers
- packaging for dangerous solids (e.g. packaging made of primary and secondary receptacles).

Emissions to the environment could occur from the operation of storage systems, whether from normal operating conditions (including transferring substances in and out of storage and cleaning) or from incidents and accidents.

Such emissions can be:

- emissions to air
- emissions (discharges) to water (direct/indirect)
- noise emissions
- waste emissions.

Further information on the storage systems mentioned in this section and the possible emissions associated with their operation can be found in the ESB BREF [8, European IPPC Bureau, 2003].

2.6.10 Transfer and handling systems

SIC installations use different systems to transfer gas, liquid or solid materials from one process step to another or to and from storage.

The following systems are used at SIC installations to transfer and handle gases and liquids:

- aboveground closed piping transfer systems
- aboveground open piping transfer systems
- underground piping transfer systems
- flexible hoses and rigid pipelines for unloading.

The following systems are used at SIC installations to transfer and handle solids:

- dump trucks (e.g. in the production of silicones, see Section 6.3.2.2)
- suction air conveyors
- pressure air conveyors
- bucket elevators (e.g. in the production of silicones, see Section 6.3.2.2).

Further information on the transfer and handling systems mentioned in this section and the possible emissions associated with their operation can be found in the ESB BREF [8, European IPPC Bureau, 2003].

2.6.11 Monitoring practices

There is generally no particular aspect in the SIC sector justifying monitoring approaches or practices which have not been included in the MON BREF [36, European IPPC Bureau, 2003].

As a special case, monitoring of explosive traces in waste water is carried out daily in most SIC installations producing explosives.

For health and safety reasons, monitoring devices can be installed in the work areas of SIC installations for the detection of hazardous substances (e.g. NH_3 and HCN in the production of cyanides).

2.7 Energy supply

Many of the reaction, separation and purification steps in SIC processes have a (sometimes significant) requirement for energy. The energy source depends on the process requirements and the local availability. Many operators subcontract the energy supply to third parties or use the central facilities that exist on many industrial sites. The main sources of energy are direct-fired process furnaces, steam boilers, power generation in turbines and heat exchange (against a hotter product or raw material). More information on combustion units such as boilers and gas turbines may be found in the LCP BREF [32, European IPPC Bureau, 2004].

Process furnaces are the primary source of heat in many endothermic chemical processes and are typically fired on gas or liquid fuels. Process furnaces are often chemical reactors and are energy consumers. Like heat exchangers they are considered as process equipment.

Steam is normally generated in steam boilers or in Combined Heat and Power (CHP) units. Energy from boilers is distributed around an installation using a heat transfer medium (usually steam, but possibly water or oil). A large industrial complex usually has steam available at several energy levels (high, medium and/or low pressure). Heat is input to the process either directly (e.g. by steam injection) or indirectly by some form of heat exchanger equipment (typically shell and tube type). The condensate from steam use will have its own collection system for return to the boiler.

Electrical power is needed for equipment such as pumps, mixers, compressors, and lighting. Power can be generated on-site or purchased but there is a trend in the chemical industry to combine power and steam generation in CHP units. CHP units fulfill the need for both steam and electricity and have a very high overall energy efficiency. They also reduce the dependence on external power supplies, and can generate excess power for the grid. CHP is most successful where the heat to power ratio is at least 1:1 and power is needed for at least 6000 hours per year. However, the dependence on external power supplies increases when CHP units are built and operated by a third party.

2.8 Management systems

Although management systems are fundamental components of the SIC production process (and are shown as such in Figure 2.1), they are described in Section 4.7.6 because of their crucial importance as a pollution prevention and control technique.

3 COMMON CONSUMPTION AND EMISSION LEVELS

Consumption and emission levels are very specific to each SIC production process. It is difficult to precisely define and quantify them unless the specific process under scrutiny has undergone a detailed information exchange.

The character and scale of emissions are highly variable from one SIC process to another due to differences in, e.g:

- the composition of the raw material, in particular their content of impurities
- the product range
- the nature of intermediates
- the use of auxiliary materials
- the process routes and conditions
- the extent of in-process emission prevention techniques
- the type of waste streams end-of-pipe treatments.

In addition, as for any chemical installation, emissions from a given SIC installation vary over time depending on the operating scenario:

- routine operation
- non-routine operation (e.g. start up, shut down, maintenance, incident)
- emergencies (e.g. fires, explosions, accidents)
- decommissioning.

All this makes it difficult to provide generic consumption and emission levels applicable to the whole SIC sector. However, it is apparent from the information contained in Chapter 6 that SIC installations generally resort to end-of-pipe treatments (e.g. fabric filters, scrubbers) for emission abatement, in particular when hazardous substances are involved. It is considered that the emission levels achieved with the abatement systems used in the SIC sector are generally in line with the emission levels indicated in the CWW BREF [21, European IPPC Bureau, 2003].

As SIC processes utilise many common process steps and equipment (see Chapter 2), it is possible to consider (in a generic manner) where emissions may arise (i.e. emission sources) and what type of pollutant those emissions might contain. The following lists of emission sources are neither exhaustive, nor will all mentioned emission sources be present in every SIC process, but the following sections provide a checklist of possible emission sources and components against which assessments on any SIC production process can be made.

3.1 Air emissions

As indicated in Chapter 2, any SIC production process can be seen in a generic way as a sequence of five general steps and three complementary activities (see Figure 2.1). The component parts of that generic process provide a useful structure for identifying the potential sources and types of air emissions, and some of these are listed below.

Table 3.1 presents the main pollutants that could be emitted to the air during the production of some SIC substances (some of the pollutants marked in the table for a subgroup of substances produced are not always present in every individual process – e.g. organic compounds and VOCs are not present in all CIC pigments manufacturing processes).

SIC substances produced	Dust	SO ₂	NO _x	CO ₂	Fluorides	Organic compounds	HCl	HCN	NH ₃	VOCs	P oxides	Metal compounds
Explosives	X					X				X		
Pigments	X	X	X	X	X	X			X	X		X
Cyanides			X					X	X	X		
Silicones	X		X				X			X		
Phosphorus compounds							X				X	
Nickel salts	X		X ^a									X

Only direct emissions from normal operating conditions are indicated.
Some of the pollutants are not systematically present for the given family of SIC substances.
^a In the production of nickel dinitrate only

Table 3.1: Main pollutants that could be emitted to the air during the production of some SIC substances

Raw and auxiliary materials supply, storage, handling and preparation

Possible sources of emissions	Possible pollutants emitted
Vents on distillation columns and stripping columns for removal of impurities in raw materials	
Vents on premixing vessels (e.g. dust, heavy metals)	
Loading/unloading of containers and vessels (tankers for road, rail and ship)	HNO ₃ , H ₂ SO ₄
Blanketing of storage tanks	
Losses from conveyors	Particulates
Evaporative losses from spills	VOCs
Diffuse emissions during handling with chargers	Particulates
Diffuse emissions from stockpiles	Particulates

Synthesis/reaction/calcination

Possible sources of emissions	Possible pollutants emitted
Discrete vents serving reaction equipment (e.g. purges, inert vents from condensers, let-down vessels, process scrubbers)	
Vents associated with catalyst preparation and catalyst regeneration	VOCs, CO _x , NO _x , SO _x
Vents on premixing vessels (e.g. dust, heavy metals)	
Relief devices to maintain safe operation (e.g. pressure relief valves, bursting discs)	

Product separation and purification

Possible sources of emissions	Possible pollutants emitted
Vents serving separation equipment (e.g. distillation columns, stripping columns, crystallisers, condensers)	
Drying and handling of solids	Particulates
Regeneration of purification beds	CO _x , VOCs

Product handling and storage

Detailed information on sources of emissions may be found in the ESB BREF [8, European IPPC Bureau, 2003], but in general terms emissions may arise from:

Possible sources of emissions	Possible pollutants emitted
Loading/unloading of containers and vessels (tankers for road, rail and ship)	
Blanketing of storage tanks	VOCs
Losses from conveyors	Particulates
Evaporative losses from spills	VOCs

Emissions abatement

Possible sources of emissions	Possible pollutants emitted
Waste gas combustion units (e.g. thermal post-combustion units, incinerators)	Secondary pollutants that did not exist in the original waste stream (e.g. dioxins, particulates), as well as combustion gases
Stripping of waste water (with air or steam)	Transfer of dissolved organics into the gaseous phase
Drains, balancing tanks from waste water collection systems	VOCs
Storage and treatment of solid wastes	Particulates

Infrastructure

Possible sources of emissions	Possible pollutants emitted
Fugitive losses from equipment (e.g. compressors, pumps, valves)	
Cooling water contaminated with process streams (e.g. from equipment leakage) passing through cooling towers	
Workspace ventilation is primarily a health and safety issue. Although the pollutant concentrations are very low in ventilation air, there may be significant mass releases to the air because of the high air volumes involved	VOCs
Analysers and sampling ports	
Equipment evacuation and cleaning in preparation for access (e.g. maintenance)	VOCs

Energy

Possible sources of emissions	Possible pollutants emitted
Combustion units for generating steam, heat and electricity (e.g. process heaters, furnaces)	Usual combustion gases (e.g. CO _x , NO _x , SO ₂ , particulates) and other pollutants (e.g. acid gases, dioxins) if wastes are combusted

Management systems

Inadequacies of management systems or failure of operators to adhere to procedures may be the source of process upsets or incidents with possible subsequent air emissions.

3.1.1 Diffuse emissions to air

Many SIC processes involve the handling of solid materials and diffuse releases of dust and small particulates from joints in conveyors systems, from stockpiles (e.g. elemental silicon dust in the production of silicones), from packaging, etc. are significant issues for many installations.

In other processes, where gases or liquids with moderately high vapour pressures are handled, there is always the potential for releases of acid gases, ammonia, VOCs or volatile inorganic compounds from flanges, pumps, agitators and valves with seals, storage tanks, tanker connections, sample points, etc. These fugitive releases can occur through relaxation or progressive wear and tear of sealing materials, through poor operation, maintenance or design, or through failure of equipment. Apart from releases of material through accidental mal-operation or equipment failure, fugitive losses from individual pieces of equipment are often small – but on a large-scale installation the aggregated effect can be very significant.

3.1.2 Point source emissions to air

As with diffuse emissions, many SIC production processes involving the handling of solid materials release certain quantities of dust, fume or wet particulates from process vents – and some of these contain toxic substances such as heavy metal compounds. Other SIC installations release significant quantities of acid gases, ammonia or volatile inorganic or organic compounds from process vents on vessels, storage containers and abatement system exhausts.

3.2 Water emissions

Again, the generic approach to understand a SIC production process (see Figure 2.1) provides a useful structure for identifying the sources of water emissions. For all sources, attention should not only be paid to effluent streams that enter surface waters (rivers, lakes, seas), but also to unwanted discharges to groundwater – either directly or indirectly (via the contamination of soil).

Table 3.2 presents the pollutants that could be carried by the waste water discharged to the receiving waters during the production of some SIC substances.

SIC substances produced	AOX	BOD	COD	TOC	TSS	Aniline	Nitrates	Phosphates	Sulphates	As	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	V	Zn	Cl	CN	NaCl	NH ₄
Explosives			X		X		X		X										X							
Pigments		X	X	X	X	X	X		X		X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X		X	
Cyanides			X	X																			X		X	
Silicones	X		X						X							X						X	X			
Phosphorus compounds								X															X		X	
Nickel salts										X						X		X	X			X				

Only direct emissions from normal operating conditions are indicated.

Some of the pollutants are not systematically present for the given family of SIC substances (e.g. aniline is not present in the manufacturing of CIC pigments).

Table 3.2: Pollutants that could be carried by the waste water discharged to the receiving waters in the production of some SIC substances

The sources of water emissions may include (depending in particular on the process, raw and auxiliary materials, and operating conditions used):

Raw and auxiliary materials supply, storage, handling and preparation

Possible sources of emissions	Possible pollutants emitted
Storage tank overflows	HNO ₃ , H ₂ SO ₄
Mixing vessels (e.g. overflows, wash-down)	Pb(NO ₃) ₂
Spills during loading/unloading	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , Pb(NO ₃) ₂
Leakage from tanks and pipe systems	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , Pb(NO ₃) ₂

Synthesis/reaction/calcination

Possible sources of emissions	Possible pollutants emitted
When water is added as a reactant solvent or carrier	
Where reaction water is formed in the process (e.g. from a condensation reaction)	Pb, NO ₃ ⁻ , COD
When water is present in the raw material	
Process purges and bleeds (especially of 'mother liquors')	
Quenching of organic vapour streams	

Product separation and purification

Possible sources of emissions	Possible pollutants emitted
Where water is used for product washing and picks up traces of products/wastes	VOC (COD)
Spent neutralising agents (acid or alkali)	
Regeneration of ion exchange resins	NaCl
Solvent recovery	

Product handling and storage

Detailed information on sources of emissions may be found in the ESB BREF [8, European IPPC Bureau, 2003], but in general terms emissions may arise from:

Possible sources of emissions	Possible pollutants emitted
Storage tank overflows	
Spills during loading/unloading	
Leakage from tanks and pipe systems	
Spillage from drums and IBCs	

Emissions abatement

Possible sources of emissions	Possible pollutants emitted
Effluents may utilise neutralising agents (acid or alkali)	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Pb ²⁺
Air abatement systems (e.g. spent scrubber liquor)	
Dewatering of sludges	
Water bleed from seals, drums and knock-out drums	

Infrastructure

Possible sources of emissions	Possible pollutants emitted
Cleaning operations (washing of vessels, pipes and other equipment to facilitate access, e.g. for maintenance purposes)	VOC (COD), Pb^{2+} , NO_3^-
Fire-fighting water	
Rainwater run-off from floors	
Diffuse sources (e.g. leaks, spills from process equipment)	VOC (COD), Pb^{2+}
Oil from mechanical equipment (compressors, etc.)	Oil
Contamination of condensate from steam ejectors used to create vacuum	
Water gland seals on vacuum pumps	
Vapour condensates in pipe runs	
General site effluents from offices, canteens, laboratories and workshops	BOD_5
Water curtains for containment of hydrocarbons and/or absorption of acid gases	

Energy

Possible sources of emissions
Hydrocarbon contamination of water cooling systems (e.g. from equipment leakage)
Bleed on the boiler feed-water (containing corrosion inhibitors, biocides and scale)
Bleed on the water demineralisation plant
Cooling system blowdown
Steam condensate contaminated with raw material, product, or waste (e.g. from equipment leakage)

Management systems

Water emissions may occur from process upsets or incidents that are attributable to the inadequacies of management systems or the failure of operators to adhere to procedures.

Many SIC installations have small and easily treatable aqueous waste streams, but a number of them have effluent streams containing more difficult pollutants such as heavy metal compounds or complexes. Where it is not practicable to prevent the generation of these difficult waste water streams in the first place, they need to be segregated and treated separately.

3.3 Wastes

The form of wastes resulting from SIC production may range from discrete solid items to highly fluid sludges with significant water content. The nature of wastes is very dependent on the process. Wastes may be hazardous due to the presence of toxic organic substances or heavy metals.

The component parts of the general SIC production process presented in Section 2.2 (Figure 2.1) provide a useful structure for identifying the potential sources of wastes, and some of these are listed below.

Figure 3.1 shows that the type and amount of wastes generated in a typical SIC installation heavily depend on the following elements:

- purity of raw and auxiliary materials
- process-integrated measures taken to reduce waste (e.g. re-use, recycling)
- integration of the SIC installation into a larger production site
- quality requirements on the product by customers.

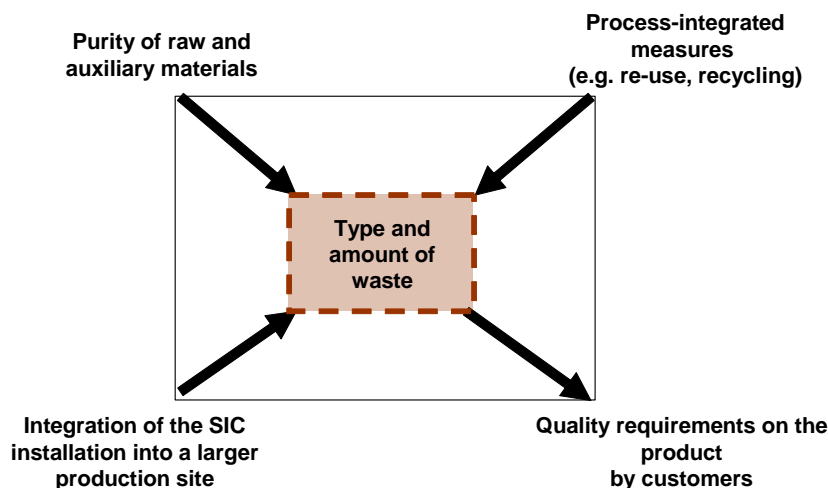


Figure 3.1: Factors on which the type and amount of waste in a typical SIC installation depend

The sources of wastes may include (depending in particular on the process, raw and auxiliary materials, and operating conditions used):

Raw and auxiliary materials supply, storage, handling and preparation

Possible sources of wastes	Possible pollutants emitted
Off-specification raw materials	
Waste packaging (e.g. spent drums, sacks)	Heavy metals, nitrates, VOCs
Product polymerisation in tanks	

Synthesis/reaction/calcination

Possible sources of wastes	Possible pollutants emitted
Spent catalyst and catalyst support. Catalysts may become spent because of chemical deactivation, physical degradation or fouling. The composition of catalysts varies greatly and is generally subject to a high level of confidentiality in the SIC sector. Many are based on expensive, exotic metals and this prompts recovery (either on or off site)	
Products of corrosion and erosion inside equipment (e.g. oxides of iron and other metals)	

Product separation and purification

Possible sources of wastes	Possible pollutants emitted
Spent purification media. A variety of media are used to remove impurities such as water or unwanted by-products (e.g. activated carbon, molecular sieves, filter media, desiccants, ion exchange resins)	Activated carbon
Unwanted by-products	
Process residues (e.g. residues from distillation columns, tars and waxes, sludges in reactor vessels). These may have value as a by-product, feedstock for another process or as a fuel	
Spent reagents (e.g. solvents – these may be valuable to recover/re-use, or to use as a fuel to capture the calorific value)	
Off-specification products	Explosive waste

Product handling and storage

Detailed information on sources of emissions may be found in the ESB BREF [8, European IPPC Bureau, 2003], but in general terms emissions may arise from:

Possible sources of wastes	Possible pollutants emitted
Waste packaging (e.g. spent drums, sacks)	Explosive waste
Product polymerisation in tanks	

Emissions abatement

Possible sources of wastes	Possible pollutants emitted
Adsorbents used for spill clean-up	
Solids produced by the abatement of air pollutants (e.g. dust from electrostatic precipitators and bag filters)	
Solids produced by the abatement of water pollutants (e.g. catalyst solids settled from waste water, filter cake)	PbCO ₃ , PbSO ₄

Infrastructure

Possible sources of wastes	Possible pollutants emitted
Decommissioned plant equipment	
Construction materials (e.g. metal, concrete, insulation)	
General site wastes from offices, canteens and laboratories	Urban waste
Spent cleaning agents	Phosphoric acid
Spent oils (lubrication, hydraulic, etc.)	Used oil
Spent heat transfer fluids	

Energy

Possible sources of wastes	Possible pollutants emitted
Ash/soot from furnaces, heaters and other combustion equipment	

Management systems

Wastes may occur from process upsets or incidents that are attributable to the inadequacies of management systems or the failure of operators to adhere to procedures.

3.4 Odour and noise emissions

Odour and noise nuisances are not a general issue for the SIC sector, even if there can conceivably be local concerns in some SIC installations.

3.5 Energy consumption

Energy consumption in the SIC sector varies very much depending on the products manufactured and the processes used.

The SIC sector is not generally considered a large energy consumer compared to other chemical sectors. Only when calcination operations are used does energy become an important factor (e.g. in the production of some inorganic pigments).

A few examples of energy consumption and recovery are given in the various sections of Chapter 6.

Energy is used in the SIC sector in the form of electricity to power equipment (e.g. motors, pumps, valves, heaters, drivers and regulators) or fossil fuels (mainly natural gas) for heating purposes, to produce steam or hot water.

3.6 Water consumption

Water consumption in the SIC sector varies very much depending on the products manufactured and the processes used.

The SIC sector is not generally considered a large consumer of water compared to other chemical sectors. Only when washing operations are used does water become an important factor.

A few examples of water consumption and recovery are given in various sections of Chapter 6.

3.7 Factors influencing consumption and emission levels

Some of the consumption and emission levels contained in the illustrative sections of this document (Chapter 6) show considerable ranges and this makes the comparison of plant performance very difficult. Much of this variability is explained by the influence of a number of factors. An understanding of these factors is important for interpreting consumption and emission data from SIC processes and so brief explanations follow.

With regard to factors influencing waste emission levels, it is recommended to refer to Section 3.3 earlier in this chapter.

3.7.1 Installation boundary definition and degree of integration

SIC installations can either be located on a larger industrial (typically chemical) complex, and thus benefit from the services of the complex such as utilities (e.g. steam, electricity, cooling water, industrial gases such as oxygen and nitrogen) and waste water/waste gas treatment, or be totally independent, standalone installations with dedicated utilities and abatement systems. Integration in a larger industrial complex also allows certain low value or potential waste streams to be recovered and utilised, or processed into saleable products thus eliminating the requirement for disposal.

3.7.2 Determination of consumption and emission levels

The absence of standardised methods for measuring and reporting consumptions and emissions makes direct comparison difficult.

With regard to consumptions (in particular for water and energy), companies operating several installations on the same site may not always measure consumption levels of the individual SIC installation and only hold information on the overall site consumptions.

Non-channelled (fugitive) emissions may be reported on the basis of direct measurements or estimates based on a technique that counts the number of emission point sources (flanges, valves, pumps, etc.) and applies standard emission factors relating to the contained fluid. The use of different measurement and reporting methodologies can lead to very different apparent emission levels for similar activities. However, the use of material balances often gives better results than measurements.

3.7.3 Definition of waste

The definition of what constitutes a 'waste' can have a significant effect on reported emissions and subsequent plant comparisons.

Solid waste generation and disposal is particularly complex as many operators are required to provide complete information, on e.g:

- hazardous wastes
- spent catalysts and desiccants
- scrap metals
- packaging materials
- office waste materials.

Elsewhere, reporting requirements are such that only some of these waste categories are measured and controlled. In some cases, spent catalysts go for off-site regeneration and/or precious metal recovery, rather than disposal, and are difficult to evaluate. Likewise, SIC installations located on highly integrated chemical production sites may appear to have less waste as they have more opportunities for upgrading waste streams into products.

4 TECHNIKEN, DIE BEI DER BESTIMMUNG VON BVT ZU BERÜCKSICHTIGEN SIND

Dieses Kapitel beschreibt Techniken, bei denen im Allgemeinen davon auszugehen ist, dass sie - innerhalb des Rahmens dieses Dokuments - ein Potenzial besitzen, ein hohes Maß an Umweltschutz bei der Industrie zu erreichen. Dabei werden Managementsysteme, prozessintegrierte Techniken und End-of-Pipe-Maßnahmen mit eingeschlossen. Bei der Suche nach optimalen Ergebnissen gibt es zwischen diesen drei dennoch eine bestimmte Schnittmenge.

Es werden sowohl Verfahren der Vermeidung, Überwachung, Minimierung und Recycling als auch die Wiederverwendung von Stoffen und Energie berücksichtigt.

Die Techniken können einzeln oder in Kombinationen dargestellt werden, um die Ziele der IVU-Richtlinie zu erreichen. Anhang IV zu der Richtlinie listet eine Anzahl von allgemeinen Betrachtungen auf, die berücksichtigt werden müssen, wenn die BVT bestimmt werden sollen; Techniken in diesem Kapitel betreffen eine oder mehrere dieser Betrachtungen. Es wird so weit wie möglich eine Standardstruktur zur Beschreibung jeder Technik verwendet, um einen Vergleich der Techniken zu ermöglichen und eine objektive Bewertung gegen die Definition des BVT, welche in der Richtlinie angegeben ist, durchführen zu können.

Der Inhalt dieses Kapitels ist keine erschöpfende Liste der Techniken. Andere können existieren oder entwickelt werden, die innerhalb des Rahmens der BVT gleichermaßen zulässig sind.

Im Allgemeinen wird, wie in Tabelle 4.1 dargestellt, eine Standardstruktur verwendet, um jede Technik zu beschreiben:

Art der berücksichtigten Informationen	Art der enthaltenen Informationen
Beschreibung	Technische Beschreibung der Technik
Erzielte Umweltvorteile	Wichtigste im Zusammenhang mit der (Prozess- oder Minderungs-)Technik anzusprechende Umweltauswirkungen, einschließlich erzielter Emissionswerte und Wirkungsgrade. Nutzen der Technik für die Umwelt im Vergleich zu anderen.
Medienübergreifende Effekte	Jegliche Nebenwirkungen und Nachteile, die durch die Anwendung der Technik verursacht werden. Detaillierte Informationen über Umweltprobleme der Technik im Vergleich mit anderen.
Betriebsdaten	Betriebsdaten über Emissionen/Abfälle und Verbrauchswerte (Rohstoffe, Wasser und Energie). Andere nützliche Informationen darüber, wie die Technik betrieben, instandgehalten und überwacht werden kann, einschließlich Sicherheitsaspekten, Einschränkungen beim Betrieb der Technik, Produktqualität etc.
Anwendbarkeit	Abwägung der Faktoren, die mit der Anwendung oder Nachrüstung der Technik verbunden sein können (z. B. Platzbedarf, prozessspezifische Aspekte).
Wirtschaftliche Aspekte	Informationen zu (Investitions- und Betriebs-)Kosten und möglichen Einsparungen (z. B. verringerter Rohstoffverbrauch, Abfallgebühren), auch bezogen auf das Leistungsvermögen der Technik
Anlass für die Umsetzung	Gründe für die Anwendung der Technik (z.B. andere Gesetze, Verbesserung der Produktqualität)
Beispielanlagen	Hinweise auf Anlagen, bei denen der Einsatz der Technik berichtet wird
Referenzliteratur	Literatur mit genaueren Informationen zur Technik

Tabelle 4.1: Gliederung der Informationen der in diesem Kapitel 4 beschriebenen Techniken

4.1 Struktur dieses Kapitels

Es gibt viele Möglichkeiten zur Strukturierung dieses Kapitels, um die für die Umwelt vorteilhaften Techniken, die im SIC Sektor eingesetzt werden können, zu gliedern. Die Struktur, die unten verwendet wird, wird als für SIC angemessen betrachtet.

Diese Techniken werden im Einklang mit einem allgemeinen Ansatz vorgestellt, um einen SIC Produktionsprozess zu verstehen, der in Abschnitt 2.1 vorgestellt wird. Die Techniken sind deshalb unter den folgenden Hauptüberschriften gegliedert worden:

- Bereitstellung von Roh- und Hilfsstoffen, Lagerung, Umschlag und Vorbereitung
- Synthese/Reaktion/Kalzination
- Produkttrennung und -reinigung
- Produktumschlag und -lagerung
- Emissionsminderung (einschließlich Abfallbehandlung)
- Infrastruktur
- Energie
- Grenzübergreifende Techniken.

Die vorgestellten Techniken werden nicht nach Umweltthemen geordnet (z.B. Emissionen in Luft, Wasser, Boden, Energieeffizienz), weil viele Techniken direkt oder indirekt mehrere dieser Themen betreffen. Sie sind weder in prozessintegrierte noch in End-of-Pipe Techniken gruppiert, weil es keine saubere Trennung zwischen den beiden Kategorien geben konnte. Der Leser kann Abschnitt 2.4 und Abschnitt 2.5 dieses Dokumentes zu Rate ziehen, um zu seiner eigenen Beurteilung zu gelangen, ob eine Technik, die in diesem Kapitel vorgestellt wird, auf die eine oder andere Kategorie zutrifft.

Techniken, die zu mehreren der Überschriften passen, die mit dem allgemeinen Ansatz verbunden sind, wurden unter 'grenzüberschreitende Techniken' zusammengefasst.

4.2 Bereitstellung von Roh- und Hilfsstoffen sowie Endprodukten, Lagerung, Umschlag und Vorbereitung

4.2.1 Recycling oder Wiederverwendung von gebrauchten Containern/Fässern

Beschreibung

Lieferanten von Chemikalien und Additiven nehmen ihre leeren Container/Fässer (aus z. B. Plastik, Holz, Metall) zum Recycling oder zur Wiederverwendung zurück. Die größte verfügbare Containergröße wird verwendet, wobei die Materialeigenschaften berücksichtigt werden. Einige hygroskopische feste Materialien (z. B. NaCl, FeSO₄, Cyanide) können unter Eigendruck in größeren Containern betonartige Blöcke bilden. Andere Materialien (z. B. Natriumazid, Nitrate) stellen ein gewisses Risiko für Explosionen oder unerwartete chemische Reaktionen dar (z. B. Selbstentzündung von Kohle in feuchter Luft).

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung von Abfall.

Medienübergreifende Effekte

Keine medienübergreifenden Effekte, wenn Container ohne Reinigung zurückgeschickt werden.

Anwendbarkeit

Die Technik ist nur für 'harte' Verpackungen wie Fässer und Container ab einer spezifischen Größe (z. B. 60 l) geeignet und gilt generell nicht für flexible Verpackungen. Nur einige Big-Bags können gereinigt und unter bestimmten Umständen wiederverwendet werden.

Es gibt wegen der Natur des transportierten Produktes (z. B. wenn toxisch/gefährlich) generelle Beschränkungen für das Recycling von Containern/Fässern. Die Wiederverwendung von Containern/Fässern für denselben Produkttyp wird im Allgemeinen nicht als problematisch gesehen. In manchen Ländern (z.B. Spanien) kann jeder signifikante Gehalt eines toxischen/gefährlichen (Roh- und Hilfs-) Stoffes in der Verpackung die Entsorgung der 'leeren' Verpackung als toxischer Abfall verpflichtend machen.

Diese Technik ist bei bestehenden und neuen Anlagen anwendbar. In Abhängigkeit vom geographischen Ursprung der Container/Fässer kann es wirtschaftlich nicht vertretbar sein, diese Technik anzuwenden.

Wirtschaftlichkeit

Wirtschaftliche Daten unterscheiden sich von Standort zu Standort und hängen von den mit den Lieferanten vereinbarten Konditionen ab.

Anlass zur Umsetzung

- Vorbeugungs- und Recyclingprogramme zu Abfall- und Verpackungsabfallvorschriften.

Beispielanlagen

- Clariant, Deutschland.

Referenzliteratur

[9, Vito, 2001]

4.2.2 Recycling von gebrauchten 'weichen' Verpackungsmaterialien

Beschreibung

Einige Firmen (zum Beispiel in Deutschland) betreiben eine große Anzahl von Sammelstellen, in welche die SIC-Produzenten ihre entleerten 'weichen' Verpackungsmaterialien (aus z. B. Plastik, Holz, Papier) von z. B. ihren Chemikalien- oder Additivlieferanten bringen. Die gesammelten Materialien werden dann von diesen Firmen stofflich verwertet (z. B. Papiermühlen, Recyclingkunststoff) oder thermisch oxidiert (verbrannt).

Erzielte Umweltvorteile

- Verminderung der Abfallmenge.

Medienübergreifende Effekte

Wenn 'weiche' Verpackungsmaterialien ohne weitere Reinigung zurückgebracht werden, trifft der folgende medienübergreifende Effekte zu:

- Freisetzung von Schadstoffen in Luft und/oder Wasser an dem Ort, wo die Verpackung recykliert wird (z. B. Papiermühle, Verbrennung) wegen der Restkontamination in der 'weichen' Verpackung.

Anwendbarkeit

Diese Maßnahme wird bei kleinen und 'weichen' Verpackungsmaterialien angewendet, welche nicht zur Wiederverwendung gereinigt werden können und die nicht mit toxischen/gefährlichen Substanzen kontaminiert sind.

Wirtschaftlichkeit

Die SIC-Firmen, die den Service von Firmen, die Verpackungsmaterialien recyceln, in Anspruch nehmen, bezahlen Lizenzgebühren für alle ihre 'weichen' Verpackungsmaterialien, die in Deutschland verkauft werden.

Anlass zur Umsetzung

Vorbeugungs- und Recyclingprogramme zu Abfall- und Verpackungsabfallvorschriften um die Anforderungen der 'Verpackungsverordnung' in Deutschland zu erfüllen.

Beispielanlagen

- Clariant, Deutschland.

4.2.3 Lagerung von flüssigen und verflüssigten Gasen

Die Techniken, bei denen im Allgemeinen davon auszugehen ist, dass sie bezüglich der Lagerung von flüssigen und verflüssigten Gasen Potenzial besitzen, ein hohes Maß an Umweltschutz in der SIC-Industrie zu erreichen, sind in Abschnitt 4.1 des BVT-Merkblattes ESB beschrieben [8, European IPPC Bureau, 2003].

4.2.4 Transport und Umschlag von flüssigen und verflüssigten Gasen

Die Techniken, bei denen im Allgemeinen davon auszugehen ist, dass sie bezüglich des Transports und dem Umschlag von flüssigen und verflüssigten Gasen Potenzial besitzen, ein hohes Maß an Umweltschutz in der SIC-Industrie zu erreichen, sind in Abschnitt 4.2 des BVT-Merkblattes ESB beschrieben [8, European IPPC Bureau, 2003].

4.2.5 Lagerung von Feststoffen

Die Techniken, bei denen im Allgemeinen davon auszugehen ist, dass sie bezüglich der Lagerung von Feststoffen Potenzial besitzen, ein hohes Maß an Umweltschutz in der SIC-Industrie zu erreichen, sind in Abschnitt 4.3 des BVT-Merkblattes ESB beschrieben [8, European IPPC Bureau, 2003].

4.2.6 Umschlag von Feststoffen

Die Techniken, bei denen im Allgemeinen davon auszugehen ist, dass sie bezüglich des Umschlages von Feststoffen Potenzial besitzen, ein hohes Maß an Umweltschutz in der SIC-

Industrie zu erreichen, sind in Abschnitt 4.4 des BVT-Merkblattes ESB beschrieben [8, European IPPC Bureau, 2003].

4.3 Synthese/Reaktion/Kalzination

4.3.1 Ersatz von Rohstoffen

Beschreibung

Weil Verunreinigungen in der Rohstoffversorgung zur Abfallerzeugung beitragen, ist eine der gebräuchlichsten Substitutionen die Verwendung reinerer Rohstoffe.

Dies wird durch eine Kombination der folgenden Maßnahmen erreicht:

- Zusammenarbeit mit Lieferanten, um einen Rohstoff in höherer Qualität zu erhalten
- Einrichtung einer Reinigungseinrichtung bei der Produktionsanlage
- Ersatz von Rohstoffen durch weniger toxische und weniger wasserlösliche Materialien zur Minderung der Wasserkontamination und durch weniger flüchtige Materialien zur Minderung der diffusen Emissionen.

Erzielte Umweltvorteile

Die Substitution oder Eliminierung einiger Rohstoffe, die in der Produktion der SIC-Betriebe verwendet werden, kann zu einer Kombination der folgenden Vorteile führen:

- Minderung der erzeugten Abfallmenge
- Minderung der Emissionen in die Luft
- Minderung der Emissionen in den Vorfluter.

Medienübergreifende Effekte

- Verwendung von Energie und Materialien zur Reinigung der Rohstoffe.

Anwendbarkeit

Die Anwendbarkeit hängt vornehmlich von den Kosten der gekauften Ersatzrohstoffe oder von den Kosten der Reinigungsanlage ab, die in der Anlage zum Reinigen der Rohstoffe gebraucht wird.

Der Ersatz von Rohstoffen kann bei der Produktion von Explosivstoffen unmöglich sein (siehe Abschnitt 6.4), weil bekannte Verunreinigungen von höchster Wichtigkeit zum Erhalt des benötigten Produktes unter gleichzeitiger Beibehaltung aller Schutz- und Sicherheitsbedingungen sind (z. B. Einfluss auf die Form und Größe von Kristallen).

Wirtschaftlichkeit

Kosten von Installation und Betrieb der Reinigungsanlage am Standort.

Kosteneinsparungen bei der Abfallbehandlung können sich aus der Substitution oder Eliminierung von einigen der verwendeten Rohstoffe ergeben. Dies kann jedoch durch die erhöhten Kosten des reineren Rohstoffs mehr als ausgeglichen werden.

Anlass zur Umsetzung

Produktionszeit wird verkürzt, da die Reinigungsfrequenz abnimmt.

Beispielanlagen

- CyPlus, Deutschland (siehe Abschnitt 6.5.4.10)
- Phosphortrichlorid (PCl_3) -Produktionsanlagen (siehe Abschnitt 6.2.2.2.1.1 und Abschnitt 6.2.4.4): die Verwendung von phosphorbasierendem Rohmaterial (P_4) mit geringen organischen Verunreinigungen führt zu einer geringeren teerhaltigen Kohlenstoffmasse, die pro Tonne produziertem PCl_3 im Reaktor verbleibt.

4.3.2 Verbesserung der Reaktoreffizienz

Beschreibung

Einer der wichtigsten Parameter, der die Effizienz des Reaktors bestimmt, ist die Qualität des Mischens.

Die Verbesserung des Mischens wird durch eine Kombination der folgenden Maßnahmen erreicht:

- Installation von Ablenklechen im Reaktor
- Installation eines Motors mit geeigneter Drehzahl für den Rührer (in manchen Fällen muss ein Motor mit höherer Drehzahl installiert werden, in anderen Fällen ein Motor mit geringerer Drehzahl – z. B. in einem viskosen Medium verringert eine höhere Drehzahl die Mischungseffizienz, z.B. durch den Kavitationseffekt)
- Änderung der Auslegung des Rührerblatts
- Installation von mehrfach Impellerrührern
- Pumpenrezirkulation
- Addition eines Beschickungsverteilers, um die Verweilzeit im Reaktor auszugleichen
- Addition der Beschickungsströme näher am Punkt der idealen Reaktandenkonzentration.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung des Rohstoffverbrauchs
- Vermeidung sekundärer Reaktionen, die ungewünschte Nebenprodukte erzeugen.

Medienübergreifende Effekte

- die Form und Anzahl der Mischerblätter und Drehzahl des/der Motor(s)en haben einen Einfluss auf den Energieverbrauch.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- Kosten der Installation einer Neuanlage (z.B. Umlenkbleche oder Motoren mit höherer Drehzahl).

Anlass zur Umsetzung

Abnahme der Produktionskosten durch höhere Ausbeute und weniger Abfallerzeugung.

4.3.3 Verbesserung der Katalysatorsysteme

Beschreibung

Das Katalysatorsystem spielt bei der Effektivität der chemischen Umsetzung im Reaktor eine wichtige Rolle.

Eine Verbesserung des Katalysatorsystems wird durch eine Kombination der folgenden Maßnahmen erzielt:

- Die Verwendung alternativer chemischer Aufbauten und physikalischer Kenndaten (um die Effektivität und die Lebenszeit des Katalysatorsystem substantiell zu verbessern)
- Die Verwendung eines Katalysatorsystems, das die Eliminierung oder Reduzierung der Nebenproduktbildung gestattet
- Die Verwendung eines Edelmetallkatalysators statt eines Schwermetallkatalysators (um die Menge an Abwasser, die mit Schwermetall kontaminiert ist, zu mindern oder zu eliminieren)
- Die Verwendung einer aktiveren Katalysatorform (um die Emissionen und Abwässer während der Katalysatoraktivierung zu reduzieren oder eliminieren).

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung des Katalysatorverbrauchs
- Eliminierung oder Minderung von Rückständen/Bildung von Nebenprodukten
- Minderung des Schwermetallgehaltes im Abwasser
- Minderung oder Eliminierung von Emissionen und Abwässern bei der Katalysatoraktivierung
- Minderung des Energiebedarfs der Reaktion.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar in Reaktionsprozessen, die einen Katalysator verwenden und/oder technisch ein Katalysatorsystem nutzen.

4.3.4 Optimierung von Prozessen

Beschreibung

Prozessänderungen, die Reaktionen und den Gebrauch von Rohstoffen optimieren, mindern die Erzeugung und die Freisetzung von Abfall. Viele SIC-Anlagen verwenden computergesteuerte Systeme, die den Prozess kontinuierlich analysieren und schneller und genauer als manuelle Kontrollsysteme reagieren. Diese Systeme sind oft in der Lage, automatisch An- und Abzufahren, können dabei Produktwechseln folgen und den Prozess schnell in eine stabile Lage bringen. Die Erzeugung von nicht-spezifikationsgerechten Produkten wird dadurch minimiert.

Andere Prozessoptimierungsmaßnahmen beinhalten:

- Abgleich der Reaktor- und Lagertankbelüftungsleitungen während des Befüllens zur Minimierung von Belüftungsgasverlusten
- Sequenzierung der Zugabe von Reaktanden und Reagenzien zur Optimierung der Ausbeute, niedrigeren Emissionen und Abfallreduzierung (für diskontinuierliche Prozesse)
- Optimierung der Abfolge zur Minimierung der Reinigungsvorgänge und der Querverunreinigung der nachfolgenden Chargen (für diskontinuierliche Prozesse).

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Emissionen in die Luft
- Minderung der Wasseremissionen
- Minderung des Wasserverbrauchs
- Minderung des Abfalls.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

4.4 Emissionsminderung

Dieser Abschnitt ist aufgeteilt in:

- Abwasserbehandlungstechniken (siehe Abschnitt 4.4.1)
- Abgasbehandlungstechniken (siehe Abschnitt 4.4.2)
- kombinierte Abwasser- und Abgasbehandlungstechniken (siehe Abschnitt 4.4.4)
- Behandlungstechniken für flüssige (nicht wässrige) und feste Rückstände (siehe Abschnitt 4.4.5).

4.4.1 Abwasserbehandlungstechniken

[21, European IPPC Bureau, 2003]

Um eine logische Ordnung bei der Beschreibung der Abwasserbehandlungstechniken einzuhalten, wird wie in Abschnitt 2.5.3 und Table 2.3 beschrieben, das Verhältnis zwischen dem Schadstoff und der zugehörigen typischen Behandlungstechnik als Referenz angenommen. Der Weg der Schadstoffe, die im Abwasser kontrolliert werden müssen, ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Der **erste Behandlungsschritt** für Abwasser und Regenwasser – und manchmal auch der letzte Schritt – ist die Trennung der suspendierten Feststoffe vom Wasserstrom durch Einsatz von **Trennungs- oder Klärungstechniken**.

Die Trennungs- oder Klärungstechniken, die im SIC-Sektor verwendet werden können, sind:

- Sedimentation der Feststoffe (siehe Abschnitt 4.4.1.1.1)
- Entspannungsflotation (siehe Abschnitt 4.4.1.1.2)
- Filtration (siehe Abschnitt 4.4.1.1.3)
- Membranfiltration (Mikrofiltration oder Ultrafiltration) (siehe Abschnitt 4.4.1.1.4).

Diese Techniken werden hauptsächlich in Kombination mit anderen Arbeitsprozessen entweder als erster oder finaler Klärungsschritt abgewickelt. Als erster Schritt schützen sie z. B. andere Abwasserbehandlungseinrichtungen gegen Beschädigung, Verstopfung oder Ablagerungen von Feststoffen. Als letzten Schritt entfernen sie Feststoffe, die in einer vorhergehenden Behandlungsoperation oder einem Verfahren entstanden sind oder entfernen Öl vor einer weiteren biologischer Behandlung. Sie folgen oft Behandlungstechniken, die auf lösliche Schadstoffe angewendet werden, wenn diese in Feststoffe überführt werden (z. B. Ausfällung).

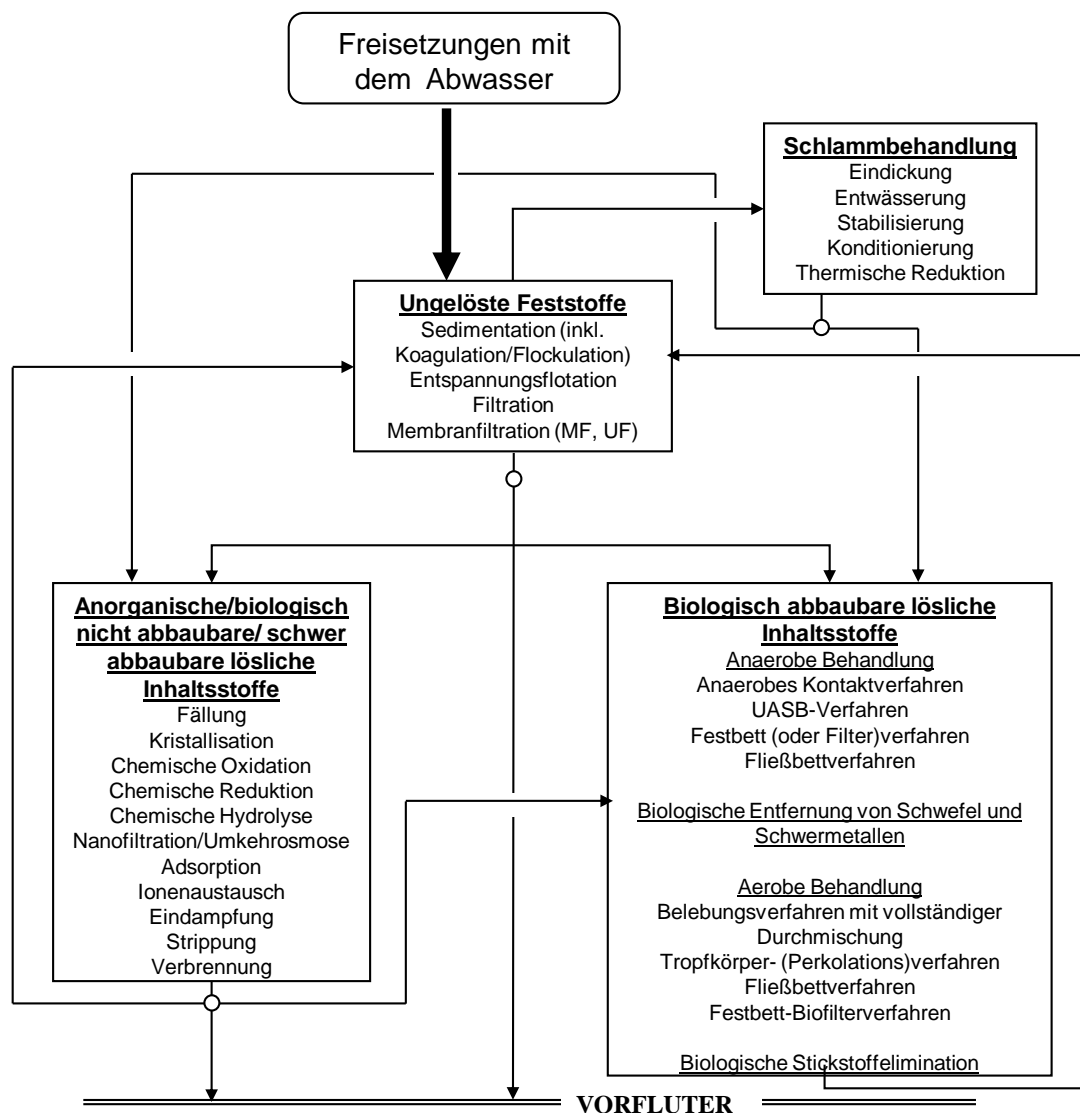


Abbildung 4.1: Abwasserbehandlungstechniken im Abhängigkeit von den Schadstoffen

Feststofffreie (ölfreie) Abwässer können entweder in einen biologisch abbaubaren und in einen biologisch nicht abbaubaren Teil aufgetrennt werden oder die Schadstoffe, die für die biologische Nichtabbaubarkeit verantwortlich sind, werden vor der Weiterbehandlung abgetrennt.

Die Behandlungstechniken für den biologisch nicht abbaubaren Abwasseranteil basieren auf **physikalischen und/oder chemischen Operationen** wie:

- Fällung/Sedimentation/Filtration (siehe Abschnitt 4.4.1.2.1, 4.4.1.1.1 und 4.4.1.1.3)
- Kristallisation (siehe Abschnitt 4.4.1.2.2)
- Chemische Oxidation (siehe Abschnitt 4.4.1.2.3)
- Chemische Reduktion (siehe Abschnitt 4.4.1.2.4)
- Nanofiltration/Umkehrosmose (siehe Abschnitt 4.4.1.2.5)
- Adsorption (siehe Abschnitt 4.4.1.2.6)
- Ionenaustausch (siehe Abschnitt 4.4.1.2.7)
- Eindampfung (siehe Abschnitt 4.4.1.2.8)
- Strippung (siehe Abschnitt 4.4.1.2.9)
- Verbrennung (siehe Abschnitt 4.4.1.2.10).

Nach geeigneter Vorbehandlung in der SIC-Anlage können die Abwasserströme entweder in einen Vorfluter, in eine nachfolgende zentrale biologische Abwasserbehandlungsanlage (ABA) oder in eine kommunale ABA geleitet werden.

Im SIC-Sektor ist der meiste Abwasserinhalt anorganisch und nicht biologisch abbaubar.

Biologisch abbaubare Abwässer – oder die verbleibenden Abwasserteile nach Eliminierung der Ursache der Nichtabbaubarkeit – werden normalerweise zentralisierten oder dezentralen Behandlungstechniken unterworfen, die auf biologischen Prozessen beruhen, wie:

- anaerob biologisch
- aerob biologisch
- Nitrifikation/Denitrifikation.

Diese biologischen Prozesse sind im BVT-Merkblatt CWW beschrieben [21, European IPPC Bureau, 2003].

Die abgebauten Abwässer verlassen die biologische Behandlungsanlage und werden in eine Klärungsstufe gepumpt.

Viele Abwasserbehandlungstechniken benötigen – oder verwenden optional – Behandlungshilfsmittel, welche in den meisten Fällen Chemikalien sind oder die Behandlungsmedien/-anlagen brauchen eine Regeneration, welche die Freisetzung von Chemikalien nach sich ziehen kann. Diese Hilfsmittel oder Prozessschritte können, im Allgemeinen abhängig von den örtlichen Bedingungen, Schadstoffemissionen erzeugen, die bei der Verwendung einer Behandlungstechnik in Betracht gezogen werden müssen. Eine Bewertung der freigesetzten Behandlungsmittel und –chemikalien aus den Regenerationseinrichtungen und deren weiteres Schicksal während des gesamten Prozesses kann daher in besonderen Fällen erforderlich werden.

Fast alle Abwasserbehandlungstechniken haben etwas gemeinsam: die Bildung von Feststoffen während des Prozesses, wodurch man den Schadstoff vom wässrigen Medium trennen kann. Solche sind etwa Belebtschlämme oder gefilterte oder abgesetzte Rückstände aus der Filtration oder Sedimentation. Wird der Schlamm nicht recycelt, muss er beseitigt werden – z. B. durch externe Behandlung und Entsorgung – oder am Standort behandelt werden. Schlammbehandlungstechniken sind z. B.

- Eindickung (siehe Abschnitt 4.4.5.1)
- Entwässerung (siehe Abschnitt 4.4.5.1)
- Stabilisierung (siehe Abschnitt 4.4.5.2)
- Konditionierung (siehe Abschnitt 4.4.5.2)
- Thermische Schlammreduzierung (siehe Abschnitt 4.4.5.3).

4.4.1.1 Trennungs- oder Klärtechniken

4.4.1.1.1 Sedimentation (einschließlich Koagulation/Flockulation) der Feststoffe

Beschreibung

Sedimentation – oder Klärung – bedeutet die Trennung der suspendierten Partikel und Schwebstoffe durch Absetzen mit Schwerkraft. Die abgesetzten Feststoffe werden vom Boden als Schlamm abgetrennt, wogegen die Schwebstoffe von der Wasseroberfläche abgeschöpft werden. Wenn die Teilchen nicht durch einfache Anwendung der Schwerkraft abgetrennt werden können, weil sie z. B. zu klein sind, ihre Dichte zu nahe an der von Wasser liegt oder sie Kolloide bilden, werden Spezialchemikalien zugesetzt, damit sich die Feststoffe absetzen (z. B. Aluminiumsulfat, Eisen(III)-sulfat, Eisen(III)-chlorid).

Für zusätzliche Information über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Vorteile und Nachteile dieser Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Abtrennung der Schwermetalle oder anderer gelöster Komponenten nach vorheriger Ausfällung (siehe Abschnitt 4.4.1.2.1), oft durch chemische Unterstützung (z. B. Flockungsmittel), am Ende gefolgt von einem Filtrationsprozess (siehe Abschnitt 4.4.1.1.3 und 4.4.1.1.4)
- Klärung des gesammelten Regenwassers von festen Inhaltsstoffen wie Sand oder Staub in einem Sedimentationstank
- Klärung der Prozessabwässer vom Reaktionsmaterial wie emulgierte Metallkomponenten, unterstützt durch die Zugabe geeigneter Chemikalien.

Medienübergreifende Effekte

- Sedimentierter Schlamm und abgeschöpfter Schaum, der nicht für Recycling oder andere Anwendungen eingesetzt werden kann, muss als Abfall entsorgt werden. In Abhängigkeit von der Herkunft des Abwassers kann es gefährliche Verbindungen enthalten, die angemessen behandelt werden müssen. Diese Verbindungen können Carbonate, Fluoride, Sulfide oder Hydroxide (oder Oxide) von Schwermetallen, öliger Schaum usw. sein
- Chemikalienverbrauch (Koagulant/Flockungsmittel)
- Energieverbrauch
- Lärm und Geruch können auftreten.

Betriebsdaten

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Beispielanlagen

- OMG in Harjavalta, Finnland.

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.1.1.2 Entspannungsflotation

Beschreibung

Flotation ist ein Prozess, bei dem feste oder flüssige Teilchen von der Abwasserphase durch Anlagern an die Luftbläschen getrennt werden. Die schwimmenden Teilchen akkumulieren sich an der Wasseroberfläche und werden mit Skimmern abgeschöpft.

Flockungsmitteladditive wie Aluminium- und Eisensalze, aktivierte Kieselsäure und verschiedene organische Polymere werden üblicherweise genutzt, um den Flotationsprozess zu unterstützen. Ihre Funktion besteht neben der Koagulation und Flockulation darin, eine Oberfläche oder eine Struktur zu erzeugen, die die Luftbläschen absorbieren oder einschließen kann.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik, siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Trennung der Schwermetalle vom Abwasser
- Entfernung von Pigmenten aus den entsprechenden Produktionsabwässern
- Rückgewinnung von Produkten oder Rohmaterialien wie z. B. Silberhalogeniden aus der Herstellung von photographischen Chemikalien.

Medienübergreifende Effekte

- das abgetrennte Material wird, wenn es nicht wiedergewonnen ist, als Abfall entsorgt. Die Menge hängt von dem zu entfernenden Material und den Mengen an Koagulant und Flockungsmittel ab. Diese können, entsprechend der jeweils eingesetzten Entspannungsflotation, ziemlich unterschiedlich sein.
- Chemikalienverbrauch (Koagulant and Flockungsmittel)
- Energieverbrauch.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.1.1.3 Filtration**Beschreibung**

Bei der Filtration werden Feststoffe aus einem durch ein poröses Medium fließenden Abwasserstrom abgetrennt. Filter erfordern typischerweise Reinigungsoperationen (Rückspülung), bei denen die angesammelten Stoffe mit umgekehrter Fließrichtung von Frischwasser in ein Sedimentationsbecken zurückgespült werden (siehe Abschnitt 4.4.1.1.1).

Allgemein gebräuchliche Filtertypen sind z. B.

- der mit körnigen Medien gefüllte Filter oder Sandfilter, welcher als ABA hauptsächlich bei niedrigen Feststoffgehalten verbreitet eingesetzt wird (das Material des Sandfilters muss nicht wörtlich Sand sein). Diese werden meistens bei einem niedrigen Feststoffgehalt eingesetzt
- der zur Abwasserbehandlung und Abtrennung von Belebtschlammflocken eingesetzte Schwerkrafttrommelfilter, dessen Wirkungsgrad vom Material des Siebes abhängig ist
- Rotationsvakuumfilter, gut geeignet für Filtration mit Vorbeschichtung, wird bei der Entwässerung von öligem Schlamm und der Deemulgierung von Altöl eingesetzt
- Membranfilter (siehe Abschnitt 4.4.1.1.4)
- die Bandfilterfilterpresse, die hauptsächlich zur Schlammmentwässerung, aber auch für flüssig/fest Trennoperationen eingesetzt wird
- Filterpressen, welche für gewöhnlich zur Schlammmentwässerung, aber auch als fest/flüssig-Trennverfahren eingesetzt werden, geeignet bei hohen Feststoffgehalten.

Filtrationen werden in der Abwasserbehandlung häufig als letzte Trennstufe nach dem Sedimentationsprozess (siehe Abschnitt 4.4.1.1.1) oder der Flotation eingesetzt (siehe Abschnitt 4.4.1.1.2), wenn niedrige Partikelemissionen erwünscht sind.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Abtrennung von Flocken, Schwermetallhydroxiden usw. nach Sedimentation, um die Einleitungsbedingungen zu beherrschen
- Entwässerung von Schlamm, schwebendem Material, usw.

Medienübergreifende Effekte

- Wasserverbrauch zum Rückspülen
- Filterhilfsmittel
- Energie
- Geruch und Lärm können auftreten.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.1.1.4 Membranfiltration (Mikrofiltration oder Ultrafiltration)

Beschreibung

Mikrofiltration (MF) und Ultrafiltration (UF) sind Membranverfahren, bei denen eine durch eine Membran fließende Flüssigkeit aufgetrennt wird. Das Permeat tritt durch die Membran und das Konzentrat wird zurückgehalten. Die Triebkraft des Verfahrens ist die Druckdifferenz entlang der Membran. Beides sind spezielle und ausgefeilte Filtrationstechniken, die bereits in den vorangegangenen Kapiteln angesprochen wurden.

Die für MF und UF eingesetzten Membranen sind 'Porentyp'-Membranen, die wie Siebe funktionieren. Lösemittel und Teilchen mit Molekülgröße können durch die Poren treten, wohingegen suspendierte Teilchen, kolloidale Teilchen, Bakterien, Viren und sogar größere Makromoleküle zurückgehalten werden..

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

Membranfiltration (MF und UF) wird angewendet, wenn ein feststofffreies Abwasser für nachgeschaltete Einrichtungen, z. B. Umkehrosmose, oder die komplette Entfernung von gefährlichen Schadstoffen wie Schwermetalle gewünscht wird. Die Auswahl zwischen MF und UF hängt von der Teilchengröße ab.

Medienübergreifende Effekte

- Verbrauch von Membranmaterial
- Membranbehandlung, die einen Rückstand (Konzentrat) von ca. 10 % des ursprünglichen Zulaufvolumens produziert, in dem die Zielsubstanzen mit dem zehnfachen Gehalt gegenüber ihrer Konzentration in der Originalflüssigkeit vorhanden sind. Eine Bewertung sollte durchgeführt werden, um zu klären, ob der Rückstand entsorgt werden kann

- Chemikalienverbrauch (z. B. Antifouling)
- Energieverbrauch.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.1.2 Physikalische und/oder chemische Techniken

4.4.1.2.1 Fällung

Beschreibung

Bei der Fällung werden auf chemische Weise dispergierte Stoffe gebildet, die mit einem weiteren Verfahren wie Sedimentation (siehe Abschnitt 4.4.1.1.1), Entspannungsflotation (siehe Abschnitt 4.4.1.1.2), Filtration (siehe Abschnitt 4.4.1.1.3) und falls notwendig, durch MF oder UF (siehe Abschnitt 4.4.1.1.4) abgetrennt werden. Um nachgeschaltete Anlagen zu schützen oder um die Einleitung gefährlicher dispergierter Stoffe zu vermeiden, kann eine Feinabtrennung mittels Membrantechniken notwendig sein. Sie kann ebenso eine nützliche Technik zur Entfernung kolloidaler Niederschläge (z. B. Schwermetallsulfide) sein.

Eine Fällungsanlage besteht für gewöhnlich aus einem oder mehreren gerührten Misch tanks, wo das Agens und evtl. weitere Chemikalien zugesetzt werden, einem Sedimentationsbecken sowie Lagertanks für das chemische Agens. Falls erforderlich, werden – wie oben erwähnt – weitere Behandlungsanlagen hinzugefügt. Das Sedimentationsbecken kann durch andere nachgeschaltete Einrichtungen zur Rückhaltung von Schlamm ersetzt werden.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

In Verbindung mit anderen Techniken angewendet, ermöglicht die Fällung:

- Minderung der Schwermetall-, Sulfat-, und Fluoridkonzentration im freigesetzten Abwasser
- Schwermetalle zurückzugewinnen und sie dann zurück in die SIC-Produktion oder in Produktionen außerhalb der SIC-Anlage zu führen.

Medienübergreifende Effekte

Die wichtigsten medienübergreifenden Effekte sind:

- Verbrauch der Fällungschemikalien (z. B. Kalkstein, Dolomit, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Schwefelsäure), Flockungsmittel und/oder Koagulationsmittel
- Verbrauch der Chemikalien zur Einstellung des pH-Wertes (z. B. NaOH, H₂SO₄)
- Die gefällten Substanzen müssen normalerweise als Schlamm entsorgt werden.

Lärm und/oder Geruch können auch ein Thema sein. Für zusätzliche Informationen diesbezüglich siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Betriebsdaten

Betriebsdaten werden in Tabelle 4.2 dargestellt.

Parameter	Wirkungs- grad (%)	Emissions- wert (mg/l)	Fällung chemisch	Flockungs- mittel	Koagulations- mittel	Bemerkungen
Aluminium		0 – 5,8 ⁷				
Cadmium		<0,01 ⁷				
Chrom (III)						
Chrom (VI)		<0,1 ⁵				
Gesamt- Chrom		0,1 ³ 0,08 ⁴ <0,05 ⁷ 1 – 2,5 ⁵				
Kobalt		0,07 ⁴				
Kupfer		0,01 ⁴ 0 – 0,08 ⁷				
Fluorid		<50 ⁶	Ca(OH) ₂			In Abwesenheit von freiem NH ₃ oder anderen Ca ²⁺ Komplexbildner n
Eisen						
Blei	99,6 ¹ – 99,95 ¹ 46,6 ² – 76,4 ²	<0,05 ⁷ 0,5 ³ 0,05 ⁴ 5 ¹ – 15 ¹ 0,002 ² – 0,004 ²	Na ₂ CO ₃ ¹ , H ₂ SO ₄ ¹		Fe(III)- und Al- Salze	
Quecksilber						
Nickel						
Phosphat						
Sulfat		2000 ³ 92 – 530 ⁷				
Zinn						
Zink		0,13 ⁴ 0,08 – 0,46 ⁷				

¹ Werte erzielt bei einer SIC-Anlage vor Einleitung in eine ABA, wenn Blei der einzige anorganische Schadstoff im Abwasser ist

² Werte erzielt bei einer SIC-Anlage, wenn Blei zusammen mit Chlorid, Fluorid, Bor, Vanadium, Mangan und Zink im Abwasser vorhanden ist

³ Jährlicher Durchschnitt einer SIC-Anlage nach Vorbehandlung und vor Einleitung in eine biologische ABA

⁴ Messung in einer SIC-Anlage nach Vorbehandlung und vor Einleitung in eine kommunale Kläranlage

⁵ Aus einer SIC-Anlage nach Vorbehandlung und vor Einleitung in eine zentrale ABA

⁶ TWG-Kommentar

⁷ Siehe Table 6.10

Tabelle 4.2: Betriebsdaten bei Anwendung von Fällungstechniken

Die erzielten Emissionswerte für Schwermetalle variieren stark in Abhängigkeit von spezifischen Gegebenheiten, wie:

- Entfernung einer einzelnen Schwermetallverbindung aus einer anorganischen Abwassermatrix
- Entfernung eines Schwermetallgemisches aus einer anorganischen Abwassermatrix
- Entfernung von Schwermetallen aus einer organischen Abwassermatrix mit der Tendenz zur Bildung von Metallkomplexen, z. B. Farbstoffen.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Beispielanlagen

- UEB Anlage in Galdácano, Spanien
- Colorobbia-Anlage, Italien.

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.1.2.2 Kristallisation

Beschreibung

Eine Kristallisation ist eng mit einer Fällung verwandt. Im Gegensatz zur Fällung wird der Niederschlag nicht durch eine chemische Reaktion im Abwasser gebildet, sondern entsteht auf einem Keimbildungsmaterial wie Sand oder Mineralien. Dies läuft in einem Fließbettprozess ab – einem Kristallisationssystem. Die Kristalle wachsen und bewegen sich in Richtung des Reaktorbodens. Treibkräfte des Verfahrens sind die Dosierung der Reagenzien und die pH-Wert-Einstellung. Es entstehen keine Abfallschlämme.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung oder Wiedergewinnung von Schwermetallen.

Medienübergreifende Effekte

- Verbrauch von Reagenzien zur Bildung von Niederschlägen
- Vorkommen der Reagenzien im Abwasser
- Lärm.

Betriebsdaten

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.1.2.3 Chemische Oxidation

Beschreibung

Die chemische Oxidation ist die Umwandlung der Schadstoffe durch chemische Oxidationsmittel außer Sauerstoff/Luft oder Bakterien in ähnliche, aber weniger schädliche oder weniger gefährliche Verbindungen und/oder kurzkettige und leicht biologisch abbaubare organische Stoffe.

Die chemische Oxidation wird normalerweise angewendet, wenn das Abwasser Schadstoffe enthält, die nicht leicht biologisch abbaubar oder gar nicht biologisch abbaubar sind (z. B. anorganische Inhaltsstoffe), die den biologischen oder physikalisch-chemischen Prozess in einer nachgeschalteten ABA stören könnten oder die schädliche Eigenschaften aufweisen, die eine Einleitung in ein gemeinsames Kanalsystem nicht zulassen.

Oxidationsreaktionen mit aktivem Sauerstoff (Ozon, Wasserstoffperoxid), oft unterstützt durch UV-Bestrahlung, werden eingesetzt, um z. B. Deponiesickerwasser zu behandeln oder refraktären CSB, geruchsintensive Verbindungen oder Farbpigmente zu entfernen. Oxidationsreaktionen werden verwendet, um mit Cyaniden befrachtetes Abwasser zu behandeln (siehe Abschnitt 6.5.4.1).

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Umwandlung der Schadstoffe zu weniger schädlichen oder gefährlichen Verbindungen.

Medienübergreifende Effekte

- Verwendung von Oxidationsmitteln (z. B. Wasserstoffperoxid).

Betriebsdaten

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Beispielanlagen

- CyPlus, Deutschland.

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.1.2.4 Chemische Reduktion**Beschreibung**

Die chemische Reduktion ist die Umsetzung von Schadstoffen durch chemische Reduktionsmittel in ähnliche aber weniger schädliche oder weniger gefährliche Verbindungen. Gebräuchliche chemische Reduktionsmittel sind z. B.

- Schwefeldioxid
- Natriumhydrogensulfit/metabisulfit
- Eisen(II)-sulfat
- Natriumsulfid und Natriumhydrogensulfid
- Harnstoff oder Amidosulfonsäure (bei niedrigem pH-Wert).

Sie werden bei geeigneten pH-Werten und Konzentrationsbedingungen mit den Abfallstoffen in Kontakt gebracht. Chemische Reduktion führt normalerweise zu Produkten, die in nachgeschalteten Behandlungsanlagen einfacher als mit der chemischen Fällung abgebaut werden können. Die chemische Reduktion wird eingesetzt, um Abwässer aus der Produktion von einigen anorganischen Spezialpigmenten, die mit Chrom(VI) befrachtet sind, zu behandeln (siehe Abschnitt 6.1).

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Umwandlung der Schadstoffe in weniger schädliche oder weniger gefährliche Komponenten.

Beispiele für solche Schadstoffe sind:

- Chrom(VI), welches zu Chrom(III) reduziert wird
- Chlor oder Hypochlorit, welches zu Chlorid reduziert wird
- Wasserstoffperoxid, welches zu Wasser und Sauerstoff reduziert wird
- Nitrit, unter Verwendung von Harnstoff oder Amidosulfonsäure bei niedrigem pH-Wert.

Medienübergreifende Effekte

- Verwendung von Reduktionsmitteln (z. B. Schwefeldioxid, Eisen(II)-sulfat).

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.1.2.5 Nanofiltration (NF)/Umkehrosmose (UO)

Beschreibung

Beim Membranverfahren durchdringt eine Flüssigkeit eine Membran, die dadurch in ein Permeat, welches die Membran durchläuft und ein Konzentrat, das zurückgehalten wird, getrennt wird. Die Druckdifferenz quer zur Membran ist die Triebkraft des Verfahrens.

NF- und UO-Membranen können Teilchen bis hinunter zur Größe organischer Moleküle und sogar Ionen zurückhalten. Diese Membranen werden hauptsächlich eingesetzt, wenn ein vollständiges Recycling des Permeats und/oder des Konzentrates angestrebt wird - vorausgesetzt, der Zulauf ist frei von Partikeln.

NF wird eingesetzt, um größere organische Moleküle und mehrwertige Ionen abzutrennen, damit das Abwasser zurückgeführt und wieder verwendet werden kann, oder um sein Volumen zu verringern und gleichzeitig die Konzentration der Verunreinigungen so zu erhöhen, um nachfolgende zerstörende Verfahren zu ermöglichen.

Bei der UO werden Wasser und gelöster Inhaltsstoffe bis hinunter zu ionischen Spezies getrennt. Sie wird eingesetzt, wenn ein hoher Reinheitsgrad gefordert wird. Die abgetrennte Wasserphase wird zurückgeführt und wieder verwendet. Ein Beispiel dafür ist die abschließende Entfernung von Schwermetallen.

NF und UO werden oft in Kombination mit Nachbehandlungstechniken für das Permeat eingesetzt, z. B. Ionenaustausch oder Adsorption an granulierter Aktivkohle (GAK).

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Entfernung von Schwermetallen aus dem Abwasser.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.1.2.6 Adsorption**Beschreibung**

Adsorption ist der Transfer von gelösten Substanzen (gelöste Stoffe) aus der Abwasserphase auf eine Oberfläche von festen, hoch porösen Teilchen (das Adsorptionsmittel). Das Adsorbens hat eine begrenzte Kapazität für jede zu entfernende Verbindung. Wenn diese Kapazität erschöpft ist, ist das Adsorptionsmittel 'verbraucht' und muss durch frisches Material ersetzt werden. Das verbrauchte Adsorptionsmittel muss entweder regeneriert oder verbrannt werden.

Das gebräuchlichste Adsorptionsmittel zur adsorptiven Abwasserreinigung im SIC-Sektor ist Aktivkohle. Es wird als ein Granulat (GAK) in Säulen oder als ein Pulver (PAK) dosiert in einen Behandlungstank oder Becken eingesetzt. Andere verbreitete anorganische Adsorptionsmittel sind aktiviertes Aluminiumoxid oder granuliertes Eisen(III)-hydroxid, welches für die Entfernung von Anionen geeignet ist (z. B. Phosphat, Arsenat, Antimonit).

Da die aktive Oberfläche des Adsorptionsmittels oft zu Verstopfungen und Blockierungen neigt, muss das Abwasser so frei wie möglich von festen Bestandteilen sein, was oft eine vorgeschaltete Filtrationsstufe notwendig macht.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Entfernung von Schwermetallen aus dem Abwasser
- Entfernung von CSB und Partikeln, die eine Einfärbung des Abwassers verursachen.

Medienübergreifende Effekte

- Verbrauch von Adsorptionsmittel (z. B. Aktivkohle)
- Verbrauch von Energie und/oder Chemikalien zur Regenerierung des Adsorptionsmittels
- Freisetzung von Schadstoffen in Wasser und/oder Luft während des Regenerationsprozesses
- Entsorgung des Adsorptionsmittels, falls es nicht regeneriert werden kann.

Für zusätzliche Informationen über die medienübergreifenden Effekte siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Betriebsdaten

Betriebsdaten sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

Parameter	Wirkungs- grad	Emissions- wert	Bemerkungen
	%	mg/l	
CSB	60 ¹	<600 ¹	GAK, Raumtemperatur
¹ Daten von UEB, Galdacano-Fabrik, Spanien			

Tabelle 4.3: Betriebsdaten, die mit der Anwendung der Adsorptionstechnik verbunden sind

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Anlass zur Umsetzung

Reduzierung des CSB Niveaus und Entfernung von Teilchen, die eine Einfärbung des Abwassers verursachen.

Beispielanlagen

- UEB-Anlage in Galdácano, Spanien.

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.1.2.7 Ionenaustausch

Beschreibung

Beim Ionenaustausch werden unerwünschte oder gefährliche ionische Abwasserinhaltsstoffe durch ein Ionenaustauscherharz entfernt und durch eher akzeptable Ionen ersetzt. Sie werden dort vorübergehend zurückgehalten und danach mit einer Regenerierflüssigkeit (oder Rückspülung) freigesetzt.

Ionenaustausch ist als End-of-Pipe-Behandlung anwendbar. Sein größter Wert liegt jedoch in seinem Potential für die Rückgewinnung. Er wird häufig als integriertes Verfahren bei der Abwasserbehandlung eingesetzt, z. B. um Spülwasser und Prozesschemikalien zurückzugewinnen.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Entfernung von Schwermetallionen (kationisch oder anionisch, z. B. Cr_3^+ oder Cadmium und seine Komponenten, mit niedrigen Zulaufkonzentrationen, CrO_4^{2-} auch mit hohen Zulaufkonzentrationen) aus dem Abwasser
- ionisierbare anorganische Verbindungen wie H_3BO_3 .

Medienübergreifende Effekte

- Verbrauch von Ionenaustauscherharzen
- Verbrauch von Energie und Chemikalien zur Regenerierung des Harzes
- Freisetzung von Schadstoffen in das Wasser während des Regenerationsprozesses.

Für zusätzliche Informationen über die medienübergreifenden Effekte siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.1.2.8 Eindampfung

Beschreibung

Abwassereindampfung ist ein Destillationsverfahren, bei dem das Wasser die flüchtige Substanz darstellt und das Konzentrat als Bodensumpf zurückbleibt und entsorgt werden muss. Das Ziel dieses Verfahrens ist die Verringerung des Abwasservolumens oder die Aufkonzentrierung von Mutterlaugen. Der flüchtige Dampf wird in einem Kondensator aufgefangen. Das kondensierte Wasser wird, falls erforderlich nach nachfolgender Behandlung, recycelt.

Durch Vakuumbetrieb wird die Siedetemperatur erniedrigt. Dadurch ist auch ein Recycling von Stoffen möglich, die sich ansonsten zersetzen würden.

Ist die Rückgewinnung von Stoffen der Hauptzweck, ist vor der Eindampfung eine Vorbehandlung notwendig. Beispiele für Vorbehandlungen sind:

- Zugabe von Säuren, Laugen usw., um die Flüchtigkeit der molekularen Verbindungen zu reduzieren
- Trennung der unlöslichen, freien Flüssigphasen, z. B. Öl
- chemische/physikalische Verfahren zur Trennung von Schwermetallen und/oder anderer Feststoffe.

Eine Weiterbehandlung, z. B. Verbrennung nach Eindampfung, wird benötigt, wenn das Konzentrat nicht zurückgewonnen wird.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Rückgewinnung wertvoller Substanzen
- Entfernung von Schadstoffen aus dem Abwasserstrom.

Medienübergreifende Effekte

- Energieverbrauch.

Für zusätzliche Informationen über die medienübergreifenden Effekte siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Beispielanlagen

- Austin-Anlage, Tschechien (siehe Abschnitt 6.4.4.2).

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.1.2.9 Strippung

Beschreibung

Bei der Abwasserstrippung wird Abwasser mit einem Gasstrom hoher Geschwindigkeit in Kontakt gebracht, um flüchtige Schadstoffe aus der Abwasserphase in die Gasphase auszutreiben. Die Schadstoffe werden wieder aus dem Strippgas entfernt, damit dieses wieder in den Prozess zurückgeführt und wieder verwendet werden kann. Indem die Oberfläche des verunreinigten Wassers deutlich vergrößert wird, werden flüchtige organische und anorganische Stoffe vom Abwasser in die Gasphase überführt. Durch die Verdampfung von Wasser wird jedoch die Abwassertemperatur, und damit die Flüchtigkeit der Verunreinigungen erniedrigt.

Die Strippung wird angewendet, um flüchtige Schadstoffe von Wasser zu trennen, z. B.

- Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Ihre Flüchtigkeit hängt stark von Temperatur und pH-Wert ab, daher ist die pH-Wert-Kontrolle unbedingt notwendig (pH >9,5 mit Ammoniak, pH 2 bis 3 mit Schwefelwasserstoff)
- Ammoniak und Schwefelwasserstoff zusammen in einer zweistufigen Dampfstrippeinheit.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Rückgewinnung wertvoller Substanzen
- Entfernung von Schadstoffen aus dem Abwasserstrom.

Medienübergreifende Effekte

- Verbrauch von Energie
- Verbrauch von Chemikalien zur pH-Wert-Einstellung
- Verbrauch von Antifoulingmitteln.

Strippung wird nicht als isoliertes Verfahren verwendet. Es braucht mindestens eine nachgeschaltete Abgasbehandlung. Die entfernten flüchtigen Stoffe werden entweder in einen Produktionsprozess zurückgewonnen oder behandelt (Gaswäsche, Adsorption, thermische oder katalytische Oxidation). Im Allgemeinen ist die Behandlung des Strippgases ein wesentlicher Prozessschritt und manchmal komplizierter als die Strippoperation selbst. Um eine effiziente Gesamtbehandlung zu erzielen, müssen sowohl die Strippstufe als auch die Strippgasbehandlung sorgfältig aufeinander abgestimmt werden.

Für zusätzliche Informationen über die medienübergreifenden Effekte siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.1.2.10 Verbrennung

Beschreibung

Abwasserverbrennung ist die Oxidation von organischen und anorganischen Abwasserschadstoffen mit Luft und die gleichzeitige Eindampfung des wässrigen Teils bei Normaldruck und einem Temperaturbereich zwischen 730 und 1200 °C oder unterhalb dieses Temperaturfensters, wenn Katalysatoren eingesetzt werden. In der chemischen Industrie wird eine Abwassermitverbrennung oft zentral oder als Abfallverbrennungsanlage betrieben. Reaktionsprodukte sind Kohlendioxid, Wasser und andere anorganische Verbindungen (Stickoxide, Schwefeloxide, Wasserstoffhalogenide, Phosphate, Schwermetallverbindungen) in Abhängigkeit von den vorhandenen Schadstoffen.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Entfernung der kontaminierten Abwässer.

Medienübergreifende Effekte

- Verbrauch von Hilfsbrennstoff (wenn der Prozess nicht autotherm betrieben werden kann)
- Erzeugung von Abgas aus der Verbrennung (Verbrennungsabgas enthält potentiell HCl, SO_x, NO_x, etc.).

Für zusätzliche Informationen über die medienübergreifenden Effekte siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Anwendbarkeit

Die Technik ist anwendbar, wenn die kontaminierten Abwässer:

- nicht leicht biologisch abbaubar sind
- den biologischen Prozess in einer nachgeschalteten biologischen ABA stören könnten
- Eigenschaften besitzen, die für eine direkte Einleitung ins normale Kanalsystem zu schädlich sind.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Beispielanlagen

- LANXESS-Anlage zur Herstellung von Phosphorkomponenten in Leverkusen, Deutschland.

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.2 Abgasbehandlungstechniken

4.4.2.1 Abgasbehandlungstechniken zur Minderung partikelförmiger Stoffe

Staub wurde als eines der wichtigsten Umweltprobleme bei der Herstellung von SIC-Substanzen erkannt (siehe Abschnitt 1.3). Die wichtigsten Staubquellen bei der Produktion von SIC-Verbindungen und die gebräuchlichsten Techniken im SIC-Sektor zur Staubminderung, sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Staubkenndaten und die Eigenschaften des Gases, das den Staub transportiert (beide dargestellt in Abbildung 4.2) sind die zu berücksichtigenden bestimmenden Faktoren bei der Auswahl einer Staubminderungstechnik.

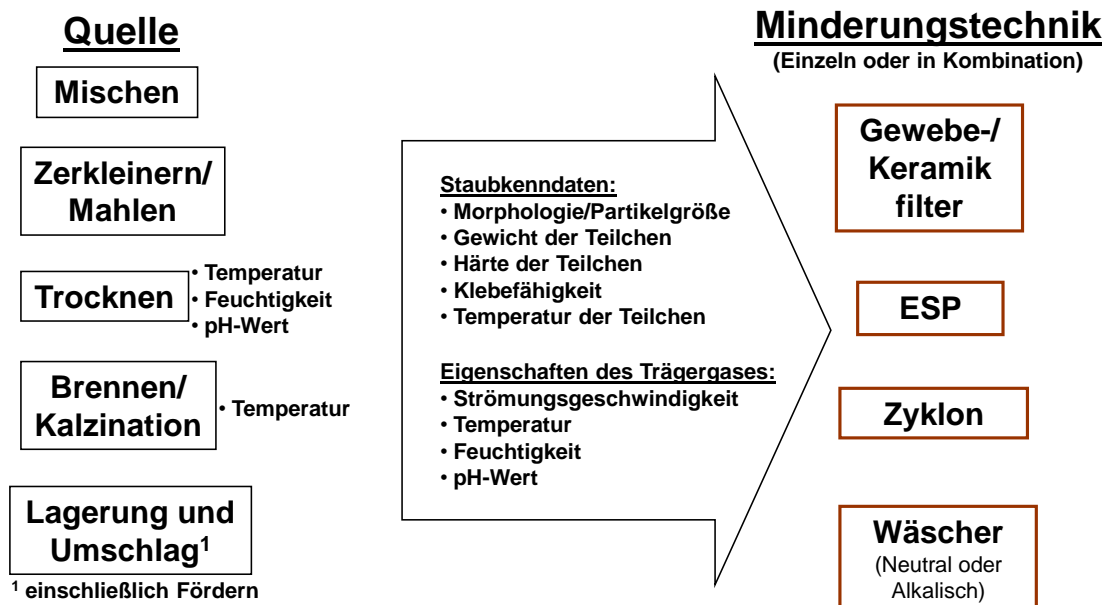


Abbildung 4.2: Hauptquellen von Staub und im SIC-Sektor gebräuchliche Minderungstechniken

4.4.2.1.1 Abscheider

Beschreibung

Der Abgasstrom gelangt in eine Kammer, wo Staub, Aerosole und/oder Tröpfchen vom Gas unter Einfluss der Gravitation/Schwerkraft getrennt werden. Der Effekt wird durch geeignete Auslegung wie z. B. Ablenkbliche, Lamellen oder Metallgewebe zur Reduzierung der Gasgeschwindigkeit erhöht.

Ein Abscheider wird normalerweise als eine Vorstufe zu verschiedenen Staubfiltersystemen wie Wäscher, Kühltürme etc. installiert. Er wird verwendet, um z. B. das Mitreißen der Waschflüssigkeit mit dem gereinigten Abgas zu verhindern und/oder abrasive Partikel zu entfernen. Er ist nicht anwendbar, um Partikel in Verbrennungsgasen zu behandeln.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Vermeidung des Mitschleppens der Waschflüssigkeit mit dem gereinigten Abgas
- Entfernung abrasiver Partikel zum Schutz der Staubfiltersysteme.

Medienübergreifende Effekte

- Rückstände sind der abgetrennte Staub und/oder die abgetrennten Tröpfchen, welche entsorgt werden müssen, wenn eine Wiederverwendung/Rückführung nicht möglich ist. Abhängig von der Quelle kann der abgetrennte Staub mit toxischen und gefährlichen Inhaltsstoffen kontaminiert sein, welche bei der Weiterbehandlung oder Entsorgung berücksichtigt werden müssen
- Energieverbrauch zum Antrieb der Gebläse.

Betriebsdaten

Betriebsdaten sind in Tabelle 4.4 dargestellt.

Parameter	Wirkungs- grad	Emissions- wert	Bemerkungen
	%	mg/l	
Feinstaub	10 – 90 ¹		Abhängig von der Staubgröße

¹ Aus dem BVT-Merkblatt CWW

Tabelle 4.4: Betriebsdaten bei Anwendung der Abscheidetechnik

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.2.1.2 Zyklone

Beschreibung

Zyklone nutzen für die Entfernung der Teilchen die Trägheit die Zentrifugalkraft in einer kegelförmigen Kammer. Sie arbeiten, indem sie einen doppelten Wirbel im Innern des Zyklonkörpers bilden. Das einströmende Gas wird nach unten hin in eine kreisförmige Bewegung nahe der inneren Oberfläche des Zyklonrohrs versetzt. Am Boden wird das Gas umgelenkt und bewegt sich spiralförmig durch die Rohrmitte nach oben und tritt am Zyklonkopf aus. Die Teilchen des Gasstroms werden durch die Zentrifugalkraft in Richtung Zyklonwand gedrückt. Gegen diese wirkt jedoch die Strömungskraft des Gases, das durch den Zyklon strömt und diesen verlässt. Große Teilchen erreichen die Zyklonwand und werden am Bodenbehälter gesammelt, während die kleinen Teilchen den Zyklon mit dem austretenden Gas verlassen.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

Zyklone werden zur Behandlung von Staub eingesetzt. Dies gilt primär für Teilchen mit einem Durchmesser $>10\text{ }\mu\text{m}$. Es gibt jedoch hoch effiziente Zyklone, welche selbst für $\text{PM}_{2,5}$ ausgelegt sind.

Zyklone selbst sind im Allgemeinen nicht ausreichend, um alleine Anforderungen zur Luftreinhaltung zu genügen, aber sie erfüllen ihren Zweck als Vorreiniger für teurere nachgeschaltete Reinigungseinrichtungen wie Gewebefilter (siehe Abschnitt 4.4.2.1.5) oder Elektrofilter (siehe Abschnitt 4.4.2.1.4). Sie werden sehr häufig nach Sprühtrocknungsanlagen, Brechern, Mühlen und Kalzinierungseinrichtungen eingesetzt.

Medienübergreifende Effekte

- Wenn der gesammelte Staub nicht in die Produktion zurückgeführt wird, wird er als Rückstand emittiert und muss entsorgt werden. Die Menge hängt von der Staubbeladung des Abgases ab. Abhängig von der Quelle kann der abgetrennte Staub mit toxischen und gefährlichen Inhaltsstoffen kontaminiert sein.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Beispielanlagen

- COLOROBRIA-Anlage, Italien.

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.2.1.3 Nassentstauber

Beschreibung

Nassentstauber sind eine Variation der Nassgaswäscher (siehe Abschnitt 4.4.3.1.4). Sie nutzen dieselben oder äquivalente Techniken zur Minderung oder Rückgewinnung von Staub zusätzlich zu den gasförmigen Verbindungen.

Hauptsächlich werden die folgenden unterschiedlichen Wäscher betrieben:

- Wäscher mit Faserpackung
- Wäscher mit beweglichem Bett
- Plattenwäscher
- Sprühltürme
- Prallplattenwäscher
- Venturiwäscher.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung oder Rückgewinnung von Staub.

Medienübergreifende Effekte

- Wasserverbrauch
- Energieverbrauch.

Betriebsdaten

Betriebsdaten sind in Tabelle 4.5 dargestellt.

Parameter	Wirkungs- grad	Emissions- wert	Bemerkungen
	%	mg/l	
PM	50 – >99 ¹		Abhängig vom verwendeten Wäschertyp
VOC	50 – >99 ¹		Abhängig vom verwendeten Wäschertyp
SO ₂	80 – >99 ¹		
HCl	90 ¹		Erreicht mit Venturiwäschern
HF	90 ¹		Erreicht mit Venturiwäschern
NH ₃	94 – 99 ¹		

¹ Aus dem BVT-Merkblatt CWW

Tabelle 4.5: Betriebsdaten bei Anwendung von Nassentstaubern

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

Siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Beispielanlagen

- OMG in Harjavalta, Finnland.

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.2.1.4 Elektroabscheider (ESP)

Beschreibung

Ein Elektrofilter ist eine Behandlungseinrichtung für Staub, bei der die mit dem Gasstrom eintretenden Teilchen mittels elektrischer Feldstärke auf die Kollektorplatten transportiert werden. Die einströmenden Teilchen werden elektrisch aufgeladen, wenn sie die Korona aus ionisiertem Gas passieren. Die Elektroden in der Mitte der Strömungslinie werden mit Hochspannung gespeist und erzeugen ein elektrisches Feld, das die Teilchen zu den Kollektorwänden zieht.

Die erforderliche pulsierende Gleichspannung liegt im Bereich von 20–100 kV.. Ionenstrahl-ESPs arbeiten typischerweise im Bereich von 100 – 150 kV, um eine bessere Trennungseffizienz zu erzielen – im Besonderen im Sub-Mikrometer Bereich.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

Elektrofilter werden für die Entfernung von Teilchen bis zu einer Teilchengröße von PM_{2,5} und kleiner und für gefährliche Luftschadstoffe wie die meisten Metalle (mit Ausnahme von Quecksilber) angewendet.

Medienübergreifende Effekte

- Energieverbrauch.

Betriebsdaten

Betriebsdaten sind in Tabelle 4.6 dargestellt.

Parameter	Wirkungs- grad	Emissions- wert	Bemerkungen
	%	mg/Nm ³	
PM	99 – 99,2 ¹		
PM ₁₀	97,1 – 99,4 ¹		
PM _{2,5}	96 – 99,2 ¹		
Staub		5 – 15 ¹	Für gut ausgelegte und richtig dimensionierte ESPs

¹ Aus dem BVT-Merkblatt CWW

Tabelle 4.6: Betriebsdaten bei Anwendung von ESP

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.2.1.5 Gewebe- und Keramikfilter

Beschreibung

In einem Gewebefilter durchströmt das Abgas ein fest gewebtes oder verfilztes Gewebe, wobei der Staub auf dem Gewebe aufgrund der Siebwirkung oder anderer Mechanismen abgetrennt wird. Gewebefilter können die Form von Tüchern, Patronen oder Taschen/Schläuche (der häufigste Typ) haben, wobei mehrere Gewebefiltereinheiten in einer Gruppe als Einheit zusammengefasst werden. Der sich auf dem Filter bildende Staubkuchen kann den Abscheidegrad deutlich erhöhen.

Gewebefilter sind nützlich zur Erfassung von partikelförmigen Teilchen mit spezifischen elektrischen Widerständen, welche für ESPs entweder zu hoch oder zu gering sind. Die Beigabe eines Gewebefilters nach einem ESP hat sich als geeignet zur Erreichung sehr niedriger Staubemissionen gezeigt.

Wenn die Beladung des Abgases aus relativ großen Partikeln besteht, können vorgeschaltete mechanische Sammler wie Zyklone, ESPs oder Sprühkühler eingesetzt werden, um die Belastung für die Gewebefilter besonders bei hohen Rohgaskonzentrationen zu senken.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

Gewebefilter werden primär zur Entfernung von (Fein-)Staub herunter bis zu $<PM_{2,5}$ und gefährlicher Luftschadstoffe in Staubform (PM_{HAP}) wie Metalle (mit der Ausnahme von Quecksilber) eingesetzt. In Kombination mit Eindüssystemen (inklusive Adsorption, Trockenkalk/Natriumbicarbonat-Eindüsung und Semitrocken-Kalkeindüsung) vor dem Gewebefilter können sie auch angewendet werden, um bestimmte gasförmige Schadstoffe zu entfernen.

Medienübergreifende Effekte

- Gewebefilterverbrauch
- Energieverbrauch.

Betriebsdaten

Betriebsdaten sind in Tabelle 4.7 dargestellt.

Parameter	Wirkungs- grad	Emissions- wert	Bemerkungen
	%	mg/Nm ³	
PM	99 – 99,9 ¹	<1 – 10 ¹	Abhängig vom verwendeten Wäschertyp

¹ Aus dem BVT-Merkblatt CWW

Tabelle 4.7: Betriebsdaten bei Anwendung von Gewebe- und Keramikfiltern

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Beispielanlagen

- COLOROBBIA-Anlage, Italien.

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.2.1.6 Zweistufige Staubfilter

Beschreibung

Zweistufige Staubfilter enthalten Metallgewebe als Filtermaterial. Ein Filterkuchen wird in der ersten Filtrationsstufe gebildet und die eigentliche Filtration geschieht in der zweiten Stufe. Je nach Druckabfall über dem Filter wird die zweite Stufe gereinigt und das System schaltet zwischen den zwei Stufen um (Stufe 1 wird die zweite und umgekehrt). Ein Mechanismus zur Entfernung des ausgefilterten Staubs ist in das System integriert. Der Staub fällt auf den Boden des Behälterraums, von wo er entfernt werden muss.

Da Metallgewebefilter eine höhere Beladungskapazität als Gewebefilter besitzen, wird weniger Filterfläche benötigt (d. h. weniger Filtermaterial). Dieser Vorteil wird jedoch normalerweise durch das zweistufige System aufgehoben.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

Ein zweistufiger Staubfilter wird primär zur Entfernung von Staub eingesetzt. In Kombination mit Einspritzsystemen (incl. Adsorption, Halbtrocken-Kalkeinspritzung) kann er auch genutzt werden, um bestimmte gasförmige Schadstoffe zu entfernen.

Medienübergreifende Effekte

- Falls er nicht in die Produktion zurückgeführt wird, muss der abgetrennte Staub entsprechend entsorgt werden. Diese Art von Staub muss ggfs. als gefährlicher Abfall eingestuft werden
- Verbrauch von Filtermaterial
- Verbrauch von Druckluft zur Reinigung
- Energieverbrauch.

Betriebsdaten

Betriebsdaten sind in Tabelle 4.8 dargestellt.

Parameter	Wirkungs- grad	Emissions- wert	Bemerkungen
	%	mg/Nm ³	
PM		≈ 1 ¹	Nahezu unabhängig vom Rohgas
¹ Aus dem BVT-Merkblatt CWW			

Tabelle 4.8: Betriebsdaten beim Einsatz zweistufiger Staubfilter

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.2.1.7 Absolutfilter (High Efficiency Particulate Arrestation, HEPA) -Filter

Beschreibung

Das Filtermedium ist Papier oder verfilzte Glasfaser mit hoher Packungsdichte. Das Abgas strömt durch das Filtermedium, wo der Staub gesammelt wird. Der Staubkuchen, der auf dem Filtermedium gebildet wird, kann die Abscheideleistung erhöhen.

HEPA-Filter sind anwendbar sowohl auf Sub-Mikrometer-Feinstäube zwischen $PM_{0,12}$ und $PM_{0,3}$ als auch auf gefährliche Luftschadstoffe, die in Staubform vorliegen, wie die meisten Schwermetalle (außer Quecksilber).

HEPA-Filter werden am besten in Situationen angewendet, wo eine hohe Abtrennleistung für Feinstaub angestrebt wird, und wo toxischer und/oder gefährlicher Feinstaub nicht durch andere Filter entfernt werden kann, z. B. chemische und biologische Materialien. Sie werden als die letzte Komponente in einem Sammelsystem nach anderen Einrichtungen wie etwa ESP oder Gewebefilter installiert.

HEPA-Filter benötigen einen Vorfilter zur Entfernung grober Staubpartikel, wie Zyklone oder Venturiwäscher zur Reduzierung großer PM, und Standardgewebe- oder Kartuschenfilter zum Ausfiltern von Staubteilchen $>PM_{2,5}$.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Sub-Mikrometer-Feinstaub zwischen $PM_{0,12}$ und $PM_{0,3}$ wird neben gefährlichen Luftschadstoffen, die wie die meisten Metalle (außer Quecksilber) in Partikelform vorliegen, entfernt.

Medienübergreifende Effekte

- Falls er nicht in die Produktion zurückgeführt wird, muss der abgetrennte Staub entsprechend entsorgt werden. Diese Art von Staub muss ggfs. als gefährlicher Abfall eingestuft werden.
- Verbrauch von Filtermaterial
- Energieverbrauch.

Betriebsdaten

Betriebsdaten sind in Tabelle 4.9 dargestellt.

Parameter	Wirkungs- grad	Emissions- niveau	Bemerkungen
	%	mg/Nm ³	
PM		$>0,0001$ ¹	
$PM_{0,01}$	$>99,99$ ¹		
$PM_{0,1}$	$>99,9999$ ¹		

¹ Aus dem BVT-Merkblatt CWW

Tabelle 4.9: Betriebsdaten bei Anwendung von HEPA-Filtern

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.2.1.8 HochleistungsfILTER (High Efficiency Air Filter, HEAF)

Beschreibung

Ein HEAF ist ein Flachbettfilter, in dem Aerosole sich zu Tröpfchen verbinden. Hochviskose Tröpfchen bleiben an dem Filtergewebe hängen und können den Filter verstopfen. Wenn ein voreingestellter Wert der Druckdifferenz erreicht ist, muss das Filtergewebe durch einen neuen und sauberen Filter ersetzt werden. Dieser kann während eines kontinuierlichen Betriebs ausgetauscht werden, weil das Filtergewebe auf einer Rolle liegt. Das behandelte Abgas verlässt die Behandlungsanlage durch einen Nebelabscheider, der die Schicht der mitgerissenen viskosen Tröpfchen abtrennen soll.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Aerosole werden entfernt, z. B. kondensierbare VOCs.

Medienübergreifende Effekte

- Verbrauch von Filtermaterial
- Energieverbrauch.

Betriebsdaten

Betriebsdaten sind in Tabelle 4.10 dargestellt.

Parameter	Wirkungs- grad	Emissions- wert	Bemerkungen
	%	mg/Nm ³	
Tröpfchen	99 ¹		
Aerosole	99 ¹		
¹ Aus dem BVT-Merkblatt CWW			

Tabelle 4.10: Betriebsdaten bei Anwendung von HEAF Filtern

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.2.1.9 Nebelabscheider

Beschreibung

Die gebräuchlichsten Nebelabscheider (Tropfenabscheider, Demister) sind Maschenfilter. Maschenfilter bestehen gewöhnlich aus gewebten oder gewirkten metallischen oder synthetischen Monofasermaterialien entweder in zufälliger oder spezifischer Konfiguration. Sie werden als Tiefbettfiltration betrieben, welche über die ganze Tiefe des Filters abläuft. Feste Staubteilchen bleiben bis zur Sättigung im Filter. Dieser muss durch Spülen gereinigt werden. Wenn der Nebelabscheider zum Aufsammeln von Tröpfchen und/oder Aerosolen eingesetzt wird, ist er normalerweise selbstreinigend durch den Ablauf der Flüssigkeit. Die Filter funktionieren durch mechanischen Zusammenstoß und sind abhängig von der Gasgeschwindigkeit. Lamellenabscheider werden auch verbreitet als Nebelabscheider eingesetzt.

Die Grundlage für die Filterauslegung sind der Gasstrom, die Endgaskonzentration und die Filterbeladung.

Nebelabscheider werden ausgelegt, um bestimmte Partikelgrößen zu entfernen. Wegen des Verstopfungspotentials der hocheffizienten Maschenfilter ist eine regelmäßige Reinigung notwendig. Wird die Reinigung vernachlässigt, können sich die Schadstoffe tief in den Maschen verfestigen und weiteres Spülen der Maschen wird wirkungslos.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Nebelartige Schadstoffe wie Tröpfchen und Aerosole werden entfernt. Wenn das Filtermaterial in-situ gereinigt wird, sind sie auch auf feste Teilchen anwendbar, falls diese in Flüssigkeiten löslich sind. Wegen der Verstopfungsneigung sind sie für feste Stäube und fetthaltige Dämpfe weniger geeignet. Sie schützen Anlagen vor festen/flüssigen Staubteilchen, um Verschleiß und Reibung an Gebläselagern und -gehäusen zu verhindern.

Hocheffiziente Nebelabscheider können als primäre Einheit dienen. Sie sind eine zunehmend brauchbare Option im Hinblick auf die Reinigungsleistung, Wassereinsparung und Wirtschaftlichkeit in vielen Prozessen, die nebelartige Stoffe wie Schwefelsäure, Nickelverbindungen, Natriumhydroxid, Salpetersäure und Chromverbindungen enthalten.

Medienübergreifende Effekte

- Verbrauch von Filtermaterial
- Verbrauch von Waschflüssigkeit
- Energieverbrauch.

Betriebsdaten

Betriebsdaten sind in Tabelle 4.11 dargestellt.

Parameter	Wirkungs- grad	Emissions- wert	Bemerkungen
	%	mg/Nm ³	

Tropfen	99 ¹		
Aerosole	99 ¹		
¹ Aus dem BVT-Merkblatt CWW			

Tabelle 4.11: Betriebsdaten bei Anwendung von Nebelabscheidern

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.3 Abgasbehandlungstechniken zur Verminderung von VOCs und anorganischen Verbindungen

4.4.3.1.1 Membranabscheidung

Beschreibung

Die Membrantrennung von Gasen nutzt die selektive Permeabilität von organischen Dämpfen beim Durchdringen der Membran. Organische Dämpfe haben eine wesentlich höhere Permeationsrate als Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlendioxid (10- bis 100-mal höher). Der Abgasstrom wird mit Druck über die Membran geleitet. Das angereicherte Permeat kann durch Verfahren wie Kondensation (siehe Abschnitt 4.4.3.1.2) oder Adsorption (siehe Abschnitt 4.4.3.1.3), zurückgewonnen werden oder sie werden z. B. durch katalytische Oxidation behandelt (siehe Abschnitt 4.4.3.1.8). Der Prozess kann am Besten auf höhere Dampfkonzentrationen angewendet werden. Eine Zusatzbehandlung wird in den meisten Fällen zur Erreichung niedriger Konzentrationswerte benötigt, damit eine Entsorgung ermöglicht wird.

Membranabscheider werden als Module ausgelegt, z. B. als Kapillarmodule, gefertigt als Polymerschicht.

Ein Membran-Trennsystem besteht aus:

- den Membranmodulen
- einem Kompressor
- einer Rückgewinnungseinheit (z. B. Kondensator, Adsorber)
- Öffnungen und Kanälen
- Möglicherweise einer zweiten Stufe zur weiteren Behandlung.

Um die notwendige Druckdifferenz zwischen der Zulauf- und der Permeatseite der Membran zu erzeugen (0,1 – 1 MPa), arbeitet das System entweder durch Überdruck auf der Zulaufseite oder durch Vakuum (ca. 0,2 kPa) auf der Permeatseite oder durch beides.

Während des Anstiegs der Dampfkonzentration in der Membraneinheit kann das Konzentrationsniveau über die Explosionsgrenze ansteigen und sich dadurch eine explosive Mischung ausbilden. Sicherheit ist daher ein entscheidendes Thema und Maßnahmen müssen eingeleitet werden, um diese Situationen zu vermeiden oder das Risiko zu beherrschen.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- VOC-Rückgewinnung.

Medienübergreifende Effekte

- Energieverbrauch.

Betriebsdaten

Betriebsdaten sind in Tabelle 4.12 dargestellt.

Parameter	Wirkungs-grad (%)	Bemerkungen
VOC	Bis zu 99,9 ¹	VOC-Rückgewinnung, vor- und nachgeschaltete Kondensationseinheit
Kohlenwasserstoff	90 – 99 ¹	Prozess zur Kohlenwasserstoff-rückgewinnung, vor- und nachgeschaltete Kondensationseinheit
¹ Aus dem BVT-Merkblatt CWW		

Tabelle 4.12: Betriebsdaten bei Anwendung der Membranabscheidung

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.3.1.2 Kondensation und Tieftemperatur-Kondensation

Beschreibung

Die Kondensation ist ein Verfahren, das Lösemitteldämpfe aus dem Abgasstrom entfernt, indem die Temperatur unter deren Taupunkt erniedrigt wird.

Es gibt verschiedene Arten der Kondensation, abhängig von dem Betriebstemperaturbereich:

- Kühlmittelkondensation, Senkung der Kondensationstemperatur bis zu ca. 25 °C
- Kühlende Kondensation, Senkung der Kondensationstemperatur bis auf ca. 2 °C
- Solekondensation, Senkung der Kondensationstemperatur bis auf ca. -10 °C
- Ammoniak-Sole Kondensation, Senkung der Kondensationstemperatur bis auf ca. -40 °C (einstufig) oder -60 °C (zweistufig)
- Kryogenkondensation, Senkung der Kondensationstemperatur hinab bis ca. -120 °C, in der Praxis oft zwischen -40 und -80 °C in der Kondensationseinheit
- Kreislauf- Inertgas-Kondensation.

Die Kondensation wird hauptsächlich in Form von direkter (d. h. Kontakt zwischen Gas und Kühlflüssigkeit) oder indirekter Kühlung (d. h. Kühlung über Wärmetauscher) vorgenommen. Die indirekte Kondensation wird bevorzugt, da die direkte Kondensation einen zusätzlichen Trennschritt benötigt. Rückgewinnungssysteme variieren vom einfachen Einzelkondensator bis hin zu den komplexeren Mehrfachkondensatorsystemen, die für eine maximale Energie- und Dampfückgewinnung ausgelegt sind.

Eine Kryogenkondensation kann alle VOC und flüchtigen anorganischen Schadstoffe unabhängig von ihren individuellen Dampfdrücken bewältigen.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- flüchtige anorganische Komponenten und geruchserzeugende Substanzen werden vermindert.

Medienübergreifende Effekte

- Erzeugung von Abwasser (die durch die Kondensationseinrichtung erzeugte Menge ist direkt proportional zu der Menge an Kondensat, welche wiederum direkt proportional zum Feuchtegehalt und der gewählten Kühltemperatur ist)
- Verbrauch von Kühlmedium (z. B. Luft, Wasser, Salzsole, Ammoniaksole, Stickstoff)
- Verbrauch von Energie.

Betriebsdaten

Betriebsdaten sind in Tabelle 4.13 dargestellt.

Parameter	Wirkungs- grad	Emissions- wert	Bemerkungen
	%	mg/Nm ³	
Geruch	60 – 90 ¹		

Ammoniak	20 – 60 ¹		
¹ Aus dem BVT-Merkblatt CWW			

Tabelle 4.13: Betriebsdaten beim Einsatz der Kondensation

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.3.1.3 Adsorption

Beschreibung

Adsorption ist eine heterogene Reaktion, bei der durch Festhalten von Gasmolekülen auf einer Festkörperoberfläche (Adsorptionsmittel) bestimmte Verbindungen gegenüber anderen bevorzugt und dadurch aus dem Abflussstrom entfernt werden. Wenn die Oberfläche ihre Aufnahmegrenze erreicht hat, wird der adsorbierte Gehalt als Teil der Adsorptionsmittelregeneration wieder desorbiert. Nach der Desorption liegen die Schadstoffe üblicherweise bei höheren Konzentrationen vor und können entweder zurückgewonnen oder behandelt (zerstört) werden.

Die Haupttypen für Adsorptionssysteme sind:

- Festbettadsorption
- Wirbelbettadsorption
- Kontinuierliche Wirbelbettadsorption
- Druckwechsel-Adsorption (PSA).

Typische Adsorptionsmittel sind z. B.

- Granulierte Aktivkohle (GAK) ist das gebräuchlichste Adsorptionsmittel mit einem weiten Anwendungsbereich. Es ist nicht auf polare oder nicht-polare Komponenten beschränkt. GAK kann z. B. mit Oxidantien wie Kaliumpermanganat oder mit Schwefelverbindungen (Verbesserung der Retention von Schwermetallen) imprägniert werden
- Zeolithe (deren Eigenschaften von ihrer Herstellung abhängen. Sie arbeiten entweder als reine Molekularsiebe, selektive Ionenaustauscher oder hydrophobe VOC-Adsorber)
- Makroporöse Polymere, welche als Granulate oder Perlen vorliegen, sind im Hinblick auf VOC nicht besonders selektiv
- Silikagel
- Natrium-Aluminium-Silikate.

Neben den kontinuierlichen und simultanen Regenerationsmethoden existieren verschiedene Methoden zum Regenerieren des Adsorptionsmittels bei Festbettadsorbern:

- Temperaturwechsel-Regeneration

- Vakuumregeneration
- PSA.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- VOC-Rückgewinnung
- Minderung von Schadstoffen (gefährliche Substanzen aus der Produktion oder Behandlungseinrichtungen – z. B. Abwasserbehandlungsanlagen – wie VOC, Gerüche, Spurengase usw.), die nicht im Kreis gefahren oder anders gebraucht werden können, möglicherweise mit GAK als Adsorptionsmittel, werden nicht regeneriert sondern verbrannt.

Die Anwendung als Minderungstechnologie wird nicht für Abgase mit sehr hohen VOC-Konzentrationen empfohlen, weil die sich daraus ergebenden Regenerationserfordernisse die Wirtschaftlichkeit nachteilig beeinflussen würden. Es gibt normalerweise geeignetere Techniken.

Medienübergreifende Effekte

- Verbrauch von Adsorptionsmitteln
- Verbrauch von Energie
- Verbrauch von Kühlwasser.

Betriebsdaten

Betriebsdaten sind in Tabelle 4.14 dargestellt.

Parameter	Wirkungs- grad	Emissions- niveau	Bemerkungen
	%	mg/Nm ³	
VOC	80 – 95 ¹		GAK
Geruch	80 – 95 ¹		GAK, Zeolithe
Quecksilber		<0,01 – 0,05 ¹	GAK
Schwefel- wasserstoff	80 – 95 ¹		GAK
¹ Aus dem BVT-Merkblatt CWW			

Tabelle 4.14: Betriebsdaten bei Anwendung der Adsorption

Anwendbarkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.3.1.4 Nassgaswäscher

Beschreibung

Die Nasswäsche (oder Absorption) ist ein Massentransfer zwischen einem löslichen Gas und einem Lösungsmittel – oft Wasser – in Kontakt miteinander. Die physikalische Wäsche wird für die chemische Rückgewinnung bevorzugt, wogegen die chemische Wäsche auf die Entfernung und Verminderung von gasförmigen Verbindungen beschränkt ist. Die physikochemische Wäsche nimmt eine Zwischenposition ein. Die Verbindung wird in der absorbierenden Flüssigkeit gelöst und an einer reversiblen chemischen Reaktion beteiligt, die die Rückgewinnung der gasförmigen Komponente ermöglicht.

In Abhängigkeit von den zu entfernenden Schadstoffen werden verschiedene wässrige Waschflüssigkeiten benutzt:

- Wasser zum Entfernen von Lösungsmitteln und Gasen wie Halogenwasserstoffe oder Ammoniak mit dem Hauptziel, diese Schadstoffe zurückzugewinnen und wiederzuverwenden
- alkalische Lösungen zum Entfernen saurer Verbindungen wie Halogenwasserstoffe, Schwefeldioxyde, Phenole, Chlor; auch zum Einsatz als zweite Waschstufe für restliche Halogenwasserstoffe nach der ersten Stufe der wässrigen Absorption; Biogasentschwefelung
- alkalische Oxidationslösungen, z. B. alkalische Lösungen mit Natriumhypochlorit, Chlordioxyd, Ozon oder Wasserstoffperoxid
- Natriumhydrogensulfit-Lösungen zur Geruchsentfernung (z. B. Aldehyde)
- Na_2S_4 -Lösungen zur Entfernung von Quecksilber aus dem Abgas
- Saure Lösungen zur Entfernung von Ammoniak.

Verschiedene Wäschertypen werden verwendet, z. B.

- Faserpack-Wäscher
- Wirbelbett-Wäscher
- Packbett-Wäscher
- Prallplatten-Wäscher
- Sprühtürme.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Entfernung von gasförmigen Schadstoffen wie Halogenwasserstoffe, SO_2 , Ammoniak, Schwefelwasserstoff
- Entfernung von SO_2 oder Halogenwasserstoffen
- Entfernung von Staub mit bestimmten Wäschertypen (siehe Abschnitt 4.4.2.1.3).

Betriebsdaten

Betriebsdaten sind in Tabelle 4.15 dargestellt.

Parameter	Wirkungs- grad	Emissions- wert	Bemerkungen
	%	mg/Nm ³	
Fluorwasserstoff	>99 ¹	<50 ¹	Wasser
		<1 ¹	Alkalien
Chlorwasserstoff	>99 ¹	<50 ¹	Wasser
		<10 ¹	Alkalien
Chromsäure		<0,1 – 1 ¹	Wasser
Ammoniak	>99,9 ¹	<1 ¹	Säure
Schwefeldioxid	80 – 99 ¹	<40 ¹	Alkalien
Schwefelwasserstoff	90 – 95 ¹		Alkalien
Anorganische Verbindungen	95 – 99 ¹		

¹ Aus dem BVT-Merkblatt CWW

Tabelle 4.15: Betriebsdaten bei Anwendung der Nassgaswäscher

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.3.1.5 Entfernung von HCN und NH₃ aus Abgasen

Beschreibung

Cyanwasserstoff (HCN) und Ammoniak (NH₃) werden aus Abgasen durch Verwendung eines alkalischen Wäschers mit NaOH-Lösung und einem sauren Wäscher mit H₂SO₄-Lösung entfernt. Bei beiden Wäschern wird die Lösung zwischen einem Pufferbehälter und dem Behälter hin- und hergepumpt. Von der Lösung in jedem Wäscher wird regelmäßig eine Probe genommen, und die Lösung wird ausgetauscht, wenn der Gehalt an freien OH⁻ für die Absorption von HCN aus dem Abgasstrom zu gering ist, oder wenn der Gehalt an freier H₂SO₄ für die Absorption von Ammoniak zu niedrig ist. Wenn möglich, wird die verbrauchte Lösung aus dem alkalischen Wäscher in den Prozess zurückgeführt, um Rohstoffe zu ersetzen. Die Ammoniumsulfatlösung, die im sauren Wäscher gebildet wird, kann außerhalb des Anlagenstandortes rezykliert werden (z. B. in Anlagen zur Herstellung von Düngemitteln).

Aus Sicherheitsgründen wird die zweite Umschließung des sauren Wäschers strikt von der zweiten Umschließung des alkalischen Wäschers und dem Rest des Produktionsgebäudes getrennt. Im Falle eines Störfalls wird so vermieden, dass Säuren in Kontakt mit Lösungen geraten, die Cyanide enthalten. Solch eine Situation würde sonst zu HCN-Emissionen in die Umwelt führen (hauptsächlich im Arbeitsbereich).

Ein schematischer Überblick über diese Technik ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

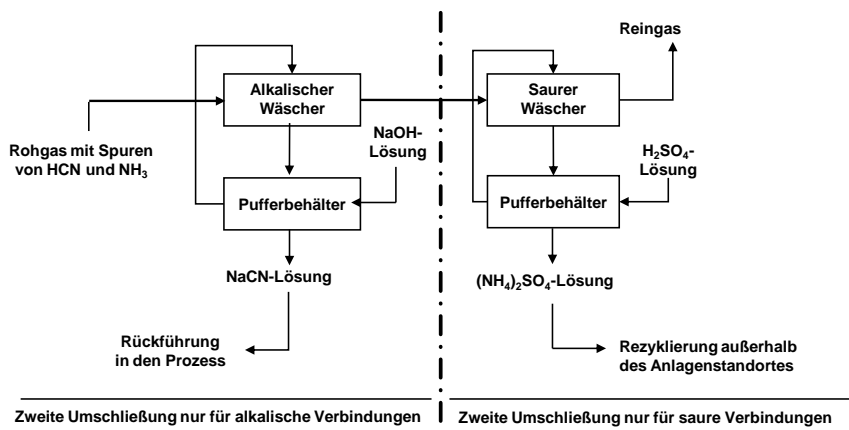


Abbildung 4.3: Entfernung von HCN und NH₃ aus Abgasen

Erzielte Umweltvorteile

- Entfernung von HCN und NH₃ aus Abgasen
- kein Abwasser aus dem alkalischen Wäscher (Wiederverwendung der alkalischen Waschlösung im Prozess, um Rohstoffe zu ersetzen)
- strikte Trennung der sauren und alkalischen Behälterreindämmung reduziert das Potential für gefährliche Emissionen im Fall eines Störfalls.

Die erzielten Emissionswerte für die Entfernung von HCN und NH₃ aus Abgasen sind in Tabelle 4.16 dargestellt.

	Konzentration	Massenstrom	Referenz
HCN	1 mg/m ³	3 g/h	CyPlus, Deutschland
NH ₃	1,2 mg/m ³	3 g/h	

Tabelle 4.16: Emissionswerte für die Entfernung von HCN und NH₃ aus Abgasen**Medienübergreifende Effekte**

- Energieverbrauch.

Betriebsdaten

Betriebsdaten sind in Tabelle 4.17 dargestellt.

		Volumenstrom und Konzentrationen am Eingang des Behandlungs- systems	Referenz
Behandlungs- kapazität	Gas- strom	3400 m ³ /h 50 mg/m ³ HCN 250 mg/m ³ NH ₃	CyPlus, Deutschland
Gesamtwirkungsgrad		99,2 %	

Tabelle 4.17: Betriebsdaten für die Entfernung von HCN und NH₃ aus Abgasen**Anwendbarkeit**

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- Niedrige Betriebskosten
- Kostenreduzierung für Rohstoffe.

Anlass zur Umsetzung

- Entfernung von giftigen Verbindungen aus den Abgasen.

Beispielanlagen

- CyPlus, Deutschland.

4.4.3.1.6 Doppelbett-Oxidationssysteme

Beschreibung

Ein Doppelbett-RTO (Regenerativer Thermischer Oxidierer) -System ermöglicht für lösungsmittel-beladene Gase die Umwandlung in CO_2 und H_2O Dampf.

Die Oxidationsanlage besteht aus einer verstärkten, isolierten Doppelbettkammer mit keramischen Wärmetauscherfüllkörpern. Der Gasfluss wird automatisch durch einen Nullleck-Tellerventil-Mechanismus geregelt, der die Richtung des Gasstroms in regelmäßigen Intervallen mittels eines integrierten programmierbaren-Logik-Kontrollsystems (PLK) mit ferngesteuerter modem-basierender Telemetriediagnostik umkehrt. Wegen des Sauerstoffüberschusses im Prozessgas erfolgt die vollständige Verbrennung spontan bei Erreichen der Zündtemperatur in der Oxidationsanlage (normalerweise 870 bis 927 °C für RTO und 316 bis 427 °C für RKO – Regenerative Katalytische Oxidation). Prozesskohlenwasserstoffe werden in Kohlendioxid und Wasserdampf umgewandelt. Mit einer ausreichenden Konzentration an Lösungsmitteln im Rohgas (400+ PPM) ist die Wärmefreisetzung durch das Lösemittel hoch genug, um die Zerstörung der VOCs selbstversorgend und flammenlos (kein NO_x), ohne zusätzliche Hilfswärmeenergie vom Brenner. Die hohe Wärmerückgewinnungsrate (typisch 95 % primäre Wärmerückgewinnung) ist das Resultat des regenerativen Wärmetransfers. Die VOC-beladene Prozessluft tritt in ein poröses, mit keramischen Hochtemperatur-Wärmetransferkörpern gefülltes Bett ein. Die Luft wird im ersten Wärmerückgewinnungsbett vorgeheizt, durch eine zentrale Verbrennungskammer geleitet, wo die Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid und Wasserdampf oxidiert werden, und dann existiert ein zweites Wärmerückgewinnungsbett, wo die Wärme aus der heißen Luft zurück in das Bett transferiert wird. Um eine ungleiche Temperaturverteilung entlang des Oxidierers zu vermeiden, wird die Richtung des Gasstroms in regelmäßigen Intervallen durch automatische Schaltung mit Tellerventilen umgekehrt und durch PLK-Systeme zur Einhaltung eines gleichmäßigen Temperaturprofils zwischen den zwei Betten gesteuert.

Erzielte Umweltvorteile

- >99 % VOC-Minderung
- >95 % Wärmerückgewinnung, NO_x -Wert ist vernachlässigbar.

Medienübergreifende Effekte

- Erzeugung von CO_2 (und H_2O -Dampf).

Betriebsdaten

Die VOC-beladene Prozessluft tritt in ein poröses mit keramischen Hochtemperatur-Wärmetransferkörpern gefülltes Bett ein. Die Luft wird im ersten Wärmerückgewinnungsbett vorgeheizt, durch eine zentrale Verbrennungskammer geleitet, wo die Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid und Wasserdampf oxidiert werden. Ein zweites Wärmerückgewinnungsbett transportiert die Wärme aus der heißen Luft zurück in das Bett. Um eine ungleiche Temperaturverteilung entlang der Oxidieranlage zu vermeiden, wird die Richtung des Gasstroms in regelmäßigen Intervallen durch automatische Schaltung mit Tellerventilen und PLK-Systeme zur Einhaltung eines gleichmäßigen Temperaturprofils zwischen den zwei Betten umgekehrt.

Anwendbarkeit

Für stationäre Quellen von 1680 bis 136200 m³/h, mobile Einheiten existieren für den temporären Gebrauch.

4.4.3.1.7 Verbrennung von Abgasen mit flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs)

Beschreibung

Die verwendeten Rohstoffe können kleine Mengen von flüchtigen organischen Verbindungen (z. B. Benzol) beinhalten, die in verschiedenen Gasströmen des Produktionsprozesses auftreten. Die Gasströme, die VOCs enthalten, werden identifiziert und von den anderen getrennt. Die VOCs werden in einem erdgasbetriebenen Lufterwärmer verbrannt. Die Energie aus der Verbrennung wird zurückgewonnen. Die zirkulierte Trocknerluft wird mit dieser Energie erwärmt. Abbildung 4.4 zeigt ein Schema dieser Technik.

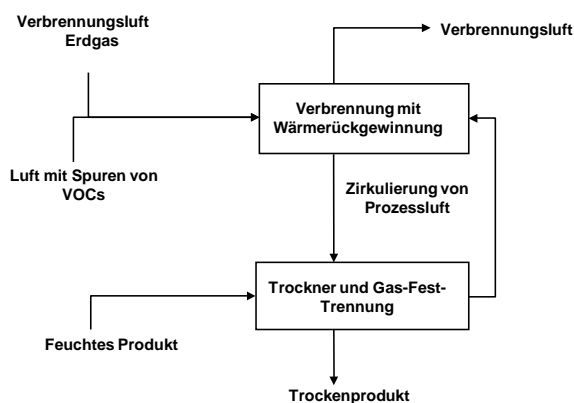


Abbildung 4.4: Verbrennung von Prozessluft mit flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs)

Da bei der Verbrennung von chlorierten Komponenten ein Risiko der Dioxin/Furan (PCDD/F) - Bildung besteht, werden die folgenden Betriebsbedingungen allgemein als geeignet für die Verbrennung halogenierter organischer Substanzen betrachtet (diese Bedingungen werden in verschiedenen EU Vorschriften zur Verbrennung angegeben, z. B. der Richtlinie 2000/76/EC über die Verbrennung von Abfall):

- Temperatur >1100 °C (850 °C beim Verbrennen von Abfall mit weniger als 1 % an halogenierten organischen Verbindungen)
- Verweilzeit >2 s
- Sauerstoffgehalt >3 %.

Zusätzlich müssen Bedingungen, die die Bildung von Dioxinen/Furanen direkt nach der Verbrennung fördern, vermieden werden. Dies wird durch ein 'schnelles Löschen' der Gase nach der Verbrennung durch sehr schnelle Kühlung von hohen Temperaturen unter das Temperaturfenster der Dioxin-/Furanbildung erreicht.

Diese Maßnahmen werden ausgelegt, um PCDD/F-Emissionen unter 0.1 ng TEQ/Nm³ zu halten.

Im Fall der Verbrennung von halogenierten VOC-Verbindungen ist ein HCl-Wäscher notwendig.

Erzielte Umweltvorteile

- Entfernung von VOCs (z. B. Benzol) aus Abgasen
- Einsparung von Erdgas zum Betrieb der Luftvorwärmung.

Die erzielten Emissionswerte sind in Tabelle 4.18 dargestellt.

	VOC-Konzentration	Massenstrom	Referenz
Abgas	<0,6 mg/m ³	0,4 g/h	CyPlus, Deutschland

Tabelle 4.18: Emissionswerte nach der Verbrennung der VOCs

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Betriebsdaten

Betriebsdaten sind in Tabelle 4.19 dargestellt.

		Volumenstrom und Konzentration am Eingang des Behandlungssystems	Referenz
Behandlungs- kapazität	Gasstrom	2500 m ³ /h Variable Benzolkonzentration	CyPlus, Deutschland
Gesamtwirkungsgrad	99,9 %		

Tabelle 4.19: Betriebsdaten für die Verbrennung von VOCs

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- Senkung der Energiekosten
- Vergleichbar geringe Investitionskosten.

Anlass zur Umsetzung

- Entfernung giftiger Verbindungen aus Abgasen.

Beispielanlagen

- CyPlus, Deutschland.

4.4.3.1.8 Katalytische Oxidation

Beschreibung

Die katalytische Oxidation funktioniert sehr ähnlich wie die thermische Oxidation, mit dem Haupt- unterschied, dass das Gas nach dem Durchströmen der Flammenzone durch ein Katalysatorbett fließt. Der Katalysator hat den Effekt, die Reaktionsrate der Oxidation zu erhöhen, wodurch eine Umwandlung bei niedrigeren Reaktionstemperaturen als in thermischen Oxidationseinheiten ermöglicht wird. Katalysatoren ermöglichen daher auch eine kleinere Bauart.

Das Abgas wird durch Hilfsbrenner auf ca. 300 – 500 °C vor dem Eintritt in das Katalysatorbett aufgewärmt. Die typische maximale Abgastemperatur des Katalysators liegt bei 500 – 700 °C.

Die katalytischen Oxidationssysteme werden je nach Art des Kontaktes zwischen Gas und Katalysator unterschieden. Es werden Festbett- und Wirbelbett-Katalysatoren benutzt.

Katalysatoren für VOC-Oxidationen sind typischerweise:

- Edelmetalle wie Platin, Palladium und Rhodium, auf keramischem Stützmaterial oder
- Metalle oder unedle Metalle, auf Keramikperlen oder
- Einzel- oder Mischmetalloxide, oft auf einem mechanisch starken Träger, wie Oxide von Kupfer, Chrom, Mangan, Nickel, Kobalt etc.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung von VOC Emissionen
- Minderung von CO- und Staub-Emissionen (letztere benötigen spezielle betriebliche Einrichtungen).

Medienübergreifende Effekte

- Energieverbrauch.

Betriebsdaten

Betriebsdaten sind in Tabelle 4.20 dargestellt.

Parameter	Wirkungsgrad (%)	Emissionswert (mg/l)
VOC	90 – 99 ¹	<1 – 20 ¹
CO	>98 ¹	
PM ₁₀	50 – 99,9 ¹	
¹ Aus dem BVT-Merkblatt CWW		

Tabelle 4.20: Betriebsdaten bei Anwendung der katalytischen Oxidation

Anwendbarkeit

Katalytische Oxidation ist am meisten geeignet für Systeme mit geringen Abgasvolumina, wenn es nur geringe Änderungen in der Art und Konzentration der VOC gibt, und keine Katalysatorgifte oder andere verschmutzende Schadstoffe vorhanden sind.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.3.2 Abgasbehandlungstechniken zur Minderung gasförmiger Schadstoffe in Verbrennungsabgasen

4.4.3.2.1 Sorptionsmitteleinspritzung zur Minderung saurer Gase und Fluoride

Beschreibung

Das Reaktionsprinzip der Rauchgasentschwefelung (REA) besteht in der Absorptionsmitteleinspritzung in den Abgasstrom und dessen Verteilung im Abgasstrom. Dieses Material reagiert mit SO_x und bildet einen Feststoff, der anschließend aus dem Abgasstrom entfernt werden muss (z. B. unter Einsatz von ESP oder Schlauchfilter). Die am meisten benutzten Absorptionsmittel sind:

- Kalk
- Natriumhydrogencarbonat (Natriumbicarbonat)
- Natriumcarbonat (Soda).

Die Wahl des Absorptionsmittels hängt von dessen Verfügbarkeit ab. Es ist in den meisten Fällen ein natürlich vorkommendes Material, wie Kalkstein, Dolomit oder hydratisierte Verbindungen, die von diesen Rohstoffen abgeleitet sind.

Diese Sorptionsmittel sind auch gut für die Entfernung anderer saurer Gase geeignet, besonders für Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff. Wenn die Gase zurückgeführt werden sollen, muss das Abgas vorbehandelt werden (Wasserwäscher siehe Abschnitt 4.4.3.1.4).

Es gibt drei Techniken der Absorptionsmitteleinspritzung:

- trockene Absorptionsmitteleinspritzung
- halbtrockene (oder halbnasse) Einspritzung
- nasse Einspritzung von Kalkmilch.

Mit der **trockenen Absorptionsmitteleinspritzung** wird das feinpulvrige Absorptionsmittel entweder in den Rauchgasstrom eingespritzt oder dem Reaktionsturm zugeführt. Die letztere Art ist die wirksamste Methode. Wenn das Absorbens in den Gasstrom eingespritzt wird, kann dies an verschiedenen Stellen erfolgen, entsprechend der Temperatur und den Bedingungen, bei denen es am reaktivsten ist.

Mit der **halbtrockenen Einspritzung**, wird das Absorptionsmittel als Suspension oder Lösung (Tröpfchen) in die Reaktionskammer so zugeführt, dass die Flüssigkeit während der Reaktion kontinuierlich verdampft. Das Ergebnis ist ein trockenes Produkt, das am Kammerboden oder in einer Staubbehandlungsvorrichtung gesammelt wird.

Mit der **nassen Einspritzung** wird in dem REA-Absorber das SO_2 aus dem Rauchgas mittels direktem Kontakt mit einer wässrigen Suspension von fein gemahlenem Kalkstein (Kalkmilch) entfernt. Dies erfolgt nach der Staubabscheidung und nach dem Wärmeaustauscher. Das gewaschene Rauchgas strömt durch einen Nebelabscheider und wird über einen Kamin oder Kühlturm in die Atmosphäre geleitet. Die Reaktionsprodukte werden vom Absorber entfernt und zwecks Entwässerung und Weiterverarbeitung abgeführt.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung von sauren Gasen (z. B. SO_2 , SO_3 , HCl, HF) im Abgas.

Medienübergreifende Effekte

- Im Fall von trockener und halbtrockener Sorption ist der Rückstand eine Mischung von unverbrauchtem Sorptionsmittel und den Reaktionsprodukten, welche, wenn sie nicht zurückgewonnen oder -geführt werden können, entsorgt werden müssen
- Verbrauch von Sorptionsmittel
- Verbrauch von Energie zur trockenen und halbtrockenen Sorptionsmitteleinspritzung
- Verbrauch von Wasser zur Halbtrocken- und Feucht-Sorptionsmitteleinspritzung.

Betriebsdaten

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Beispielanlagen

- Colorobbia, Italien (siehe auch Abschnitt 6.1.4.3).

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.3.2.2 Selektive Reduktion von NO_x (SNCR und SCR)

Beschreibung

Selektive Reduktion von NO_x beinhaltet die Einspritzung von $\text{NH}_2\text{-X}$ -Verbindungen (wobei $\text{X} = \text{H}$, CN oder CONH_2) in den Rauchgasstrom, wodurch Stickoxide zu Stickstoff und Wasser reduziert werden. Das gebräuchlichste Reduktionsmittel ist eine 25 %ige wässrige Ammoniaklösung oder reines Ammoniak. Andere Reaktionsmittel sind Harnstofflösungen, Nitrokalk oder Cyanamid.

Es gibt verschiedene Varianten der selektiven NO_x -Reduktion:

- selektive nicht-katalytische Reduktion (SNCR)
- selektive katalytische Reduktion (SCR).

Bei der SNCR wird das Reduktionsmittel in einem Bereich injiziert, wo die Abgase einen Temperaturbereich zwischen 930 und 980 °C erreicht haben, wogegen Harnstoff in einem Bereich injiziert wird, in dem die Gastemperatur zwischen 950 und 1050 °C liegt. Die Injektion erfolgt nach der Verbrennung und vor weiterer Behandlung. Die Temperatur, das molare NH_3/NO_x -Verhältnis und die Verweilzeit sind die Hauptparameter für eine optimale Reinigungsleistung. Temperaturen unter dem oben erwähnten Niveau erzeugen Emissionen von nicht umgesetztem Ammoniak (Ammoniaksschlupf). Temperaturen signifikant über dem Niveau oxidieren Ammoniak zu NO_x . SNCR wird mit einem molaren NH_3/NO_x -Verhältnisbereich von 0,5 – 0,9 betrieben. Bei höheren Werten ($>1,2$) kann auch Ammoniaksschlupf auftreten, wodurch Aerosole von Ammoniumchlorid und –sulfat erzeugt werden, die durch den Filter gelangen und eine sichtbare weiße Dampffahne über dem Abgaskamin erzeugen. Die Verweilzeit und Mischqualität sind entscheidend für die Reaktionsleistung. Eine zu kurze Verweilzeit erzeugt Ammoniakverluste.

Bei der SCR werden der Abgasstrom und das injizierte Mittel abhängig vom Katalysator bei Betriebstemperaturen zwischen 200 und 500 °C über einen Katalysator geleitet. Die optimale Mischung über dem Katalysator, z. B. das molare NH_3/NO_x -Verhältnis sind ausschlaggebend. Das molare Verhältnis wird normalerweise unter 1,1 gehalten, um den Ammoniaksschlupf zu begrenzen.

Die gegenüber der SNCR beträchtlich niedrigeren Temperaturen ermöglichen eine Installation der SCR nach anderen Behandlungseinrichtungen wie Staubminderung und REA. Bei diesem ‘kalten’ Denox-Prozess wird eine Mischung von Luft (zur Kontrolle eines optimalen Sauerstoffgehaltes) und Ammoniak der REA hinzugefügt. Der entschwefelte Rauchgasstrom muss wieder auf die notwendige Reaktionstemperatur aufgeheizt werden. Der Vorteil dieses Vorgehens ist, dass es keine Adsorption an Staub und keinen Ammoniaksschlupf gibt.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Stickoxide aus Prozessen wie der chemischen Produktion, Verbrennung oder Prozessfeuerungen.

Medienübergreifende Effekte

- Verbrauch von Ammoniak
- Verbrauch von Dampf zur Verdampfung von Ammoniak
- Verbrauch von Energie.

Betriebsdaten

- siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- Siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

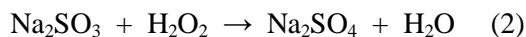
4.4.3.2.3 Nasse SO₂-Minderungstechniken

Beschreibung

Schwefeldioxidemissionen werden erzeugt, wenn Schwefel als Reduktionsmittel in einen Reaktionsprozess gegeben wird. Es gibt verschiedene Abgasbehandlungsmethoden für die Eliminierung von SO₂:

- Waschen mit Natronlauge.

Beim Waschen mit Natronlauge wird SO₂ in Natriumsulfit umgewandelt. In manchen Fällen kann Wasserstoffperoxid zu dem Waschwasser hinzugefügt werden, um die Erzeugung von Natriumsulfat zu beschleunigen.



- Waschen mit Calciumcarbonat – Rauchgasentschwefelung (REA).

Beim Waschen mit Calciumcarbonat wird SO₂ in einen Calciumsulfit- oder Calciumsulfat-Schlamm umgewandelt.



Die Reaktion (4) kann nur bei erhöhten Temperaturen (>900 °C) stattfinden:

Erzielte Umweltvorteile

- SO₂-Minderung.

Die erzielten Emissionswerte sind in Tabelle 4.21 dargestellt.

	Konzentration	Massenstrom	Referenz
Abgas	100 – 200 mg/Nm ³		

Tabelle 4.21: Erzielte Emissionswerte nach SO₂-Minderung

4.4.4 Kombinierte Abwasser- und Abgasbehandlungstechniken

4.4.4.1 Waschen und Rückführung von Cyaniden aus Abgasen und Abwässern mit Wasserstoffperoxid (H₂O₂) als Oxidationsmittel

Beschreibung

Cyanide (in der Form von HCN-Gas) werden aus Abgasen durch einen Wäscher mit NaOH-Lösung (oder KOH-Lösung) entfernt. Die Lösung wird zwischen einem Pufferbehälter und einem Wäscher zirkuliert. Die Lösung wird regelmäßig geprüft und ausgetauscht, wenn der Gehalt an freiem OH⁻ für eine Absorption von HCN aus dem Gasstrom zu gering ist. Die verbrauchte, mit Cyaniden beladene Lösung wird dann (die Aufarbeitung besteht im wesentlichen aus Mischen der verbrauchten Lösung um eine relativ konstante/homogene CN-Konzentration zu erzielen) mit anderen CN-reichen Abwasserströmen zum Ersatz von Rohstoffen in den Produktionsprozessen aufgearbeitet (im Fall, wo Cyanidverbindungen hergestellt werden). Ein an CN⁻ angereicherter Abwasserstrom tritt aus der Aufarbeitungseinheit aus. Das verbleibende Cyanid wird zusammen mit CN⁻-Abwasserströmen geringer Konzentration durch pH-Wert-Einstellung und oxidative Zerstörung mit Wasserstoffperoxid (H₂O₂) zerlegt. Ein schematischer Überblick dieser Technik wird in Abbildung 4.5 gezeigt.

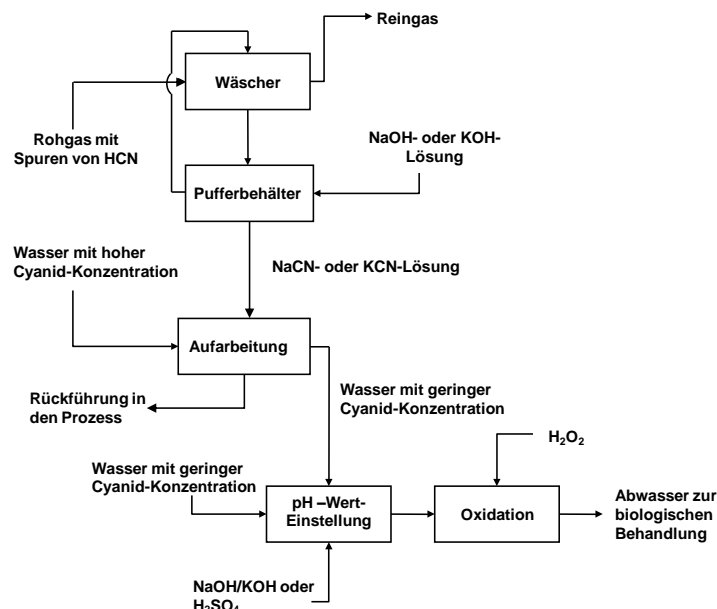
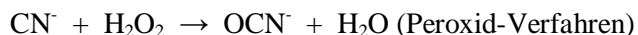


Abbildung 4.5: Waschen und Rückführung von Cyaniden aus Abgasen und Abwässern

Durch Verwendung von auf H₂O₂ basierenden Techniken (im Gegensatz zu Hypochlorit zum Beispiel) wird die Erzeugung von Salzen und AOX-Nebenprodukten vermieden.



Erzielte Umweltvorteile

- Entfernung von HCN/CN^- aus Abgasen und Abwässern
- Wiederverwendung von Abwasserströmen als Rohstoffe
- kein AOX im Abwasser
- kein kontaminierter Abfall.

Erzielte Emissionswerte für die Einleitung in biologische Abwasserbehandlungsanlagen sind in Tabelle 4.22 dargestellt.

	Konzentration	Massenstrom	Referenz
Abgas	1 mg HCN/m ³	3 g HCN/h	CyPlus, Deutschland
Abwasser	1,1 mg CN ⁻ /l	2,3 g CN ⁻ /h	

Tabelle 4.22: Emissionswerte nach Waschen und Rückführung von Cyaniden

Medienübergreifende Effekte

- Energieverbrauch.

Betriebsdaten

Betriebsdaten sind in

		Konzentration	Referenz
Behandlungs- kapazität	Gasstrom	3400 m ³ /h 50 mg HCN/m ³	CyPlus, Deutschland
	Abwasser mit hoher CN ⁻ -Konzentration	1 m ³ /h 5 % CN ⁻	
	Abwasser mit niedriger CN ⁻ -Konzentration	15 m ³ /h 700 mg HCN/m ³	
Gesamtwirkungsgrad	99,9 %		

Tabelle 4.23 dargestellt.

		Konzentration	Referenz
Behandlungs- kapazität	Gasstrom	3400 m ³ /h 50 mg HCN/m ³	CyPlus, Deutschland
	Abwasser mit hoher CN ⁻ -Konzentration	1 m ³ /h 5 % CN ⁻	
	Abwasser mit niedriger CN ⁻ -Konzentration	15 m ³ /h 700 mg HCN/m ³	
Gesamtwirkungsgrad	99,9 %		

Tabelle 4.23: Betriebsdaten für das Waschen und Rückführung von Cyaniden

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

Kostensenkung bei der Abwasserbehandlung wegen der Abwesenheit einer AOX-Beladung. Die Technik wird in der Praxis in einigen Anlagen umgesetzt.

Anlass zur Umsetzung

- Entfernung von giftigen Verbindungen aus Abgasen und Abwässern.

Beispielanlagen

- Cyplus, Deutschland.

4.4.5 Behandlungstechniken für flüssige (nicht wässrige) und feste Rückstände

4.4.5.1 Eindickung und Entwässerung

Beschreibung

Schlammeindickung und Schlammentwässerung sind Operationen zur Erhöhung des Feststoffgehaltes des Schlammes und zur Entfernung eines Teils der Wasserfraktion. Ihr Vorteil besteht in einer wesentlichen Reduzierung (ca. fünffach oder mehr) des Volumens zur Ermöglichung nachfolgender Behandlungsoperationen sowie einer Verkleinerung der notwendigen Größe und Kapazität der Behandlungsanlage. Beide Behandlungen unterscheiden sich nur in dem Ausmaß der Wasserentfernung.

Gebräuchliche Techniken sind:

- Schwerkrafteindickung oder Sedimentation unter Verwendung eines Absetzbeckens
- Zentrifugale Eindickung (auch als Entwässerungstechnik), ideal für eine hohen Feststoffrückhalt, entweder als Vollmantelzentrifuge oder unperforierte Siebtrommelzentrifuge
- Flotationseindickung
- Bandfiltereindickung, bei der ein Band unter Schwerkraft über angetriebene Rollen geleitet wird. Der aufbereitete Schlamm wird an einem Ende in einen Zuführ-/Verteilungsbehälter aufgebracht, der Schlamm durch eine Reihe von Pflugscharen aufgeformt und gefurcht, wodurch das freigesetzte Wasser durch das Band fließen kann
- Rotationstrommeleindickung, bei der die Einheit aus einem Schlammaufbereitungssystem mit Polymerzugabe und rotierenden zylindrischen Sieben besteht, in denen das Polymer und dünner Schlamm zur Flockulation gemischt und dann vom Wasser in rotierenden Siebtrommeln getrennt werden
- Bandfilterpressenentwässerung, hier wird der aufbereitete Schlamm in eine Schwerkraftentwässerungseinheit zur Eindickung eingeführt und vom Wasser durch die Schwerkraft getrennt. Diese Operation wird durch Vakuum unterstützt, welches gleichzeitig die Entwässerung verstärkt und den Geruch reduziert. Danach wird in einem

Niederdruckbereich Druck angewendet, wodurch der Schlamm zwischen gegenläufigen porösen Bändern gepresst und zusätzliches Wasser freigesetzt wird.

- Filterpressenentwässerung, wo die Fest/Flüssig-Trennung bei hohem Druck erfolgt, der Schlamm durch eine Reihe von Filtertüchern gedrückt wird, um die Feststoffe als Filterkuchen zurückzuhalten und das Filtrat in die ABA zurückzuführen.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Das Volumen der Rückstände wird verringert, um nachfolgende Behandlungsoperationen zu ermöglichen.

Medienübergreifende Effekte

- Verbrauch von Energie
- Verbrauch von Chemikalien (z. B. Flockungsmittel, Polymere)
- Verbrauch von Waschwasser
- wässrige Abwässer müssen in der ABA behandelt werden
- Lärm und Geruch können ein Problem sein.

Betriebsdaten

Erreichbare Emissionswerte und Leistungsdaten sind im BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003] angegeben.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- Informationen zur Wirtschaftlichkeit sind im BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003] zu finden.

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.5.2 Stabilisierung und Konditionierung

Beschreibung

Stabilisation von Klärschlamm ist ein Vorbehandlungsschritt vor der Eindickung und/oder der Entwässerung.

Stabilisierungstechniken sind:

- chemische Stabilisierung, welche hauptsächlich Kalk entweder zur Vorbehandlung, z. B. vor der Entwässerung oder zur Nachbehandlung, z. B. nach der Entwässerung zur Erhöhung des pH-Wertes auf >12 verwendet und dadurch Erreger abtötet
- thermische Stabilisierung durch Erwärmen des Schlamms in einem Druckbehälter bei Temperaturen von bis zu $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Drücken von bis zu $2,8\text{ MPa}$ für ungefähr 30 Minuten. Dies wird auch als Aufbereitungstechnik genutzt
- aerobe Schlammpfäulung, welche in einem Becken abläuft – ähnlich zum aeroben Belebtschlammverfahren zur Abwasserbehandlung – mit Luft oder reinem Sauerstoff und ausreichendem Rühren, wodurch eine 75 bis 80 %ige Reduzierung des Belebtschlammgehaltes erfolgt. Die Technik ist eine attraktive Option, wenn eine getrennte Schlammpfäulung beabsichtigt wird
- anaerobe Pfäulung, welche in einem Becken ohne Luft entweder in einem mesophilen ($30\text{ bis }38\text{ }^{\circ}\text{C}$) oder dem thermophilen ($49\text{ bis }57\text{ }^{\circ}\text{C}$) Bereich abläuft und eine brennbare Gasmischung (65 bis 70 % Methan, 25 bis 30 % Kohlendioxid, kleine Mengen von Stickstoff, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff etc.) mit einem geringen Heizwert von etwa 22 MJ/Nm^3 erzeugt.
- duale Schlammstabilisierung durch Kombinieren einer vorgeschalteten aeroben thermophilen und einer nachgeschalteten anaeroben mesophilen Pfäulung.

Der Zweck der Schlammkonditionierung ist die Verbesserung der Bedingungen zur Eindickung und/oder Entwässerung. Aufbereitungstechniken sind:

- chemische Konditionierung unter Verwendung von z. B. Eisen(II)-chlorid, Kalk, Alaun und organischen Polymeren (Koagulantien und Flockungsmittel)
- thermische Konditionierung durch Erwärmen des Schlamms in einem Druckbehälter.

Für zusätzliche Informationen über die Beschreibung, Anwendbarkeit, Grenzen/Beschränkungen, Vorteile und Nachteile der Technik siehe BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung oder Eliminierung der Menge geruchsintensiver Bestandteile
- Minderung der Menge biologisch abbaubarer Schlammfeststoffe
- Verbesserung der Entwässerung
- Minderung von Infektionserregern
- Minderung oder Eliminierung des Potentials für Fäulnisprozesse.

Medienübergreifende Effekte

- Verbrauch von Chemikalien (z. B. Kalk, Polymere)
- Verbrauch von Energie.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.4.5.3 Thermische Schlammverminderung

Eine thermische Schlammverminderung wird nicht generell in SIC-Anlagen ausgeführt. Im Allgemeinen betreiben nur größere Standorte diese Art der Schlammbehandlung. Andere organisieren für ihren Schlamm eine externe Entsorgung. Die Gründe liegen darin, dass geschultes Personal benötigt wird, die Kapital- und Instandhaltungskosten beträchtlich sind und die Vorteile der gewonnenen Wärme normalerweise nur für größere Anlagen relevant sind oder dort, wo Anlagen bereits verfügbar sind [21, European IPPC Bureau, 2003].

4.5 Infrastruktur

4.5.1 Fest installierte Reinigungssysteme (CIP) von Anlagen, die mit festen gefährlichen Verbindungen kontaminiert sind

Beschreibung

Während der Produktion können sich feste gefährliche Verbindungen (z. B. feste Cyanide) in Pipelines, Maschinen und Behältern aufbauen und letztlich Anlagenfehlfunktionen oder Verstopfungen auslösen. Ein fest installiertes Reinigungssystem (CIP) gestattet eine einfache Reinigung und Spülen der Anlage in einem geschlossenen System. Mit solch einem System werden die Arbeiter keinen gefährlichen Emissionen ausgesetzt. Das Spülwasser, welches das gefährliche Material enthält, wird in einem geschlossenen Rohrsystem gesammelt und in Tanks gelagert. Das Spülwasser wird in die Produktion wann immer möglich zurückgeführt, um den Gebrauch von Frischwasser als Rohstoff zu begrenzen. Wenn die festen gefährlichen Verbindungen die am Standort erzeugten Produkte sind, können die Produkte außerhalb der Spezifikation (wenn sie löslich sind) in den Spülwassersammeltanks gelöst und in den Prozess zurückgeführt werden. Die produzierte Menge an gefährlichem Abfall kann so reduziert werden. Ein schematischer Überblick dieser Technik ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

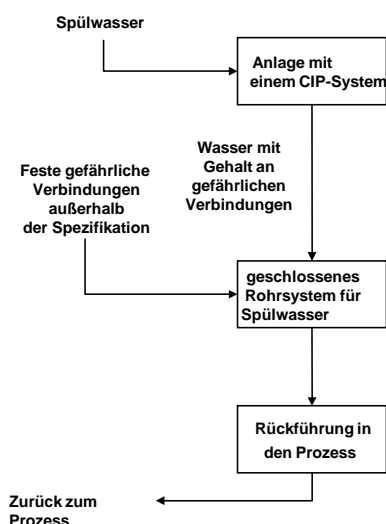


Abbildung 4.6: Ein fest installiertes Reinigungssystem (CIP) einer Anlage, die mit festen gefährlichen Verbindungen kontaminiert ist

Erzielte Umweltvorteile

- keine festen Abfälle, die gefährliche Verbindungen enthalten
- Rückführung von Abwässern, die gefährliche Verbindungen aus dem Prozess enthalten
- Minderung des Rohstoffverbrauchs (z. B. Frischwasser)
- Schutz der Mitarbeiter
- Minderung der Emissionen in die Umwelt und die Arbeitsbereiche.

Beispielhaft sind die Emissionswerte, die in einer Anlage zur Produktion von Cyaniden in Deutschland erreicht werden, in Tabelle 4.24 angegeben.

	Konzentration	Massenstrom	Referenz
Fester		0 kg/Jahr	CyPlus,

Abfall			Deutschland
--------	--	--	-------------

Tabelle 4.24: Erzielte Emissionswerte bei Einsatz einer CIP-Anlage, die mit Cyaniden kontaminiert ist

Medienübergreifende Effekte

- Energieverbrauch.

Betriebsdaten

Beispielhaft sind die Betriebsdaten für eine Anlage zur Produktion von Cyaniden in Deutschland in Tabelle 4.25 angegeben.

		Durchfluss und Konzentration am Einlass des Behandlungssystems	Referenz
Behandlungskapazität	Spül-Wasser	15 m³/h variable Cyanid-Konzentration	CyPlus, Deutschland
Gesamtwirkungsgrad	99 % ¹		
¹ Die verbleibenden 1 % der Cyanide zersetzen sich entweder (Hydrolyse) in Nebenprodukte oder enden in der Cyanidentgiftungseinheit			

Tabelle 4.25: Betriebsdaten für die Reinigung einer Anlage, die mit Cyaniden kontaminiert ist

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- Kostensenkung für die Abwasserbehandlung
- Kostensenkung für Rohstoffe.

Anlass zur Umsetzung

- Minderung der Emissionen in die Umwelt und die Arbeitsbereiche.

Beispielanlagen

- CyPlus, Deutschland.

4.5.2 Verwendung eines computergesteuerten Kontrollsystems zum Betrieb der Anlage

Beschreibung

Der Betrieb einer SIC-Produktionsanlage erfordert die häufige Überwachung zahlreicher Parameter und Anpassungen an die Prozessbedingungen, besonders um die Sicherheit und Umweltüberwachung zu gewährleisten. Um einen effizienten, sicheren und für die Umwelt

einwandfreien Betrieb zu gewährleisten, kann ein computergesteuertes Kontrollsystem dabei helfen, hunderte von Prozessparametern zu überwachen und automatisch die notwendigen Anpassungen vornehmen. Durch Verwendung eines computergesteuerten Kontrollsystems können z. B. automatische Verriegelungen eingebaut werden, um die Überfüllung von Tanks zu verhindern oder die Erzeugung von Abwasser zu minimieren. Es können ebenso die Betriebsbedingungen präzise überwacht werden, um die höchstmögliche Produktausbeute im Reaktor sicherzustellen.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung von Emissionen
- Minderung von kontaminiertem Abwasser
- Gesundheit und Sicherheit der Mitarbeiter
- Minderung des Rohstoffverbrauchs
- höhere Produktausbeute.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Anwendbarkeit

Diese Technik kann in manchen Bereichen nicht anwendbar sein. So beruht zum Beispiel die Produktion von SIC-Explosivstoffen auf einem manuellen Betrieb, weil Detonationsrisiken oft durch visuelle Inspektion, durch lange Erfahrung und hoch qualifiziertes Personal entdeckt werden.

Wirtschaftlichkeit

- leichte Senkung der Produktionskosten (z. B. Energie, Abfallbehandlung).

Anlass zur Umsetzung

- effizientere Kontrolle der Prozessbedingungen
- Minderung von Emissionen.

Beispielanlagen

- CyPlus, Deutschland.

4.6 Energie

4.6.1 Pinch-Methode

Beschreibung

Die Pinch-Methode wird in der chemischen Industrie verwendet, um den Produktionsprozess im Hinblick auf den Energieverbrauch zu optimieren. Die Methode besteht darin, den Produktionsprozess (und selbst verschiedene Produktionsprozesse aus verschiedenen Anlagen) in Bezug auf die Wärme- und Kälteströme zu betrachten und warme und kalte Kompositkurven auf einem Temperatur-Enthalpie Diagramm einzutragen, welches den gesamten Wärme- und Kühlbedarf des Prozesses beinhaltet. Der Punkt, an dem die warmen und kalten Kompositkurven den nächsten Berührungspunkt aufweisen, ist bekannt als „Pinch“ und zeigt die maximal mögliche Menge an Wärmeaustausch zwischen den Prozessen an.

Für eine weitere Beschreibung der Technik siehe BVT-Merkblatt OFC [18, European IPPC Bureau, 2004].

Erzielte Umweltvorteile

- Optimierung der Energiebilanz an einem Produktionsstandort.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Betriebsdaten

Der Schlüssel zur Anwendung der Pinch-Methode für nichtkontinuierliche Prozesse liegt in der Datenerhebung. Hierzu gibt es keine Alternative; um Möglichkeiten zur Kosteneinsparung (= Energieeinsparung) zu finden, sind detaillierte Messungen und die Kenntnis des Zeitablaufs der Prozesse essentiell.

Anwendbarkeit

Die Anwendung von Pinch resultiert oft in der Installation von Anlagen an einer anderen Stelle als dem Ort, der sich aus der Logik des Produktflusses ergeben würde. Die Auslegung und Ausführung können zu zusätzlichen Anlagenteilen (z. B. Pumpen, Kompressoren, Wärmetauscher) und Rohrabschnitten führen, die dann Extrakosten verursachen. Es sollte auch angemerkt werden, dass die Komplexität des Kontrollsystems dramatisch ansteigen kann, was z. B. das Risiko von Störfällen erhöhen kann. Die Verträglichkeit von Substanzen (Flüssigkeiten) beim Wärmeaustausch sollte bei der Auslegung der Wärmetauscher-Anlage berücksichtigt werden. Wenn Substanzen (Flüssigkeiten) sehr unverträglich sind (z. B. Risiko der Explosion beim Kontakt zweier Substanzen aufgrund von Korrosionsproblemen), sollten aus Sicherheitsgründen stattdessen alternative Energiespartechiken, z. B. Energieaustausch durch eine Zwischenflüssigkeit, eingesetzt werden.

Die Pinch-Methode kann besser in der Planungsphase für neue und große Anlagen angewendet werden. Die Pinch-Methode ist gewöhnlich bei bestehenden Anlagen nicht anwendbar. Es können Schwierigkeiten bei der Anwendung der Pinch-Methode für nicht-kontinuierliche Anlagen entstehen (was z. B. für die große Mehrheit der Anlagen zur Produktion von anorganischen Pigmenten zutrifft).

Wirtschaftlichkeit

Die zusätzlichen Kapitalkosten verglichen mit einer 'klassischen' Anlage sollten durch ausreichende Energieeinsparungen ausgeglichen werden.

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt OFC [18, European IPPC Bureau, 2004]

4.7 Grenzübergreifende Techniken

4.7.1 Bodenschutz

Beschreibung

Anlagen, in denen Stoffe (normalerweise Flüssigkeiten) gehandhabt werden, die ein potentielles Risiko zur Verschmutzung von Boden oder Grundwasser darstellen, müssen so gebaut, betrieben und gewartet werden, dass die Möglichkeit eines Austretens minimiert ist. Sie müssen dicht, standsicher und gegen möglichen mechanischen, thermischen und chemischen Einfluss hinreichend widerstandsfähig sein. Undichtheiten müssen schnell und zuverlässig erkennbar sein.

Austretende Stoffe müssen zuverlässig zurückgehalten und behandelt/entsorgt werden. Dies wird durch einen dichten und beständigen Auffangraum realisiert, entsprechend der Stoffmenge die austreten könnte bevor andere Maßnahmen wirksam werden. Alternativ können doppelwandige Anlagen mit Leckanzeige eingesetzt werden.

Das BVT-Merkblatt ESB [8, European IPPC Bureau, 2003] beschreibt Techniken zur Vermeidung von Emissionen in die Umwelt aus der Lagerung und dem Umschlag von Feststoffen, Flüssigkeiten und verflüssigten Gasen.

Erzielte Umweltvorteile

- Vermeidung der Kontamination von Boden, Oberflächen- und Grundwasser.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Betriebsdaten

Maßnahmen zum Schutz des Bodens hängen von der Gefährdung ab, die von einem gehandhabten Stoff ausgehen. Rückhaltevolumen für einige SIC-Anlagen sind in Tabelle 4.26 dargestellt.

	Rückhaltevolumen	
	Der größere der beiden Faktoren	
Anlage A	110 % der Kapazität des größten Tanks oder Fasses	25 % der Gesamtlager-Kapazität
Anlage B	100 % der Kapazität des größten Tanks oder	10 % der Gesamtlager-Kapazität

	Fasses	
--	--------	--

Tabelle 4.26: Beispiele von Rückhaltevolumen für SIC-Anlagen

Die folgenden betrieblichen Maßnahmen können eingesetzt werden:

- die Unversehrtheit und Dichtigkeit aller baulichen Abgrenzungen und ihre Widerstandsfähigkeit gegen die Durchdringung von Wasser oder anderer Substanzen werden getestet und nachgewiesen
- die Be- und Entladung von Materialien wird nur in dafür bestimmten Arealen vorgenommen, die gegen Abläufe bei Leckagen geschützt sind. Vor der Entsorgung werden alle Materialien in bestimmten, gegen Leckagen geschützte Arealen gesammelt und gelagert
- alle Pumpensümpfe oder andere Behandlungsbehälter, von denen Leckagen ausgehen können, sind mit Füllstandsüberwachung ausgerüstet
- Ein Programm zum Testen und zur Inspektion von Tanks und Pipelines ist etabliert und wird durchgeführt
- Leckkontrollen bei allen Flanschen und Ventilen an Rohrleitungen, in denen andere Stoffe als Wasser transportiert werden, werden durchgeführt. Ein Inspektionstagebuch wird geführt
- Auffangsysteme zur Erfassung von Leckagen aus Flanschen und Ventilen in Rohrleitungen, in denen andere Stoffe als Wasser transportiert werden. Eine Ausnahme gilt, wenn die Konstruktionen von Flanschen oder Ventilen technisch dicht sind
- Eine adäquate Versorgung mit Absperreinrichtungen und passendes Absorptionsmaterial ist vorhanden
- Alle Dämme werden mindestens einmal alle 3 bis 5 Jahre getestet.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Anlass zur Umsetzung

- Vermeidung der Kontamination von Boden, Oberflächen- und Grundwasser.

Nach dem Gesetz müssen alle Chemieanlagen in Frankreich, Deutschland und den Niederlanden Maßnahmen zum Schutz des Bodens haben.

Beispielanlagen

- UEB-Anlage in Galdácano, Spanien
- Thermphos-Anlagen, Deutschland.

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt ESB [8, European IPPC Bureau, 2003].

4.7.2 Hohes Ausbildungsniveau und ständige Fortbildung des Personals

Beschreibung

Der komplexe Prozess zur Produktion von SIC, der Gebrauch moderner Technologien, die Tatsache, dass sehr giftige Substanzen produziert werden und dass Notfallsituationen auftreten können, können einen hohen Stress auf das Anlagenpersonal ausüben. Dies gilt insbesondere für die Anlagenfahrer. Um sicherstellen, dass Schadensereignisse auf einem Minimum gehalten werden, Unfällen vorgebeugt wird und um das Fehlerrisiko in Notfallsituationen zu begrenzen, werden spezifische Ausbildungs- und Fortbildungsprogramme vollzogen. Dies beinhaltet die Verfügbarkeit von Personal mit einer fundierten Grundausbildung in chemischer Verfahrenstechnik und chemischen Betriebsabläufen sowie die ständige innerbetriebliche Fortbildung des Anlagenpersonals. Ihre Fähigkeiten können regelmäßig bewertet und die Leistung kann nach schriftlichen oder praktischen Prüfungen registriert werden. Zusätzlich werden alle Anlagenbeschäftigte regelmäßig über das Verhalten in Notfallsituationen, zu Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz sowie zu Vorschriften über Produkt- und Transportsicherheit geschult.

Es ist anzumerken, dass die Techniken in den Abschnitten 4.7.3 und 4.7.6 sich auch auf die Ausbildung und das Training von Personal beziehen.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung des Risikos von Schadensereignissen und Unfällen, die zu Emissionen in Luft, Wasser und Boden führen können.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

Eine bessere Ausbildung und regelmäßige Schulung des Personals führt zu sachgerechten Entscheidungen beim Auftreten von Problemen (einschließlich Schadensereignissen und Notfallsituationen) und schließlich zu einer Senkung der Produktionskosten.

Anlass zur Umsetzung

Erhöhte Sicherheitsstandards führen zur Minderung von Umweltrisiken.

Beispielanlagen

- CyPlus, Deutschland.

4.7.3 Anwendung eines Branchenkodex

Beschreibung

Branchenkodizes (z. B. International Cyanide Management Code) wurden entwickelt, um sehr hohe Standards für Sicherheit, Umwelt- und Qualitätsaspekte in der Produktion, Transport und Verwendung von Chemikalien (z. B. Cyanide) sicherzustellen, so dass Menschen und die Umwelt geschützt werden. Die Anwendung der Kodizes in SIC-Produktionsanlagen beinhaltet Aktivitäten wie Audits, Zertifizierung und Fortbildung von Anlagenpersonal.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung des gesamten Umwelteinflusses durch die Produktion.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

Es gibt keine Einsparungen durch die Anwendung des Kodex. Die Kosten hängen von den Standards ab, die der SIC-Hersteller schon erreicht hat. Dies bedeutet geringere Kosten für Hersteller, die bereits ein solides Umweltmanagementsystem eingeführt haben und höhere Kosten für diejenigen mit Nachholbedarf.

Die Auditierung kann einen Tag dauern, die internen Vorbereitungen für das Audit nehmen mehrere Tage bis mehrere Wochen in Anspruch, mit den jeweiligen damit verbundenen Kosten z. B. für das Personal.

Beispielanlagen

- CyPlus, Deutschland.

4.7.4 Regenwassersammlung und -behandlung

Beschreibung

Da Anlagen und Fußböden bei der Produktion von SIC-Substanzen nicht immer vor Regen geschützt sind (z. B. durch Aufstellen der Anlage in geschlossenen Gebäuden), kann es notwendig sein, Regenwasser zu sammeln. Es sollte überprüft werden, ob es durch etwaige Leckagen von Anlagen kontaminiert wurde. Falls dies der Fall ist, muss es vor Einleitung in den Vorfluter behandelt werden. Unkontaminiertes Regenwasser kann direkt in den Vorfluter geleitet werden, wenn sachgerechte Monitoringbedingungen eingehalten werden.

Überwachungsparameter und die darauf basierenden angewandten Techniken zur Vermeidung der Umweltverschmutzung hängen im Besonderen von den Art der Anlage und ihrer Bedeutung für jegliches Gewässer ab. Ferner besteht ein Zusammenhang mit der Regenintensität und -dauer, welche erheblichen regionalen Variationen unterliegen. Typische Parameter, die während den Regenperioden rasch aufgezeichnet werden können sind z. B.: pH-Wert, Trübung, TOC, Farbe, Schwebstoffe. Die Häufigkeit der Überwachung (z. B. kontinuierlich, regelmäßig) hängt von einer Kombination verschiedener Faktoren wie der Regenfrequenz, der Größe der Einrichtung (KMUs verwenden generell weniger kontinuierliches Monitoring und haben mehr Schwierigkeiten, Regenwasser zu lagern) und der Art der Anlage ab.

Einige Beispiele für Techniken zur Vermeidung der Umweltverschmutzung sind unten angegeben.

Abhängig von der Schadstofffracht wird kontaminiertes Regenwasser oft in einer zentralen (biologischen) Kläranlage oder durch ein Regenwasserklärbecken (mechanische Behandlung) gereinigt. Entstehender Schlamm und Schaum werden entsorgt. Eine weitere Option ist die Sammlung des ersten Stoßes an Regenwasser in einem Lagertank und langsame Zuführung in die Kläranlage, wobei der Überlauf in den Vorfluter eingeleitet wird. Bei empfindlichen Flüssen muss die Fließrate der Einleitung/des Überlaufs an Regenwasser begrenzt werden, um eine Erosion des Flussbettes zu vermeiden.

Um die Freisetzung von Giftstoffen am Chemiestandort Marl in Deutschland zu verhindern, wird nicht kontaminiertes Regenwasser, welches direkt in einen Fluss eingeleitet wird, als vorsorgliche Maßnahme kontinuierlich auf Kontamination überprüft. Wenn Kontaminationen entdeckt werden, wird die direkte Einleitung in den Fluss angehalten, und das Regenwasser wird vor der Einleitung in die Kläranlage zwischengelagert.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung diffuser Emissionen in den Vorfluter
- Vermeidung von auslaufenden Flüssigkeiten.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Betriebsdaten

Am Chemiestandort Marl gibt es eine kontinuierliche Überwachung der folgenden Parameter in den Regenwasser- und Kühlwasserkanäle:

- pH-Wert
- TOC (gemessen durch einen Prozessanalysegerät mit einer Probefrequenz von einer Probe alle drei bis fünf Minuten)
- treibendes Material
- Trübheit (gemessen in einer Durchflusszelle)
- Fischtoxizität (gemessen in einem Durchflussfischtank mit Goldorfen als Testspezies)
- flüchtige organische Verbindungen (auf freiwilliger Basis).

Wenn erhöhte Werte gefunden werden (selbst für Trübheit im ersten Stoß des Regenwassers), wird das Regenwasser zwischengelagert und in der zentralen Kläranlage vor der Einleitung in den Fluss Lippe behandelt.

Anwendbarkeit

Kontinuierliche Überwachung kann bei kleineren Anlagen mit geringem Volumen an Regenwasser verglichen mit dem gesamten zu behandelnden Abwasser unwirtschaftlich sein. Diese Einrichtungen können systematisch das gesamte Regenwasser zur Behandlung führen, unabhängig davon, ob es kontaminiert ist oder nicht.

Beispielanlagen

- Chemiestandort Marl, Deutschland.

4.7.5 Sicherheitstechnische Bewertung

Die sicherheitstechnische Bewertung wird in diesem Dokument vorgestellt, da sie dabei helfen kann, Unfälle mit potentiell bedeutsamen Umweltbelastungen zu verhindern. Es ist jedoch nicht möglich, dieses Thema in diesem Dokument vollständig zu behandeln. Das Themenfeld der Prozesssicherheit ist viel weiter als hier dargestellt. Dieser Abschnitt sollte als ein einführender Überblick gesehen werden.

4.7.5.1 Physikalisch-chemische Sicherheitsbewertung chemischer Reaktionen

Beschreibung

Eine strukturierte sicherheitstechnische Bewertung einer Reaktion in einem bestimmten Verfahren in einer gegebenen Anlage kann entsprechend dem in Abbildung 4.7. dargestellten Schema durchgeführt werden. Die Bewertung wird für den Normalbetrieb durchgeführt (siehe Abbildung 4.8) und berücksichtigt Auswirkungen aufgrund von Abweichungen vom chemischen Prozess und Abweichungen beim Anlagenbetrieb (siehe Tabelle 4.27).

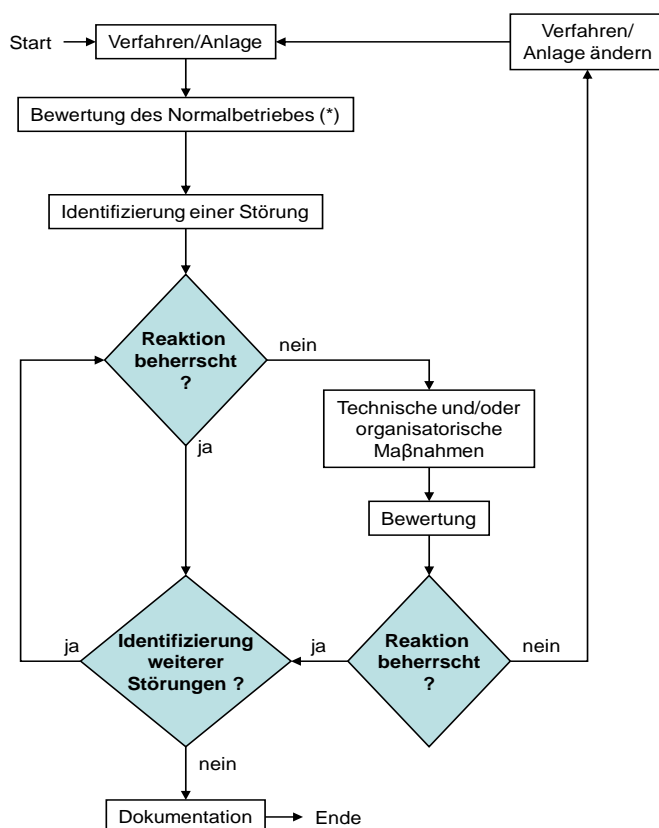


Abbildung 4.7: Ablauf der sicherheitstechnischen Bewertung

Anmerkung: (*) siehe Abbildung 4.8

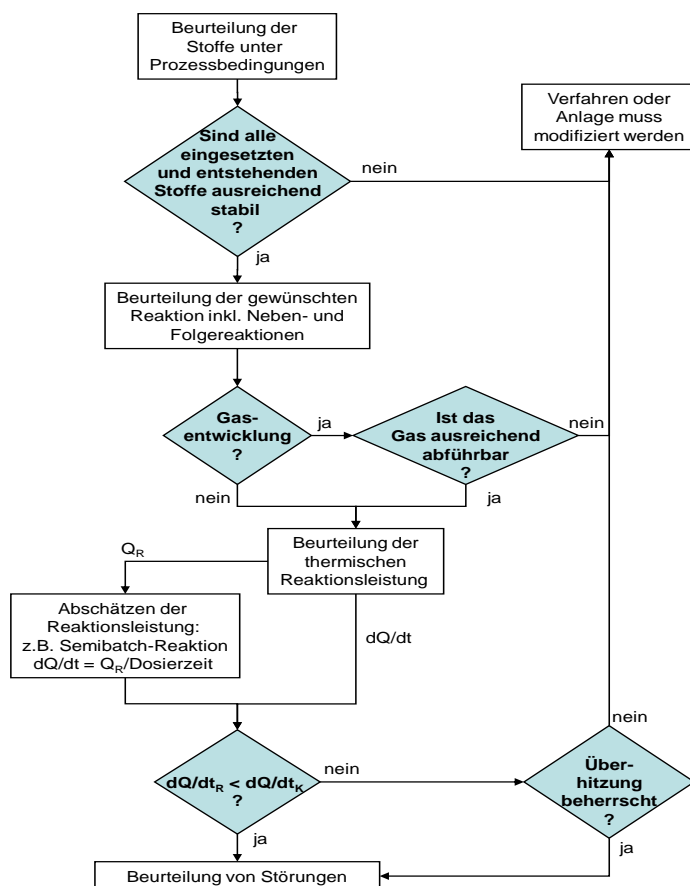


Abbildung 4.8: Iterative Bewertungsstrategie für Normalbetrieb

Versagen verursacht durch	ΔH_R	dM/dt	$\frac{(dQ_R/dt)}{(dQ_K/dt)}$	T_{exo}	$\Delta n_{subst.}$
Effekte infolge Abweichungen chemischer Prozesse					
Ausgangsmaterialien (Spezifikation, Natur, Eigenschaften), z. B. <ul style="list-style-type: none"> • Kontamination mit katalytischem Effekt • erhöhte/verringerte Konzentration • Rückstände von vorherigem Gebrauch • Zersetzung von Aktivatoren/Inhibitoren (z. B. als ein Ergebnis von langer Lagerdauer) 					
Gegenwart von Ausgangsmaterialien/Hilfsstoffen, z. B. <ul style="list-style-type: none"> • Verwendetes Lösungsmittel • Lösungsvermittler • Aktivator/Inhibitor 					
Messungen, z. B. <ul style="list-style-type: none"> • falsche Substanz, falsche Mengen/Verhältnisse • geänderte Messsequenz • falsche Messrate 					
Reaktionsbedingungen, z. B. <ul style="list-style-type: none"> • Veränderung des pH Wertes • Temperaturerhöhung/-verringerung • Reaktions-/Verweilzeit, verzögerter Reaktionsstart • Erhöhung von Nebenprodukten/Rückständen 					
Mischen, z. B. <ul style="list-style-type: none"> • fehlerhaftes Rühren • Trennung von Feststoffen/Katalysatoren 					
Effekte infolge Abweichungen beim Betrieb der Anlage					
Verfügbarkeit von Hilfsenergie, z. B. <ul style="list-style-type: none"> • Pressluft, Stickstoff • elektrischer Strom • Wärmedium, Kühlmedium • Ventilation 					
Wärme/Kühlmedium (Temperatur), z. B. <ul style="list-style-type: none"> • Temperatur höher/niedriger als die definierte Temperatur zum sicheren Prozessbetrieb 					
Prozessapparate, z. B. <ul style="list-style-type: none"> • Versagen 					
Materialflüsse, z. B. <ul style="list-style-type: none"> • Versagen von Pumpen/Ventilen • Falscher Betrieb von Ventilen • Blockieren von Leitungen/Ventilen/Dichtungen (insbesondere Entlüftungsleitungen) • Rückfluss von anderen Teilen der Anlage 					
Füllstände, z. B. <ul style="list-style-type: none"> • Überfüllen • Leckage von einem Ventil • Überflutung von Kondensatoren (Wärmetauscher) 					
Rührer, z. B. <ul style="list-style-type: none"> • Versagen • Erhöhte Viskosität • mechanische Einführung von Wärme 					
Integrität von Komponenten, z. B. <ul style="list-style-type: none"> • Korrosion (insbesondere mit Produktaustritt von /an Wärmeträgersysteme) • mechanische Beschädigung 					

Tabelle 4.27: Vorlage zur Analyse der Effekte infolge Abweichungen der chemischen Prozesse oder des Betriebs der Anlage

Alle relevanten physikalisch-chemischen Sicherheitsdaten von Substanzen und Reaktionen sollten neben technischen und organisatorischen Sicherheitsvorkehrungen im Hinblick auf den notwendigen Betrieb bewertet werden. Wichtige physikalisch-chemische Kenndaten, die berücksichtigt werden müssen, sind z. B.:

- Reaktionsenthalpien (ΔH_R) sowohl für die betreffende Reaktion als auch für mögliche sekundäre Reaktionen (z. B. Zersetzung)
- mögliche Gasbildung (M) und die Rate der Gasbildung (dM/dt) oder entsprechende abgeleitete Parameter der Reaktion oder einer möglichen Zersetzung
- Rate der Wärmeproduktion (dQ_R/dt), wo sinnvoll als Funktion der Temperatur
- gesamte Wärmeableitungskapazität des Systems (dQ_K/dt)
- Grenztemperatur (T_{exo}) für die thermische Stabilität der betreffenden Substanzen und die Reaktionsmischungen unter Prozessbedingungen
- Bildung neuer unerwünschter Produkte oder Nebenprodukte ($\Delta n_{subst.}$), welche zu einer Erhöhung der Reaktionsenthalpie oder Gasbildung oder einer Absenkung der Grenztemperatur (T_{exo}) führen.

Maßnahmen zur Sicherstellung einer adäquaten Prozesskontrolle beinhalten (ohne Rangfolge):

Vorbeugende Maßnahmen	Auslegungsmaßnahmen
(bevorzugt) - organisatorische Maßnahmen - Konzepte mit regelungstechnischen Verfahren - Reaktionsstopper - Notfallkühlung	- druckfeste Konstruktion - Druckentlastung einschließlich notwendigem Auffangvolumen

Erzielte Umweltvorteile

- Vermeidung von Großschadensereignissen und Substanzfreisetzungen.

Anwendbarkeit

- Ähnlich zu chemischen Reaktionen und auch anwendbar auf andere Operationen, z. B. Trocknung oder Destillation
- Wichtige Sicherheitsbeispiele sind der Umgang mit organischen Stäuben oder Lösungsmitteldämpfen.

Wirtschaftlichkeit

- zusätzliche Kosten für Sicherheitsmaßnahmen
- hohe Kosten im Fall einer druckfesten Konstruktion.

Anlass zur Umsetzung

- Prozesssicherheit.

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt OFC [18, European IPPC Bureau, 2004].

4.7.5.2 Vermeidung durchgehender Reaktionen

Beschreibung

Ein unkontrollierter Reaktionsablauf kann schwere Folgen haben. Deshalb müssen Anlagen darauf ausgerichtet sein, Bedingungen zu vermeiden, die eine Abweichung der Reaktion begünstigen. Möglich ist dies durch Prozessdesign, -kontrolle, Instrumentalisierung und durch Sicherheitssperren, um ein Wiederauftreten ähnlicher Ereignisse zu vermeiden. Bei den Betriebsanlagen sollten folgende Schritte unternommen werden, um einen unkontrollierten Reaktionsablauf zu vermeiden:

- Änderung des Verfahrens zur Verbesserung der inhärenten Sicherheit. Inhärent sichere Verfahren in Erwägung ziehen, um die Abhängigkeit von administrativen Kontrollen zu verringern.
- Minimierung der Gefahr menschlicher Fehler
- Verstehen von Ereignissen, die zu einem Überdruck und schließlich zu Behälterbruch führen können
- Gelerntes umsetzen. Über die Fragen der Qualitätskontrolle und Bedienungsfehler hinausgehen und die eigentlichen Ursachen identifizieren
- Standardarbeitsanweisungen (SOPs) evaluieren
- Ausbildung und Aufsicht der Beschäftigten evaluieren
- Maßnahmen zur Hemmung eines unkontrollierten Reaktionsablaufs (z. B. Neutralisation, Quenchen) evaluieren
- die Wirksamkeit des Druckentlastungssystems evaluieren.

Erzielte Umweltvorteile

- Vermeidung von unkontrolliertem Reaktionsablauf und damit verbundenen Auswirkungen.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar besonders im Fall exothermer Reaktionen
- Auch wichtig für gelagerte Güter mit einem Potential zur Autoreaktion.

Anlass zur Umsetzung

- Vermeidung von Schadensereignissen und Emissionen in die Umwelt.

Referenzliteratur

BVT-Merkblatt OFC[18, European IPPC Bureau, 2004].

4.7.6 Umweltmanagementtechniken

Beschreibung

Die höchste Umwelteffizienz wird gewöhnlich durch die Einführung der besten Technologie und deren effektiven und effizienten Betrieb erreicht. Dieses wird durch die Definition für “Techniken“ der IVU-Richtlinie als “sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt“ gewürdigt.

Für IVU-Anlagen ist ein Umweltmanagementsystem (UMS) ein Instrument für den Betreiber um die Auslegung, Konstruktion, Instandhaltung, Betrieb und Stilllegung auf systematische nachvollziehbare Weise zu anzugehen. Das UMS beinhaltet die organisatorische Struktur, Verantwortlichkeiten, Handlungen, Prozeduren, Prozesse und die Quellen für die Erarbeitung, Umsetzung, Erhaltung, Bewertung und Überwachung der umweltpolitischen Verfahrensweise. Das UMS ist am effektivsten und effizientesten, wenn es einen integrierten Bestandteil des übergreifenden Managements und Betriebs einer Anlage darstellt.

Innerhalb der EU haben sich viele Organisationen selbst verpflichtet, ein UMS basierend auf EN ISO 14001: 2004 oder dem „EU Eco-Management and audit schema“ EMAS, dt.: Öko-Audit, einzuführen. EMAS beinhaltet die Anforderungen des Managementsystems des EN ISO 14001, betont aber zusätzlich die Gesetzeseinhaltung, Umwelteffizienz und Mitarbeiterbeteiligung. Ferner benötigt man eine externe Prüfung und Bewertung des Managementsystems und Auditverfahrens durch eine akkreditierte Zertifizierungsstelle oder einen externen UMS-Prüfer (eine Selbstverpflichtung des EN ISO 14001 ist eine Alternative zum externen UMS-Prüfer). Es gibt mehrere Organisationen, die auch nicht-standardisierte UMS eingeführt haben.

Während beide standardisierte Systeme (EN ISO 14001: 2004 und EMAS) und nicht-standardisierte (“kundenspezifische”) Systeme im Prinzip die Organisation als Einheit betrachten, nimmt das vorliegende Dokument eine engere Betrachtungsweise ein, welche nicht alle Aktivitäten des Organisation wie z. B. in Bezug auf die Produkte und Dienste berücksichtigt, weil die regulierte Einheit unter der IVU-Richtlinie die Anlage ist (wie in Artikel 2 definiert).

Ein Umwelt-Managementsystem (UMS) für eine IVU-Anlage kann folgende Merkmale beinhalten:

- (a) Definition einer Umweltpolitik
- (b) Planung und Festlegung der Vorgaben und Ziele
- (c) Einführung und Betrieb der Prozeduren
- (d) eine Leistungskontrolle und Korrekturmaßnahmen
- (e) Managementbewertung
- (f) Vorbereitung eines regelmäßigen Umweltberichts
- (g) Validierung durch eine akkreditierte Zertifizierungsstelle oder einen externen UMS-Prüfer.
- (h) Auslegungsbetrachtung für ein Stilllegungsdesign
- (i) Entwicklung sauberer Technologien
- (j) Benchmarking.

Diese Eigenschaften werden unten detaillierter erklärt. Für detaillierte Informationen über Komponenten (a) bis (g), die alle in EMAS enthalten sind, wird der Leser auf die unten beschriebene Referenzliteratur verwiesen.

(a) Definition einer Umweltpolitik

Das oberste Führungsgremium ist für die Definition einer Umweltpolitik für eine Anlage verantwortlich und muss sicherstellen, dass:

- sie in Bezug auf Art, Umfang und Umweltauswirkungen ihrer Aktivitäten angemessen ist
- sie eine Verpflichtung zur Vermeidung und Überwachung von Umweltbelastungen enthält
- sie eine Verpflichtung zur Einhaltung der geltenden rechtlichen Verpflichtungen und anderer Anforderungen enthält, zu denen sich die Organisation bekennt
- sie den Rahmen für die Festlegung und Bewertung der umweltbezogenen Zielsetzungen und Einzelziele bildet
- sie dokumentiert und allen Mitarbeitern kommuniziert wird
- sie für die Öffentlichkeit und alle interessierten Parteien zugänglich ist.

(b) Planung, z. B.:

- Prozeduren zur Ermittlung der Umweltaspekte einer Einrichtung, um solche Aktivitäten zu bestimmen, die einen bedeutende Auswirkungen auf die Umwelt haben oder haben können und diese Information aktuell zu erhalten
- Prozeduren zur Ermittlung und Zugang zu rechtlichen und anderen Anforderungen, die die Organisation unterstützt und die auf die Umweltaspekte dieser Aktivitäten anwendbar sind
- Einsetzung und Überprüfung dokumentierter Umweltziele und –vorgaben unter Berücksichtigung der rechtlichen und anderer Anforderungen und die Meinung interessierter Kreise
- Einsetzung und regelmäßige Aktualisierung der Umweltmanagementprogramme einschließlich der Bestimmung der Verantwortung für die Ziel- und Vorgabenerreichung in jeder wichtigen Funktion und Ebene sowie der Mittel und Zeitrahmen, mit denen sie erzielt werden sollen.

(c) Verwirklichung und Betrieb der Prozeduren

Es ist wichtig, Systeme zu haben, die sicherstellen, dass Prozeduren bekannt, verstanden und befolgt werden. Daher beinhaltet ein effektives Umweltmanagement:

(i) Struktur und Verantwortung

- Definition, Dokumentation und Kommunikationsrollen, Verantwortung und Befugnisse, was die Ernennung eines spezifischen Managementbeauftragten einschließt
- Mittelverfügung ist essentiell zur Verwirklichung und Kontrolle des Umweltmanagementsystems sowie Personal und spezialisierte Fachkräfte, Technologie und finanzielle Mittel.

(ii) Training, Bewusstsein und Kompetenz

- Identifizierung von Trainingserfordernissen zur Sicherstellung eines zweckmäßigen Trainings für alles Personal der Aktivität, dessen Arbeit die Umwelteinflüsse signifikant beeinflussen kann.

(iii) Kommunikation

- Einführung und Aufrechterhaltung eines Verfahrens für die interne Kommunikation zwischen den verschiedenen Ebenen und Funktionsbereichen der Anlage, ferner ein Verfahren, das den Dialog mit externen interessierten Kreisen fördert, sowie Verfahren für die Entgegennahme, Dokumentation und, wo sinnvoll, Beantwortung relevanter Äußerungen externer interessierter Kreise

(iv) Mitarbeiterbeteiligung

- Mitarbeitereinbindung im Prozess zur Erzielung eines hohen Umweltschutzniveaus durch Anwendung geeigneter Formen der Mitwirkung wie das Vorschlagsbuchsystem oder projektbasierte Gruppenarbeit oder Umweltkomitees.

(v) Dokumentation

- Einführung und Aufrechterhaltung aktueller Informationen in Papier- oder elektronischer Form zur Beschreibung der Kernelemente des Managementsystems und ihrer Wechselwirkung und Zugang zu entsprechender Dokumentation.

(vi) Effiziente Prozesskontrolle

- adäquate Kontrolle der Prozesse bei allen Betriebszuständen, z. B. Vorbereitung, Anfahren, Routinebetrieb, Abfahren und Abweichungen im Anlagenbetrieb
- Identifizierung der Schlüsselindikatoren und Methoden für die Messung und Kontrolle dieser Parameter (z. B. Durchfluss, Druck, Temperatur, Zusammensetzung und Menge)
- Dokumentation und Analyse der Abweichungen im Anlagenbetrieb, um die Kerngründe zu identifizieren und um diese Abweichungen zu verhindern (dieses kann durch die „keine Schuld“ Kultur erleichtert werden, wobei die Identifizierung der Ursachen wichtiger als die Schuldzuweisung an Individuen ist).

(vii) Instandhaltungsprogramm

- Einsetzung eines strukturierten Programms zur Instandhaltung basierend auf technischen Beschreibungen der Anlage, Normen, etc. sowie jegliches Anlagenversagen und Konsequenzen
- Unterstützung der Instandhaltungsprogramme durch zweckmäßige Aufzeichnungssysteme und diagnostische Überprüfungen
- Eindeutige Zuordnung der Verantwortlichkeit für die Planung und Durchführung der Instandhaltung.

(viii) Notfallbereitschaft und -verhalten

- Einführung und Aufrechterhaltung von Prozeduren zur Ermittlung des Potentials und des Verhaltens bei Unfällen und Notfallsituationen und zur Vorbeugung und Abmilderung der Umwelteinflüsse, die mit ihnen verbunden sein können.

(d) Überprüfung und korrigierende Handlungen, z. B.:

(i) Aufzeichnung und Messung

- Einführung und Aufrechterhaltung von dokumentierten Verfahren zur Aufzeichnung und Messung auf regelmäßiger Basis, der Schlüsseigenschaften des Betriebs und Aktivitäten, die einen signifikanten Einfluss auf die Umwelt haben, einschließlich der Aufzeichnung der Information zur Verfolgung der Leistung, wichtiger betrieblicher Kontrollen und Übereinstimmung mit den Umweltzielen und -vorgaben der Anlage (siehe auch das Referenzdokument über Aufzeichnung der Emissionen)
- Einführung und Aufrechterhaltung von dokumentierten Verfahren zur periodischen Bewertung der Übereinstimmung mit den einschlägigen Umweltgesetzen und -regulierungen.

(ii) Korrektive und vorbeugende Aktion

- Einführung und Aufrechterhaltung von Verfahren zur Festlegung von Verantwortung und Befugnissen zur Behandlung und Untersuchung bei Nichtübereinstimmung mit Genehmigungsbedingungen, anderen gesetzlichen Anforderungen als auch Ziele und Vorgaben, Einleitung von Aktionen zur Abmilderung jeglicher verursachter Einflüsse und zur Initiierung und Vervollständigung korrektiver und vorbeugender Aktionen, die für die Größenordnung des Problems und dem erfahrenden Umwelteinfluss angemessen sind.

(iii) Aufzeichnungen

- Einführung und Aufrechterhaltung von Verfahren zur Identifikation, Erhaltung und Entsorgung von gesetzlichen, identifizierbaren und verfolgbaren Umweltaufzeichnungen einschließlich Trainingsaufzeichnungen und den Resultaten von Audits und Überprüfungen.

(iv) Audit

- Einführung und Aufrechterhaltung von Programmen und Prozeduren für periodische Umweltmanagementsystemaudits, die Diskussionen mit Personal, Inspektionen der betrieblichen Bedingungen und der Anlage und eine Überprüfung der Aufzeichnungen und Dokumentation beinhalten und in einen schriftlichen Bericht münden, die unabhängig und objektiv durch Mitarbeiter (interne Audits) oder externe Parteien (externe Audits) ausgeführt werden. Das Verfahren schließt sowohl den Auditumfang, Frequenz und Methoden als auch die Verantwortlichkeiten und Notwendigkeiten zur Ausführung der Audits und des Berichtwesens sein, um zu bestimmen, ob das Umweltmanagementsystem mit den geplanten Vereinbarungen übereinstimmt und ordnungsgemäß eingeführt und aufrechterhalten wird
- Vervollständigung des Audits oder des Auditzyklus in angemessenen Intervallen von nicht länger als drei Jahren in Abhängigkeit von der Natur, Größenordnung und Komplexität der Aktivitäten, der Signifikanz der verbundenen Umwelteinflüsse, der Wichtigkeit und Dringlichkeit der Probleme, die bei früheren Audits entdeckt wurden und die Historie der Umweltprobleme. Komplexere Aktivitäten mit einem signifikanteren Umwelteinfluss werden häufiger auditiert
- Einsetzung angemessener Mechanismen zur Sicherstellung der Umsetzung der Auditergebnisse.

(v) Periodische Bewertung der Einhaltung rechtlicher Bestimmungen

- Überprüfung der Einhaltung anwendbarer rechtlicher Umweltbestimmungen und der Bedingungen der Umweltgenehmigung(en) der Einrichtung
- Dokumentation der Bewertung.

(e) Managementbewertung, z. B.:

- Überprüfung des Umweltmanagementsystems durch das oberste Führungsgremium in von ihm festgelegten Intervallen zur Gewährleistung der fortdauernden Eignung, Angemessenheit und Wirksamkeit
- Sicherstellung der Sammlung der notwendigen Information, um das Management in die Lage zu versetzen, diese Bewertung ausführen zu können
- Dokumentation der Überprüfung.

(f) Vorbereitung eines regelmäßigen Umweltberichts:

- Vorbereitung eines Umweltberichts mit besonderem Fokus auf die in der Einrichtung erzielten Resultate im Vergleich mit den Umweltzielen und -vorgaben. Er wird regelmäßig erstellt - von einem Mal pro Jahr bis weniger häufig in Abhängigkeit von der Signifikanz der Emissionen, Abfallerzeugung, etc. Er beachtet den Informationsbedarf wichtiger interessierter Kreise und ist öffentlich zugänglich (z. B. in elektronischen Publikationen, Bibliotheken, usw.).

Bei der Herstellung des Bericht kann der Betreiber wichtige existierende Umwelteffizienzindikatoren verwenden, wenn sichergestellt wird, dass die gewählten Indikatoren:

- eine genaue Bewertung der Leistung der Einrichtung gestatten
- verständlich und eindeutig sind
- einen jährlichen Vergleich ermöglichen, um die Entwicklung der Umwelteffizienz der Einrichtung bewerten zu können

- iv. einen angemessenen Vergleich mit Industriesektoren, nationalen oder regionalen Benchmarks ermöglichen
- v. einen angemessenen Vergleich mit gesetzlichen Bestimmungen ermöglichen.

(g) Bestätigung durch Zertifizierungsinstitution oder externen UMS-Prüfer:

- Untersuchung und Bestätigung des Managementsystems, der Auditprozedur und des Umweltberichts durch eine akkreditierte Zertifizierungsinstitution oder externen UMS-Prüfer kann bei sorgfältiger Ausführung die Glaubwürdigkeit des Systems verstärken.

(h) Auslegungsbetrachtungen für Anlagenstilllegungen:

- Betrachtung des Umwelteinflusses einer eventuellen Stilllegung der Einheit im Stadium der Auslegung einer neuen Anlage, da Voraussicht die Stilllegung einfacher, sauberer und kostengünstiger macht
- eine Stilllegung stellt ein Umweltrisiko für die Kontamination von Land (und Grundwasser) dar und erzeugt große Mengen an festem Abfall. Vorbeugende Techniken sind prozessspezifisch, aber allgemeine Betrachtungen können die folgenden Punkte beinhalten:
 - i. Vermeidung von Untergrundstrukturen
 - ii. Einbau von Eigenschaften zur Erleichterung der Demontage
 - iii. Auswahl von Oberflächenbeschaffenheiten zur einfachen Dekontamination
 - iv. Einsatz einer Anlagenkonfiguration zur Minimierung eingeschlossener Chemikalien und Erleichterung des Abspülens oder Waschens
 - v. Auslegung flexibler eigenständiger Einheiten zur phasenweisen Schließung
 - vi. Verwendung biologisch abbaubarer und wieder verwendbarer Materialien wo möglich.

(i) Entwicklung sauberer Technologien:

- Umweltschutz sollte eine inhärente Eigenschaft jeder Prozessauslegungsaktivitäten durch den Betreiber sein, da Techniken, die zur frühesten möglichen Auslegungsphase berücksichtigt wird, sowohl wirksamer als auch kostengünstiger sind. Eine Betrachtung der Entwicklung sauberer Technologien kann z. B. durch F&E-Aktivitäten oder -Studien erfolgen. Als Alternative zu internen Aktivitäten können Absprachen getroffen werden, um auf dem neuesten Stand zu bleiben, Arbeiten bei anderen Betreibern oder Forschungsinstituten, die auf dem Feld aktiv sind, in Auftrag zu geben.

(j) Leistungsvergleich, z. B.:

- Durchführung systematischer und regelmäßiger Vergleiche mit dem Industriesektor, nationale oder regionale Benchmarks einschließlich der Energieeffizienz und Energieerhaltungsaktivitäten, Auswahl der Eingangsstoffe, Emissionen in Luft und Einleitungen in Wasser (Verwendung von z. B. des European Pollutant Emission Register, EPER), Verbrauch von Wasser und Abfallerzeugung.

Standardisierte und nicht-standardisierte UMS

Ein UMS kann die Form eines standardisierten oder nicht-standardisierten ("kundenspezifischen") Systems haben. Implementierung und Einhaltung eines international akzeptierten Standardsystems wie EN ISO 14001: 2004 kann dem UMS eine höhere Glaubwürdigkeit verschaffen, besonders wenn dies durch eine sorgfältige externe Nachprüfung bestätigt wird. EMAS bietet durch die Wechselwirkung mit der Öffentlichkeit durch den Umweltbericht und den Mechanismus zur Sicherstellung der Übereinstimmung mit den zutreffenden gesetzlichen Bestimmungen eine zusätzliche Glaubwürdigkeit. Auch nicht-

standardisierte Systeme können prinzipiell gleich wirksam sein, wenn sie sorgfältig ausgelegt und angewendet werden.

Erzielte Umweltvorteile

Die Einführung und Befolgung eines UMS lenkt die Aufmerksamkeit des Betreibers auf die Umwelteffizienz der Einrichtung. Besonders die Erhaltung und Befolgung klarer betrieblicher Prozesse sowohl für normale und anormale Situationen und die damit verbundene Linienverantwortung sollten sicherstellen, dass die Genehmigungsbedingungen der Einrichtung und andere Umweltziele und –vorgaben jederzeit eingehalten werden.

Umweltmanagementsysteme stellen typischerweise eine kontinuierliche Verbesserung der Umwelteffizienz der Einrichtung sicher. Je schlechter der Anfangspunkt ist umso mehr signifikante Kurzzeitverbesserungen können erwartet werden. Wenn die Einrichtung schon eine gute Gesamtumwelteffizienz hat, hilft das System dem Betreiber, die hohe Umwelteffizienz zu erhalten.

Medienübergreifende Effekte

Umweltmanagement-Techniken werden ausgelegt, um den gesamten Umwelteinfluss zu adressieren. Dies ist mit dem integrierten Ansatz der IVU-Richtlinie vereinbar.

Betriebsdaten

Keine spezifische Information berichtet.

Anwendbarkeit

Die oben beschriebenen Komponenten können typischerweise auf alle IVU-Anlagen angewendet werden. Der Umfang (z. B. Detaillierungsgrad) und die Beschaffenheit des UMS (z. B. standardisiert oder nicht-standardisiert) hängen allgemein von der Art, Baugröße und Komplexität der Einrichtung und dem Bereich der Umwelteinflüsse, die sie haben kann, ab.

Wirtschaftlichkeit

Es ist schwierig, die Kosten und die wirtschaftlichen Vorteile der Einführung und Erhaltung eines guten UMS genau zu bestimmen. Eine Anzahl von Studien ist unten aufgezeigt. Es sind jedoch nur Beispiele und ihre Ergebnisse sind nicht ganz schlüssig. Sie sind nicht für alle Sektoren in der EU repräsentativ und sollten daher mit Vorsicht behandelt werden.

Eine schwedische Studie von 1999 überwachte alle 360 ISO-zertifizierten und EMAS-registrierten Firmen in Schweden. Mit einer Beantwortungsquote von 50 % kommt sie u.a. zum Schluss, dass:

- die Aufwendungen für die Einführung und den Betrieb eines UMS hoch sind, aber nicht unangemessen, außer bei sehr kleinen Unternehmen. Es wird erwartet, dass die Aufwendungen zukünftig abnehmen
- ein höherer Grad an Koordination und Integration des UMS mit anderen Managementsystemen wird als möglicher Weg zur Reduzierung der Kosten angesehen
- die Hälfte aller Umweltziele und –vorgaben ergeben eine Amortisierung innerhalb eines Jahres durch Kosteneinsparungen und/oder zusätzliche Erträge
- die höchsten Kosteneinsparungen wurden die reduzierte Ausgaben für Energie, Abfallbehandlung und Rohstoffe erzielt

- die meisten Unternehmen denken, dass ihre Marktposition durch das UMS gestärkt wurde. Ein Drittel der Unternehmen berichten steigende Erträge durch ein UMS.

In einigen Mitgliedsstaaten werden geringere Überwachungsgebühren berechnet, wenn die Einrichtung ein Zertifikat besitzt.

Eine Anzahl von Studien zeigt, dass es ein inverses Verhältnis zwischen der Firmengröße und den Kosten für die Einführung eines UMS gibt. Eine ähnliche inverse Beziehung besteht für die Amortisationsperiode des investierten Kapitals. Beide Elemente beinhalten ein weniger vorteilhaftes Kosten/Nutzen-Verhältnis bei der Implementierung eines UMS in KMUs im Vergleich zu größeren Unternehmen.

Nach einer Schweizer Studie variieren die Durchschnittskosten für den Aufbau und Betrieb der ISO 14001 zwischen:

- für eine Firma mit zwischen 1 und 49 Mitarbeitern: CHF 64000 (EUR 44000) für den Aufbau des UMS und CHF 16000 (EUR 11000) pro Jahr für den Betrieb
- für einen industriellen Standort mit mehr als 250 Mitarbeitern: CHF 367000 (EUR 252000) für den Aufbau des UMS und CHF 155000 (EUR 106000) pro Jahr für den Betrieb.

Diese Durchschnittsangaben verkörpern nicht notwendigerweise die tatsächlichen Kosten für einen gegebenen industriellen Standort, weil diese Kosten auch eine hohe Abhängigkeit von der Anzahl signifikanter Elemente (Schadstoffe, Energieverbrauch...) und von der Komplexität der zu untersuchenden Probleme besitzen.

Eine neuere Deutsche Studie (Schaltegger, Stefan und Wagner, Marcus, Umweltmanagement in deutschen Unternehmen - der aktuelle Stand der Praxis, Februar 2002, p. 106) zeigt die folgenden Kosten für EMAS für verschiedene Branchen. Es ist anzumerken, dass diese Zahlen wesentlich niedriger als die der oben zitierten Schweizer Studie sind. Dies ist eine Bestätigung der Schwierigkeiten, die Kosten eines UMS zu bestimmen.

Kosten für den Aufbau (EUR):

Minimum	- 18750
Maximum	- 75000
Durchschnitt	- 50000

Kosten für die Bestätigung (EUR):

Minimum	- 5000
Maximum	- 12500
Durchschnitt	- 6000

Eine Studie von einem Deutschen Institut von Unternehmern (Unternehmerinstitut/Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI/ASU, 1997, Umweltmanagementbefragung – Öko-Audit in der mittelständischen Praxis – Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigerung von Umweltmanagementsystemen in der Praxis, Bonn.) gibt Informationen über die durchschnittlichen jährlichen erzielten Einsparungen für EMAS und die durchschnittliche Amortisationszeit. Den Implementierungskosten von EUR 80000 standen z. B. jährliche Einsparungen von EUR 50000 gegenüber. Dies entspricht einer Amortisationszeit von ca. einem und einem halben Jahr.

Externe Kosten in Bezug auf die Überprüfung des Systems können aus der Leitlinie des International Accreditation Forum (<http://www.iaf.nu>) abgeschätzt werden.

Anlass für die Umsetzung

Umweltmanagementsysteme können eine Anzahl von Vorteilen bieten z. B:

- verbesserter Einblick in die umwelttechnischen Aspekte des Unternehmens
- verbesserte Basis für Entscheidungen
- verbesserte Motivation des Personals
- zusätzliche Gelegenheiten zur Reduzierung betrieblicher Kosten und Verbesserung der Produktqualität
- verbesserte Umwelteffizienz
- verbessertes Unternehmensimage
- reduzierte Haftungs-, Versicherungs- und Nichteinhaltungskosten
- erhöhte Attraktivität für Mitarbeiter, Kunden und Investoren
- erhöhtes Vertrauen der Behörden, was zu einer geringeren behördlichen Aufsicht führen kann
- verbessertes Verhältnis zu Umweltgruppen.

Beispielanlagen

Die unter (a) bis (e) oben beschriebenen Eigenschaften sind Elemente der EN ISO 14001: 2004 und des European Community Eco-Management und Audit Schemas (EMAS), wogegen die Elemente (f) und (g) spezifisch für EMAS sind. Diese zwei standardisierten Systeme werden in einer Anzahl von IVU-Einrichtungen angewendet. 357 Organisationen in der EU-Chemieindustrie (NACE code 24) sind z. B. im Juli 2002 unter EMAS registriert. Die meisten davon betreiben IVU-Anlagen.

In Großbritannien führte die Environment Agency of England und Wales in 2001 unter IPC (der Vorstufe zu IVU) regulierten Einrichtungen eine Umfrage durch. Sie zeigte, dass 32 % der Antwortenden unter ISO 14001 zertifiziert (entsprechend 21 % aller IPC-Einrichtungen) und 7 % unter EMAS registriert waren. Alle Zementbetriebe in Großbritannien (etwa 20) sind unter ISO 14001 zertifiziert und die Mehrheit ist unter EMAS registriert. In Irland, wo die Etablierung eines UMS (nicht notwendigerweise standardisierter Natur) für IPC-Lizenzen erforderlich ist, haben nach Schätzung 100 von etwa 500 lizenzierten Einrichtungen ein UMS nach ISO 14001 eingeführt. Die anderen 400 Einrichtungen haben sich für ein nicht-standardisiertes UMS entschieden.

Referenzliteratur

(Bestimmung (EC) Nr. 761/2001 des Europäischen Parlaments und des Rats, die eine freiwillige Teilnahme von Organisationen in einem Öko-Management und Audit Schema gestattet (EMAS), OJ L 114, 24/4/2001, http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index_en.htm)

(EN ISO 14001: 2004, <http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html>; <http://www.tc207.org>)

5 ALLGEMEINE BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN

Zum Verständnis dieses Kapitels und seines Inhalts wird der Leser auf das Vorwort dieses Merkblattes verwiesen und dort insbesondere auf den fünften Abschnitt: „Zum Verständnis und Gebrauch dieses Merkblattes“. Die Techniken und assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte oder -wertebereiche, die in diesem Kapitel dargestellt werden, wurden durch ein iteratives Vorgehen ermittelt, das die folgenden Schritte umfasste:

- Identifikation der wichtigsten Umweltthemen des Produktionsbereiches
- Prüfung der relevantesten Techniken, um diese Hauptprobleme anzugehen
- Identifizierung des besten Leistungsstandes im Umweltschutz auf der Grundlage der verfügbaren Daten in der Europäischen Union und weltweit
- Prüfung der Bedingungen, unter denen dieser Leistungsstand erreicht wurde, wie Kosten, medienübergreifende Effekte und die hauptsächlichen Beweggründe für die Anwendung der Technik
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte für den Produktionssektor im allgemeinen Sinn, entsprechend Artikel 2 (11) und Anhang IV der Richtlinie.

Bei jedem dieser Schritte sowie bei der Art und Weise, wie die Informationen hier dargestellt werden, spielte das durch das Europäische IPPC-Büro und durch die befassete Technische Arbeitsgruppe (TAG) eingebrachte Expertenwissen eine Hauptrolle.

Auf der Basis dieser Erfassung werden in diesem Kapitel Techniken und soweit möglich Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die sich mit der Anwendung der Besten Verfügbaren Techniken verbinden, für den Produktionssektor insgesamt als angemessen betrachtet werden und in vielen Fällen die gegenwärtige Leistung von einigen Anlagen innerhalb des Sektors wiedergeben. Soweit Emissions- und Verbrauchswerte als „assoziiert mit den Besten Verfügbaren Techniken“ vorgestellt werden, ist dies so zu verstehen, dass diese Werte den Leistungsstand im Umweltschutz darstellen, der bei Anwendung der beschriebenen Techniken in diesem Produktionsbereich erwartet werden kann, unter Beachtung eines ausgewogenen Verhältnisses von Kosten und positiven Effekten, wie es die Definition der BVT einschließt. Sie sind jedoch weder Emissions- noch Verbrauchsgrenzwerte und sollten nicht als solche verstanden werden. In manchen Fällen mag es technisch machbar sein, bessere Emissions- und Verbrauchswerte zu erreichen, aber aufgrund der Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht für den gesamten Produktionsbereich als BVT betrachtet. Dagegen können solche Werte in spezifischeren Fällen vertretbar sein, wenn besondere Veranlassungen vorliegen.

Die mit den BVT verbundenen assoziierten Emissions- und Verbrauchswerte müssen im Zusammenhang mit den gegebenenfalls angegebenen Referenzbedingungen gesehen werden (z. B. zeitliche Spanne der Mittelwertbildung).

Es muss zwischen dem oben beschriebenen Konzept der „BVT-assoziierten Werte“ und dem Terminus „erreichbarer Wert“ unterschieden werden, der an anderer Stelle in diesem Werk benutzt wird. Wenn ein Wert bei Anwendung einer bestimmten Technik oder Kombination von Techniken als „erreichbar“ bezeichnet wird, sollte dies so verstanden werden, dass zu erwarten ist, dass der Wert über einen längeren Zeitraum erreicht wird, wenn die besagten Techniken in einer gut gewarteten und gut betriebenen Anlage bzw. Prozess angewandt werden.

Soweit verfügbar, wurde die Beschreibung der Techniken im vorangegangenen Kapitel durch Angaben zu den Kosten ergänzt. Diese geben einen groben Anhaltspunkt für die Größenordnung der involvierten Kosten. Die konkreten Kosten für die Anwendung einer Technik hängen jedoch stark von der jeweiligen Situation ab, z. B. in Bezug auf Steuern, Abgaben und den technischen Gegebenheiten der betroffenen Anlage. Es ist nicht möglich, solche standortspezifischen Faktoren vollständig in diesem Werk zu berücksichtigen. Soweit

keine Kostenangaben vorliegen, wird von den Erfahrungen mit den existierenden Anlagen auf die wirtschaftliche Tragbarkeit der Techniken geschlossen.

Es ist beabsichtigt, dass die allgemeinen BVT in diesem Kapitel einen Referenzpunkt bilden, an dem die aktuelle Leistung einer bestehenden Anlage oder die Planungen für eine neue Anlage gemessen wird. Auf diese Weise werden sie die Bestimmung von angemessenen „BVT-basierten“ Bedingungen für eine Anlage oder die Festlegung allgemein verbindlicher Regeln gemäß Artikel 9(8) unterstützen. Es ist vorhersehbar, dass neue Anlagen so ausgelegt werden können, dass sie die hier dargestellten allgemeinen BVT-Werte erreichen oder überbieten. Es ist ebenfalls anzunehmen, dass die bestehenden Anlagen in Abhängigkeit von der technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit der Techniken im jeweiligen Einzelfall sich den allgemeinen BVT-Werten nähern oder sie übertreffen können.

Zwar geben die BVT-Merkblätter keine rechtlich bindenden Standards vor, sie liefern jedoch gemäß ihrer Bestimmung der Industrie, den Mitgliedstaaten und der Öffentlichkeit orientierende Informationen über die mit bestimmten angegebenen Techniken erreichbaren Verbrauchs- und Emissionswerte. Bei der Festlegung der angemessenen Grenzwerte ist es in jedem spezifischen Einzelfall erforderlich, die Zielsetzungen der IVU-Richtlinie und die lokalen Abwägungen in Betracht zu ziehen.

Empfehlungen als Hilfe für Anwender/Leser dieses Dokuments

Die folgenden Themen werden für den Leser dieses Dokuments als wichtig betrachtet:

- es wird dringend empfohlen, Kapitel 5 im Zusammenhang mit Kapitel 4 zu lesen. Um dem Leser dabei zu helfen, sind Verweise zu Kapitel 4 in Kapitel 5 angegeben
- zusätzlich zu den BVT-Verweisen in diesem Kapitel enthalten die BVT für eine SIC-Anlage auch Elemente aus anderen IVU-Dokumenten. In diesem Zusammenhang wird eine besondere Aufmerksamkeit auf die folgenden BVT-Merkblätter gelenkt:
 - Lagerung gefährlicher Substanzen und staubender Güter (ESB BREF, [8, European IPPC Bureau, 2003])
 - Industrielle Kühlsysteme (CV BREF, [31, European IPPC Bureau, 2000])
 - Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie (CWW BREF, [21, European IPPC Bureau, 2003])
 - Abfallverbrennungsanlagen (WI BREF, [34, European IPPC Bureau, 2004])
 - Abfallbehandlungsanlagen (WT BREF, [35, European IPPC Bureau, 2004])
 - Allgemeine Überwachungsgrundsätze (Monitoring) (MON BREF, [36, European IPPC Bureau, 2003]).

Im Hinblick auf den BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003] ist es von Nutzen, die folgenden Punkte zu beachten:

- dieses SIC-Dokument gestattet einen tieferen Einblick in die Anwendung einiger der für die Umwelt vorteilhaften Techniken, die im BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003] für die Produktion von SIC identifiziert wurden
- um es dem Leser dieses Dokumentes zu ersparen, das BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003] zurate zu ziehen, stellt Kapitel 4 dieses Dokumentes kurz solche Techniken dar, die eingehend im BVT-Merkblatt CWW [21, European IPPC Bureau, 2003] beschrieben werden. Dies bietet ferner den Vorteil, dass betriebliche Daten abgeleitet von und spezifisch für den SIC-Sektor für jede betrachtete Technik angegeben sind.

In diesem Dokument werden die BVT-Folgerungen für den SIC-Sektor auf zwei Ebenen dargestellt. Kapitel 5 stellt allgemeine BVT-Folgerungen dar, z. B. solche, die für den gesamten Sektor allgemein anwendbar sind. Wenn es Ausnahmen gibt, bei denen die BVT unter bestimmten Umständen oder Fällen nicht anwendbar sind, wird dieser Sachverhalt in den BVT Schlussfolgerungen erwähnt. Abschnitte 6.X.5 (z. B. Abschnitt 6.1.5, Abschnitt 6.2.5,

Abschnitt 6.3.5, Abschnitt 6.4.5, Abschnitt 6.5.5) enthalten spezifischere BVT-Schlussfolgerungen, z. B. solche für die Familien im Gültigkeitsbereich der SIC-Substanzen.

Bereitstellung von Roh- und Hilfsstoffen, Lagerung, Umschlag und Vorbereitung

BVT ist:

- 5.1 Verringerung des Aufkommens entsorgter Verpackungsmaterialien, z. B. durch das Rezyklieren „harter“ und „weicher“ gebrauchter Verpackungsmaterialien (siehe Abschnitt 4.2.1 und 4.2.2), sofern nicht Sicherheits- oder Gefahrenüberlegungen dagegen sprechen.

Synthese/Reaktion/Kalzinierung

BVT ist:

- 5.2 Verringerung der Emissionen und der erzeugten Rückstände durch eine oder eine Kombination von folgenden Maßnahmen:
 - a. Verwendung von Ausgangsstoffen mit einem hohen Reinheitsgrad (siehe Abschnitt 4.3.1)
 - b. Verbesserung der Reaktoreffizienzen (siehe Abschnitt 4.3.2)
 - c. Verbesserung der Katalysatorsysteme (siehe Abschnitt 4.3.3).

Bei diskontinuierlichen Prozessen ist BVT:

- 5.3 Optimierung der Ausbeute, eine Verringerung der Emissionen und eine Reduzierung des Abfallaufkommens durch sequenzierte Zugabe der Reaktionspartner und Reagenzien (siehe Abschnitt 4.3.4).

Bei diskontinuierlichen Prozessen ist weiterhin BVT:

- 5.4 Minimierung der Reinigungsvorgänge durch optimierte Abläufe bei der Addition von Roh- und Hilfsstoffen (siehe Abschnitt 4.3.4).

Produktumschlag und -lagerung

BVT ist:

- 5.5 Verringerung der erzeugten Reststoffe, z. B. durch Verwendung von Mehrwegbehältnissen/-trommeln für den Produkttransport (siehe Abschnitt 4.2.1).

Minderung von Abgasemissionen

BVT ist:

- 5.6 Minderung der Gesamtstaubemissionen im Abgas und Erreichen von Emissionswerten von 1 - 10 mg/Nm³ durch Einsatz einer oder mehrerer der folgenden Techniken:
 - a. Zyklone (siehe Abschnitt 4.4.2.1.2)
 - b. Gewebe- oder Keramikfilter (siehe Abschnitt 4.4.2.1.5)
 - c. Nassentstauber (siehe Abschnitt 4.4.2.1.3)
 - d. ESP (siehe Abschnitt 4.4.2.1.4).

Das untere Ende des Bereichs kann durch Einsatz von Gewebefiltern in Kombination mit anderen Minderungstechniken erreicht werden. Je nach Trägergas und Staubeigenschaften kann der Wertebereich jedoch höher liegen (siehe Abschnitt 4.4.2.1). Der Einsatz von Gewebefiltern ist nicht immer möglich z. B. wenn weitere Schadstoffe abgetrennt werden müssen (z. B. SO_x) oder wenn feuchte Abgase vorhanden sind (z. B. Gegenwart von flüssiger Säure).

Die zurückgewonnenen/entfernten Stäube werden, wenn möglich, in die Produktion zurückgeführt. Das Waschmedium wird, falls möglich, zurückgeführt.

BVT ist:

- 5.7 Minderung der HCN-Emissionen und das Erreichen von Emissionswerten von $<1 \text{ mg/m}^3$ durch Waschen mit einer alkalischen Lösung. Das Waschmedium wird, soweit möglich, zurückgeführt (siehe Abschnitt 4.4.3.1.5).

BVT ist:

- 5.8 Minderung der NH_3 -Emissionen und Erreichen von Emissionswerten von $<1,2 \text{ mg/m}^3$ durch Waschen mit einer sauren Lösung. Das Waschmedium wird, soweit möglich, zurückgeführt (siehe Abschnitt 4.4.3.1.5).

BVT ist:

- 5.9 Minderung der HCl-Emissionen z. B. durch Nasswäsche unter alkalischen Bedingungen (siehe Abschnitt 4.4.3.1.4). Wenn HCl die Hauptverunreinigung darstellt, können bei alkalischer Wäsche BVT-Werte von $3 - 10 \text{ mg/Nm}^3$ HCl erreicht werden.

Abwasserbehandlung und Minderung von Abwasseremissionen

Innerhalb des SIC-Sektors werden mindestens drei verschiedene Strategien zur Abwasserbehandlung verfolgt:

- Vorbehandlung auf dem Gelände der SIC-Einrichtung und abschließende Behandlung(en) in einer zentralen ABA auf dem Gelände eines größeren Standortes, wo sich die SIC-Anlage befindet
- Vorbehandlung und/oder finale Behandlung(en) in einer ABA auf dem Gelände der SIC-Anlage
- Vorbehandlung auf dem Gelände der SIC-Anlage und abschließende Behandlung(en) in einer kommunalen ABA.

Dieses Dokument gibt keiner dieser Strategien einen Vorzug. Alle drei Strategien werden als BVT betrachtet, wenn sie ordnungsgemäß auf die gegebene Abwassersituation angewendet werden. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass Artikel 2(6) bezüglich indirekter Wassereinleitungen Beachtung findet.

Der Ansatz folgt einem Entscheidungsbaum, um zu BVT-Schlüssen für eine angemessene Abwasserbehandlung für einen chemischen Standort zu kommen, der in Abbildung 4.1 dargestellt ist.

Es wurden keine allgemeinen Schlussfolgerungen bezüglich BVT über die Minderung von Schwermetallen in Abwässern abgeleitet. Es wurden jedoch spezifische Schlussfolgerungen bezüglich BVT über die Minderung von Schwermetallen in Abwässern für drei der in diesem Dokument aufgeführten fünf SIC-Beispielgruppen gezogen, nämlich für anorganische Spezialpigmente (siehe Abschnitt 6.1.5, BVT 6.1.11 und BVT 6.1.12), für Silikone (siehe Abschnitt 6.3.5, BVT 6.3.14) und für anorganische Explosivstoffe (siehe Abschnitt 6.4.5, BVT 6.4.7). Informationen über die Minderung von Schwermetallen in Abwasser bei der Herstellung von Stoffen, die nicht als Beispielgruppen in diesem Dokument aufgeführt sind, finden sich im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie [21, European IPPC Bureau, 2003].

Als allgemeine Maßnahme ist BVT:

- 5.10 Zuordnung kontaminierter Abwasserströme entsprechend ihrer Schadstoffbelastung. Anorganisches Abwasser ohne relevante organische Komponenten wird von organischem Abwasser getrennt und in Spezialbehandlungsanlagen geleitet (siehe Abschnitt 4.4.1 und Abbildung 4.1).

Für Regenwasser ist BVT:

- 5.11 Minimierung der Verunreinigung von aufnehmenden Wasserströmen durch Anwendung aller folgender Maßnahmen:
- Minimierung der Regenwasserkontamination durch Aktivitäten in der Einrichtung, besonders durch Anwendung von Maßnahmen zur Minderung flüchtiger und diffuser Emissionen (siehe BVT 5.12, BVT 5.13 und BVT 5.17)
 - Kanalisation und Speicherung des Regenwassers (siehe Abschnitt 4.7.4), welches durch Aktivitäten der Anlage verunreinigt werden kann und Behandlung, falls notwendig. Anderes Regenwasser kann direkt entsorgt werden (siehe Abschnitt 4.7.4)
 - Überwachung der Einleitung dieses Regenwassers, wie in Abschnitt 4.7.4. beschrieben. Als verunreinigt identifiziertes Regenwasser wird wie bei b. oben beschrieben behandelt (siehe Abschnitt 4.7.4).

In manchen Fällen kann die Verwendung von Regenwasser als Prozesswasser zur Senkung des Frischwasserverbrauchs vorteilhaft für die Umwelt sein.

Infrastruktur

Für diffuse Emissionen ist BVT:

- 5.12 Minimierung insbesondere bei der Lagerung und dem Umschlag von Materialien/Erzeugnissen entstehender diffuser Staubemissionen durch Anwendung einer oder mehrerer der folgenden Techniken:
- Lagerung der Materialien in geschlossenen Systemen (z. B. Silos, siehe Abschnitt 6.3.4.1)
 - Nutzung überdeckter, gegen Regen und Wind geschützter Bereiche (siehe Abschnitt 6.3.4.1)
 - vollständiger oder teilweiser Einschluss von Produktionsvorrichtungen, z. B. Förderbänder (siehe Abschnitt 2.2)
 - Konstruktion der Vorrichtungen mit Abdeckungen und Rohren zum Auffangen (z.B. während des Einbringens ins Lager) und Verringern von Staubemissionen (z. B. Verwendung eines Gewebefilters, siehe Abschnitt 6.3.4.1)
 - Regelmäßiges Achten auf Ordnung und Sauberkeit z. B. durch Staubsaugen (siehe Abschnitt 4.7.6).
- 5.13 Minderung flüchtiger gasförmiger und flüssiger Emissionen (in Abhängigkeit von der zu regulierenden Verbindung) durch eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen:
- Unterhaltung regelmäßiger Programme zur Ermittlung und Reparatur von Leckagen (siehe Abschnitte 4.7.1 und 2.6.6)
 - Betreiben der Geräte bei leichtem Unterdruck (siehe Abschnitt 6.3.4.16)
 - Ersetzen von Flanschen durch Schweißverbindungen (siehe Abschnitt 2.6)
 - Verwendung von dichtungslosen Pumpen und Faltenbalgventilen (siehe Abschnitt 2.6)
 - Einsatz hochleistungsfähiger Dichtungssysteme (z.B. effektive Dichtungen und Flansche, Ventile und Pumpen mit hoch integrierter Abdichtung, siehe Abschnitt 2.6)
 - Regelmäßiges Achten auf Ordnung und Sauberkeit (siehe Abschnitt 4.7.6).

Für neue Einrichtungen ist BVT:

- 5.14 Verwendung eines computergesteuerten Systems für den Anlagenbetrieb (siehe Abschnitt 4.5.2). Dies gilt jedoch nicht in den Fällen, in denen Sicherheitsaspekte gegen automatische Betriebsabläufe sprechen (z. B. bei der Herstellung von SIC-Explosivstoffen).

Bei Anlagen, in denen sich feste gefährliche Verbindungen in Leitungen, Maschinen und Gefäßen ablageren können, ist BVT:

- 5.15 Unterhaltung eines geschlossenen Reinigungs- und Spülsystems (siehe Abschnitt 4.5.1).

Energie

BVT ist:

- 5.16 Verringerung des Energieverbrauchs durch eine optimierte Anlagengestaltung, -konstruktion und -betriebsweise, z. B. durch Anwendung der Pinch-Methode, soweit keine Sicherheitsaspekte dagegen sprechen (siehe Abschnitt 4.6.1).

Grenzübergreifende Techniken

BVT ist:

- 5.17 Bei der Handhabung von Stoffen, die ein potenzielles Risiko für eine Kontamination von Boden und Grundwasser darstellen, ist BVT die Minimierung der Boden- und Grundwasserverunreinigung durch Konstruktion, Bau, Betrieb und Unterhaltung von Anlagen auf eine Art und Weise, dass Materialaustritte auf ein Minimum beschränkt werden (siehe Abschnitt 4.7.1). Dies beinhaltet alle folgenden Punkte:
- stabile und ausreichend widerstandsfähige Abdichtung der Einrichtungen gegen mögliche mechanische, thermische oder chemische Belastungen. Dies ist besonders wichtig für sehr giftige Verbindungen, z. B. Cyanide, Phosphorverbindungen
 - Bereitstellung ausreichender Retentionsvolumina zur sicheren Rückhaltung von auslaufenden und Leckagesubstanzen, um eine Behandlung oder Entsorgung zu ermöglichen
 - Bereitstellung ausreichender Retentionsvolumina zur sicheren Rückhaltung von Löschwasser und kontaminiertem Oberflächenwasser
 - Be- und Entladung von Materialien wird nur in dafür bestimmten Arealen vorgenommen, die gegen Abläufe bei Leckagen geschützt sind.
 - Vor der Entsorgung werden alle Materialien in bestimmten, gegen Leckagen geschützte Arealen gesammelt und gelagert
 - Ausrüstung aller Pumpensämpfe oder anderer Behandlungsbehälter, von denen Leckagen ausgehen können, mit Füllstandsüberwachung oder aber die Pumpensämpfe werden regelmäßig durch Personal inspiziert
 - Ein Programm zum Testen und zur Inspektion von Tanks und Pipelines einschließlich der Flansche und Ventile ist etabliert und wird durchgeführt
 - Eine adäquate Versorgung mit Absperreinrichtungen und passendes Absorptionsmaterial ist vorhanden
 - Test und Demonstration der Unversehrtheit von Dämmen
 - Ausrüstung von Tanks mit Überfüllschutz
 - Lagerung von Materialien/Produkten in abgedeckten Flächen, um Regenwasser abzuhalten.

BVT ist:

- 5.18 Ein hohes Ausbildungsniveau und ständige Fortbildung des Personals (siehe Abschnitt 4.7.2). Dies beinhaltet alle folgenden Punkte:
- Verfügbarkeit von Personal mit einer fundierten Grundausbildung in chemischer Verfahrenstechnik und chemischen Betriebsabläufen
 - ständige innerbetriebliche Fortbildung des Anlagenpersonals
 - regelmäßige Bewertung und Registrierung der Personalleistungen
 - regelmäßige Schulung des Personals im Hinblick auf das Verhalten in Notfallsituationen, zu Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz sowie zu Vorschriften über Produkt- und Transportsicherheit.

BVT ist:

- 5.19 Anwendung der Grundsätze eines Branchenkodex, sofern ein solcher vorliegt (siehe Abschnitt 4.7.3). Dies beinhaltet alle folgenden Punkte:

- a. Anwendung sehr hoher Standards für Sicherheit, Umwelt- und Qualitätsaspekte bei der Herstellung von SIC
- b. Durchführung von Aktivitäten wie Audits, Zertifizierung und Fortbildung des Anlagenpersonals (in Verbindung mit BVT Nummer 5.18 und 5.22).

BVT ist:

- 5.20 Durchführung einer strukturierten sicherheitstechnischen Bewertung für den Normalbetrieb unter Berücksichtigung von Effekten infolge von Abweichungen innerhalb des chemischen Prozesses und Abweichungen im Anlagenbetrieb (siehe Abschnitt 4.7.5).

Um die angemessene Kontrolle eines Prozesses zu gewährleisten, ist BVT:

- 5.21 Anwendung einer oder mehrerer der folgenden Techniken (ohne Rangfolge, siehe Abschnitt 4.7.5):
- a. organisatorische Maßnahmen
 - b. steuer- und regelungstechnische Verfahren
 - c. Reaktionsstopper (e.g. Neutralisation, Quenchen)
 - d. Notfalkühlung
 - e. druckfeste Konstruktion
 - f. Systeme zur Druckentlastung.

Eine Reihe von Umweltmanagementtechniken wird als BVT festgelegt. Umfang (z. B. Detaillierungsgrad) und Natur des UMS (z. B. standardisiert oder nicht standardisiert) richten sich im Allgemeinen nach Art, Größe und Komplexität der Anlage und dem Spektrum der möglichen ökologischen Auswirkungen.

BVT ist:

- 5.22 Einführung und Einhaltung eines Umwelt-Managementsystems (UMS), dass angepasst an die jeweiligen Bedingungen die folgenden Merkmale einschließt (siehe Abschnitt 4.7.6):
- a. Festlegung einer umweltpolitischen Strategie durch die oberste Führungsebene (Die Verpflichtung der obersten Führungsebene wird als eine Vorbedingung für die erfolgreiche Anwendung anderer Elemente des UMS betrachtet)
 - b. Planung und Einführung der erforderlichen Verfahren
 - c. Umsetzung der Handlungsanweisungen mit besonderer Aufmerksamkeit für:
 - Struktur und Verantwortlichkeit
 - Fortbildung, Bewusstsein und Kompetenz
 - Kommunikation
 - Einbindung der Mitarbeiter
 - Dokumentation
 - effiziente Verfahrenskontrolle
 - Instandhaltungsprogramme
 - Notfallbereitschaft und -verhalten
 - Sicherstellung der Befolgung von Umweltgesetzen
 - d. Leistungskontrolle und Korrekturmaßnahmen mit besonderer Aufmerksamkeit für:
 - Aufzeichnung und Messung (siehe auch BVT-Merkblatt Allgemeine Überwachungsgrundsätze)
 - Korrigierende und vorbeugende Maßnahmen
 - Erhaltung der Aufzeichnungen
 - unabhängige (wenn praktikabel) interne Audits zur Bestimmung, ob ein Umwelt-Managementsystems mit den geplanten Regelung übereinstimmt, richtig eingeführt und erhalten wird
 - e. Nachprüfung durch die oberste Führungsebene.

Drei weitere Eigenschaften, welche die obigen Themen schrittweise ergänzen können, werden als Unterstützungsmaßnahmen betrachtet. Ihre Abwesenheit ist jedoch im Allgemeinen mit BVT nicht inkonsistent. Diese drei zusätzlichen Schritte sind:

- f. Prüfung und Validierung des Managementsystems und Auditverfahrens durch eine akkreditierte Zertifizierungsstelle oder einen externen UMS-Prüfer
- g. Vorbereitung und Veröffentlichung (und möglicherweise externe Bestätigung) eines regelmäßigen Umweltberichts, der alle signifikanten Umweltaspekte einer Anlage beschreibt, wodurch ein jährlicher Vergleich mit Umweltzielen und -vorgaben als auch, wo angebracht, ein Leistungsvergleich in der Branche ermöglicht wird
- h. Einführung und Befolgung eines international akzeptierten freiwilligen Systems wie EMAS und EN ISO 14001:1996. Dieser freiwillige Schritt kann dem UMS eine höhere Glaubwürdigkeit verleihen. Besonders EMAS, welches alle der oben erwähnten Eigenschaften verkörpert, erzeugt eine höhere Glaubwürdigkeit. Auch nicht-standardisierte Systeme können jedoch prinzipiell gleich wirksam sein, wenn sie sorgfältig ausgelegt und angewendet werden.

Speziell für den SIC Sektor ist es auch wichtig, die folgenden möglichen Eigenschaften eines UMS zu betrachten:

- i. Umweltbelastung aus einer letztendlichen Außerbetriebnahme der Anlage bei Planung einer Neuanlage
- j. Entwicklung sauberer Technologien
- k. Wo anwendbar, Durchführung eines regelmäßigen Leistungsvergleichs im Industriesektor einschließlich Energieeffizienz und Energieeinsparmaßnahmen, Auswahl der Rohstoffe, Emissionen in die Luft, Einleitung ins Abwasser, Wasserverbrauch und Abfallerzeugung.

6 ILLUSTRATIVE FAMILIES OF SPECIALITY INORGANIC CHEMICALS

6.1 Speciality inorganic pigments

With the notable exception of titanium dioxide (TiO_2) and carbon black, inorganic pigments produced industrially by chemical processes (that is most of the inorganic pigments used) are considered *speciality chemicals* according to the definition adopted for the purpose of the SIC BREF work. Titanium dioxide (a white pigment which is the largest inorganic pigment produced worldwide) and carbon black are considered large volume chemicals and are, therefore, addressed in the LVIC-S BREF [24, European IPPC Bureau, 2004].

As a consequence, in this section, the terms ‘inorganic pigments’ and ‘speciality inorganic pigments’ are used interchangeably and refer to the family of inorganic pigments produced industrially by chemical processes excluding titanium dioxide and carbon black.

The industrial production of organic pigments and dyes by chemical processes (pigments are defined as colouring agents that are practically insoluble in an application medium, whereas dyes are colouring agents that are soluble in an application medium) is addressed in the Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Organic Fine Chemicals [18, European IPPC Bureau, 2004].

As the information contained in this document focuses on inorganic pigments produced industrially by chemical processes, the production of natural (mined) pigments (e.g. iron oxide pigments such as haematite goethite) is not addressed in this document.

6.1.1 General information

[10, ANFFECC/CERAMICOLOR/EPSOM/VdMi, 1998] [17, Rudolph and Köppke, 2003]

Inorganic pigments are insoluble, fine particulate solid colourants, whose optical effects are based on selective (in the case of white pigments also on non-selective) light absorption and on light scattering. They are physically and chemically stable and unaffected by the vehicle or substrate in which they are incorporated.

Inorganic pigments can be classified into different categories according to their use as colourants:

- **white pigments:** e.g. zinc sulphide pigments (i.e. pure zinc sulphide and Lithopone – composed of a mixture of barium sulphate and zinc sulphide), barium sulphate, zinc oxide
- **coloured pigments:** e.g. iron oxides (red, orange, yellow, brown), cobalt blue, cadmium sulphide, chromium yellow, Complex Inorganic Coloured (CIC) pigments, bismuth vanadate pigments
- **black pigments:** e.g. black iron oxide, iron chromium black.

Besides their function for the colouring of materials, they can also be classified as follows:

- **magnetic data storage pigments:** e.g. iron oxides (doped or non-doped), chromium oxide, metallic iron pigments, barium ferrite pigments
- **corrosion-inhibiting pigments:** e.g. phosphate pigments, borate pigments, chromate pigments
- **interference pigments:** e.g. on the basis of mica and titanium dioxide
- **transparent pigments:** e.g. iron oxide, cobalt blue
- **phosphorescent pigments:** e.g. alkaline earth sulphides
- **fillers:** e.g. calcium carbonate, synthetic amorphous silica.

Nearly all inorganic pigments are oxides, sulphides, oxide hydroxides, silicates, sulphates or carbonates. They generally consist of particles with uniform chemical composition with the exception of effect pigments and mixtures of different pigments.

6.1.1.1 Uses

The main uses of pigments are in paints and varnishes, plastics, printing inks for paper, textiles and leather, construction materials, cosmetics and ceramics.

The following properties are important when determining the use of pigments:

- general physico-chemical properties: chemical structure, humidity content, salt content, content of substances soluble in water and/or acid, particles size distribution, density and hardness
- resistance to light, heat, weather conditions and chemicals (maintaining stable optical and anti-corrosive properties)
- properties in combination with the coating system (e.g. dispersion ability, compatibility with certain binders).

Table 6.1 gives the main application fields for some inorganic pigments in Western Europe.

Application fields	Iron oxides	Chromium oxides	CIC
Paints and varnishes	29 %	50 %	30 %
Construction materials	60 %	25 %	5 %
Plastics	6 %	10 %	45 %
Inks for paper	2 %	-	-
Ceramics and enamels	1 %	7 %	20 %
Others	2 %	8 %	-

Table 6.1: Main application fields for some inorganic pigments in Western Europe

In Europe, inorganic pigments are produced in installations mainly located in Germany, Italy and Spain. Production of pigments are also reported in France, Portugal, the United Kingdom and the Netherlands.

6.1.1.1.1 Iron oxide pigments

Iron oxide pigments represent the main group of coloured pigments. Worldwide production in 1995 amounted to 600000 tonnes of synthetic pigments (pigments produced by chemical processes) and some 110000 to 120000 tonnes of natural (mined) pigments. The growing importance of iron oxide pigments is based on their chemical stability, large hue variety (yellow, orange, red, brown, black) and competitive prices compared to CIC and organic pigments. Iron oxides consist of chemically very different colouring substances, such as:

- α -FeOOH (yellow)
- γ -FeOOH (yellow-orange)
- Fe_3O_4 (black)
- γ - Fe_2O_3 (brown)
- α - Fe_2O_3 (red).

The high demand of pigments for the paints and construction materials industries can virtually be satisfied by synthetic iron oxide pigments. They possess the required chemical purity and can be produced in different particle sizes, which enables variation in both hiding power and hues to be achieved. Iron oxide pigments attain their maximum scattering power at a particle size of about $0.2\ \mu\text{m}$, the hiding power being lower for both larger and smaller particles. Particles smaller than $0.01\ \mu\text{m}$ lose their scattering power completely and are used for transparent colourants. Hues of synthetic iron oxide pigments can be adjusted by the selection of different qualities and particle sizes.

6.1.1.1.2 Complex Inorganic Coloured (CIC) pigments

Formerly named 'mixed-phase metal oxide pigments', Complex Inorganic Coloured (CIC) pigments have been renamed in order to express the fact that these pigments are not a mixture, but consist of a stable crystal lattice of different metal cations. The most important host-lattices are rutile, spinel, zircon, and haematite/corundum, but other stable structures exist.

Various CIC pigments are shown in Table 6.2.

CIC pigment system	CIC pigment common name	CIC pigment formula
Rutile pigments	Chromium antimony yellow	$(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Sb})\text{O}_2$
	Nickel antimony yellow	$(\text{Ti}, \text{Ni}, \text{Sb})\text{O}_2$
	Manganese antimony brown	$(\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Sb})\text{O}_2$
	Chromium tungsten brown	$(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{W})\text{O}_2$
	Titanium orange/yellow	$(\text{Ti}, \text{Sb})\text{O}_2$
	Vanadium antimony titanium grey	$(\text{Ti}, \text{V}, \text{Sb})\text{O}_2$
Spinel pigments	Cobalt alumina blue	CoAl_2O_4
	Cobalt zinc blue	$(\text{Co}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$
	Cobalt chromium blue green	$\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$
	Cobalt chromite green	CoCr_2O_4
	Zinc iron brown	$\text{Zn}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$
	Iron chromium brown	$\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$
	Iron chromium manganese brown	$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})\text{O}_4$
	Copper chromite black	CuCr_2O_4
	Chromium cobalt iron black	$(\text{Co}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$
	Chromium zinc alumina pink	$\text{Zn}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$
	Cobalt nickel zinc titanium green	$(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn})_2\text{TiO}_4$
	Manganese iron black	$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_4$
	Chromium iron manganese zinc brown	$(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})\text{O}_4$
	Iron titanium black	Fe_2TiO_4
	Cobalt tin blue	Co_2SnO_4
	Nickel iron brown	NiFe_2O_4
	Iron cobalt black	$(\text{Fe}, \text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$
	Zinc iron brown	$(\text{Zn}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$
	Chromium iron nickel black	$(\text{Ni}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$
	Chromium manganese zinc brown	$(\text{Zn}, \text{Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$
	Chromium iron nickel black	$(\text{Ni}, \text{Mn})(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$
	Zinc chromium cobalt aluminium blue	$(\text{Zn}, \text{Co})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$
Zircon pigments	Zirconium vanadium turquoise	$(\text{Zr}, \text{V})\text{SiO}_4$
	Zirconium praseodymium yellow	$(\text{Zr}, \text{Pr})\text{SiO}_4$
	Zirconium iron pink	$(\text{Zr}, \text{Fe})\text{SiO}_4$
	Zirconium silicon grey	$(\text{Zr}, \text{Fe})\text{SiO}_4$
Haematite/corundum pigments	Manganese alumina pink	$(\text{Mn}, \text{Al})_2\text{O}_3$
	Chromium alumina pink	$(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$
	Iron chromium black	$(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$
	Chromium green	Cr_2O_3
	Iron haematite brown	$(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$
Periclase	Cobalt nickel grey	$(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}$
Phenacite	Cobalt zinc silicate blue	$(\text{Co}, \text{Zn})_2\text{SiO}_4$
Olivine	Cobalt silicate blue	Co_2SiO_4
Baddeleyite	Zirconium vanadium yellow	$(\text{Zr}, \text{V})\text{O}_2$
Cassiterite	Tin vanadium yellow	$(\text{Sn}, \text{V})\text{O}_2$
	Chromium tin orchid	$(\text{Sn}, \text{Cr})\text{O}_2$
	Tin antimony grey	$(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2$
Sphene	Chromium tin pink	$\text{CaO}:\text{SnO}_2:\text{SiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3$
Garnet	Victoria green	$3\text{CaO}:\text{Cr}_2\text{O}_3:3\text{SiO}_2$
Pyrochlore	Lead antimony yellow	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$

Table 6.2: Examples of existing Complex Inorganic Coloured (CIC) pigments

In the manufacture of rutile pigments, the rutile lattice of titanium dioxide absorbs nickel (II) oxide, chromium (III) oxide, manganese (II) oxide or vanadium (III) oxide as colouring components and antimony (V) oxide, niobium (III) oxide or tungsten (III) oxide (or other modifiers) to maintain an average cation valency of four, similar to titanium. Incorporation of these oxides in the inorganic complex colour pigment results in the loss of their chemical identity and consequently of their original chemical, physical and physiological properties. Therefore, these rutile pigments are not considered as, e.g. nickel, chromium or antimony compounds, but as titanium compounds. Most of these rutile pigments are clearly defined in terms of toxicity and environmental behaviour by their own CAS and EINECS number. The same can be said about the other CIC pigment systems.

The importance of CIC pigments is steadily growing due to their extremely high stability and their resistance to high temperatures.

6.1.1.1.3 Zinc sulphide pigments and precipitated barium sulphate (blanc fixe)

Zinc sulphide pigments (pure zinc sulphide and lithopone) are pigments with very high whiteness. They are important speciality chemicals and find increasing application in paints and coatings as well as in plastics and synthetic fibres. Zinc sulphide is particularly suitable for incorporation in glass fibre reinforced plastics because it is significantly less hard than titanium dioxide. Zinc sulphide does not, therefore, damage the sensitive glass fibres embedded in the plastic. Final consumers are, e.g. the building, automotive and textile industries. Glass fibre reinforced plastics are used, *inter alia*, for the construction of high-tech sailing yachts, plastic car bodyshells and attractively styled sports equipment. Lithopone is a mixture of zinc sulphide and precipitated barium sulphate, also containing some zinc oxide.

High purity **precipitated barium sulphate** (also called 'blanc fixe') is used as a functional additive in paints and coatings, plastics and paper. In paints and coatings, it enhances the efficiency of coloured pigments by acting as a spacer between pigment particles; it is used, for example, in high quality top coats in the automotive industry. In powder coatings, it improves rheology as well as the mechanical performance parameters and permits optimum gloss values. Precisely defined particle sizes and geometries are the reason for many specialised uses of blanc fixe in plastic applications. In injection moulding, for instance, blanc fixe pigments facilitate the removal of the plastic component from the mould, while simultaneously enhancing the material's strength. In translucent plastic sheets, special blanc fixe grades ensure systematic light scattering. Used in paper production, blanc fixe has a beneficial effect on the paper's brightness and photostability leading to improved printing performances. As a contrast agent in medicine, high purity barium sulphate is used in the X-ray examination of the gastrointestinal tract.

6.1.1.2 Toxicity

Due to their low solubility (in water as well as in acids and alkalis), inorganic pigments bioavailability and toxicity are very low.

Most inorganic pigments are respirable fine particulate matter and contain heavy metals, so precautions have to be taken to protect the health of the workers at the place of production.

Although some of the raw materials used for the manufacture of CIC pigments are classified as dangerous, during the calcination process at high temperatures (around 1200 °C) a reaction takes place that forms a new substance with an extremely low solubility in water as well as acids and bases, with physical, chemical and toxicological properties that are very different from the properties presented by the raw materials of origin. Chemical elements have been fixed inside a very stable crystalline structure. Therefore, for most of the CIC pigments, calcination at high temperatures acts as an inertisation process where the final product achieved presents no danger.

6.1.1.3 Speciality inorganic pigments production and consumption in Europe and worldwide

The formidable increase of manufactured coloured products has led to the significantly growing demand of colourants in the last few decades. As natural (mined) pigments have not been able to satisfy this demand, the production of inorganic pigments has steadily increased.

The 1995 worldwide production of inorganic pigments (including TiO_2 and carbon black) amounted to some five million tonnes for colouring purposes. The main producers are the US and Western Europe (each representing about 30 % of worldwide production).

The estimated worldwide production of inorganic pigments in 1995 is given in Table 6.3 (some of the volumes reported can vary depending on the information source).

Inorganic pigments	Production in kilotonnes/year	Market share in %
Titanium dioxide	3170	66
Iron oxides (natural and synthetic)	720	15
Carbon black	530	11
Lithopone and zinc sulphide	190	4
Chromate	145	3
Chromium (III) oxide	48	1
Zinc oxide	<48	<1
Molybdate	<48	<1
Luster pigments	<48	<1
Complex Inorganic Coloured (CIC) pigments	<48	<1
Iron blue	<24	<0.5
Ultramarine	<24	<0.5

Table 6.3: Estimated worldwide production of inorganic pigments in 1995

The largest manufacturer of synthetic iron oxide pigments worldwide is located in Germany, with an annual production of 300000 tonnes.

In 2002, the worldwide annual consumption of rutile pigments amounted to 30000 tonnes. The worldwide annual consumption of spinel and zircon pigments was about 20000 tonnes. The consumption of haematite/corundum based CIC pigments was estimated to be about 15000 tonnes.

In 2002, the world production of precipitated barium sulphate was about 150000 tonnes, of which 110000 tonnes were produced in Europe.

The exclusive worldwide producer of zinc sulphide pigments is located in Duisburg, Germany.

At the Duisburg plant, there is integrated production of zinc sulphide, barium sulphate and lithopone with a capacity of 20000 tonnes of zinc sulphide and 75000 tonnes of barium sulphate and lithopone (composed of a mixture of barium sulphate and zinc sulphide). As the production of lithopone was shifted to China (except for the production of specialities), the Duisburg plant focuses on the production of zinc sulphide and barium sulphate pigments.

It should be noted that the production of cadmium pigments has decreased strongly over the years, in part due to European legislation encouraging substitution. There is no production of these pigments in Germany, although production has been reported in France and the UK.

In Europe, a speciality inorganic pigments facility produces between a few tonnes and 100000 tonnes of pigments per year.

6.1.1.4 Features of the European speciality inorganic pigments industry

In Europe, large enterprises (over 250 employees), medium sized enterprises (between 50 and 249 employees) and small companies (below 50 employees) manufacture speciality inorganic pigments. Within these companies, the workforce employed to run a pigments production facility is generally below 50. Production is carried out in small to large facilities using a continuous or a batch mode of operation. Production is carried out in standalone installations or in installations that are part of a larger chemical complex.

6.1.1.5 Economics

The speciality inorganic pigments industry is a mature industry. Most processes have been developed and adapted over the past 200 years. Emerging competition from outside the EU makes further expansion of this industry within the EU difficult. Zinc sulphide, barium sulphate and the majority of lithopone pigments are already produced outside the EU.

6.1.2 Applied processes and techniques

Due to the large variety of inorganic pigment products, production processes have, in many cases, been developed individually using the specific know-how of individual companies. Naturally, this know-how is confidential and detailed information (e.g. concerning process conditions, raw materials and additives) is not reported herein. Nevertheless, the general manufacturing principles and techniques used to produce inorganic pigments are described in this section.

Although many production processes have been developed to manufacture the very large variety of inorganic pigments, production may be broken down into the following two main activities:

- pigment synthesis
- pigment processing.

Figure 6.1 shows the main steps in the synthesis and processing of inorganic pigments.

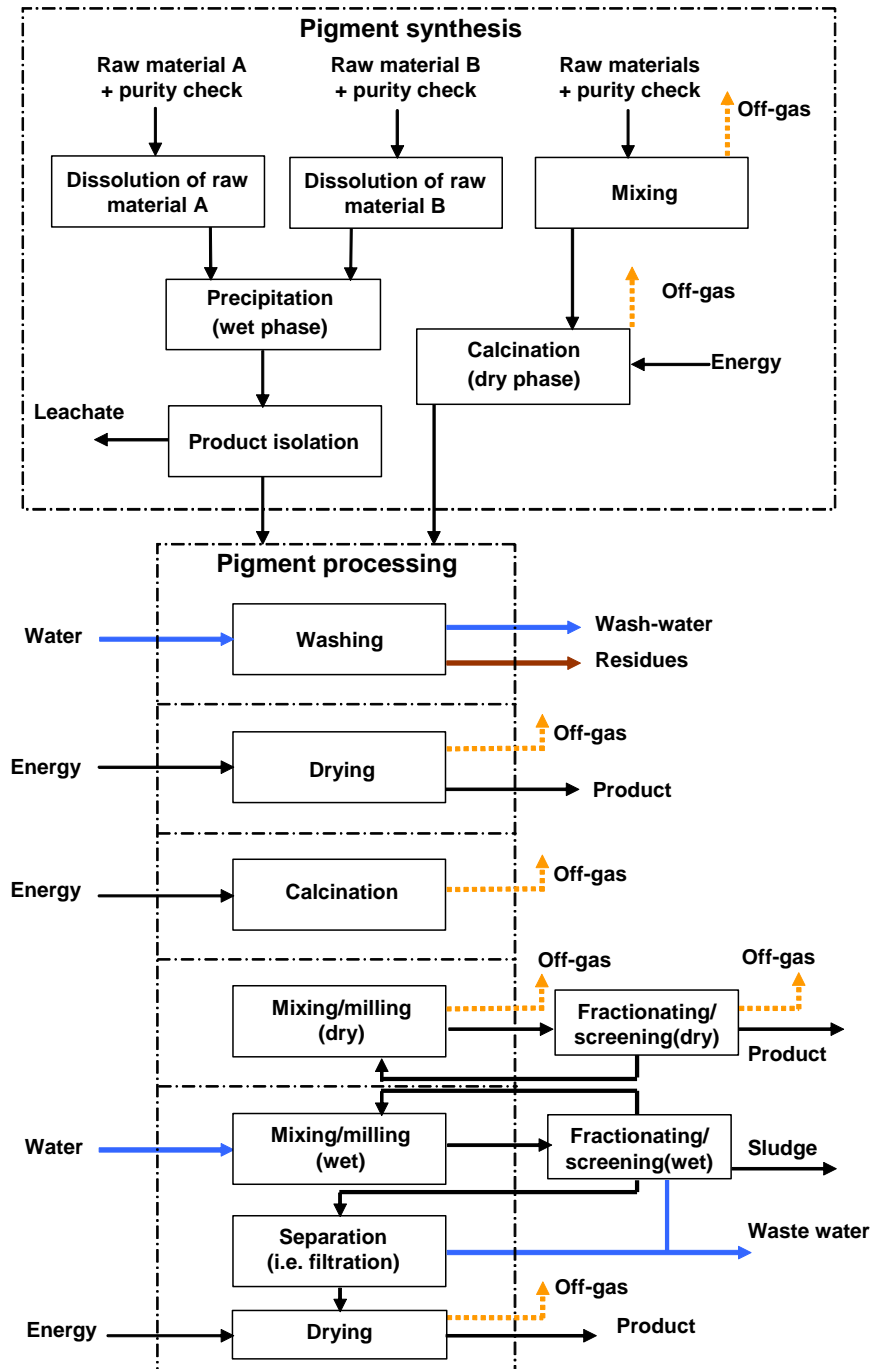


Figure 6.1: Pigment synthesis and processing

6.1.2.1 Pigment synthesis

There are two possible routes for pigment synthesis:

- the wet chemical process (wet route)
- the dry calcination process (dry route).

6.1.2.1.1 Wet chemical process

The wet chemical process is based on a precipitation reaction of dissolved raw material substances followed by product isolation. After a sometimes necessary purification step (e.g. for the production of zinc sulphide pigments), the raw materials are individually dissolved in water, acid, alkaline or salt solutions. The solutions are then mixed together and led into a precipitation tank for reaction. The solubility of the reaction product is much lower than the solubility of the starting materials. After the reaction step, the product is dehydrated in chamber filter presses. The dehydration step causes a leachate containing some residues of the starting raw materials, by-products of the reaction (mainly salts) and, in some cases, also a dissolved share of the desired pigment product.

The wet chemical process is used when the raw materials are soluble, which is the case for metal sulphates, chlorides or hydroxides. In the case of oxides, which are sparingly soluble or insoluble, the dry calcination process is used instead.

In most technologies dissolving and/or precipitation of (pre)pigments need a given acidity/alkalinity of solution (optimal pH range). Consequently, the pH value of the waste water resulting from the production of inorganic pigments using a wet chemical process may have environmental importance.

6.1.2.1.2 Dry calcination process

Calcination can be divided into **thermal decomposition/conversion** and **high temperature reaction**.

In thermal decomposition/conversion, the raw material is decomposed at high temperatures (between approximately 150 and 1300 °C), e.g. oxidation of iron sulphate with oxygen to form Fe_2O_3 and SO_3 . This process requires the strict monitoring of the temperature/time curve of the reaction.

In the high temperature reaction, the raw materials react with each other in a so-called solid phase reaction, which leads to the formation of the desired pigments. The reaction takes place at temperatures between 500 and 1400 °C, below the individual melting temperatures of the raw materials. The raw materials used are essentially metal oxides, hydroxides or carbonates, and only exceptionally other metal compounds. In some cases, mineralisers (such as sulphates, chlorides and fluorides) are used in minor amounts, which give rise to emissions of such substances into the air.

Gaseous reaction products leave the reaction chamber through the same emission point (not necessarily at the same time) as the off-gas in both thermal decomposition/conversion and high temperature reaction processes.

6.1.2.1.3 Environmental impact of pigment synthesis

The wet chemical and the dry calcination processes have different environmental impacts.

The wet chemical process requires a large amount of water and produces a large amount of waste water, whereas the dry calcination process requires less water but more energy. In the wet chemical process, a reduction of emissions can mainly be obtained by suitable waste water treatment methods, while in dry calcination, environmental measures concentrate on the minimisation of off-gas emissions and energy use. Rarely can either of the two routes be used to manufacture the desired pigment product. The product quality specifications often impose the production route to use.

6.1.2.2 Pigment processing

The following process steps can be found in pigment processing:

- product **washing** for eliminating soluble by-products (e.g. salts)
- **drying** (after wet processing steps)
- **calcination** for restructuring the pigment particles
- **mixing/milling** for adapting the particle size (milling can be carried out through wet or dry processes) followed by **filtration/screening** and **drying** in the case of wet milling.

All these steps are not necessarily applied for producing every type of pigment; the choice of applying all or some of these steps depends on the following conditions:

- the required quality of the end-product
- the raw materials used
- the pigment synthesis process used (wet chemical process or dry calcination).

Regardless of which pigment synthesis process is used, in some cases pigments require a washing step in order to eliminate soluble salts. The washing step generates waste water heavily loaded with salts. After washing, pigments have to be thermally dried. The drying provokes off-gases and condensate residues. Because the very fine pigment particles fuse into larger units (known as aggregates, which, on cooling, flocculate to form agglomerates) in the outlet of the dryer, the product must be milled after the drying step in order to obtain the required very fine particle size. Dry milling may cause dust emissions.

Washing, drying and milling production steps are carried out for the production of pigments such as chromium yellow, molybdate orange, iron blue, cadmium yellow, bismuth vanadate and lead chromate as well as anti-corrosive pigments such as zinc potassium chromate, zinc or strontium chromate, zinc and chromium phosphate.

For the production of some pigments (e.g. cadmium pigments), an additional calcination step is required in order to restructure the pigment particles.

6.1.2.3 Measures for reduction of emissions

Without the necessity of analysing the processes of pigment manufacturing in more detail, the systematic classification of the possible processes described earlier already reveals the basic principles of waste gas and waste water treatment in the production of inorganic pigments.

6.1.2.3.1 Principle of waste gas treatment

The main sources of exhaust gas emissions are kilns (rotary, chamber, tunnel kilns), as well as dryers and grinders (in the dry milling of pigments). Selection of a particular off-gas treatment depends on the off-gas constituents.

Table 6.4 gives examples of off-gas treatments depending on the pollutants contained in the off-gas.

Pollutant	Source	Pigment production	Off-gas treatment
Dust and heavy metals	Kiln Grinder (dry milling) Dryer	CIC pigments Chromium (III) oxide pigments Iron oxide pigments Zinc sulphide pigments	- cyclone - electrostatic precipitator - neutral or alkaline washing - fabric filter
SO ₂	Kiln	CIC pigments Chromium (III) oxide pigments Zinc sulphide pigments	- oxidation of SO ₂ to SO ₃ and washing to H ₂ SO ₄ - alkaline washing
NO _x	Kiln	CIC pigments	
Fluoride	Kiln	CIC pigments (i.e. zircon pigments)	- lime washing
Organic compounds	Reactor	Iron oxides by the Laux process	- combustion - condensation (for high VOC concentration) - catalytic oxidation (for low VOC concentration)

Table 6.4: Off-gas treatments for the production of inorganic pigments

6.1.2.3.1.1 Dust (including dust containing heavy metals)

Depending on the desired quality of the product, the required pigment particle size has to be between 0.01 and 30 µm, which generally causes dust containing heavy metal (most of the pigments produced contain heavy metals) emissions from the pigment production processes.

To reduce total dust emissions, off-gas streams from calcination kilns are led into a cyclone. In a second step, pigment producers mainly use other dry processes like fabric filters or electrostatic precipitators to further abate total dust (the treatment techniques chosen – fabric filters or electrostatic precipitators – largely depend on the temperature of the exhaust gases and the particle weight). The particulates abated can be recycled back into the process. Alternatively, washing can be used, which however, causes effluents, which have to be treated. Washing processes are preferred only in cases where other pollutants, besides dust, also have to be eliminated.

The calcination of pigments in ceramic saggars normally generates very low total dust levels and no additional off-gas treatment (besides the cyclone) is required. This is because saggars are very tightly stacked together in the kiln leaving a very small quantity of pigment powder in contact with the atmosphere of the kiln. Normally, natural gas is used as the energy source for the kiln and the dryer.

Figure 6.2 shows an off-gas treatment for reducing total dust from the exhaust gas of a dryer and from the exhaust gas resulting from a miller/grinder.

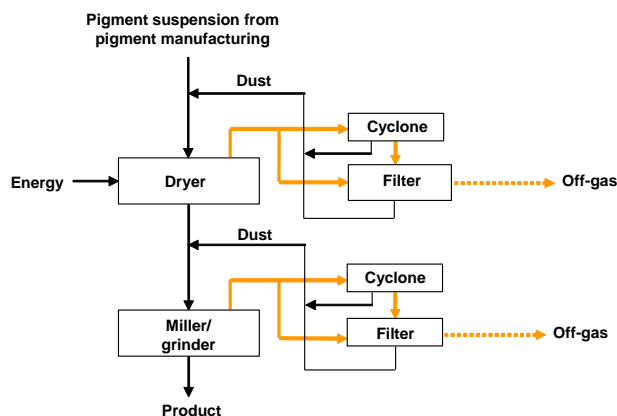


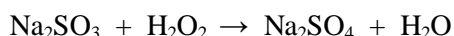
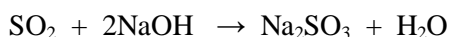
Figure 6.2: Off-gas treatment for reducing total dust from the exhaust gas of a dryer and a miller/grinder

6.1.2.3.1.2 Sulphur dioxide (SO₂)

Sulphur dioxide emissions are generated if sulphur is added as a reduction agent to the reaction process or as a raw material impurity (e.g. in the production of chromium (III) oxide pigments). Two different off-gas treatment methods are reported to be used in the production of inorganic pigments for the elimination of SO₂:

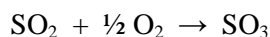
- alkaline washing with caustic soda

when washing with caustic soda, SO₂ is converted into sodium sulphite. In some cases, hydrogen peroxide (H₂O₂) can be added to the effluent, in order to accelerate the generation of sodium sulphate:



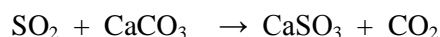
- conversion of SO₂ to SO₃ with subsequent H₂SO₄ recovery

whereas the alkaline washing of the off-gas results in waste water, the oxidation of SO₂ to SO₃ results in the production of sulphuric acid, which can be recycled:



Another technique has been reported to be applicable:

- dry fluidisation using lime powder:



6.1.2.3.2 Principle of waste water treatment

In the production of inorganic pigments, waste water mainly originates from:

- off-gas scrubbing
- mother liquor
- washing of product (pigments)
- cleaning of vessels and floors.

Water effluents from the manufacture of inorganic pigments, mainly in the case of wet chemical processes, are loaded with the following pollutants:

- dissolved heavy metal compounds (e.g. lead, chromium, cobalt, copper, nickel cadmium, zinc)
- suspended pigments and insoluble by-products from the reaction (e.g. $\text{Cr}(\text{OH})_3$)
- alkaline salts of the used mineral acids
- single materials (depending on the production process) such as sulphides from the production of zinc sulphide pigments, nitrate and nitrite from the production of lead chromate, bismuth vanadate, cadmium pigments, and fluoride and vanadium from the production of zircon pigments.

Such compositions of the water effluent determines which waste water treatment to apply:

- concentration of waste water volumes (e.g. evaporation, drying)
- pretreatment, in the case of high pollutant loads with material recovery (by precipitation and flocculation) and recycling back into the pigment production
- treatment by single measures (e.g. chromium (VI) reduction)
- neutralisation and precipitation/flocculation of the total waste water.

Figure 6.3 shows a flow diagram of the treatment of water effluents (in certain cases a pretreatment is not necessary). As the production of pigments by wet chemical processes is usually discontinuous, leachates are led into a buffer tank before being treated.

In order to avoid resulting toxicity problems for fishes in complex chemical plants, effluents from certain production processes can be mixed with other less loaded effluents before being released to the receiving water (in the case of large SIC pigment installations) or before being discharged into municipal waste water treatment plants (in the case of smaller SIC pigment installations).

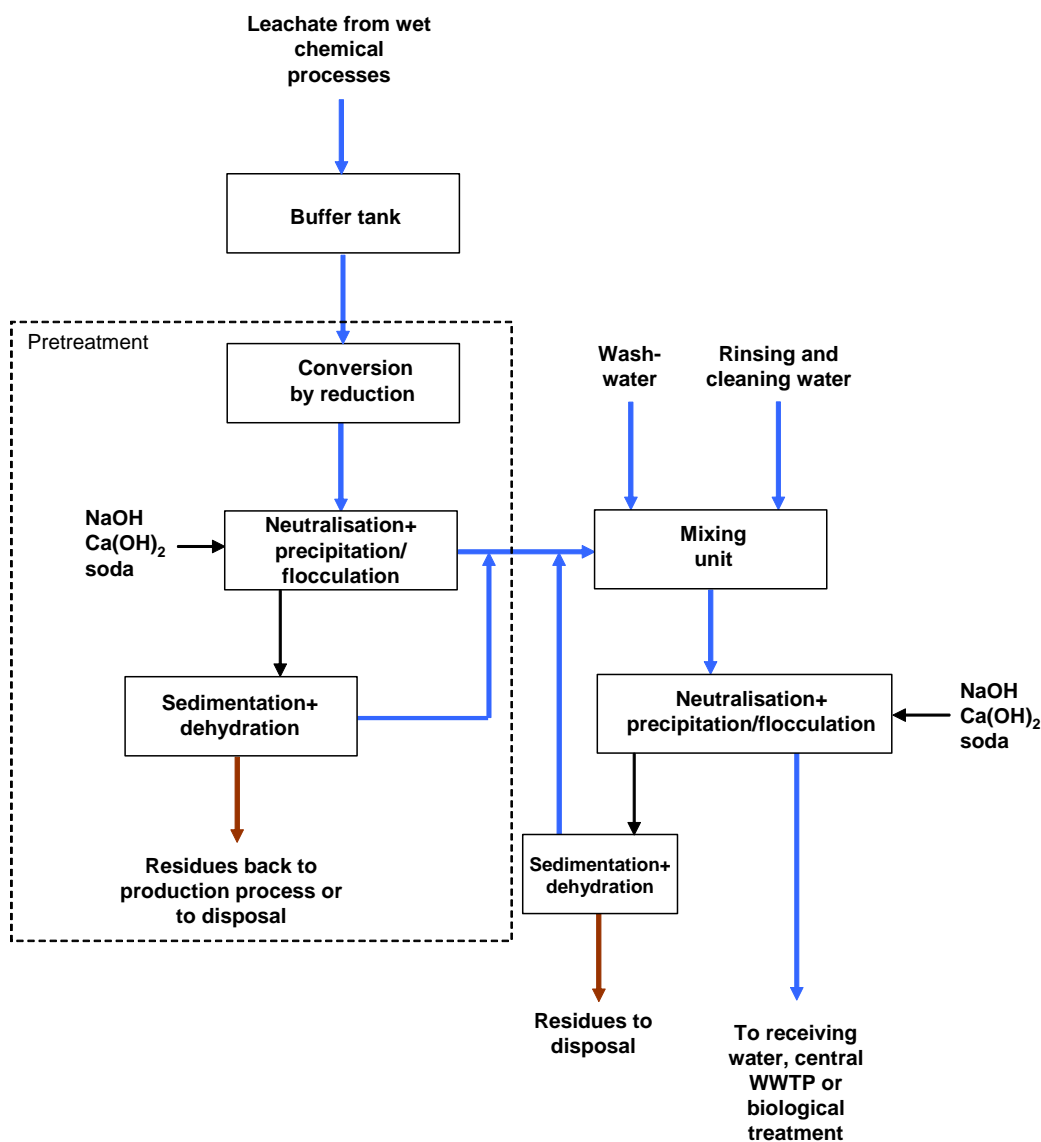


Figure 6.3: Flow diagram of water effluents treatment

In precipitation/flocculation, the pH value is adjusted by adding sodium hydroxide (NaOH), lime milk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) or soda, and heavy metals are precipitated as hydroxides. After sedimentation and dehydration, filtration residues can be recycled back into the process when there is no adverse effect on pigment quality, e.g. in the manufacture of cadmium pigments, lithopone pigments, precipitated barium sulphate pigments, chromium oxide and iron oxide pigments. For lead chromate, recycling of sludge is not viable.

The pretreated effluents may be mixed with other water streams from the production process, (e.g. rinsing and cleaning water) and are led again to precipitation/flocculation, where the pH value is adjusted, in order to achieve an optimised separation of pollutants.

Solid residues are filtered, dehydrated, recycled back into the process or disposed of. Water effluents can be discharged to the receiving water or led into a central Waste Water Treatment Plant (WWTP) in the case of large production plants. A biological treatment for the elimination of organic traces is necessary for the Laux process in the manufacture of iron oxide pigments, a special process which is described in Section 6.1.2.4.2. The Laux process is reported to be used by only one company in Europe and by companies in India as a unique process. It therefore has no general validity. Biological treatment (denitrification) is also necessary for nitrate-loaded streams from the production of bismuth vanadate and lead chromate pigments.

Besides the treatment of water effluents, measures for reducing waste water volumes can be applied, such as:

- optimisation of washing processes by the multiple use of leachate in order to concentrate salts to facilitate disposal
- treatment methods used for dry waste gases.

If the waste gases are treated by scrubbing (because of the reliability and good cleaning results of scrubbers), the waste water generated by the scrubbing operation is treated as described above.

6.1.2.4 Iron oxide pigments

Iron oxide pigments mainly consist of iron oxides or iron oxide hydroxides in different crystal modifications. Several chemical processes are used industrially in Europe for producing iron oxide pigments:

- precipitation process (yellow, red, orange and black pigments)
- Penniman-Zoph process (yellow, red, orange, and black pigments)
- Laux process (black, brown, yellow and red pigments).

Further information on the production of iron oxide pigments can be found in the LVIC-S BREF [24, European IPPC Bureau, 2004].

6.1.2.4.1 Precipitation and Penniman-Zoph processes

By the oxidation of iron (II) sulphate solutions under certain reaction conditions and the use of certain germs, yellow, black and red pigments can be manufactured, the most important being the yellow pigments (α -FeOOH).

Crystalline α -FeOOH germs are very fine and can be used as transparent pigments. In order to obtain pigments with high hiding power, these germs have to grow to a certain size necessary for the hue. Either the precipitation process or the Penniman-Zoph process can be used to grow the pigment particles.

Aqueous oxidation processes generally have two phases:

- generation of defined germs
- growth to a certain particle size.

Figure 6.4 shows the steps of the aqueous oxidation processes.

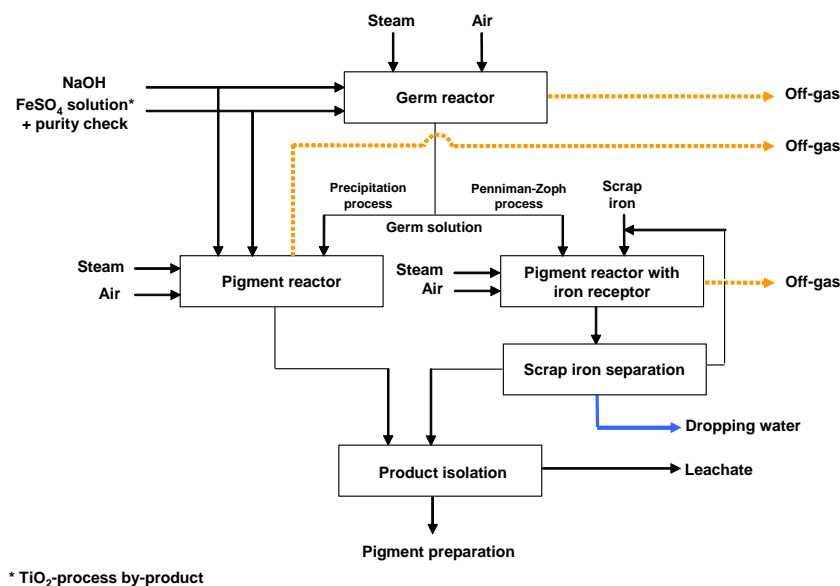
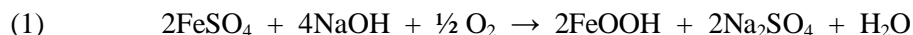


Figure 6.4: Wet processes for the production of iron oxide pigments and measures for the reduction of emissions

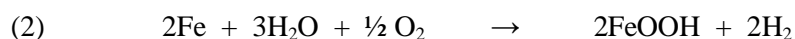
In the precipitation process, an iron (II) sulphate solution, sodium hydroxide and air are added for achieving the particle growth. Iron oxidation is carried out in a reactor at a temperature of about 70 °C with the addition of steam. The reaction equation is as follows:



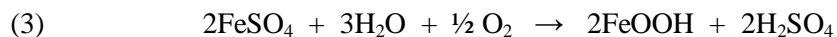
The iron (II) sulphate solutions are residues coming from other industries, such as titanium dioxide production or liquor from the pickling of iron and steel. In order to ensure a stable product quality, these production residues can only be used if they do not contain colouring ions, such as manganese (II) or chromium (III), because of their adverse effect on the quality of the iron oxide pigments.

The Penniman-Zoph process (the most widely used production method for yellow iron oxide pigments) takes place by the addition of scrap iron, which is dissolved and oxidised with air in the pigment reactor without adding any other chemical substances. By defined rusting of the scrap iron, a pigment suspension with a slightly acidic pH value is obtained. The advantage of the Penniman-Zoph process in comparison to the precipitation process is that it considerably reduces the quantity of neutral salts (e.g. Na_2SO_4 , NaCl) formed as by-products because the sulphuric acid generated by iron (II) sulphate hydrolysis-oxidation (reaction (3) below) reacts with the scrap iron to produce iron (II) sulphate (reaction (4) below):

Summarising reaction:



Basic reactions:



For accelerating the reaction, the temperature is kept stable at about 80 °C by adding steam. The air quantity has to be controlled to minimise the risk of explosions, but also to minimise emissions of heat and waste gas. One solution to achieve this is to operate above the temperature at which the vapour pressure of water is high enough to blanket the reactor's dome.

Scrap iron residues from other industries are used.

In the Penniman-Zoph process for the production of yellow iron oxide, different yellow hues may be obtained by variation of the process parameters (different germ size).

The same process can also be used for the manufacture of black iron oxide pigments. For the pigment growth, however, the precipitation process is preferred. For obtaining black pigments, iron (II) salt solutions are neutralised by adding alkali and is oxidised by the addition of air at temperatures of between 90 – 100 °C, up to the point where an iron (II)/iron (III) ratio of 0.5 (Fe_3O_4) is obtained. Under suitable conditions for germ growth and after the complete oxidation, a similar process can also be used to produce very fine $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ germs necessary for easily dispersible $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ red pigments with a high colour strength.

The wet processes for the manufacture of iron oxide pigments as well as measures for the reduction of emissions are presented in Figure 6.5.

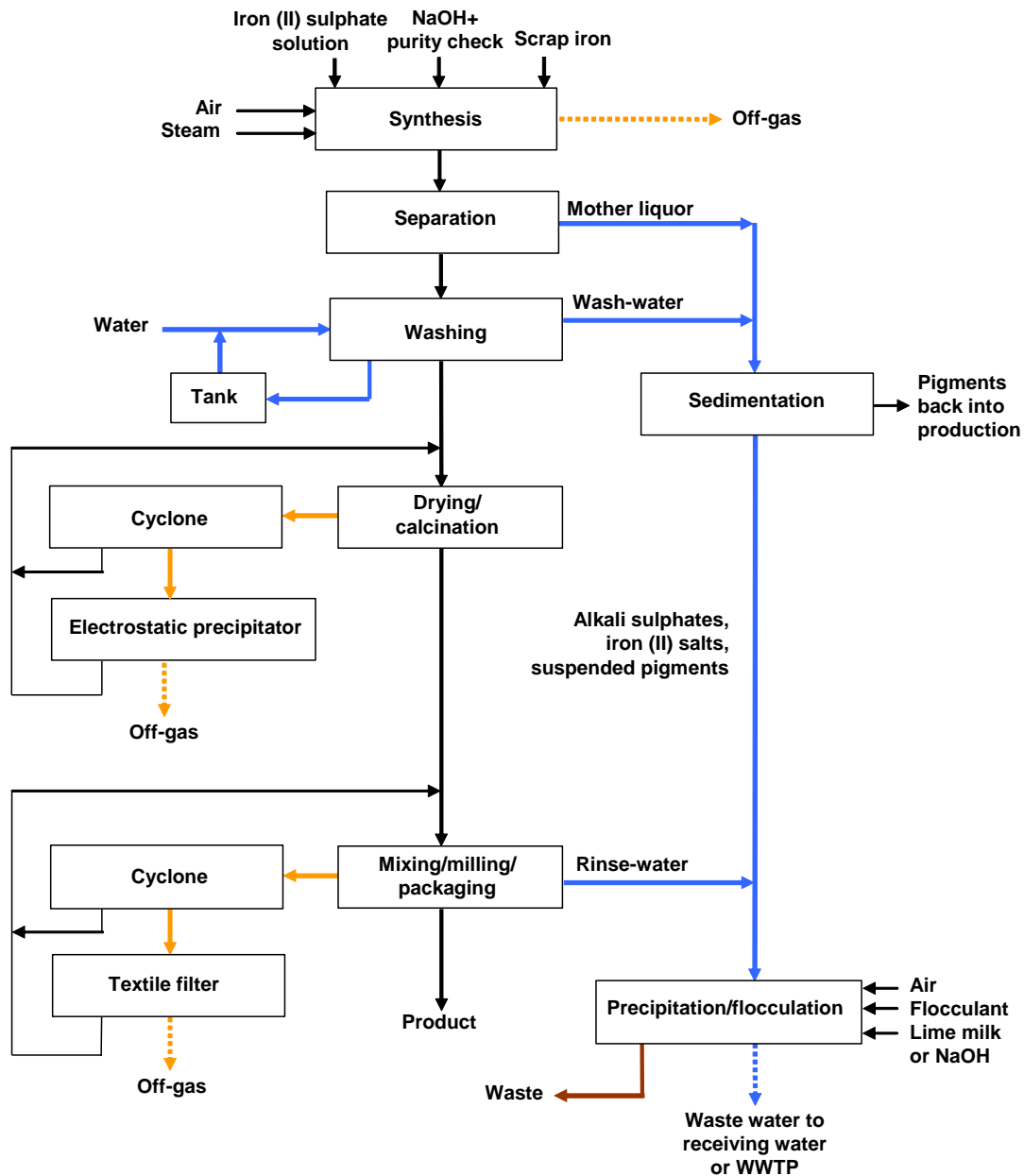


Figure 6.5: Process steps of aqueous oxidation processes in the production of iron oxide pigments

The pigment synthesis carried out by the precipitation process (FeSO_4 solution and NaOH) or the Penniman-Zoph process (scrap iron) is followed by pigment separation. As already described above, the pigments are washed, dried and, if necessary, calcined and milled.

6.1.2.4.1.1 Waste gas treatment

Thermic process steps such as drying, calcination or dry milling are potential sources of dust emissions. In many cases, the first off-gas treatment takes place in cyclones, but their cleaning performance is generally not sufficient, because they can only separate coarse particles. Further off-gas treatments are selected according to different aspects. Due to the small size of the pigment particles, electrostatic precipitators or fabric filters have to be used. As fabric filters are easily jammed under humid conditions, electrostatic precipitators are often preferred for the cleaning of waste gas coming from dryers. In milling processes which cause an off-gas with a low humidity content, textile filters may be advantageous.

6.1.2.4.1.2 Waste water treatment

As shown in Figure 6.5, water effluent streams consist of leachate, wash-water and rinse-water. Pigments insoluble in water are separated in a sedimentation basin and recycled back into production, when possible. Residual effluents from the precipitation process or the Penniman-Zoph process are quite different.

In the precipitation process, as revealed by reaction equation (1), Na_2SO_4 is generated as a by-product. Residual FeSO_4 is also discharged with the water effluents, so that the waste water contains high concentrations of salts and suspended solid materials.

In the Penniman-Zoph process, scrap iron is added and converted into the desired product by the addition of water and oxygen. In the chemical reaction, sulphuric acid is obtained as an interim product – equation (3) – which is immediately consumed – equation (4) –. Alkali salts are not added or generated in this process. Consequently, the effluents from the Penniman-Zoph process contain fewer salts than the waste water from the precipitation process.

For the Penniman-Zoph process, as well as for the precipitation process, the water effluent treatment consists of an oxidation step – to transform iron (II) to iron (III) by aeration with oxygen – followed by a precipitation/flocculation step (with the addition of a base and a soda as precipitation chemicals if necessary). In some cases, a defoaming agent and/or a flocculant are added into the waste water.

The iron (II) content can also be diminished in a neutralisation phase after the reaction step: an alkali solution and oxygen/air react with iron (II) to produce iron (III) oxide.

6.1.2.4.2 Laux process

Another aqueous oxidation process for the production of iron oxide pigments is the Laux process, presented in Figure 6.6. By adding iron (II) chloride or aluminium chloride solutions, sulphuric acid and phosphoric acid (acting as catalysts), Laux modified the former aniline process (reduction of aromatic nitro compounds with metallic iron) to avoid unsuitable iron oxide residues and to yield high quality iron oxide pigments with a high colour strength. Fe_3O_4 pigments can directly be used or can be converted further to high quality red pigments $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by calcination. The addition of aluminum chloride (instead of iron (II) chloride) leads to the formation of high quality $\alpha\text{-FeOOH}$ yellow pigments. Further addition of iron (II) or aluminum chloride solution and phosphoric acid can modify the properties of the iron oxide pigments.

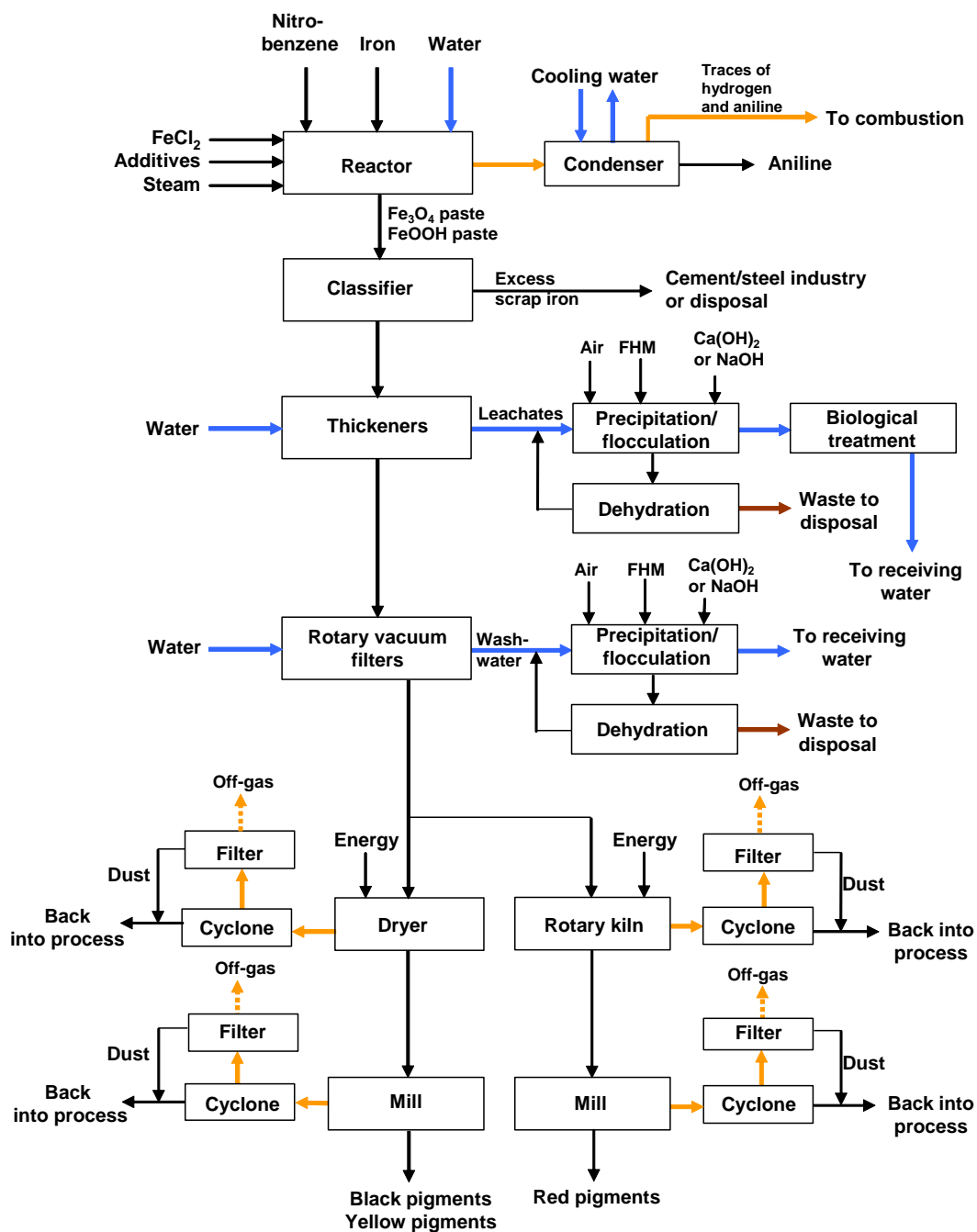
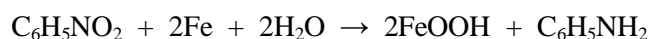
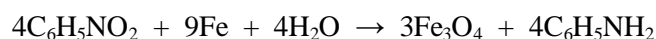


Figure 6.6: Production of iron oxide pigments by the Laux process

The raw iron materials for the Laux process are mainly iron grindings from iron casting or forging that must be virtually free of oil and grease. Iron particle size, metallurgical state and the rate of addition of the iron and nitrobenzene (or other nitro compound) determine the quality of the resulting pigments. The iron (II) chloride solutions come from steel staining plants, among other sources.

The chemical reaction equations for the production of Fe_3O_4 black pigments and $\alpha\text{-FeOOH}$ yellow pigments are respectively:



The black pigments (Fe_3O_4) and yellow pigments ($\alpha\text{-FeOOH}$) are formed in the absence of bases, and nitrobenzene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) is used as an oxidation agent. At the end of the reaction most of the aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) is separated by condensation, the residue being distilled off by steam distillation. The waste gas from the condenser containing hydrogen and traces of aniline is led to a power plant for combustion.

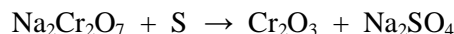
The pigment in the reactor is a paste, which, besides FeCl_2 , also contains residual iron. Excess iron chips are separated from the pigment in a classifier. They can be re-used in the cement/steel industry or have to be disposed of. After iron separation, the pigment paste is washed and directed, free of salts, into thickeners and then into rotary vacuum filters. While aniline containing leachates from the thickeners are fed into the central waste water treatment plant, the wash-water from filtration is led to the central waste water precipitation plant.

Depending on the desired product, the pigment paste is subsequently dried and ground (black or yellow pigments) or calcined in a rotary kiln and ground (red pigments). The waste gas from the dryer and the rotary kiln is led over cyclones for total dust separation and further on into electrostatic precipitators.

6.1.2.5 Chromium (III) oxide pigments

A plant in Germany produces chromium oxides in a solid state process. The manufacturing process and the subsequent pigment preparation processes are shown in Figure 6.7.

In this solid state process, sodium dichromate ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) is reduced with sulphur by intensively mixing the components and subsequent calcination in a rotary disc kiln at 800 to 1000 °C.



The calcination by-product is sodium sulphate. The reaction generates SO_2 emissions.

After the reaction, water-soluble salts are separated off by washing-filtration. The product is then dried, ground and finally packed for transportation.

Sodium dichromate raw material is produced together with sodium chromate by a process in which ground chrome ore and soda ash are mixed (lime and/or leached calcine are sometimes added as well), roasted in an oxidising atmosphere, and leached with weak chromate liquor or water. The impure sodium chromate resulting from these operations is further neutralised, filtered and converted to sodium dichromate.

6.1.2.5.1 Waste gas treatment

The main waste gas emission sources stem from the mixing step, the rotary disc kiln, the drying step and the milling of the product. The dust-loaded off-gas from the mixing is purified by a washer, which causes waste water charged with the pollutants removed from the waste gas.

The waste gas from the rotary disc kiln is mainly loaded with dust, heavy metals and sulphur dioxide. The waste gas is purified from its total dust content in a washer where the abating water used is the spent water of the previous washer (see Figure 6.7). SO_2 is oxidised to SO_3 , the latter being converted in a washer to 10 – 20 % sulphuric acid by the addition of water. The obtained washing liquor is used for the waste water acidification before the reduction of chromate.

Waste gas streams from the dryer and the milling process are treated in the off-gas treatments for separation as described above.

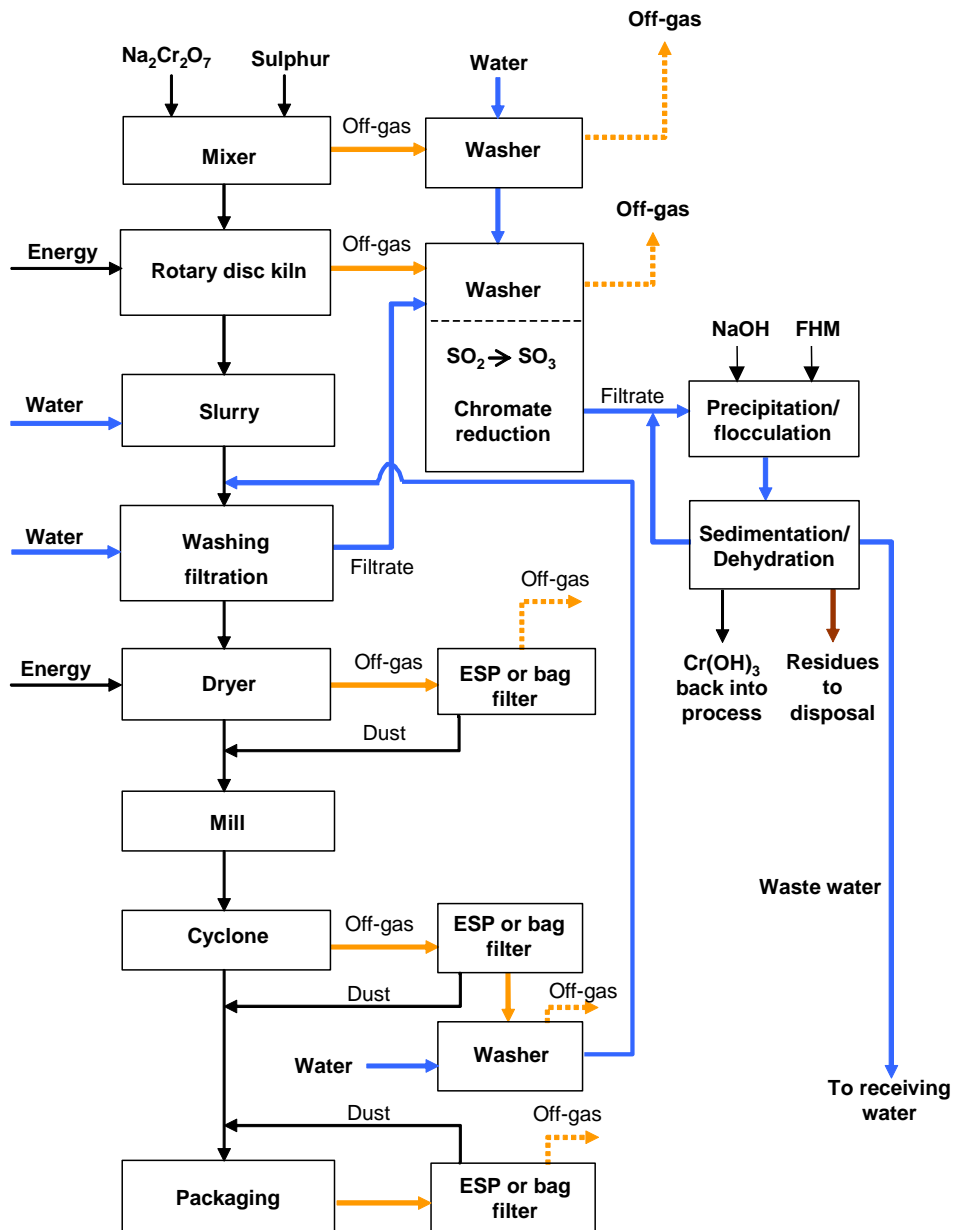


Figure 6.7: Production of chromium (III) oxide pigments

6.1.2.5.2 Waste water treatment

The main water effluent streams and their composition are summarised in Table 6.5.

Process step	Effluent source	Pollutants
Mixing	Wash-water from off-gas washer	Sodium dichromate
Product washing	Wash-water	Sodium sulphate Sodium dichromate Suspended pigments
Mixing/milling, packaging	Rinse-water	Suspended pigments

Table 6.5: Main water effluent streams for the production of chromium(III) oxide pigments

Chromium (VI) has to be separated from the waste water. Consequently, unreacted sodium dichromate is reduced first to chromium (III) by the addition of sulphur dioxide or sodium hydrogen sulphite. A slight excess of the reduction agent is dosed in order to yield a complete reaction. This causes a sulphite load and a COD in the waste water. The chromate reduction is carried out under slightly acidic conditions. In order to obtain the necessary pH value, sulphuric acid obtained from waste gas treatment of the calcination is added.

After the chromate reduction, chromium (III) is precipitated with a sodium base as chromium hydroxide by the addition of flocculation agents (FHM). The sediment is mechanically dehydrated and recycled back into the process.

Together with other effluent streams, the total waste water from the chromium (III) oxide pigment production is purified again in a precipitation step and then discharged into the receiving water. The specific water demand is about 60 m³/t of pigments produced.

6.1.2.5.3 Waste

The chromium hydroxides obtained in the precipitation after the chromate reduction are recovered and recycled back into the process. Other residues from the precipitation step have to be discharged into a suitable disposal site.

6.1.2.6 Complex Inorganic Coloured (CIC) pigments

The manufacture of complex inorganic coloured pigments is presented in a flow diagram in Figure 6.8.

The production process of rutile and spinel pigments consists of a reaction of fine metal oxides, hydroxides or carbonates at temperatures of between 800 and 1400 °C. The reaction process is accelerated by the selection of finely dispersed reaction materials. The starting materials in the manufacture of CIC pigments are weighed, intimately mixed and calcined either in a rotary or tunnel kiln (continuously) or in a chamber kiln (discontinuously). After the calcination process, the clinker obtained needs, in some cases, to be purified from soluble substances by intensive wet grinding, then dried and, if necessary, milled again.

6.1.2.6.1 Waste gas treatment

The manufacture of rutile pigments requires reactive anatase or titanium dioxide hydrolysate containing chemically bound sulphuric acid. For the oxidation of antimony, air is led into the calcination process. Waste gas leaving the combustion process is purified from raw material dust particles and other gases (e.g. SO₂, NO_x) by particle separators and other off-gas treatments. The dust recuperated can often be recycled back into the process. Fluoride contained in the off-gases from the synthesis of zirconium silicate pigments could be removed by lime washing.

6.1.2.6.2 Waste water treatment

The volume and content of pollutants of the water effluents resulting from the production process depend on the pigments produced. Water effluents contain dissolved neutral salts and suspended solid materials (oxides and pigments). The suspended solid materials are treated by flocculation and are separated from the waste water. Solid residues per tonne of pigment product are quite small (see Section 6.1.3.1.3 below).

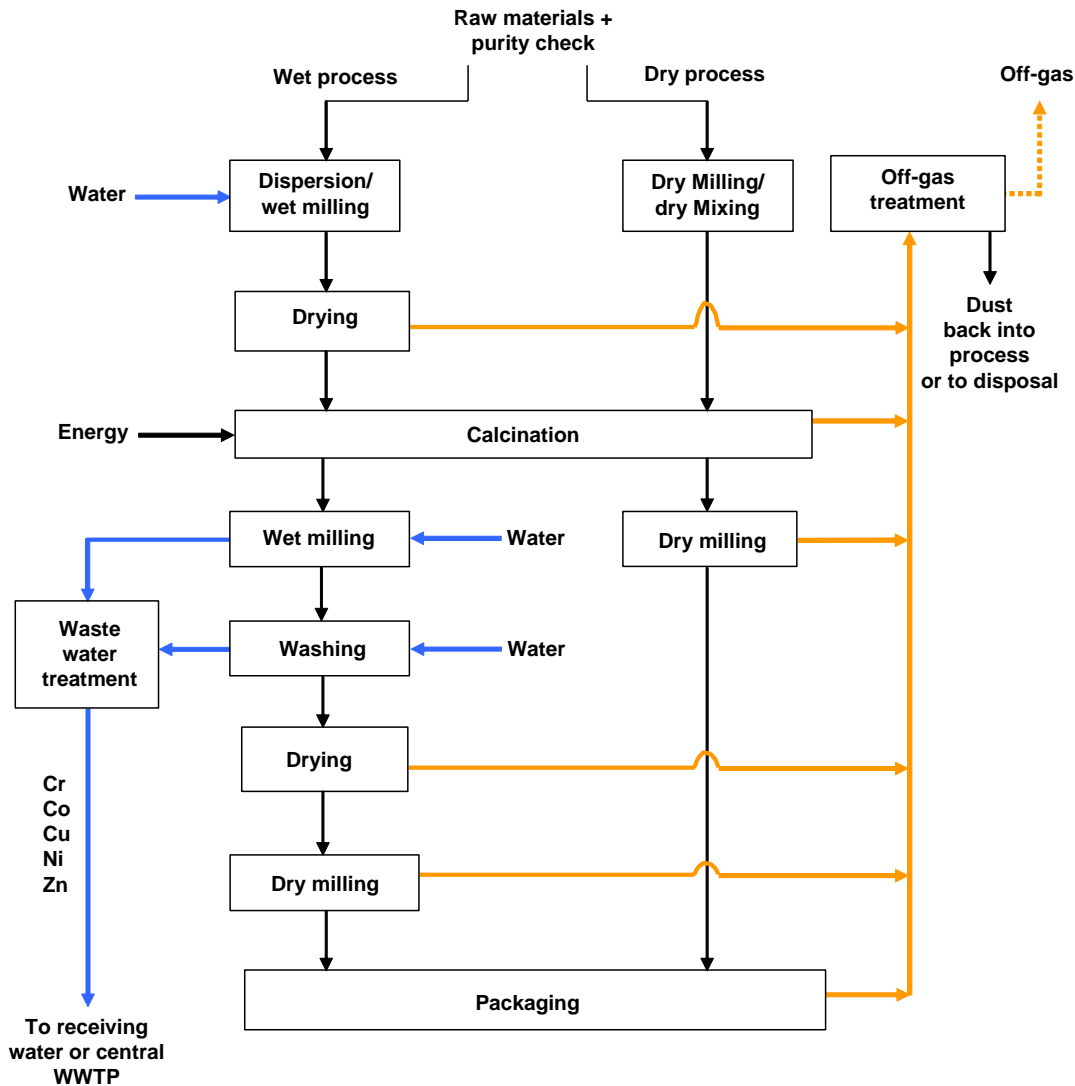


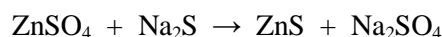
Figure 6.8: Production of Complex Inorganic Coloured (CIC) pigments

6.1.2.7 Zinc sulphide, barium sulphate and lithopone pigments

6.1.2.7.1 Zinc sulphide and lithopone pigments

The processes used to produce zinc sulphide and lithopone (composed of a mixture of barium sulphate and zinc sulphide) pigments are very similar and closely connected to the processes used to produce barium sulphate pigments (the sodium sulphide by-product of barium sulphate precipitation is used in zinc sulphide precipitation). Additionally, a close connection exists in the field of waste water treatment. Figure 6.9 shows a flow diagram for the production of lithopone pigments.

Zinc sulphide pigments are produced from zinc sulphate and sodium sulphide in accordance with the following equation:



Lithopone is produced by precipitation of zinc sulphate with barium sulphide:

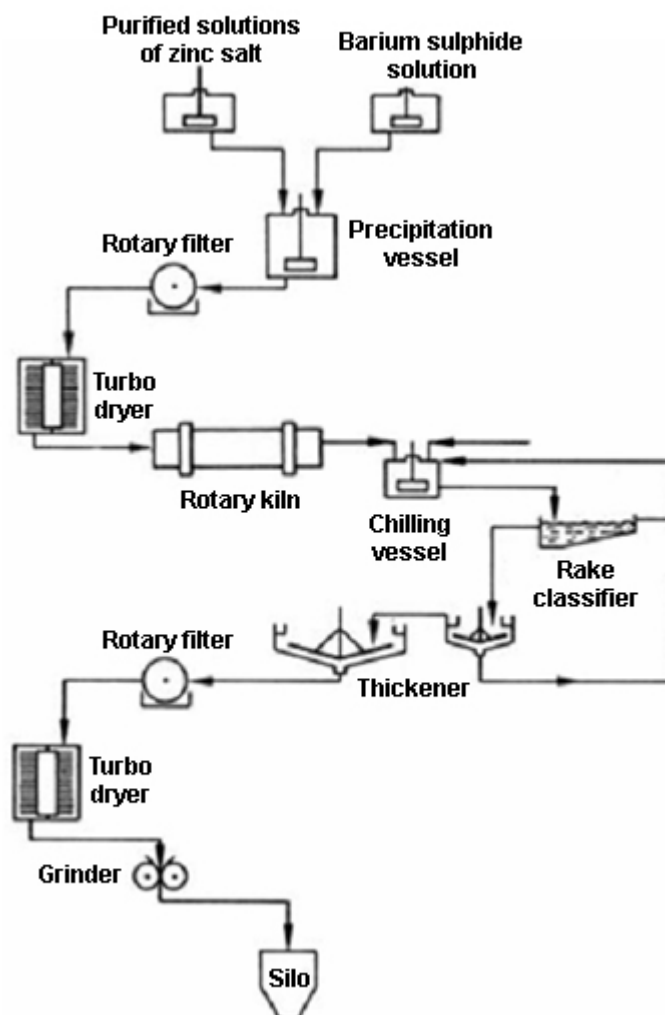
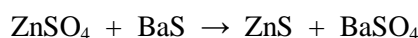


Figure 6.9: Flow diagram for the production of lithopone pigments
[1, Ullmann, 2001]

For the production of zinc sulphide and lithopone pigments, raw zinc salt solutions (zinc leachates) obtained from other companies are used.

The source of zinc can be zinc oxide from a smelter, zinc dross or sweepings, ammonium chloride slag from hot dip galvanising, or liquid waste such as pickle liquors from galvanising plants. The main source of zinc sulphate solutions is from electrolysis and the production of zinc scrap and zinc oxide [1, Ullmann, 2001].

The solutions of zinc salts containing impurities need to be purified. The first stage of purification consists of chlorination. Iron and manganese are precipitated as oxide-hydroxides, and cobalt, nickel, and cadmium as hydroxides. Subsequently, the solutions are mixed with zinc dust at 80 °C (cementation). All the elements more noble than zinc (e.g. cadmium, nickel, cobalt, copper) are almost completely precipitated, while zinc develops into a solution. The zinc sludge is filtered off and taken to copper smelters for recovery of the noble metal components (second purification stage). Afterwards, the purified zinc sulphate solution is converted with sodium sulphide whereby zinc sulphide and sodium sulphate are formed. In the case of lithopone, barium sulphide is used instead of sodium sulphide. The sodium sulphide applied is a by-product of the production of barium sulphate which is made of barium sulphide and sodium sulphate.

The further preparation of zinc sulphide pigments and lithopone is identical. In order to achieve the required pigment properties, the precipitated product is drained, dried and calcined.

The hot product is then quenched in water, sedimented, dried, ground and packed for transportation.

6.1.2.7.1.1 Waste gas treatment

The main waste gas sources are from the thermic processes: drying and calcining of the pigments. Both processes are emission sources of dust, heavy metals and sulphur dioxide.

The waste gases are purified in a two-step gas cleaning system. In the first step, dust is washed out with water; the pigment is recovered by sedimentation and recycled back into production. In the second step, sulphur dioxide reacts with the zinc oxide suspension, a zinc sulphite solution is formed, which is re-used as a starting material for the production of zinc sulphate.

6.1.2.7.1.2 Solid by-products

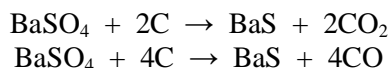
The solids, containing iron and manganese, which precipitate during the first purification step of the zinc leachate, are recycled externally.

The metal sludges, produced during cementation, are supplied to zinc smelteries.

6.1.2.7.2 Precipitated barium sulphate pigments

Starting materials are natural barites with a barium sulphate content of more than 90 %.

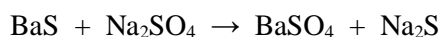
Barites are reduced to water soluble barium sulphide by reaction with coke:



The by-products are carbon dioxide and sulphur dioxide. As there is a small excess of oxygen in the reaction, carbon monoxide is readily transformed to carbon dioxide.

The barium sulphide is leached in water and purified by separation and filtration.

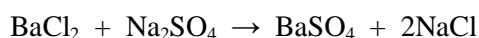
The largest amount of barium sulphate is obtained by precipitation of barium sulphide with sodium sulphate:



The sodium sulphide by-product may be used in different ways: it can be concentrated and used as a dehairing agent in the leather industry or it can be used as an intermediate for the production of inorganic and organic sulphides. In some cases, it is transformed to hydrogen sulphide and used in the Claus process for the production of sulphur.

In a plant in Germany, sodium sulphide is mainly used for the precipitation of zinc sulphide. Excess amounts are transformed to hydrogen sulphide, which is converted into sulphuric acid at a nearby sulphuric acid plant.

Special barium sulphate is generally produced by the reaction of barium chloride with sodium sulphate:



Barium chloride is obtained by the reaction of barium sulphide with hydrochloric acid. The hydrogen sulphide generated is also converted into sulphuric acid.

The precipitated barium sulphate is then isolated by filtration or separation, purified by intensive washing with water, dried and ground.

According to the different applications, inorganic and organic treatment is necessary either before or after drying.

6.1.2.7.2.1 Waste gas treatment

The waste gases from the production of barium sulphide contain dust, heavy metals and sulphur dioxide.

Dust and heavy metals are removed by electrostatic precipitators. At the Sachtleben plant, the elimination of sulphur dioxide is carried out in a two step reaction: first sulphur dioxide is absorbed in cold polyglycolic ether; second, the waste gas is desorbed at elevated temperatures and led to the production of sulphuric acid.

Waste gas of the barium sulphate drying process only contains dust which is washed out with water and recycled back into the production process.

6.1.2.7.2.2 Solid residues

The amount of solid residues remaining from the barium sulphide leaching and purification significantly depends on the quality of the natural barites used. The solid residues contain insoluble barium compounds, silica and carbon. They are dewatered and sent to landfill.

6.1.2.7.3 Waste water treatment

The production of zinc sulphide and barium sulphate pigments is an integrated process, which is tightly combined when considering waste water treatment.

Waste water, containing zinc salts from the production of zinc sulphide pigments, is treated with sodium sulphide solution. Waste water, containing sulphide from the production of barium sulphate, is treated with zinc salt solution.

In both cases, insoluble zinc sulphide precipitates and is recycled back into the production process.

Possibly dissolved barium salt is precipitated with sodium sulphate and recycled back into the production process.

As all solids arising from the process are recycled back into production, the waste water treatment works without any solid waste production.

For the production of zinc sulphide, lithopone and barium sulphate pigments, the different sources of waste water are listed in Table 6.6 together with their main pollutants.

Process step	Type of waste water	Pollutants
Draining of preliminary products	Filtrate water	Sodium chloride Sodium sulphate Suspended pigments
Drying of preliminary products	Off-gas scrubbing water	Suspended solids
Thermic process	Off-gas scrubbing water	Suspended pigments Sulphite
Washing and draining of finished products	Filtrate water	Solved zinc Suspended pigments
Drying of finished products	Off-gas scrubbing water	Suspended pigments
Purification of production lines	Rinsing and purification water	Suspended pigments

Table 6.6: Sources of waste water from the production of zinc sulphide, lithopone and barium sulphate pigments

6.1.3 Consumption and emission levels

6.1.3.1 Raw materials, auxiliary chemicals, energy and water consumption

6.1.3.1.1 Energy consumption

Energy consumption depends on the chemical process used, the technology used, as well as market needs and availability of energy sources such as natural gas as a clean energy source.

Table 6.7 provides some examples for the consumption of energy in the production of SIC pigments.

Example plants	Type of pigments produced	Electricity consumption	Heat consumption	Main source(s) of energy use
		MWh/yr/t of pigments	MWh/yr/t of pigments	
F ¹	• Zinc sulphide	5.74		• Calcination in electric furnace • Drying
G ¹	• Strontium aluminates	39.07		• Calcination in electric furnace • Milling in ball mills • Sieving with standard mesh
H ²	• CIC	1	6.54	• Calcination in intermittent kilns • Drying
¹ TWG comment ² TWG comment				

Table 6.7: Consumption of energy at several plants producing SIC pigments in Europe

6.1.3.1.2 Air emissions

Concentration levels of pollutants measured in the off-gas after treatment at several plants in Europe are given in Table 6.8. The levels given are based on daily average values and data from a few months up to one year.

Example plants	Type of pigments produced	Total dust	Cr	Fluorides	Pb	NH ₃	NO _x	SO ₂	VOCs	Zn	Source(s) of off-gas	Off-gas treatment(s) ⁱ
A ¹	• Bismuth vanadate • Lead chromate	1.2	0.109		0.513						• Drying ^a • Milling ^b • Product handling ^b	^a • Wet scrubber ^b • Fabric filters
C ¹	• Iron oxide • Lead chromate • CIC	<3 ^b <1.5 ^b <1.5 ^b					<20 ^a	<16 ^a				^a • Wet scrubbers ^b • Fabric filters • Dust disposed of
D ¹	• Iron oxide ^a • Chromium oxide ^b	<20 ^{4a} <5 ^{4b}					<100 ⁴				• Drying	^a • Fabric filters ^a • ESP ^b • Fabric filters
F ²	• Zinc sulphide	50.78				0.16	0	0	0	11.75	• Raw materials weighting and mixing ^b • Calcination ^a • Drying ^b	^a • Wet scrubber (alkaline) ^b • Fabric filter
G ²	• Strontium aluminates	2.2				0	0	0	56	0	• Raw materials weighting and mixing ^b • Calcination ^b • Milling ^b • Sieving ^b	^b • Fabric filter
H ³	• CIC	2 – 4 ^{ab}		0.2 – 2 ^c			32 – 65				• Raw materials weighting and mixing ^{ab} • Calcination ^{abc} • Grinding ^b • Drying ^b	^a • Cyclone ^b • Fabric filter ^c • Fabric filter and lime wahing
<p>The values indicated in this table are daily average values in mg/Nm³.</p> <p>¹ TWG comments</p> <p>² TWG comment</p> <p>³ TWG comment</p> <p>⁴ limit set in the permit</p> <p>ⁱ To avoid the generation of waste water, dry treatment methods for waste gas are favoured [39, Karschunke, 2004]</p> <p>^a, ^b or ^c refer to the off-gas treatment(s) mentioned on the same line in the last column of the table</p>												

Table 6.8: Concentration levels of pollutants measured in the off-gas after treatment at several plants producing pigments in Europe

6.1.3.1.2.1 Iron oxide pigments

In the precipitation and Penniman Zoph processes, emissions of dust and heavy metals are minimised by using cyclones and electrostatic precipitators (or fabric filters).

In the Laux process, hydrogen is produced in the reactor. The off-gas containing hydrogen, which is loaded with traces of aniline, is disposed of by combustion in a central power plant. The waste gas from the dryer and/or the calcination kiln is mainly loaded with dust, and is treated in cyclones and electrostatic precipitators.

6.1.3.1.2.2 CIC pigments

In general, for the removal of total dust arising from the production of CIC pigments, an electrostatic precipitator or a bag filter is used in conjunction, where appropriate, with a dry or semi-dry acid gas scrubbing system. The emission level reported to be achieved with these techniques is $<1.5 - 30 \text{ mg/Nm}^3$ [21, European IPPC Bureau, 2003].

The maximum value for NO_x emissions is considered to be 400 mg/Nm^3 at the O_2 percentage existing in the off-gas. The above given emission levels are peak levels and do not represent the average level over the entire calcination process, as the majority of pigment production is discontinuous.

For fluoride (where applicable), the maximum values are about 5 mg/Nm^3 .

The maximum value for SO_2 is 500 mg/Nm^3 at the O_2 percentage exiting in the off-gas using natural gas as fuel.

6.1.3.1.3 Water consumption and emission

The techniques used to treat waste water at several plants producing pigments in Europe are presented in Table 6.9.

Concentration levels of pollutants measured in the waste water after treatment at several plants in Europe is given in Table 6.10.

When the WWTP is operated by an external company, the operator charges its clients (e.g. the SIC producer) according to their load (e.g. COD, N, P) – the conditions are fixed in a service provider contract. This entails a precise monitoring of the effluents coming in the WWTP and leads an efficient waste water treatment.

Example plants and type of pigments produced		Source(s) of waste water	Waste water treatment(s)
A ¹	<ul style="list-style-type: none"> • Bismuth vanadate • Lead chromate 	<ul style="list-style-type: none"> • Precipitation of pigments • Washing of pigments • Scrubbing of off-gases 	<ul style="list-style-type: none"> • Precipitation, flocculation, sedimentation, sand filtration • Additional effluent filtration with fabric cartridges ($\leq 50 \mu\text{m}$) • Final biological treatment in municipal WWTP • Dewatering of sludge by filter press and disposal as hazardous waste
C ¹	<ul style="list-style-type: none"> • Lead chromate • Bismuth vanadate • Ceramic pigments 	<ul style="list-style-type: none"> • Air scrubbing in wet or hot process steps like dissolution, oxidation of pigments/materials • Mother liquor • Washing of pigments • Cleaning of vessels and floors 	<p><u>Pretreatment of high-loaded streams (Pb, Sb):</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Flow balancing • Precipitation, flocculation, sedimentation • Dewatering of sludge by filter press • The effluent from pretreatment is directed to the neutralisation step of the general waste water treatment <p><u>General waste water treatment:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Flow balancing • Reduction • Neutralisation (multistage) • Precipitation/flocculation • Sedimentation • Filtration • Sludge is dewatered in a filter press and disposed of • Filtrate from dewatering or concentrate from backwash is led back to neutralisation <p><u>Biological treatment (denitrification) for nitrate-loaded streams from the production of bismuth vanadate (350 kg/t) and lead chromate (90 kg/t):</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Some metals have to be removed prior to denitrification to prevent contamination of activated sludge • Methanol, ethanol or sugar solutions are used as carbon nutrient sources • Flow balancing • First reaction stage • Second reaction stage • Separation (sludge is returned to the first reaction tank)
C ¹	<ul style="list-style-type: none"> • Iron oxide • Lead chromate • CIC 		<ul style="list-style-type: none"> • The effluent is discharged to a municipal waste water treatment plant • Iron oxide sludge from waste water treatment is recycled back to the process
D ¹	<ul style="list-style-type: none"> • Iron oxide • Chromium oxide 	<ul style="list-style-type: none"> • Filtration • Cleaning of vessels and floors 	<p><u>Pretreatment of high-loaded streams ($\text{Cr}_{\text{total}} > 10 \text{ mg/l}$):</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Flow balancing • Reduction of Cr(VI) to Cr(III) by sulphite • Precipitation

Example plants and type of pigments produced		Source(s) of waste water	Waste water treatment(s)
			<ul style="list-style-type: none"> • Flocculation • Separation • Flow balancing <ul style="list-style-type: none"> • The pretreated waste water and the waste water with $\text{Cr}_{\text{total}} < 10 \text{ mg/l}$ (small amounts only) is sent directly to the central WWTP • Chromium hydroxide resulting from precipitation is recycled back into the process • Products not under specifications and dust from filters/scrubbers are also recycled back into the process
F and G ²	<ul style="list-style-type: none"> • Zinc sulphide • Strontium aluminates 	<ul style="list-style-type: none"> • Washing of pigments • Scrubbing of off-gases • Cleaning of floors 	<p>The liquid effluents generated in the production of strontium aluminates (plant G) are treated together with liquid effluents generated in zinc sulphide production (plant F) in a WWTP located in plant F. The following steps are carried out:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Sedimentation • Precipitation • Filter press • Neutralisation <p>After this treatment, the liquid effluents are then discharged into a municipal drainage system that transfer it to a municipal WWTP for final treatment.</p>
H ³	<ul style="list-style-type: none"> • CIC 	<ul style="list-style-type: none"> • Washing of pigments ^a • Wet grinding ^b • Cleaning of floors and installations ^c 	^a • Evaporation/concentration ^{bc} • Sedimentation ^{bc} • Precipitation
¹ TWG comments; ² TWG comments; ³ TWG comments ^a , ^b or ^c refer to the waste water treatment(s) mentioned on the same line in the last column of the table			

Table 6.9: Techniques used to treat waste water at several plants producing pigments in Europe

Example plant	Waste water volume treated	Type of discharge to receiving water	BOD ₅	COD	TOC	TSS	Al	Cd	Chlorides	Cr _{total}	Co	Cu	NO ₃ -N	Pb	Sb	SO ₄ ²⁻			Zn
	m ³ /t ⁱ	I: indirect D: direct	g/t ¹ (mg/l)	g/t ¹ (mg/l)	g/t ¹ (mg/l)	g/t ¹ (mg/l)	g/t ¹ (mg/l)	g/t ¹ (mg/l)	g/t ¹ (mg/l)	g/t ¹ (mg/l)	g/t ¹ (mg/l)	g/t ¹ (mg/l)	g/t ¹ (mg/l)	g/t ¹ (mg/l)	g/t ¹ (mg/l)	g/t ¹ (mg/l)			g/t ¹ (mg/l)
A ^{1a}	27	I								² (0.1)				¹⁵ (0.5)		40 (2000)			
B ^{1b}	100	D	(30)	(100)				50		5 – 10			40000 – 80000 (300 – 680)	20 – 40	400 – 500				
C ¹		I								(0.08)	(0.07)	(<0.01)		(0.05)		(6)			(0.13)
E ¹		D								(1 – 2.5) ^c 0.03 – 0.05 ^e (<0.1) ^d									
F and G ²	18.37	I				4586 – 9357 (250 – 5100)	0 – 107 (0 – 5.8)	(<0.01)	366 – 47695 (20 – 2600)	(<0.05)		0 – 1.47 (0 – 0.08)	0 – 160 (0 – 9.8)	(<0.05)		1687 – 9723 (92 – 530)			1.47 – 8.44 (0.08 – 0.46)
H ³																			

The values indicated in the table are annual average values. When Bi, V, W occur, they are minimised to values below 1 mg/l.

¹ TWG comments; ² TWG comments, parameters measured four times a year; ³ TWG comments; ⁱ Of finished pigment products; ^a Discharge data after treatment (specific load, concentration), prior to final biological treatment; ^b For lead chromate, a recycling of sludge is not viable. Reduction of waste water volume by use of dry filters for waste gas treatment; ^c Cr_{total} after pretreatment and before WWTP; ^d Cr(VI) after pretreatment and before WWTP

Table 6.10: Concentration levels of pollutants measured in the waste water after treatment at several plants producing pigments in Europe

6.1.3.1.3.1 Iron oxide pigments

The precipitation and Penniman-Zoph processes

The manufacture of iron oxide pigments has an average water demand of 100 m³/t of finished product. However, for the manufacture of transparent and high purity iron oxide pigments, the water demand increases to 400 m³/t of finished product. Pollutant loads and concentrations on a basis of 100 m³ of water per tonne of finished product in the precipitation process are summarised in Table 6.11.

Parameter	Concentration	Load of pollutants per tonne of finished product
Fe _{total}	<5 g/m ³	<0.5 kg
SO ₄ ²⁻	<16 kg/m ³	<1600 kg

Table 6.11: Pollutants loads and concentrations for the production of iron oxide pigments

The Laux process

The Laux process only requires a catalytic acid volume to dissolve the iron. The aromatic nitro compound oxidises Fe²⁺ to Fe³⁺. By the formation of insoluble pigments, free acid is generated, which can be re-used for dissolving the iron further. The acid demand is much lower than the stoichiometric volume. Consequently, the sulphate load of <40 kg/t in the water effluent is considerably lower than in the case of the precipitation process. Also, the base demand for the precipitation of iron from the waste water is significantly lower.

Due to an aniline concentration of up to 3 kg/t of finished product, the leachate is fed into a biological waste water treatment plant after precipitation. Moreover, the effluent is loaded with ammonium, which also has to be eliminated in the biological treatment plant. Waste water from the central water treatment plant is discharged after separation of solid materials (aniline <0.2 kg/t of finished product).

6.1.3.1.3.2 Chromium (III) oxide pigments

The specific water demand is about 60 m³/t of pigments produced. The maximum sulphate concentration does not exceed 1200 kg/t. The total chromium concentration in the waste water is <0.02 kg/t of pigments produced.

6.1.3.1.3.3 CIC pigments

The manufacture of complex inorganic coloured pigments has a water demand of up to 150 m³/t of pigments produced. In waste water treatment, the average value of dried solid waste is 40 kg/t of pigments produced.

The maximum concentrations of Co, Cr, Cu, Ni, Zn at the output of the WWTP reported by Germany, before mixing with other streams, is 0.5 mg/l, except for Co which is <1 mg/l. Precipitation and flocculation (e.g. lime milk, caustic soda) are suitable methods used to comply with these requirements.

6.1.3.1.3.4 Zinc sulphide, barium sulphate and lithopone pigments

The average amount of waste water treated is indicated in Table 6.12.

Pigments produced	Waste water treated per tonne of finished product
Lithopone	40 m ³
Zinc sulphide	95 m ³
Barium sulphate	Up to 80 m ³

Table 6.12: Average amount of waste water treated in the production of zinc sulphide, barium sulphate and lithopone pigments

The above figures can vary depending on the required qualities of the finished products.

The waste water is characterised by the concentration of pollutants as indicated in Table 6.13.

Pollutants	Concentration (mg/l)
Barium	<2
Cadmium	<0.01
Sulphide	<1
Zinc	<2

Table 6.13: Pollutants contained in the waste water from the production of zinc sulphide, barium sulphate and lithopone pigments

6.1.3.1.4 By-products and wastes**6.1.3.1.4.1 Iron oxide pigments****Precipitation and Penniman-Zoph processes**

Most of the waste results from the sedimentation stage of the waste water treatment plant. The waste volume (mainly hydroxide sludge) is about 20 to 30 kg of dry material per tonne of pigments produced. If the residues cannot directly be recycled back into the process, several possibilities may be considered:

- recycled and used in the cement industry
- converted into iron brown pigments by calcination
- disposed of appropriately (e.g. controlled landfilling).

6.1.3.1.4.2 Chromium (III) oxide pigments

The main waste from the production of chromium (III) oxide pigments is chromium hydroxide which can be partly recycled, sold to other industries or disposed of in a controlled landfill. The amount of waste strongly depends on the product quality required by customers. Maximum values reported for disposed materials are 80 kg/t of pigments produced.

Packaging materials (i.e. paper bags) from the raw chromate material are 100 % thermally recycled (i.e. incinerated): Empty paper sacks cannot be cleaned to the extent that they can be recycled without any interference to the paper recycling process. There is still colouring material in the paper bags, which would give colour to the recycled paper. There are no toxicological reasons for not recycling the packaging materials.

6.1.3.1.4.3 CIC pigments

By-products are recycled back into production; waste deriving from, e.g. broken saggars, packaging materials or waste from water treatments, depends on the type of pigment produced and on the production process used. Waste recovering systems are used where applicable.

6.1.3.1.5 Noise

Technical measures such as encapsulation of process equipment are used where necessary.

6.1.3.1.6 Odour

Generally, odour is not a problem in the production of inorganic pigments. In the case of the production of zinc sulphide and barium sulphate, the reaction is strictly controlled as regards pH value, so that no (odorous) hydrogen sulphide is generated.

6.1.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

6.1.4.1 Einsatz von nicht kanzerogenen Rohstoffen

Beschreibung

Die interne Firmenpolitik unterbindet den Einsatz krebserzeugender Rohstoffe.

Erzielte Umweltvorteile

- Vermeidung der Freisetzung von Abwässern, die mit krebserzeugenden Stoffen belastet sind.
- Gesundheit und Sicherheit der Beschäftigten.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Anlass zur Umsetzung

- Gesundheit und Sicherheit der Beschäftigten.

Beispielanlagen

- COLOROBRIA, Italien.

6.1.4.2 Penniman-Zoph-Verfahren zur Herstellung von gelben Eisenoxid-Pigmenten

[1, Ullmann, 2001]

Beschreibung

Das Penniman-Zoph-Verfahren ist wahrscheinlich das meist genutzte Herstellungsverfahren für gelbe Eisenoxid-Pigmente. Diese Methode senkt die Menge der neutralen Salze, die als Nebenprodukte gebildet werden, deutlich. Die Rohstoffe sind Eisen(II)-Sulfat, Natronlauge und Eisenschrott. Enthält das Sulfat nennenswerte Menge von Salzverunreinigungen, müssen diese durch teilweise Fällung entfernt werden. Das Eisen muss frei von Legierungen sein. Normalerweise besteht das Verfahren aus zwei Stufen.

Im ersten Schritt stellt man Kristallkeime durch Fällung von Eisen(II)-Sulfat mit Alkalien (zum Beispiel Natronlauge) bei 20 - 50 °C durch Sauerstoffzufuhr her. Je nach den Bedingungen erhält man gelbe, orangefarbene oder rote Keime. Die Suspension der Keime wird in einen Kessel gepumpt, der mit Eisenschrott bestückt ist. Die gebildete Lösung wird mit Wasser verdünnt. Hier wird der Prozess vervollständigt, indem das Eisenoxid-Hydroxid oder das Oxid auf dem Kristallkeim wächst. Das verbleibende Eisen(II)-Sulfat in der Keimsuspension wird durch Einblasen von Luft bei 75 - 90 °C zu Eisen(III)-Sulfat oxidiert. Eisen(III)-Sulfat wird anschließend unter Bildung von FeOOH oder $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hydrolysiert. Die frei werdende Schwefelsäure reagiert mit dem Eisenschrott unter Bildung von Eisen(II)-Sulfat, welches ebenfalls mit Luft oxidiert wird. Die Reaktionszeit kann, abhängig von den gewählten Bedingungen und dem gewünschten Pigment, annähernd zwei Tage bis mehrere Wochen betragen.

Zur Beschleunigung der Reaktion muss die Temperatur durch Zugabe von Dampf bei ca. 80 °C stabil gehalten werden. Die Luftmenge muss überwacht werden, um die Gefahr von Explosionen zu verringern, aber auch, um die Emissionen an Wärme und Abgas zu mindern. Man kann dies erreichen, indem die Betriebstemperatur hoch gehalten wird. Dadurch steigt der Wasserdampfdruck genügend hoch, um die Reaktorkuppel abzuschirmen.

Am Ende der Reaktion werden metallische Verunreinigungen und grobe Partikel durch Siebe oder Hydrozyklone von den Feststoffen abgetrennt. Wasserlösliche Salze werden durch eine Wäsche entfernt. Trocknung erfolgt mittels Band- oder Sprühtrockner. Für das Mahlen werden Desintegratoren oder Strahlmühlen eingesetzt.

Die Eisenoxid-Pigmente, die nach dem Penniman-Zoph-Verfahren hergestellt werden, sind weich, haben gute Benetzungseigenschaften und eine sehr geringe Ausflockungsneigung.

Bei geeigneten Bedingungen kann das Penniman-Zoph-Verfahren auch verwendet werden, um rote Pigmente unmittelbar zu erzeugen. Reste von Eisenschrott und groben Partikel entfernt man aus dem Pigment. Danach erfolgt Trocknung und Mahlen unter Einsatz von Desintegratoren oder Strahlmühlen. Diese Pigmente haben eine unübertroffene Weichheit. Üblicherweise besitzen sie eine klarere Farbe als die härteren Rotpigmente aus der Kalzination.

Erzielte Umweltvorteile

Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens gegenüber dem Fällungsverfahren liegt in der geringen Menge an Alkali- und Eisen(II)-Sulfaten, die man benötigt. Die Basen benötigt man lediglich, um die Kristallkeime zu bilden. Die anfangs benötigte relativ kleine Menge an Eisen(II)-Sulfat wird kontinuierlich durch Auflösung von Eisen in durch Hydrolyse freigesetzte Schwefelsäure nachgebildet. Das Verfahren wird daher als umweltfreundlich eingestuft.

Der Vorteil des Penniman-Zoph-Verfahrens im Vergleich zu dem Fällungsverfahren ist, dass die Menge an neutralen Salzen (z. B. Na_2SO_4 , NaCl), die als Nebenprodukte gebildet werden,

wesentlich verringert ist, weil die aus der Hydrolyse-Oxidation von Eisen(II)-Sulfat gebildete Schwefelsäure mit dem Eisenschrott zu Eisen(II)-Sulfat weiter reagiert.

Referenzliteratur

[1, Ullmann, 2001]

6.1.4.3 Minderung von Fluoriden und Bor durch Kalkwäsche

Beschreibung

Bei der Herstellung einiger Pigmente (z. B. Zirkonium-Pigmente, Zirkonium-Silikat-Pigmente) gelangen Fluoride (gebildet im Kalzinationsschritt) in die Abluft der Öfen. Um diese zu mindern, werden Mikro-Dosieranlagen im Auslass der Ofenabgase installiert. Belüfteter, gelöschter Kalk ist das in den Mikro-Dosieranlagen enthaltene Reaktionsmittel. Es wird mittels einer Venturi-Sonde in den Abluftstrom im Auslass der Ofenabgase eingeblasen. Der in das System eingetragene gelöschte Kalk reagiert nicht nur mit den sauren Rauchgasen auf Grund der "Mischung", die man durch die Venturi-Sonde erreicht, er setzt sich danach auch auf der äußeren Oberfläche der Filtermanschetten ab. Dabei bildet sich eine dünne Schicht, die die gasförmigen Verunreinigungen (z. B. Fluoride) erfasst, welche noch nicht neutralisiert wurden und gezwungen sind, die gebildete Reaktionsschicht zu durchströmen. Der gelöschte Kalk dient außerdem zur Minderung von Bor.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Emissionen von Fluoriden und Bor in die Luft..

Medienübergreifende Effekte

- Verbrauch der Reaktionsmittel (d. h. Kalk).

Betriebsdaten

Bei der COLOROBIA-Anlage in Italien liegt die Effizienz des Fluorid-Minderungssystems im Bereich von 90 bis 98 %, die Fluorid-Emissionswerte im Bereich von 0,2 bis 2 mg/Nm³.

Anwendbarkeit

Anwendbar auf die Herstellung von Pigmenten, bei der sich Fluoride in der Abluft aus den Öfen bilden.

Anlass zur Umsetzung

- Umweltvorschriften.

Beispielanlagen

- COLOROBIA, Italien.

6.1.4.4 Verwendung destillierten Wassers aus dem Verdunstungs-/Konzentrationssystem für das Waschen der Pigmente

Beschreibung

Die Verwendung destillierten Wassers aus dem Verdunstungs-/Konzentrationssystem verringert die Menge des benötigten Wassers für die Wäsche der Pigmente wegen der erhöhten Lösungskraft von destilliertem Wasser.

Erzielte Umweltvorteile

- Geringerer Verbrauch von Wasser, um die Pigmente zu waschen.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Betriebsdaten

- COLOROBBIA, Italien verwendet ungefähr 6,5 Liter Wasser je Kilogramm hergestelltem Pigment.

Anlass zur Umsetzung

- Umweltvorschriften.

Beispielanlagen

- COLOROBBIA, Italien.

6.1.4.5 Entfernung von Chrom aus dem Abwasser

Beschreibung

Die Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) findet bei der Herstellung von Pigmenten in der Hochtemperatur-Kalzination unter alkalischen Bedingungen statt.

Sechswertige und dreiwertige Chromverbindungen - Chrom(VI) und Chrom(III) - unterscheiden sich sehr stark in ihren Eigenschaften. Chrom(VI)-Verbindungen haben eine starke Neigung, sich zu Chrom(III) umzuwandeln, wenn sie Sauerstoff ausgesetzt werden. Deshalb haben Chrom(VI)-Verbindungen ein starkes Oxidationspotential und eine toxische Wirkung auf biologisches Material. Für Menschen, Tiere und Pflanzen sind sie mehr als 1000 mal so toxisch wie dreiwertige Chromverbindungen.[10, ANFFECC/CERAMICOLOR/EPSOM/VdMi, 1998].

Mit Chrom(VI) belastetes Abwasser wird üblicherweise in einem Zweistufenprozess behandelt.

In der ersten Stufe reduziert man Chrom(VI) zu Chrom(III) (siehe Abschnitt 4.4.1.2.4) durch Einsatz von Sulfiten (z. B. Eisen(II)-Sulfat², Schwefeldioxid, Natriumbisulfit, Natriummetabisulfit). Die Effizienz dieser Reaktion ist stark abhängig vom pH-Wert.

² Anmerkung des Übersetzers: Hier scheint eine Inkonsistenz im Merkblatt zu sein. Im englischen Text steht Iron(II)-sulphate. Aus dem Kontext heraus handelt es sich m. E. um Eisen(II)-Sulfit, nicht um -Sulfat. Allerdings wird unter 6.1.5 BVT 6.1.11 wiederum Iron(II)-sulphate im englischen Text aufgeführt.

Im zweiten Schritt setzt man Calciumhydroxid zu (siehe Abschnitt 4.4.1.2.1), wodurch Fällung von Chromhydroxid erfolgt. Die Effizienz dieser Reaktion ist sehr stark abhängig vom pH-Wert. Die meisten herkömmlichen Verfahren arbeiten mit einem hohen pH-Wert (>8). Der Niederschlag (Schlamm) wird abgetrennt, entwässert und deponiert. Die Gegenwart von Eisen(II) im Fällungs-/Flockungsschritt reduziert Chrom(VI) zu Chrom(III).

Erzielte Umweltvorteile

- weniger Emissionen von Chrom(VI)-Verbindungen, bei denen es sich um die toxischsten Chromverbindungen handelt, in die Umwelt
- Minimierung der Chrom(III)-Emissionen in die Umwelt.

Medienübergreifende Effekte

- Verbrauch von Reduktionsmitteln (z. B. Schwefeldioxid, Natriumbisulfit, Natriummetabisulfit)
- Verbrauch von Fällungsmitteln (z. B. Calciumhydroxid)
- Verbrauch von Flockungsmitteln
- Verbrauch von Chemikalien zur Regulierung des pH-Wertes (z. B. H_2SO_4 , NaOH)
- Verbrauch von Strom, um die Rührer in den Reaktoren zu betreiben.

Betriebsdaten

Bei zwei deutschen Anlagen können die folgenden Konzentrationen im Auslass der Behandlung erreicht werden:

- $\text{Cr}_{\text{gesamt}}$: 1 – 2,5 mg/l
- Cr(VI) : $<0,1$ mg/l.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Beispielanlagen

- Zwei Anlagen in Deutschland.
-

6.1.4.6 Strenge Überwachung des pH-Wertes bei der Reaktion

Beschreibung

Bei der Herstellung von Zinksulfid- und Bariumsulfat-Pigmenten muss die Reaktion streng bezüglich des pH-Wertes überwacht werden, damit kein geruchsintensiver und giftiger Schwefelwasserstoff entsteht.

Erzielte Umweltvorteile

- Vermeidet die Bildung von geruchsintensivem Schwefelwasserstoff.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar bei der Herstellung von Zinksulfid- und Bariumsulfat-Pigmenten.

6.1.4.7 Rückgewinnung von Abscheidungsschlämmen und deren Rückführung in die Produktion

Beschreibung

Schlammförmige Niederschläge (Hydroxide), die durch Fällung aus den Abwasserströmen der Herstellung von Cadmiumpigmenten, Lithoponen, gefälltem Bariumsulfat, Chromoxid- und Eisenoxid-Pigmenten entstehen, werden in das Herstellungsverfahren zurückgeführt.

Erzielte Umweltvorteile

- Minimierung des Abfalls, der entsorgt werden muss
- Minimierung der eingesetzten Rohstoffe.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar bei der Herstellung von Cadmiumpigmenten, Lithoponen, gefälltem Bariumsulfat, Chromoxid- und Eisenoxid-Pigmenten.

6.1.4.8 Biologische Behandlung von mit Nitraten belastetem Abwasser

Beschreibung

Die mit Nitraten belasteten Abwässer aus der Herstellung von Bismutvanadat- und Bleichromat-Pigmenten können biologisch denitrifiziert werden, indem man kohlenstoffhaltige Nährstoffe wie Methanol, Ethanol oder Zuckerlösungen zu setzt. In den Fällen, in denen Metalle (wie etwa Zink) den biologischen Prozess behindern, werden diese vor der biologischen Behandlung entfernt, um einer Kontamination des Belebtschlamm vorzubeugen.

Die Behandlung besteht aus den Schritten:

- Ausgleich des Durchflusses
- erster Reaktionsschritt (Denitrifikation - NO_3 zu N_2 - in einem Rührbehälter, in dem die externe Kohlenstoffquelle zugegeben wird)
- zweiter Reaktionsschritt (Abbau der organischen Rückstände in einem Rührbehälter durch Zugabe geringer Mengen an Nitraten)
- Abtrennung (der Belebtschlamm wird in den ersten Reaktionsschritt zurückgeführt).

Erzielte Umweltvorteile

- Minimierung der Menge an Nitraten, die in den Vorfluter eingeleitet werden.

Medienübergreifende Effekte

- Behandlung und Deponierung der Schlämme.

Betriebsdaten

In einem Betrieb zur Pigmentherstellung in Deutschland werden die Abwässer, die eine hohe Nitrat-Belastung haben, wie oben beschrieben, biologisch behandelt. Die Wässer aus dieser biologischen Behandlung werden einer zentralen ABA (hauptsächlich zur Neutralisation und Fällung der Schwermetalle) zugeführt. Die folgenden Emissionswerte sind für den Auslass der zentralen ABA in den Vorfluter berichtet:

- $\text{NO}_3\text{-N}$: 40000 - 80000 g/t Endprodukt; 300 - 680 mg/l (bei einem behandelten jährlichen Abwasservolumen von 100 m³/t Endprodukt) wie in Table 6.10 für Beispielanlage B gezeigt.

Anwendbarkeit

Diese Technik ist für Fällungsprozesse anwendbar, die Metallnitratre (z. B. Bleinitrat, Bismutnitrat) als Vorstufe einsetzen.

Anlass zur Umsetzung

- Vermeidung der Eutrophierung im Vorfluter.

Beispielanlagen

- SIC-Pigment-Produktionsanlage in Deutschland (siehe Beispielanlage B in Table 6.10).

6.1.4.9 Vorbehandlung von mit Schwermetallen belastetem Abwasser

Beschreibung

Die Vorbehandlung der mit Schwermetallen (z. B. Pb, Sb, Cd) belasteten Abwässer bei der Herstellung von SIC-Pigmenten kann bestehen aus:

- Ausgleichbehälter
- Reduktion (von Chromat), Neutralisation
- Fällung, Flockung, Sedimentation
- mehrstufige Filtration, Membrantrennung
- Entwässerung der Schlämme in Filterpressen
- Konzentrate (Filtrate aus der Entwässerung der Schlämme, Spülwässer, Membranlösungen) werden zur Neutralisation zurückgeführt.

Die Klärwässer aus der Vorbehandlung werden in die Neutralisationsstufe der ABA geleitet, um einer erneuten Lösung vorzubeugen.

Erzielte Umweltvorteile

- Minimierung der Emissionen von Schwermetallen in das Wasser.

Betriebsdaten

Tabelle 6.14 zeigt die Emissionswerte, die man mit einer Vor- und Endbehandlung von Schwermetall-belasteten Abwässern erreichen kann.

Beispielanlagen

- Produktionsanlage für SIC-Pigmente in Deutschland.

6.1.4.10 Endbehandlung von mit Schwermetallen belastetem Abwasser

Beschreibung

Die Endbehandlung der mit Schwermetallen (z. B. Pb, Sb, Cd) belasteten Abwässer bei der Herstellung von SIC-Pigmenten kann bestehen aus:

- Ausgleichbehälter
- Neutralisation
- Fällung, Flockung, Sedimentation
- Filtration
- Entwässerung der Schlämme in Filterpressen
- Filtrate aus der Entwässerung der Schlämme und konzentrierte Spülwässer werden zur Neutralisation zurückgeführt.

Erzielte Umweltvorteile

Minimierung der Emissionen von Schwermetallen in das Wasser.

Betriebsdaten

Tabelle 6.14 zeigt die Emissionswerte, die man mit einer Vor- und Endbehandlung von Schwermetall-belasteten Abwässern erreichen kann.

Parameter	Emissionsfaktor ¹	Konzentration ¹
Pb	20 – 30 g/t	
Cr	5 – 7,5 g/t	
Sb	0,4 – 0,5 kg/t	
CSB		100 mg/l
BSB ₅		30 mg/l
Bi, V, W		unter der Nachweisgrenze
Cd	50 g/t	
¹ Jahresdurchschnittswerte		

Tabelle 6.14: Emissionswerte, die man mit einer Vor- und Endbehandlung von schwermetall-belasteten Abwässern erreichen kann

Beispielanlagen

- Produktionsanlage für SIC-Pigmente in Deutschland.

6.1.5 Beste verfügbare Techniken

Es sei auf die Einführung zu BVT in Kapitel 5 hingewiesen und daran erinnert, dass allgemeine BVT für den SIC-Sektor ebenfalls in Kapitel 5 bestimmt sind. Der folgende Abschnitt stellt die speziellen BVT-Schlussfolgerungen vor, die auf die Herstellung anorganischer Spezialpigmente allgemein anwendbar sind. Deshalb ist BVT für die Herstellung von anorganischen Spezialpigmenten die Kombination von allgemeinen Elementen, die in Kapitel 5 dargestellt sind, und den in diesem Abschnitt gezeigten speziellen Elementen.

Produktionsprozesse für die Herstellung von Eisenoxid-Pigmenten

Für neue Anlagen ist BVT:

- 6.1.1 Herstellung von Eisenoxid-Pigmenten nach dem Penniman-Zoph-Verfahren, um die Menge der gebildeten neutralen Salze als Nebenprodukt zu senken (siehe Abschnitt 6.1.4.2).

Wenn das Penniman-Zoph-Verfahren angewandt wird, ist BVT:

- 6.1.2 Steuerung der Luftmenge in dem Reaktor, um die Gefahr einer Explosion, die Abgabe von Wärme und der Menge an erzeugten Abgasen zu minimieren (siehe Abschnitte 6.1.4.2 und 6.1.2.4.1).

Minimierung der eingesetzten Hilfsstoffe

Für die Herstellung von Chromoxid-Pigmenten durch die Reduktion von Natriumdichromat mit Schwefel ist BVT:

- 6.1.3 Einsatz von Schwefelsäure, welche man durch die Minderung von SO_2 im Abgas der Öfen herstellt, zur Säuerung der Abwässer vor der Reduktion der Chromate (siehe Abschnitt 6.1.2.5.1).

Senkung der diffusen Staubemissionen

BVT ist:

- 6.1.4 Staub in den Arbeitsbereichen (z. B. Wiegen, Beladung der hitzebeständigen Behälter, Verpackungsschritte) aufzufangen und der Reinigung zuzuleiten (siehe Abschnitt 4.7.6). Der abgeschiedene Staub wird dann wieder der Produktion zugeführt, sofern dadurch kein nachteiliger Einfluss auf die Qualität entsteht.

BVT ist:

- 6.1.5 regelmäßige Absaugung der Arbeitsbereiche (siehe Abschnitt 4.7.6).

BVT ist:

- 6.1.6 ständige Ordnung und Sauberkeit (siehe Abschnitt 4.7.6).

Minimierung der Emission von sauren Gasen und Fluoriden in die Luft

BVT ist:

- 6.1.7 Minimierung der Emission von sauren Gasen (z. B. SO_2 , SO_3 , HCl , HF) und Fluoriden durch Einsatz z. B. von Sorptionsmittel-Injektionstechniken (siehe Abschnitt 6.1.4.3, Abschnitt 4.4.3.2.1 und Abschnitt 6.1.3.1.2.2).

Minimierung der Gesamtstaubemissionen in die Luft

BVT ist:

6.1.8 Minimierung der Emission des durch die Tätigkeiten in der Anlage anfallenden Gesamtstaubs und das Erreichen von Emissionswerten von $1 - 10 \text{ mg/Nm}^3$ (siehe Table 6.8) durch die Anwendung einer oder mehrerer der folgenden Minderungstechniken (siehe Abschnitt 6.1.2.3.1):

- Zyklon (siehe Abschnitt 4.4.2.1.2)
- Gewebefilter (siehe Abschnitt 4.4.2.1.5)
- Nassabscheider (siehe Abschnitt 4.4.2.1.3). Das Abwasser aus der Wäsche wird wieder als Waschmedium eingesetzt oder verwertet.
- ESP (Elektrofilter) (siehe Abschnitt 4.4.2.1.4).

Das untere Ende des Bereichs lässt sich durch die Verwendung von Gewebefiltern in Kombination mit anderen Reinigungstechniken erreichen. Nicht immer ist die Verwendung von Gewebefiltern möglich, z. B. wenn andere Schadstoffe als Staub gereinigt werden müssen (z. B. SO_x) oder wenn die Abgase feuchte Bedingungen aufweisen (z. B. bei Gegenwart von flüssigen Säuren).

Wahl des Abwasserbehandlungssystems

Um den Wasserverbrauch zu senken, ist BVT:

6.1.9 Einsatz einer trockenen Reinigung zur Behandlung der Abgase aus den Kalzinationsöfen, ausgenommen die Fälle, in denen andere Verunreinigungen neben Gesamtstaub verringert werden müssen (siehe Abschnitt 6.1.3.1.2).

Um eine hohe Effizienz der Abtrennung von Verunreinigungen sicherzustellen ist BVT:

6.1.10 Einsatz von Elektrofiltern, um die Abgase aus den Trocknern unter feuchten Bedingungen zu reinigen und Schlauchfilter unter Bedingungen mit geringer Feuchtigkeit (siehe Abschnitt 6.1.2.4.1.1).

Abwasserbehandlung

BVT ist:

6.1.11 (Vor-)Behandlung von mit Cr(VI) kontaminiertem Abwasser und das Erreichen einer Cr(VI)-Konzentration von $<0.1 \text{ mg/l}$ (siehe Table 6.10) durch Anwendung der beiden folgenden Maßnahmen, bevor das Abwasser einer weiteren Behandlung zugeführt wird (siehe Abschnitt 4.4.1 und 6.1.4.5):

- Puffereinrichtung für Durchflussmenge
- Reduzierung von Cr(VI) zu Cr(III), z. B. mittels Sulfit oder Eisen(II)-Sulfat

BVT ist:

6.1.12 Behandlung von mit Schwermetallen belastetem Abwasser und Erreichung der in Tabelle 6.15 dargestellten Emissionswerte, bevor dieses in den Vorfluter abgelassen wird, durch eine Kombination von Fällung (siehe Abschnitt 4.4.1.2.1), Flockung, Sedimentation (siehe Abschnitt 4.4.1.1.1) und Filtration (siehe Abschnitt 4.4.1.1.3). Die aus der Abwasserbehandlung zurückgewonnenen Filtrationsrückstände können wieder in die Produktion eingebracht werden (siehe Abschnitte 4.4.1, 6.1.2.3.2 und 6.1.3.1.3).

Schadstoff	Emissionsfaktor ¹ (g/t Endprodukt)	Konzentration ¹ (mg/l)
Cd	50	
Cr _{total}	5 – 10	$\leq 0,1$
Pb	20 – 40	$<0,5$
¹ als Jahresdurchschnitt		

Tabelle 6.15: Mit BVT 6.1.12 verbundene Emissionswerte

Für die Herstellung von Eisenoxid-Pigmenten nach dem Laux-Verfahren ist BVT:

6.1.13 Einsatz einer biologischen Behandlung für die Beseitigung von Spuren organischer Stoffe in den Abwässern (siehe Abschnitt 6.1.2.3.2).

Für die Herstellung von Bismutvanadat- und Bleichromat-Pigmenten ist BVT:

6.1.14 Senkung der $\text{NO}_3\text{-N}$ -Emissionen in das Wasser auf ca. 50 % durch Einsatz einer Denitrifikation (siehe Abschnitt 6.1.4.8).

Verwertung von Fällungsrückständen, die Pigmente enthalten

Für die Herstellung von Cadmiumpigmenten, Lithoponen, gefälltem Bariumsulfat, Chromoxid- und Eisenoxid-Pigmenten ist BVT:

6.1.15 Rückführung der Filtrationsrückstände aus der Fällungsstufe der Abwässer in den Produktionsprozess (siehe Abschnitt 6.1.4.7).

6.1.6 Emerging techniques

Emerging techniques are not seen in the mature and old (historic) European inorganic pigment industry.

6.2 Phosphorus compounds

[1, Ullmann, 2001, 2, Dr. Köppke, 2003, RHODIA, 2000 #4, 3, UNEP, et al., 1989]

Within the scope of this document, phosphorus compounds signify the speciality inorganic chemical (SIC) substances containing phosphorus, where the meaning of 'speciality' is defined in the Scope section of this document. Non-speciality inorganic chemicals containing phosphorus are addressed in the Reference Document on Best Available Techniques for the production of Large Volume Inorganic Chemicals (Solids and others) [24, European IPPC Bureau, 2004] for detergent, food and feed phosphates, and in the Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Inorganic Chemicals, Ammonia, Acids and Fertilisers Industries [45, European IPPC Bureau, 2004] for phosphoric acid and phosphorus fertilisers.

The SIC phosphorus compounds addressed in this document are those that are of industrial and economic importance in Europe, namely **phosphorus trichloride (PCl_3)**, **phosphoryl chloride (POCl_3)** and **phosphorus pentachloride (PCl_5)**. The exchange of information mainly benefits the production of phosphorus trichloride and phosphoryl chloride as there is only one producer of phosphorus pentachloride in Europe. Production of PCl_3 , POCl_3 and PCl_5 are closely related as PCl_3 is the starting material for the production of the other two compounds.

Other phosphorus compounds that could be considered SIC substances are produced in Europe, such as phosphorus pentasulphide (P_2S_5) and phosphorus thiochloride (PSCl_3), but are not specifically addressed in this section due to their low production volumes (<1000 tonnes/year for each substance).

6.2.1 General information

Phosphorus trichloride (PCl_3) is a clear, colourless to slightly yellow, oily liquid that fumes in moist air. It has a pungent, irritating odour. PCl_3 reacts exothermically with water to form phosphorous/phosphonic and hydrochloric acid and phosphine gases. It is neither flammable nor explosive.

Phosphoryl chloride (POCl_3), also called phosphorus oxychloride, is a colourless liquid which fumes in air and has a pungent odour. The violent exothermic reaction of POCl_3 with water forms phosphoric acid and HCl. It is neither flammable nor explosive.

Phosphorus pentachloride (PCl_5) is a white to yellow, crystalline mass when pure. It fumes in air and has a strong, pungent odour. The substance decomposes on heating producing toxic and corrosive fumes including hydrogen chloride and phosphorus oxides. It reacts violently with water or moisture to form phosphoric acid and hydrogen chloride.

6.2.1.1 Uses

Phosphorus trichloride (PCl_3) is the most important phosphorus-halogen compound as it serves as a starting material for phosphorus acid, aliphatic acid chloride, di- and tri-alkylphosphonate (used in pre-products for agricultural pesticides), tri-alkyl phosphonate (used as a stabiliser for plastic materials), phosphine acid (used as water treatment chemicals), phosphorus pentachloride, phosphorus sulfochloride, and phosphoryl chloride.

Phosphoryl chloride (POCl_3) is mainly used for the manufacture of the aliphatic and aromatic esters of phosphoric acid that is used in plasticisers, hydraulic fluids, pesticides, flame-

retardants, and in the manufacture of several pharmaceuticals. Phosphoryl chloride is also used as a solvent in cryoscopy [2, Dr. Köppke, 2003, 3, UNEP, et al., 1989].

Phosphorus pentachloride (PCl_5) is mainly used as a chlorinating agent in organic chemistry. It is also used in the pharmaceutical industry for the manufacture of penicillin and cephalosporin antibiotics.

As all three compounds can be used to produce nerve gases, their use is strictly controlled according to the Chemical Weapons Convention.

6.2.1.2 Toxicity

On contact with moisture, **phosphorus trichloride** is hydrolysed in an exothermic reaction forming phosphorous/phosphonic acid and hydrogen chloride. Therefore, it is strongly irritating to the skin, eyes, and respiratory tract. Severe corrosion of the skin and mucous membranes may occur upon contact with liquid PCl_3 [1, Ullmann, 2001].

Phosphoryl chloride hydrolyses slowly but exothermically to give phosphoric acid and hydrogen chloride. Therefore, phosphoryl chloride primarily has an irritant action, whereas deeper penetration into the respiratory tract is possible due to delayed hydrolysis. Often, no complaints are felt at the beginning; only after a latent period of several hours does damage to the deeper respiratory tract occur. Irreversible damage may occur following high exposure. For this reason, POCl_3 is regarded toxicologically as the most dangerous of the phosphorus chlorides [1, Ullmann, 2001].

Phosphorus pentachloride vapours are similarly strongly irritating to the mucous membranes and respiratory tract [1, Ullmann, 2001].

These properties necessitate special arrangements for the production, storage and handling of PCl_3 , POCl_3 and PCl_5 .

6.2.1.3 Explosions and fire hazards

Phosphorus trichloride, phosphoryl chloride, and phosphorus pentachloride do not burn or explode, but when they come into contact with water, they may splash over a wide area. The violent reaction of these substances with water may ignite other combustible materials. When heated to decomposition, they emit toxic fumes. During fires, containers should be kept cool with water spray but only if there is no risk of contact between the product and the water.

In emergency situations, a positive pressure-demand/self-contained breathing apparatus, with complete chemically resistant clothing, should be used, and fire-fighters should wear compressed-air breathing apparatus. For mixed fires, if there is no risk of contact between the phosphorus trichloride, phosphoryl chloride or phosphorus pentachloride and the fire-fighting medium, the medium can be chosen according to the other chemicals involved. Otherwise, dry foam or inert gases (e.g. argon) should be used as the fire-fighting medium.

6.2.1.4 Phosphorus compounds production in Europe and worldwide

In 2005 in Europe, phosphorus trichloride, phosphoryl chloride and phosphorus pentachloride were produced by six companies at six sites (three in Germany, one in France, one in Poland, and one in the United Kingdom), each producing between 10000 and 95000 tonnes of these products per year.

The estimated 2002 production capacity of **phosphorus trichloride** in western Europe and the US amounted to 600000 tonnes (20000 tonnes in Japan). The world production capacity in 2002

was estimated to be greater than 900000 tonnes. The estimated 2002 production capacity of **phosphorus oxychloride** in western Europe was 110000 tonnes (40000 tonnes in the US and 30000 tonnes in Japan).

6.2.1.5 Features of the European phosphorus compounds industry

In Europe, large enterprises with over 250 employees manufacture phosphorus compounds. Production is carried out in multipurpose plants using a continuous mode of operation. The workforce employed to run the phosphorus compounds production facilities within these large companies, is generally below 60. Production is generally carried out in installations that are part of a larger chemical complex where the chlorine raw material is produced.

6.2.1.6 Economics

The purchase of the elemental phosphorus raw material represents a vast amount of the total PCl_3 production cost and, therefore, of the POCl_3 and PCl_5 derivatives. There is only one producer of elemental phosphorus in Europe.

Competition from within Europe is strong due to the presence of a total of six producers of phosphorus compounds (four major producers and two minor ones). In addition, European producers are exposed to competition from Indian and Chinese producers, but only to a limited extent because of the high costs of shipment. The main markets for phosphorus compounds are in agriculture and in the production of flame-retardants. The growth rate of these two markets is moderate (2 to 4 % per year). Due to the high transportation costs, European producers mainly serve the European markets and only a small proportion of phosphorus chlorides is exported outside Europe.

6.2.2 Applied processes and techniques

6.2.2.1 Process chemistry

Phosphorus trichloride is formed by the reaction of elemental phosphorus with chlorine. The reaction is highly exothermic.



Phosphoryl chloride is obtained by oxidising phosphorus trichloride with air or oxygen.



Phosphorus pentachloride can be prepared by the reaction of excess chlorine with phosphorus trichloride. The reaction is slightly exothermic.



6.2.2.2 Production processes

Production of PCl_3 , POCl_3 and PCl_5 are closely related as PCl_3 is the starting material for the production of the other two compounds. For this reason, production of all three compounds is often carried out in the same installation.

6.2.2.2.1 Production of PCl_3

In Europe, **phosphorus trichloride** is manufactured by two different processes:

- the gas-liquid reaction process
- the gas phase reaction process.

6.2.2.2.1.1 Production of PCl_3 by the gas-liquid reaction process

In a typical continuous process, molten elemental phosphorus and gaseous chlorine are continuously fed into a reactor filled with boiling (and previously produced) phosphorus trichloride as shown in Figure 6.10. The reaction is highly exothermic, the heat being discharged by evaporation of PCl_3 . The yield of the reaction is over 99.9 % related to the use of chlorine. N_2 is used to suppress moisture and oxygen in the reactor in order to avoid the formation of unwanted POCl_3 .

The formation of phosphorus pentachloride is prevented by the presence of a small excess of elemental phosphorus. The heat of the reaction, about ten times the heat of evaporation, keeps the system at its boiling point, and the phosphorus trichloride distils off. The vapours are fractionated as reflux takes place, and PCl_3 condenses at 75.5°C in air-cooled or water-cooled condensers. The rate of removal of PCl_3 (i.e. the production rate) is equivalent to the feed rate of phosphorus and chlorine. The process is controlled by the boiling temperature, which is determined by the phosphorus trichloride content. The rate of chlorine flow is fixed, and the phosphorus feed rate is adjusted manually. The phosphorus trichloride produced contains no free phosphorus and needs no further treatment [1, Ullmann, 2001, 2, Dr. Köppke, 2003].

The organic impurities from the phosphorus used remain in the reactor, and are removed periodically, i.e. the phosphorus trichloride is completely driven off by distillation, and the tarry mass remaining is removed as waste and sent to a suitable waste treatment facility. The volume of organic residues significantly depends on the purity of the phosphorus raw material.

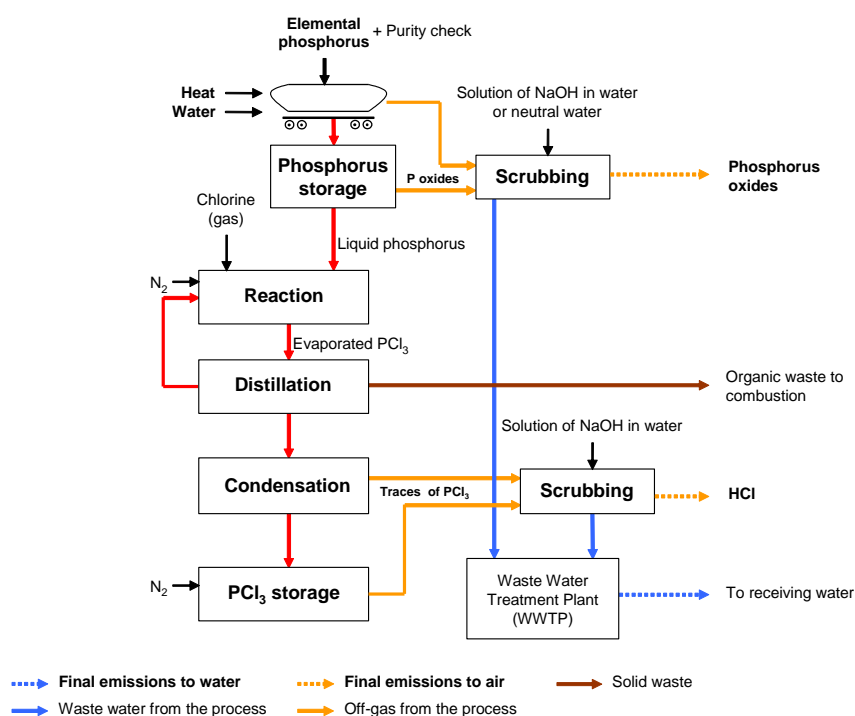


Figure 6.10: Production of phosphorus trichloride by the gas-liquid reaction process

6.2.2.2.1.2 Production of PCl_3 by the gas phase reaction process

In another process (Figure 6.11), phosphorus and gaseous chlorine are reacted in a combustion chamber to form phosphorus trichloride at about 1800 °C. The yield of the reaction is over 99.5 %, relating to the use of phosphorus (which is equivalent to over 99.9 % yield relating to the use of chlorine), and depending on the purity of the white/yellow elemental phosphorus raw material (impurities such as arsenic and antimony as well as organic constituents can be found in the phosphorus raw material). N₂ is used to suppress moisture and oxygen in the combustion chamber in order to avoid formation of unwanted POCl₃.

Crude PCl_3 undertakes two steps of distillation/condensation. The first step is used to separate pure PCl_3 from by-products such as organic chlorides. By-products are sent to the second distillation/condensation step. Distillate PCl_3 is recycled back into the process and liquid residues are collected and sent for incineration.

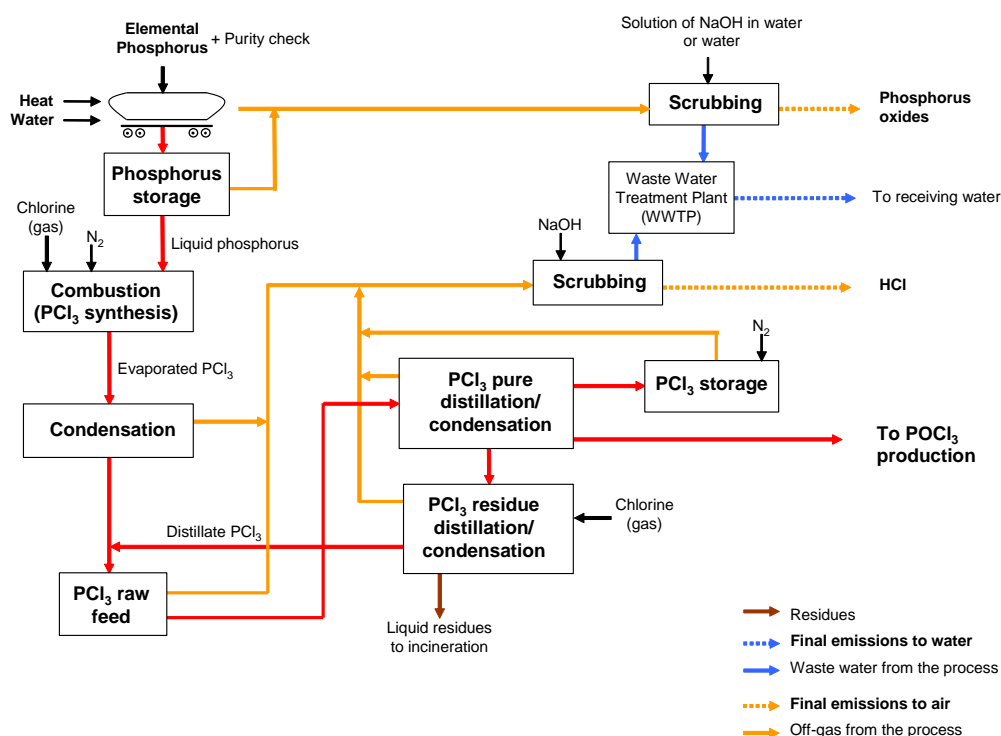


Figure 6.11: Production of phosphorus trichloride by gas phase reaction

6.2.2.2.2 Production of POCl_3

Phosphoryl chloride can be manufactured either batch wise or in a continuous process [1, Ullmann, 2001].

Industrially, phosphoryl chloride is manufactured in a continuous mode of operation in two reactors, which are connected by a line as shown in Figure 6.12. O₂ required for converting PCl₃ to POCl₃ is first led countercurrently to the follow-up reactor. The unreacted part of the O₂ is then fed into the reactor, so that all of the O₂ brought into the process reacts. The yield of the reaction is over 99.9 % related to the use of PCl₃. The presence of impurities in the PCl₃ raw material such as copper and cobalt, or of sulphur compounds, decreases the reaction rate. The reaction product can be distilled in fractions for further purification [1, Ullmann, 2001, 2, Dr. Köppke, 2003].

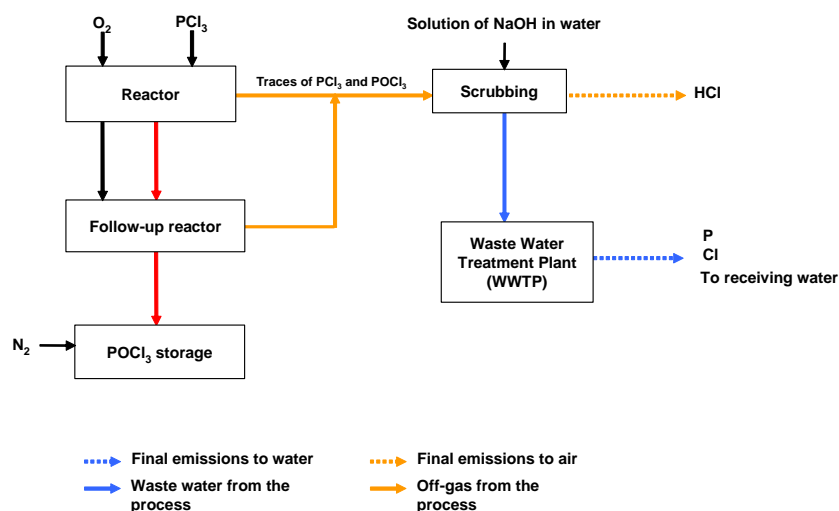


Figure 6.12: Production of phosphoryl chloride

Waste gases leaving the reactors contain traces of PCl_3 and POCl_3 . Before being discharged to the air, they are led over an alkaline or neutral scrubber. The wash-water discharged from the scrubber is fed to a waste water treatment plant with biological treatment [2, Dr. Köppke, 2003].

6.2.2.2.3 Production of PCl_5

Phosphorus pentachloride can be manufactured industrially by reacting phosphorus trichloride with chlorine as shown in Figure 6.13. The heat of the reaction is removed by the latent heat of evaporation of PCl_3 and by indirect cooling of the reactor. The conversion takes place up to a point where all of the PCl_3 has reacted. Phosphorus pentachloride is discharged from the reactor as a fine yellow crystalline powder. Vaporised PCl_3 is recovered and can be recycled back into the production process.

Waste gases leaving the reactors contain traces of PCl_3 . Before being discharged to the air, it is led over an alkaline scrubber. The wash-water discharged from this process is fed to a waste water treatment plant with biological treatment.

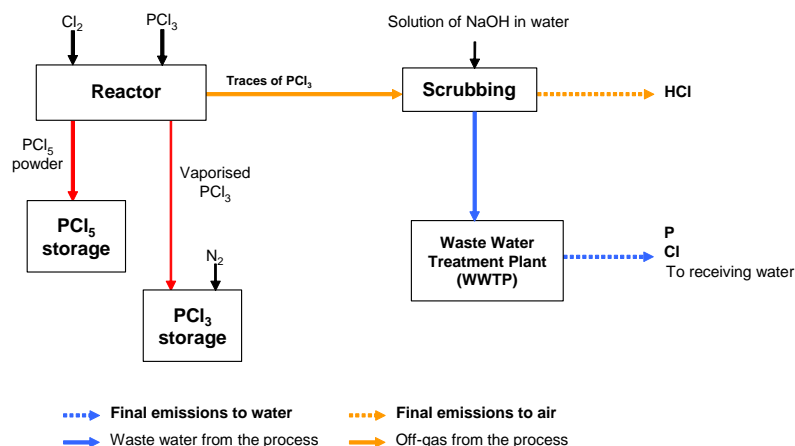


Figure 6.13: Production of phosphorus pentachloride

6.2.2.3 Raw material storage and handling

For the production of PCl_3 , elemental white/yellow phosphorus arrives in solid form to the installation, in 50 tonnes railcars or 25 tonnes ISO tank containers.

Elemental phosphorus is heated up with steam while in the railcar (the heating process lasts approximately six hours) and is transferred in liquid form to storage tanks. A water blanket is permanently maintained on top of the liquid elemental phosphorus in the storage tanks in order to avoid contact with air (elemental white/yellow phosphorus ignites spontaneously when in contact with air). Storage tanks are maintained at a heated temperature of approximately 60°C to ensure that the elemental phosphorus remains in a liquid form.

Chlorine is generally produced in a nearby plant located on the premises of the chemical complex and sent by pipes in gaseous form to the phosphorus production plant. If not produced nearby, chlorine can be transported by road or rail to the phosphorus production plant.

PCl_3 and O_2 are the raw materials used for the production of POCl_3 . PCl_3 comes from the phosphorus installation tank farm and O_2 is provided as a utility from the chemical complex.

PCl_3 and chlorine are the raw materials used for the production of PCl_5 . PCl_3 comes from the tank farm and chlorine is provided by a nearby plant or transported by road or rail to the phosphorus production plant.

NaOH is the only auxiliary chemical used in the production of phosphorus chlorides. It is used in the scrubbers needed to abate the pollutants contained in waste gases.

6.2.2.4 Finished products storage and handling

Storage of liquid PCl_3 and POCl_3 necessitates maintaining an N_2 atmosphere on top of the tanks. Liquid PCl_3 and POCl_3 are both pumped from storage tanks into steel drums, road or rail containers for transportation to customers.

6.2.2.5 Materials used for production equipment

Production equipment is made of stainless steel, nickel or nickel alloy (reactors), enamelled or plastic coated iron (distillation part).

6.2.3 Consumption and emission levels

Consumptions and emissions for the production of phosphorus compounds are depicted in Figure 6.10, Figure 6.11, Figure 6.12, and Figure 6.13.

6.2.3.1 Energy consumption

Phosphorus trichloride: the reaction is highly exothermic. The heat discharge is carried out by air chilling. Energy is only required for the ventilation of the cooling system. The energy demand significantly depends on the production volume, the type of cooling system and the outer temperature.

6.2.3.2 Water consumption

Water is used in the production of phosphorus compounds for:

- washing waste gases in scrubbers
- cleaning equipment
- cooling equipment.

6.2.3.3 Air emissions

HCl is the major pollutant emitted to the air in the production of phosphorus compounds.

Most of the phosphorus chloride plants produce more than one phosphorus compound but have a combined off-gas treatment. It is, therefore, difficult to determine the off-gas stream and monitor the air emission corresponding to the production of each phosphorus compound.

In the production of **phosphorus trichloride** (Figure 6.10 and Figure 6.11), the waste gas originates from the reactor and contains traces of PCl_3 which is abated in a scrubber. The waste gas volume is very small (40 – 100 m^3/day ; estimated as part of the total off-gas stream of the plant). Final emissions to the air contain traces of HCl. Vent gases from the railcar and storage of elemental phosphorus need to be led to a scrubber to remove traces of phosphorus oxides.

In the production of **phosphoryl chloride** (Figure 6.12), the waste gas originates from the reactors and contains traces of PCl_3 and POCl_3 . The waste gas is led to an alkaline scrubber to abate the pollutants. Final emissions to the air contain traces of HCl.

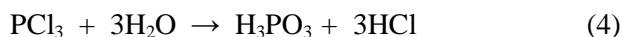
In the production of **phosphorus pentachloride** (Figure 6.13), the waste gas originates from the reactor and contains traces of PCl_3 . It is abated in an alkaline scrubber. Final emissions to the air contain traces of HCl.

HCl emissions at the three German plants are reported to be in the range of 3 – 15 mg/Nm^3 . This corresponds to the range of emissions observed during normal, steady-state operating conditions. It has to be kept in mind that the range indicated takes into account that the emission profile is not constant and does not stem from only one production line, but consists of the added emissions of two to four different parallel production lines. Some of these lines produce substances other than PCl_3 , POCl_3 and PCl_5 .

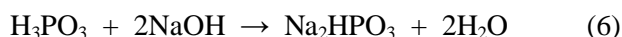
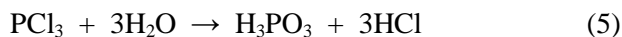
6.2.3.4 Water emissions

In the production of **phosphorus trichloride** (Figure 6.10 and Figure 6.11), waste water from waste gas scrubbing is led to a waste water treatment plant with biological treatment. The waste water is characterised by a (organic) chloride and phosphorus compound pollutant load. The type of pollutant results from the different scrubbing conditions (neutral or alkaline scrubbing).

Neutral scrubbing conditions cause phosphorous/phosphonic acid (H_3PO_3) and HCl loads in the waste water. The following reaction occurs in the neutral scrubber:



Sodium phosphate (Na_3HPO_3)/sodium hypophosphite monohydrate ($\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and NaCl are produced with alkaline conditions. The concentration of the above-mentioned pollutants depends on the scrubbing water volumes and on the type of scrubbing process and can widely differ. The following reactions occur in an alkaline scrubber:



In the production of **phosphoryl chloride** (Figure 6.12), waste water caused by alkaline off-gas scrubbing is led to a waste water treatment plant with biological treatment.

In the production of **phosphorus pentachloride** (Figure 6.13), wash-water from the off-gas scrubbing is led to a waste water treatment plant with biological treatment.

Total waste water volume from the production of phosphorus compounds greatly varies from one producer to the other and are reported to be $<10 \text{ m}^3/\text{t}$ of elemental phosphorus used.

The pollutants load in total waste water are reported to be the following:

- 0.5 – 2 kg P/t of elemental phosphorus
- 5 – 10 kg Cl/t of elemental phosphorus.

As described in the CWW BREF [21, European IPPC Bureau, 2003], Cl normally passes unchanged through a waste water treatment plant; and the excess of phosphates, as long as they are not used and consumed as bacteria feed in the WWTP with biological treatment, are generally removed by precipitation (using iron or aluminum salts) depending on the amount present so that phosphorous removal is very efficient.

6.2.3.5 Wastes

White/yellow phosphorus raw material used in the production of **phosphorus trichloride** contains organic and inorganic impurities, which are released during the production process and have to be eliminated as waste. Such waste arises as distillation residues from PCl_3 production. The most important impurity in the white/yellow phosphorus raw material being arsenic, waste from the production of **phosphorus trichloride** is hazardous. The share of waste typically represents about 0.5 % of the used phosphorus raw material (by weight), essentially depending, however, on the quality of the phosphorus sources. Wastes are generally led to incineration.

Wastes (i.e. distillation residues from PCl_3 production) sent to incineration are reported to be in the range 4 – 8 kg/t of elemental phosphorus.

No residues are produced in the manufacture of **phosphoryl chloride** due to the high purity of the PCl_3 raw material.

The manufacture of **phosphorus pentachloride** does not generate any kind of waste due to the high purity of the PCl_3 raw material.

6.2.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

6.2.4.1 Einsatz von heißem Kondenswasser, um elementaren Phosphor zu schmelzen und es in flüssiger Form zu halten

Beschreibung

Weißer/gelber elementarer Phosphor erreicht den Standort in fester Form und muss geschmolzen werden (Schmelzpunkt von Phosphor ist 44,1 °C), damit er mit Chlor unter Bildung von PCl_3 reagiert. Die benötigte Energie, um Phosphor zu Schmelzen, kann durch heißes Kondenswasser aus anderen Stufen des Verfahrens bereitgestellt werden. Dadurch werden der Einsatz von Frischwasser und der Energieverbrauch gesenkt.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung des Energieverbrauchs
- Minderung der Emissionen in die Luft (Erwärmung des Wassers verursacht – indirekt – Emissionen)
- Minderung des Wasserverbrauchs.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar, wenn Kondenswasser verfügbar oder in der Nähe der Anlage vorhanden ist.

Wirtschaftlichkeit

- Sehr geringe Kosten.

Beispielanlagen

- LANXESS-Phosphorchlorid-Anlage in Leverkusen, Deutschland.

6.2.4.2 Einsatz von Inertgas (typischerweise N_2), um elementaren Phosphor abzudecken

Beschreibung

Elementarer Phosphor ist brennbar, wenn er in Kontakt mit Luft kommt. Deshalb muss er mit einem inerten Medium bis zum Reaktionsschritt abgedeckt werden. Ein Inertgas (typischerweise Stickstoff) kann für diesen Zweck verwendet werden.

Erzielte Umweltvorteile

- Verringerung der Brandgefahr.

Medienübergreifende Effekte

- Bildung von Abgasen, die in die Umwelt entlassen werden.

Anlass zur Umsetzung

Aus Sicherheitsgründen muss der elementare Phosphor, welcher brennbar ist, wenn er in Kontakt mit Luft gerät, mit einem inerten Medium abgedeckt werden.

6.2.4.3 Einsatz von Wasser, um elementaren Phosphor abzudecken und Wiederverwendung für die Abgaswäsche**Beschreibung**

Phosphor ist brennbar, wenn er in Kontakt mit Luft kommt. Deshalb muss mit einem inerten Medium bis zum Reaktionsschritt abgedeckt werden. Wasser kann für diesen Zweck benutzt werden. Ehe es in die ABA abgegeben wird, kann es noch zur Wäsche der Abgase (die Phosphoroxide enthalten) verwendet werden. Die Abgase bilden sich während dem Umschlag und der Lagerung von elementarem Phosphor.

Erzielte Umweltvorteile

- Verringerung der Brandgefahr
- Minderung der für die Abgaswäsche verwendeten Wassermenge

Medienübergreifende Effekte

- Bildung von Abwasser.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Anlass zur Umsetzung

- Anlagensicherheit.

Beispielanlagen

- LANXESS-Phosphorchlorid-Anlage in Leverkusen, Deutschland.
-

6.2.4.4 Einsatz von elementarem Phosphor mit geringfügigen Anteilen organischer und anorganischer Verunreinigungen**Beschreibung**

Der weiße/gelbe elementare Phosphor für die Herstellung von Phosphortrichlorid enthält Verunreinigungen, die während dem Herstellungsprozess frei werden und als Abfall entfernt werden müssen.

Der Einsatz von weißem/gelbem elementarem Phosphor mit einem geringfügigen Gehalt an Verunreinigungen macht es möglich, die Menge der gebildeten Abfälle im Herstellungsverfahren zu mindern.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung des im Verfahren gebildeten Abfalls.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- Minderung der Kosten für die Abfallbehandlung.

Beispielanlagen

- Thermphos, Deutschland.

6.2.4.5 Einsatz einer neutralen Wäsche zu Minderung von PCl_3 und Phosphoroxiden im Abgas

Beschreibung

Die Abgase werden durch eine neutrale Wäsche gereinigt.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Emissionen von PCl_3 (HCl) und P_2O_5 (H_3PO_4) in die Luft.

Medienübergreifende Effekte

- Bildung von $\text{HCl}(\text{NaCl})/\text{H}_3\text{PO}_4(\text{Na}_3\text{PO}_4)$ im Abwasser.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Beispielanlagen

- Thermphos, Deutschland
- LANXESS, Deutschland.

6.2.4.6 Einsatz einer alkalischen Wäsche zu Minderung von PCl_3 im Abgas

Beschreibung

Die Abgase werden durch eine alkalische Wäsche gereinigt.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Emissionen von PCl_3 (HCl) und P_2O_5 (H_3PO_4) in die Luft.

Medienübergreifende Effekte

- Bildung von $\text{HCl}(\text{NaCl})/\text{H}_3\text{PO}_4(\text{Na}_3\text{PO}_4)$ im Abwasser
- Verbrauch von Natriumhydroxid (NaOH).

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Beispielanlagen

- Thermphos, Deutschland.

6.2.4.7 Einsatz von streng geschlossenen Systemen

Beschreibung

Da Phosphortrichlorid, Phosphorylchlorid und Phosphorpentachlorid hochreaktive und gefährliche korrodierende Stoffe sind, müssen sie in streng geschlossenen Systemen gehandhabt werden. Warnhinweise und Kennzeichnungen sind auf allen Rohren und Apparaturen anzubringen.

Erzielte Umweltvorteile

- Schutz der Beschäftigten
- Minderung von Überläufen.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Beispielanlagen

- Thermphos, Deutschland
- LANXESS, Deutschland.

Referenzliteratur

[3, UNEP, et al., 1989]

6.2.4.8 Veraschen der Destillationsrückstände aus der PCl_3 -Herstellung

Erzielte Umweltvorteile

- Energierückgewinnung.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Beispielanlagen

- Thermphos, Deutschland
- LANXESS, Deutschland.

6.2.4.9 Maßnahmen zur Lagerung von Phosphorverbindungen

Beschreibung

[3, UNEP, et al., 1989]

Phosphortrichlorid, Phosphorylchlorid und Phosphorpentachlorid werden in sauber abgedichteten und gekennzeichneten Fässern oder in geeigneten Großcontainern an einem kühlen, trockenen und gut gelüfteten Platz gelagert. Die Fässer müssen sorgfältig gehandhabt werden, um Einstiche zu vermeiden. Vorkehrungen müssen getroffen werden, damit kein Wasser mit dem Stoff oder der Verpackung in Kontakt kommt. Die Container (Zylinder, Kanister) sind aus rostfreiem Stahl und stahlummanteltem Blei hergestellt und die Behälterwagen für die Straße mit Nickel ausgekleidet. Phenolharze werden als zusätzliche Beschichtung verwendet. Für Phosphortrichlorid wird unlegierter Stahl eingesetzt, jedoch nicht für Phosphorylchlorid.

Erzielte Umweltvorteile

- Schutz der Beschäftigten
- Unfallverhütung
- Minderung von Überläufen.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Beispielanlagen

- Thermphos, Deutschland
- LANXESS, Deutschland.

Referenzliteratur

[3, UNEP, et al., 1989]

6.2.5 Beste verfügbare Techniken

Es sei auf die Einführung zu BVT in Kapitel 5 hingewiesen und daran erinnert, dass allgemeine BVT für den SIC-Sektor ebenfalls in Kapitel 5 bestimmt sind. Der folgende Abschnitt stellt die speziellen BVT-Schlussfolgerungen vor, die auf die Herstellung von Phosphorverbindungen allgemein anwendbar sind. Deshalb ist BVT für die Herstellung von Phosphorverbindungen die Kombination von allgemeinen Elementen, die in Kapitel 5 dargestellt sind, und den in diesem Abschnitt gezeigten speziellen Elementen.

Auswahl der Rohstoffe, Lagerung und Umschlag

BVT ist:

- 6.2.1 Minimierung der im Verfahren gebildeten Abfälle durch die Verwendung von elementarem Phosphor mit geringfügigen organischen und anorganischen Verunreinigungen (siehe Abschnitt 6.2.4.4).

BVT ist:

- 6.2.2 Minderung des Energieverbrauchs durch die Nutzung von heißem Kondenswasser aus anderen Bereichen der Anlage, um den weißen/gelben elementaren Phosphor zu schmelzen und es in flüssiger Form zu halten (siehe Abschnitt 6.2.4.1).

Da elementarer Phosphor brennbar ist, wenn er in Kontakt mit Luft kommt, ist BVT:

- 6.2.3 Minimierung der Brandgefahr durch Abschirmen von elementarem Phosphor mit einem inerten Medium vom Rohstoff- bis zum Reaktionsschritt. Dies kann durch eine der folgenden Techniken erfolgen:
- a. Verwendung eines Inertgases wie N_2 (siehe Abschnitt 6.2.4.2)
 - b. Verwendung von Wasser als Abdeckung (siehe Abschnitt 6.2.4.3 oben) und Wiederverwendung des Wassers für die Abgaswäsche.

Wahl des Herstellungsverfahrens

Für neue Anlagen ist BVT:

- 6.2.4 Herstellung von PCl_3 unter Einsatz eines Verfahrens, welches eine Reaktionsausbeute von über 99,5 % erreicht, bezogen auf den Einsatz von Phosphor, entsprechend einer

Reaktionsausbeute von über 99,9 %, bezogen auf den Einsatz von Chlor (siehe Abschnitte 6.2.2.2.1.1 und 6.2.2.2.1.2).

Unfallverhütung

BVT ist:

6.2.5 Minimierung von Verschüttungen und Leckagen der gefährlichen korrodierenden Stoffe durch Einsatz streng geschlossener Systeme für die Herstellung (siehe Abschnitt 6.2.4.7).

BVT ist:

6.2.6 Platzierung von Warnhinweisen und Kennzeichnungen auf allen Rohren und Apparaturen (siehe Abschnitt 6.2.4.7).

Emissionen in die Luft

BVT ist:

6.2.7 Minderung der bei der Herstellung von Phosphorverbindungen entstehenden HCl-Emissionen in die Luft und das Erreichen von Emissionswerten von 3 – 15 mg/Nm³ mittels alkalischer Wäscher (siehe Abschnitt 6.2.4.6).

Um die Emissionen unter allen Produktionsbedingungen zu minimieren, müssen die Strömungsgeschwindigkeiten durch das Wäschersystem und die Alkalikonzentration im Waschmedium ausreichend hoch sein.

Emissionen in das Wasser

BVT ist:

6.2.8 Minimierung von Phosphor- und Chloremissionen in den Vorfluter durch Behandlung der Abwässer in einer ABA mit biologischer Behandlungsstufe sowie das Erreichen von Phosphoremissionswerten von 0,5 – 2 kg/t elementarem Phosphor und von Chloremissionswerten von 5 – 10 kg/t elementarem Phosphor in den Vorfluter (siehe Abschnitt 6.2.3.4).

Abfall

BVT ist :

6.2.9 Erreichen von Emissionswerten von 4 – 8 kg/t elementarem Phosphor für bei der PCl₃-Herstellung anfallende Destillationsrückstände (siehe Abschnitt 6.2.3.5).

BVT ist :

6.2.10 Veraschen der Destillationsrückstände aus der PCl₃-Herstellung (siehe Abschnitt 6.2.4.8).

6.3 Silicones

6.3.1 General information

‘Silicones’ are a special variety of polymers. Although they are partially organic in composition, silicone molecules differ from those of most polymers in that the backbone of their structure does not contain carbon, the characteristic element of organic compounds, but is a chain of alternating silicon and oxygen atoms, modified with various organic groups attached to the silicon atoms. In industrially important silicones, these groups are usually methyl or phenyl.

Polyorganosiloxanes is the scientific name for ‘silicones’.

Silicones have many outstanding properties. In general, methyl silicones exhibit greater stability to high temperatures, ultraviolet radiation, and weathering than organic polymers. They also generally exhibit good dielectric properties, as well as low temperature dependence of their physical properties.

Several thousands of different silicone products are on the market, and a production site often manufactures over a thousand different silicone products.

The SIC silicones addressed in this document concentrate on the most important silicone compound, namely polydimethylsiloxane (PDMS). There are also other important silicones, which are only briefly mentioned in this document.

6.3.1.1 Uses

Silicones are used for a very wide variety of applications. They are utilised as sealants, electric isolators, lubricants, elastomers (i.e. rubbers), water-resistant coatings or as additives in lacquers, paintings or cosmetic products.

Generally, the very large variety of silicone products can be broken down into five main product groups:

- intermediates
- fluids
- specialities (adhesives/abhesives, emulsions/antifoams, resins and paint additives for coatings, foam stabilisers, impregnating agents, and others)
- elastomers (Heat Cure Rubber – HCR, Liquid Silicone Rubber – LSR, Room-Temperature Vulcanisation – RTV – component)
- sealants.

From an end use point of view, the business of silicones comprises several thousands of micro-markets, depending on the specific application for which the silicones are used.

6.3.1.2 Toxicology and environmental aspects for the use of silicones

Unless otherwise specified, the following information derives from Ullmann's encyclopedia [1, Ullmann, 2001].

The toxicology of silicones, especially polydimethylsiloxanes (PDMS), has been thoroughly studied because silicones are used in medicine and medical technology, as well as in cosmetics.

The inertness of silicones towards warm-blooded animals has been demonstrated in a number of tests.

A panel of experts from the Food and Agriculture Organisation (FAO) and the World Health Organisation (WHO) considers the daily intake by human beings of 1.5 mg of PDMS per kilogram of body weight in the form of food additives to be unobjectionable.

In the case of organofunctional polysiloxanes, toxic effects cannot be excluded, because of the reactivity of the organofunctional groups. Polysiloxanes containing trifluoropropyl groups form toxic decomposition products when they are heated above 280 °C. The conditions of use take these properties into account.

Liquid and volatile siloxanes enter the environment as a result of use. Soil (sewage sludge) and sediment are sinks, and siloxanes are found in trace amounts in these environmental compartments. Siloxanes have no marked harmful effects on organisms in the environment. Siloxanes ultimately degrade to silica, carbon dioxide and water. Therefore, they are assumed not to represent an environmental hazard.

Volatile methyl siloxanes having negligible photochemical reactivity show, therefore, a negligible contribution to tropospheric ozone formation. However, methylchlorosilanes used to produce methyl siloxanes are substances that, if emitted to the air, would contribute to tropospheric ozone formation.

6.3.1.3 Production capacity

The production capacity of raw siloxanes (i.e. polydimethylsiloxanes or PDMS) in Europe is given in Table 6.16.

Location	Production capacity in 2004
Barry, United Kingdom	130000 tonnes of PDMS ¹
Roussillon, France	100000 tonnes of PDMS ¹
Burghausen, Germany	90000 tonnes of PDMS ²
Leverkusen, Germany	75000 tonnes of PDMS ¹
Nünchritz, Germany	30000 tonnes of PDMS ¹

¹ 2002, from *Silicones*, CEH Marketing Research Report, SRI International 2003

² 1999, from *Silicones*, CEH Marketing Research Report, SRI International 2000

Table 6.16: Production capacity of raw siloxanes (i.e. PDMS) in Europe

6.3.1.4 Features of the European silicone industry

In Europe, four large enterprises (one producing at two sites) of over 250 employees manufacture silicones, in medium sized installations. Production is carried out in multipurpose plants using a continuous mode of operation. The workforce employed to run the silicone production facilities within these large enterprises, is between 120 and 200 persons. Production is carried out in installations that are part of a larger chemical complex where the raw chlorine material is produced.

6.3.1.5 Economics

In 2002, the global market for silicones totalled about EUR 8000 million, corresponding to a production volume slightly above two million tonnes. Between 1995 and 1998, the average global growth rate of silicone production was about 6 %, the major part of which can be attributed to growth in Asia.

In 2002, the main areas of silicones sales were in Europe (33 %) and in North America (34 %).

6.3.2 Applied processes and techniques

This section focuses on the production process of methylchlorosilanes as they are the most important chlorosilanes used industrially in the production of silicones. Methylchlorosilanes represent over 90 % of the total production of silicones [1, Ullmann, 2001].

Industrial silicone production has its commercial basis in the direct synthesis of methylchlorosilane via a process called the Müller-Rochow synthesis invented in 1942. In this process, methylchlorosilanes (a silane mixture from which the most important organochlorosilanes are derived) are synthesised by a reaction of elemental silicon with methyl chloride (CH_3Cl) with the help of a copper catalyst. CH_3Cl is generated by reacting methanol (CH_3OH) with hydrogen chloride (HCl). The methylchlorosilanes are distilled to purify and separate the main reaction components, the most important of which being dimethyldichlorosilane. The hydrolysis (or methanolysis) of dimethyldichlorosilane, followed by polycondensation, leads to the formation of silicone polymers. European producers manufacture PDMS exclusively by a hydrolysis process. Methanolysis is mentioned here only because of historical interest. Another method used to synthesise SiCl_4 and HSiCl_3 is the (hydro)chlorination of Si. The main process steps are:

- reaction of HCl or FeSi in fixed bed reactor
- quenching and removal of solids from the reaction gas
- evaporation and distillation.

The production of silicones may be seen as a rather complicated production process, compared to other SIC production processes, involving many process steps (Figure 6.14). The main process steps in the production of silicones are:

- methyl chloride synthesis
- grinding of silicon
- direct synthesis (Müller-Rochow synthesis)
- distillation
- hydrolysis/condensation or methanolysis
- polymer synthesis (equilibrium polymerisation or polycondensation).

The first five process steps lead to the formation of **PDMS** that is further processed into thousands of silicone products in later process steps.

6.3.2.1 Auxiliary chemicals and utilities

A number of auxiliary chemicals and utilities are used to support the production of silicones. These may include:

- nitrogen for inertisation of certain process steps and pumping of elemental silicon
- natural gas or fuel for steam production or thermal oil heating, and for the vent incinerator
- thermal oil for heat-transfer in the direct synthesis
- catalysts for fostering the reaction
- steam for heating
- electricity to power process equipment
- refrigerant liquids/gases for cryocondensation
- cooling water
- sulphuric acid
- sodium hydroxide or sodium carbonate.

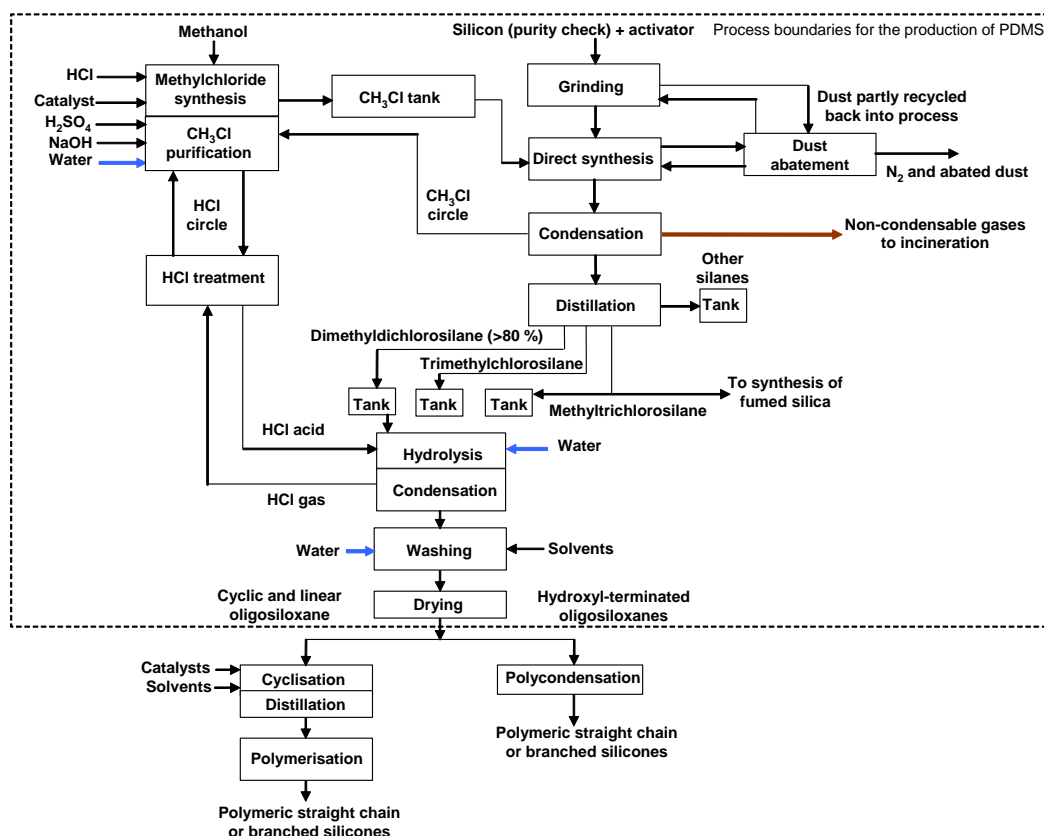


Figure 6.14: Process steps for the production of silicones

6.3.2.2 Raw materials and auxiliary chemicals storage and handling

The main raw materials for the production of silicones are elemental silicon, HCl, and methanol. Auxiliary chemicals used in the production of silicones include catalysts (e.g. copper catalyst in the direct synthesis), activators and solvents.

Elemental silicon (also called silicon metal) at greater than 98 % purity is delivered to the plant in pellets by trucks. The pellets are unloaded in a covered storage area or directly into a storage silo. Loaders or mechanical transport devices (e.g. bucket elevators) are used to take the elemental silicon from the loading area into the grinder. Once sieved to the appropriate size, the elemental silicon is stored and processed in a closed system under nitrogen.

Other solid raw materials (e.g. catalysts) are delivered on site in drums or other small packaging units.

All the liquid materials used in the production of siloxanes are stored in closed tanks and handled by closed piping systems (with nitrogen inertisation).

6.3.2.3 Methyl chloride synthesis

Methyl chloride (CH_3Cl) is synthesised from methanol (CH_3OH) and hydrogen chloride (HCl) in the gas phase or in the liquid phase (Figure 6.15). The catalyst used to foster the reaction may vary from one producer to another (e.g. Al_2O_3 , ZnCl_2). The operating temperatures are normally 150 to 200 °C and the pressure range is from 2 to 3 bars. The hydrogen chloride used in this process step can be partly recovered from the hydrolysis process (siehe section 6.3.2.7 below).

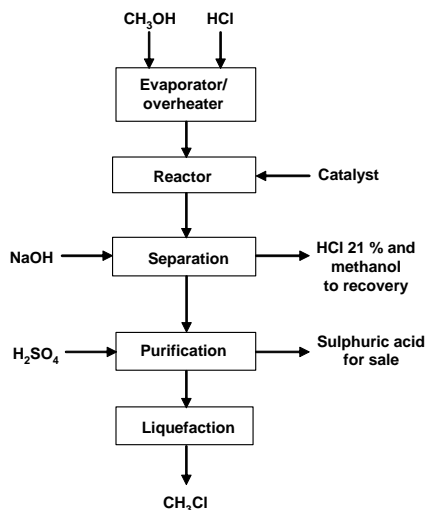


Figure 6.15: Methyl chloride synthesis

The conversion of methanol is nearly complete (98 – 99 %) in this reaction. A by-product is dimethylether. Unreacted hydrogen chloride (1 – 2 %) is discharged as hydrochloric acid together with the reaction water. HCl and, in some cases, unreacted methanol are recovered and recycled back into the process.

Remaining traces of hydrochloric acid vapour, water and a small volume of dimethylether is absorbed in sulphuric acid, which can be recovered by a sulphuric acid recovery plant.

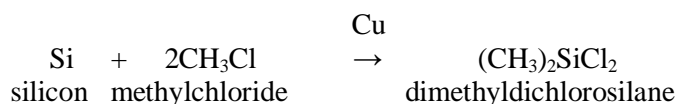
The methyl chloride is then liquefied by cryocondensation, and sent to storage tanks to serve as feedstock for the direct synthesis. The cryocondensation is executed, e.g. with refrigerant liquids or gases. Alternatively, the methyl chloride can be compressed and liquefied by water condensation.

6.3.2.4 Grinding of silicon

Silicon powder is an essential raw material in the production process of silicones. The technology of the direct synthesis operation determines the particle size of the elemental silicon powder. Therefore, the grinding unit usually includes a grinder and a sieve to control particle size distribution. Grinding is carried out in a low oxygen content atmosphere or by taking other special technical measures to prevent explosions.

6.3.2.5 Direct synthesis

In the Müller-Rochow process, the elemental silicon powder reacts with methyl chloride in a fluidised-bed reactor (the main catalyst used is copper) to produce dimethyldichlorosilane (the yield of the reaction is typically >78 %) according to the following equation:



The operating temperatures are normally 280 – 330 °C. The impurities contained in the elemental silicon and the catalysts used heavily influence the performance of the chemical reaction. Details of the specifications for the elemental silicon and catalysts used are confidential.

The main by-products of the reaction are methyltrichlorosilane (5 – 12 %) and trimethylchlorosilane (2 – 4 %). Other by-products are methylhydrogendichlorosilane ($\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$), dimethylhydrogenchlorosilane ($((\text{CH}_3)_2\text{HSiCl})$), tetramethylsilane, tetrachlorosilane, disilane, trisilane and silicon-free compounds.

The mixture of silicon, copper and other co-catalysts (detailed information on catalyst composition is confidential) is continuously fed into the fluidised-bed reactor along with superheated methyl chloride (liquid methyl chloride which has been evaporated before being superheated). The elemental silicon particle size is <1 mm, so that no product separation and no greater product emission takes place.

The gas coming out of the reaction is composed of dimethyldichlorosilane, of by-products and of unreacted methyl chloride. Cyclones and/or bag filters separate any dust (e.g. composed of a mixture of silicon, copper, impurities from silicon) carried out of the reactor, so that only gaseous substances can continue further along the process. The remaining residues from the separation are partly recycled back into the reactor (Figure 6.14).

The gaseous products which are free of dust pass through condensers in order to extract the unreacted methyl chloride which is then recycled back into the process (Figure 6.14). Most of the uncondensable gases (mainly nitrogen, light hydrocarbons and small quantities of methyl chloride) are incinerated on or off site.

The direct synthesis step is a net producer of energy which is recuperated and used particularly for the distillation step.

6.3.2.6 Distillation

The bulk of the methylchlorosilanes obtained are distilled in several columns to recover high purity methylchlorosilanes such as:

- dimethyldichlorosilane: 78 – 90 %
- methyltrichlorosilane: 5 – 12 %
- trimethylchlorosilane: 2 – 4 %
- methylhydrogenodichlorosilanes: 2 – 5 %
- dimethylhydrogenochlorosilanes: <1 %
- tetramethylsilane: <1 %
- tetrachlorosilane: <1 %.

Due to extremely high purity requirements, some of the separations are difficult and require columns with a large number of separation stages.

The separation of the methylchlorosilane mixture is energy intensive. The difference in boiling points between the two main products from the direct process, dimethyldichlorosilane and methyltrichlorosilane, is 4 °C.

In view of the highly reactive nature of chlorosilanes, which readily hydrolyse when in contact with water to form corrosive hydrochloric acid, the reaction is highly regulated and controlled and is designed to ensure process containment under normal operating conditions.

6.3.2.7 Hydrolysis/condensation or methanolysis

After separating the different products and by-products by distillation, dimethyldichlorosilane is hydrolysed to produce polydimethylsiloxane (PDMS). The chlorine atom in the methyl-chlorosilane is replaced by an OH-group, which is the basis for further condensation reactions to produce higher molecular weight siloxanes.

The complete hydrolysis of dimethyldichlorosilane leads to an oligomer mixture, consisting of cyclic dimethylsiloxanes and hydroxyl-terminated linear dimethylsiloxanes.

Complete hydrolysis with water, or a mixture of methanol and water, is carried out continuously in the liquid phase with saturated hydrochloric acid, or in the gas phase. Liquid-phase hydrolysis gives cyclic and linear oligomeric dimethylsiloxanes (the ratio depends on the hydrolysis conditions). The siloxane products which are insoluble in water, are separated and purified.

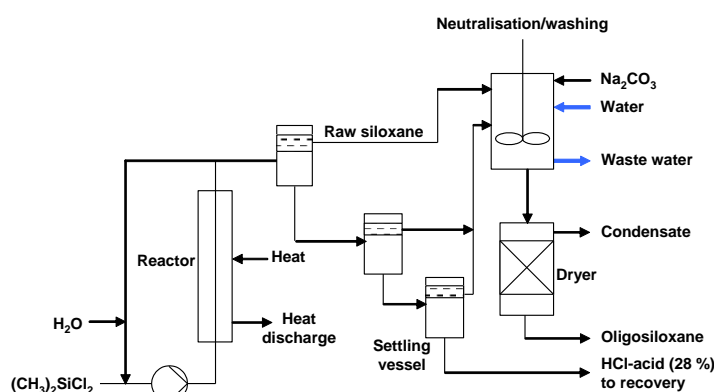


Figure 6.16: Example of the hydrolysis of dimethyldichlorosilane to oligosiloxane

Hydrolysis generates hyperazeotropic hydrochloric acid, which is recycled for recovering HCl. The gaseous hydrogen chloride which is generated can be used directly for the synthesis of methyl chloride.

The aqueous hydrogen chloride obtained in liquid phase reactions can be sold or recovered and re-used in the process depending on its quality. In most cases, recovery is only economical for large volumes. The recovery of gaseous hydrogen chloride from the hydrolysis of dimethyldichlorosilane is, for example, integrated into the hydrolysis process. HCl recovery is not economical for low production volumes. In these cases, hydrogen chloride is neutralised and discharged into the sewerage system.

6.3.2.8 Polymer synthesis

In the polymer synthesis, PDMS forms different polymeric structures depending on process conditions. Over 4000 different products can be manufactured at a given plant starting with raw PDMS.

Silicone polymers can be synthesised in two ways, depending on the end-product required:

- equilibrium polymerisation
- polycondensation.

6.3.2.8.1 Equilibrium polymerisation

In the cyclisation reaction, equilibrium polymerisation is utilised to convert cyclic dimethylsiloxanes into polydimethylsiloxane polymer chains.

As the products from the hydrolysis process consist of both linear and cyclic siloxanes, the oligomeric mixture must be distilled or totally converted into cyclic molecule structures. This can be achieved by heating the hydrolysis mixture with potassium hydroxide or other catalysts in a solvent mixture. The catalysts promote an equilibrium reaction, in which the Si-O-Si bonds are cleaved and reformed (cyclisation).

As easily volatile cyclic dimethylsiloxanes are continuously distilled off, the equilibrium is shifted in a direction favouring the desired cyclic siloxane, so that all of the siloxane mixture is finally converted into cyclic dimethylsiloxane. Trifunctional impurities are retained.

From the mixture of simple cyclic organosiloxanes obtained, ultrapure octamethylcyclotetrasiloxane (D_4) is distilled off, which can be used for polymerisation. Other cyclosiloxanes are recycled back into the equilibration process or placed on the market.

The polymerisation of D_4 can be executed either anionically or cationically. Anionic polymerisation with alkali-metal hydroxide, especially KOH, is of industrial importance. In the presence of KOH and water, the cyclic organosiloxanes are converted via an intermediate product, to linear hydroxyl-group terminated polydimethylsiloxane chains. After neutralisation of the mixture, the remaining cyclosiloxanes are separated by distillation. Other raw materials can be added to obtain functional polymers.

Cationic polymerisation of cyclosiloxanes is carried out with strong protonic or Lewis acids. An industrially important catalyst is sulphuric acid.

6.3.2.8.2 Polycondensation

Whereas the preferred starting materials for equilibrium polymerisation are cyclic siloxanes, polycondensation is only possible with hydroxyl-terminated linear oligomers. The polycondensation reaction takes place at normal temperatures in the presence of an acid catalyst, e.g. phosphonitric chloride, and is completed by neutralisation. Polycondensation generates a small volume of reaction water, which is distilled off under a vacuum and is discharged as waste water.

Analogously to the manufacture of linear polysiloxanes on the basis of dimethyldichlorosilane, branched siloxanes can also be generated by the addition of tri- and tetrafunctional units. The viscosity of polysiloxanes significantly increases with increased branching. In some cases, solvents therefore have to be added to process these high viscosity fluids. These solvents must be recovered, as far as possible, from the manufacturing process. The kind of siloxane product obtained depends on the molecular weight and the number of branches and molecular networks. The main product groups are silicone fluids, resins, elastomers and emulsions.

6.3.3 Consumption and emission levels

6.3.3.1 Raw materials, auxiliary chemicals, energy and water consumption

The consumption of raw materials, auxiliary chemicals, energy and water for the production of silicones is depicted in Figure 6.17. This figure shows the process boundaries of PDMS production. Inside these boundaries, the process steps are nearly the same in all European production plants. Due to the different silicone products (more than 4000), polycondensation and polymerisation have to be considered as individual process steps, which cannot be directly compared.

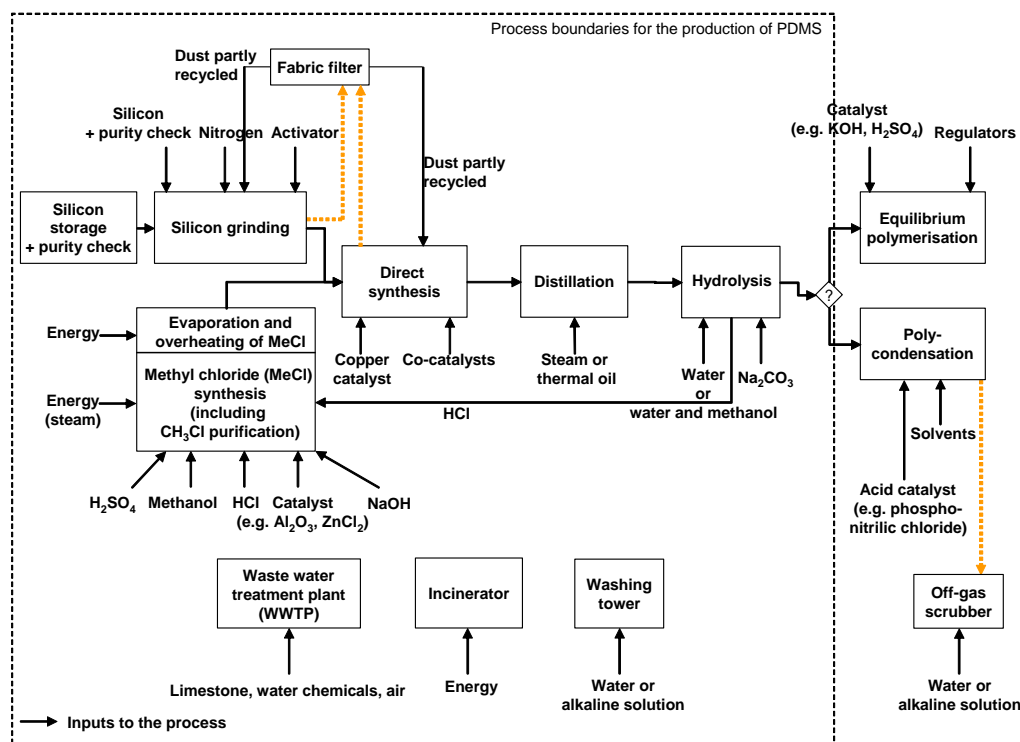


Figure 6.17: Consumption of raw materials, auxiliary materials, energy and water for the production of silicones

6.3.3.1.1 Raw materials and auxiliary chemicals consumption

In the direct synthesis, 85 – 95 % of elemental silicon is converted into methylchlorosilane monomers, 78 – 90 % of which are dimethyldichlorosilanes. The hydrolysis reaction is almost quantitative. The HCl and methanol yield is >94 %. Catalyst consumption in the direct synthesis represents 1 – 4 % (by weight) of the elemental silicon consumption.

6.3.3.1.2 Energy consumption

Energy sources used for the production of silicones are electricity, steam (1.2 bars, 6 bars, 10 bars and 30 bars) and natural gas.

Electricity is used to run pumps, compressors, agitators and other electric motors.

Direct synthesis is a net producer of energy which is recuperated and converted into steam used particularly for the distillation step.

Natural gas is mainly used to operate the vent incineration units.

Utility consumption for silane distillation is optimised by pinch methodology. The electricity consumption for PDMS production is about 23 – 30 MJ/kg PDMS. The steam consumption cannot be estimated because steam is provided by central units or recovered by internal heat exchange. Each plant site has its own unique solution for optimising energy consumption.

6.3.3.1.3 Water consumption

Water is used in the production of silicones for:

- washing waste gases in scrubbers
- hydrolysing dimethyldichlorosilane
- cleaning equipment
- cooling equipment
- washing PDMS.

Water volumes are measured for the whole manufacturing process down to the finished products. The usage of water is optimised.

The maximum specific consumption of process water is about 20 m³/t PDMS.

6.3.3.2 Air emissions

Emissions to air from the production of silicones are shown in Figure 6.18. The specific data provided refer to PDMS production which ends with hydrolysis. The polycondensation and polymerisation process steps are not included.

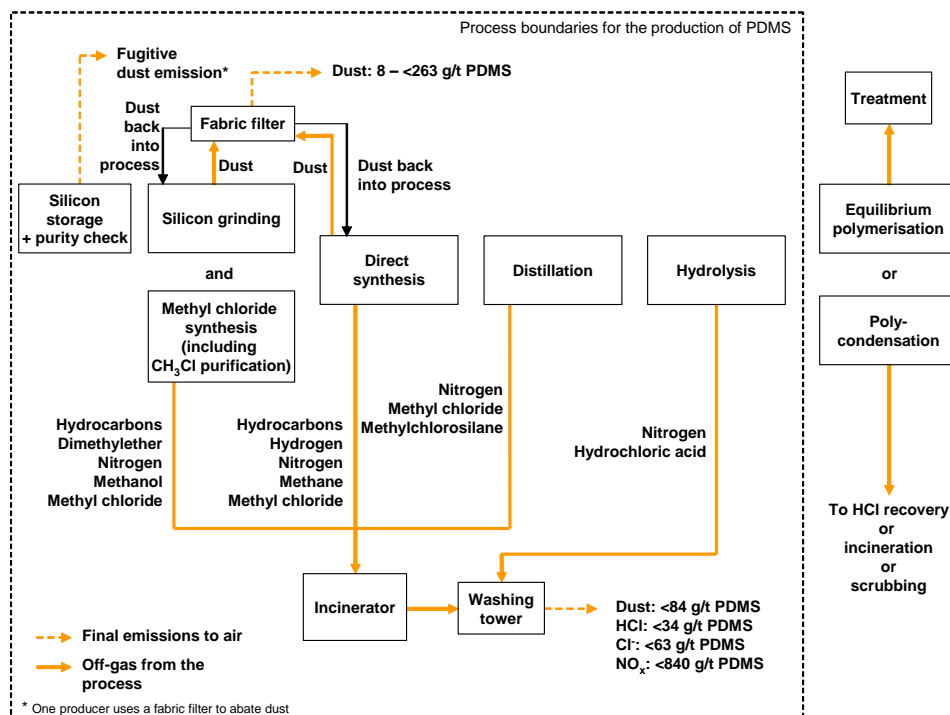


Figure 6.18: Emissions to air from the production of silicones

Stockpiles of raw materials (e.g. silicon) can be a source of diffuse dust emissions.

Off-gas from elemental silicon grinding, storage and handling. The dust-loaded off-gas streams from elemental silicon grinding, storage and handling are led to off-gas filters before being discharged into the air. The dust concentration in the treated off-gas streams is generally in the range of $8 - <263 \text{ g/t PDMS}$ (which approximately corresponds to a range of $10 - 50 \text{ mg/Nm}^3$). Industry prefers to use g/t PDMS instead of mg/Nm^3 because it gives comparable results – using mg/Nm^3 would not give comparable results between silicone producers because various amounts of nitrogen are used to convey elemental silicon). The filtered elemental silicon powder is recycled, e.g. back into the direct synthesis process.

Off-gas from methyl chloride synthesis. The off-gas stream from methyl chloride synthesis and the CH_3Cl purification unit mainly consists of nitrogen (87 – 89 %) and dimethylether (10 %), methyl chloride (1 – 3 %), methanol and traces of hydrocarbon. Due to its composition, waste gas from methyl chloride synthesis and the CH_3Cl purification unit is treated in an incineration unit. After incineration, the off-gas is purified in a washing tower, in some cases, under alkaline conditions to minimise emissions of dust and chlorinated species.

Off-gas from direct synthesis. The off-gas stream from direct synthesis mainly consists of nitrogen (70 – 80 %), methane (10 – 20 %), hydrogen (5 %), hydrocarbon (1 – 2 %) and methyl chloride (1 %). Due to its composition, waste gas from direct synthesis is led to an incineration unit.

Off-gas from distillation. The off-gas stream from the distillation step contains nitrogen, methyl chloride and methylchlorosilanes. Due to its composition, waste gas is led to an incineration unit or washed out with water.

Off-gas from hydrolysis. The off-gas stream from the hydrolysis process mainly contains nitrogen and hydrochloric acid. The off-gas stream is treated in a washing tower to eliminate hydrochloric acid.

Off-gas from polycondensation. The composition and volume of the off-gas streams from the polycondensation step in the production of high molecular linear or branched silicones can vary significantly. They depend on the desired silicone end-product, so that the following waste gas treatments are necessary, in order to minimise emissions:

- if the off-gas is loaded with HCl and traces of chlorosilane, HCl is recovered and recycled back into the process
- if the off-gas is strongly loaded with hydrocarbons (e.g. $>5 \%$) and silanes (e.g. $>5 \%$), it is led to an incineration unit
- off-gas streams with a low load of siloxanes and hydrocarbons are led to an off-gas scrubber. The resulting waste water is discharged into a waste water treatment plant.

6.3.3.3 Water emissions

Emissions to water from the production of PDMS are shown in Figure 6.19.

The main waste water sources from PDMS production are:

- methyl chloride synthesis
- direct synthesis
- hydrolysis/condensation with subsequent purification.

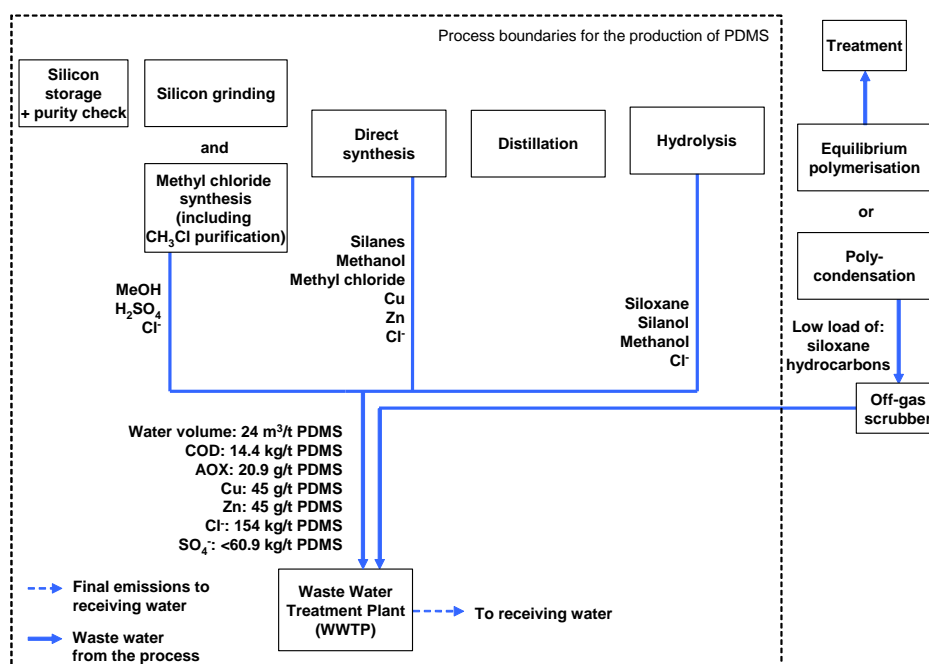


Figure 6.19: Emissions to water from the production of PDMS

Note 1: the specific data shown in Figure 6.19 regarding waste water emissions are maximum values of waste water volume and impurities before treatment and refers to PDMS production only (i.e. the polymerisation and polycondensation steps are not included).

Note 2: the data refer to the inflow stream to the WWTP.

Note 3: the waste water treatment is carried out in two steps: the waste water from PDMS production is pretreated by precipitation/flocculation followed by sedimentation to remove heavy metals and oils. After this pretreatment, the waste water is purified in a biological step together with water from other production processes. In one case, it is treated outside of the site boundaries in a municipal waste water treatment plant.

The main organic impurities present in the waste water from the direct synthesis step are siloxane, methanol and methyl chloride. The main organic impurities from hydrolysis and methyl chloride synthesis are siloxanes, silanol, and methanol. Inorganic impurities in waste water arise from the use of different catalysts and other additives. The main inorganic compounds present in the waste water are copper, zinc, chlorides, and sulphates.

Table 6.17 gives the typical copper and zinc concentrations after sedimentation.

Parameter	Concentration (mg/l)
Cu	<0.5
Zn	<2

Table 6.17: Metal concentrations after sedimentation

The waste remaining after sedimentation is a mixture of organic residues and metal compounds. The sludge is dewatered before disposal either via combustion or at a dedicated hazardous waste disposal facility.

The final purification of waste water takes place in a biological treatment plant, normally in combination with waste water from other manufacturing processes on site or with municipal waste water.

6.3.3.4 By-products and solid wastes

6.3.3.4.1 By-products

Table 6.18 indicates the possible use of by-products from the production of silicones.

By-product	Process source	Possible use
H ₂ SO ₄	Methyl chloride synthesis	External sales and internal use
Methyltrichlorosilane	Direct synthesis	External sales (e.g. synthesis of pyrogenic silica or specialised silicones) and internal use
Trimethylchlorosilane	Direct synthesis	External sales (e.g. synthesis of specialised silicones or hexamethyldisilazane) and internal use
Other silanes	Direct synthesis	External sales (e.g. for synthesis of specialised silicones or specialised silanes) and internal use
HCl	HCl treatment	Recycling in methyl chloride production and external sales

Table 6.18: Possible use of by-products from the production of silicones

6.3.3.4.2 Wastes

Residues from **direct synthesis** contain siloxanes, elemental silicon and heavy metals.

The main residues from **hydrolysis** are siloxanes.

Residues from the chlorosilane **distillation** mainly contain hydrocarbons and chlorosilanes.

The amount of waste which is incinerated, landfilled or recycled outside of the process boundaries varies from one silicone installation to another. The total amount of waste produced at an installation is in the range of 46 – 313 kg/t PDMS. Such variations between installations are caused by:

- differences in process conditions
- differences in recycling inside the process boundaries
- local infrastructure (e.g. internal use of by-products in other production streams, central incineration, availability of waste site and disposal options)
- cost aspects.

Companies with a high level of recycling inside the process boundaries have the lowest waste volume, and therefore, by default, a lesser recycling level outside the process boundaries. Companies with a high waste volume are more likely to recycle outside of process boundaries.

6.3.3.5 Noise

The main source of noise in the production of silicones comes from the grinding of elemental silicon and from compressors. Hooding of the grinder and compressors is a measure used to reduce noise level in the installation.

6.3.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

6.3.4.1 Lagerung von elementarem Silizium in Silos

Beschreibung

Nach Ankunft am Standort wird elementares Silizium in Silos oder auf überdachten Flächen, die gegen Wind und Regen geschützt sind, gelagert. Nach dem Mahlen wird elementares Silizium immer in Silos gelagert.

Ein Hersteller lagert elementares Silizium in Schüttgutbehältern. Schlauchfilter werden benutzt, um die Staubemissionen während des Umschlags der Brocken an elementarem Silizium in die Schüttgutbehälter zu minimieren. Ein anderer Hersteller nutzt ein Lagergebäude neben der Mahlanlage oder übernimmt besonders geformtes elementares Silizium in Lagersilos.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der diffusen Staubemissionen von elementarem Silizium.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

6.3.4.2 Optimierung des Energieverbrauchs durch die Pinch-Methode

Beschreibung

Im Verfahren zur Herstellung von PDMS werden Strom, Dampf (1,2 bar, 6 bar, 10 bar, 30 bar) und Erdgas (hauptsächlich für den Betrieb der Abluftverbrennung) eingesetzt. Die Energie von der Müller-Rochow-Synthese wird beispielsweise in Dampf umgewandelt. Der Verbrauch der Hilfsstoffe für die Destillation der Silane wird nach der Pinch-Methode optimiert. Die Daten für die Analyse sind vertraulich. Strom wird hauptsächlich benützt, um Pumpen, Rührer und andere elektrische Motoren anzutreiben.

Für weitere Informationen zur Pinch-Methode siehe Abschnitt 4.8.1.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung des Hilfsmittelverbrauchs.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Referenzliteratur

[18, European IPPC Bureau, 2004].

6.3.4.3 Trockenentstaubungssystem für das Mahlen, die Lagerung und den Umschlag von elementarem Silizium

Beschreibung

Filtersysteme werden eingesetzt, um die Staubemissionen in die Luft vom Mahlen, der Lagerung und dem Umschlag des elementaren Siliziums zu mindern. Ein Beispiel für ein Gewebefiltersystem wird in Abbildung 6.20 dargestellt.

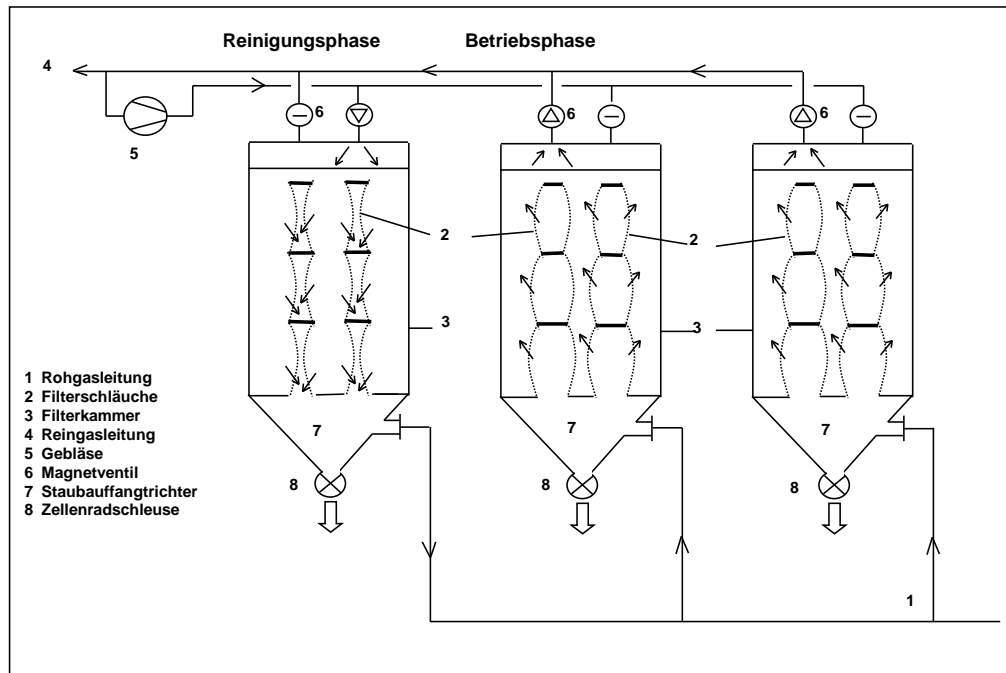


Abbildung 6.20: Beispiel für ein Gewebefiltersystem bei der Silikonherstellung

Jeder Silikonhersteller in Europa hat zwischen 5 bis 20 Gewebefilter (üblicherweise eines an jeder Punktquelle - z. B. Silo, Mühle) in seinem Filtersystem.

Der abgetrennte Staub wird gesammelt und in das Verfahren zurückgeführt (direkte Synthese).

Eine Beschreibung eines Gewebefilters ist im BVT-Merkblatt zur Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie [21, European IPPC Bureau, 2003] enthalten.

Erzielte Umweltvorteile

- Minimierung der Staubemissionen in die Luft
- Minimierung des Verbrauchs an rohem elementarem Silizium durch die Rückführung der abgetrennten Stäube in das Verfahren.

Medienübergreifende Effekte

Allgemeine Informationen zu medienübergreifenden Effekten in Verbindung mit dem Einsatz von Gewebefiltern sind im BVT-Merkblatt zur Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie [21, European IPPC Bureau, 2003] dargestellt.

Betriebsdaten

Die Industrie berichtet, dass eine Anlage, die Silikone herstellt, Werte sogar bis 5 mg/Nm^3 durch Einsatz von Gewebefiltern erreicht, allerdings nicht ständig. 20 mg/Nm^3 als Emissionswert seien eine ziemliche Herausforderung (Deutschland berichtete, dass eine Anlage in Deutschland 20 mg/Nm^3 leicht erreicht). Die Industrie macht geltend, dass die Hersteller von Gewebefiltern Werte kleiner 20 mg/Nm^3 wegen der Eigenschaften der Stäube (sehr feine und sehr abschleifende Stäube) aus der Silikon-Herstellung nicht garantieren könnten. Die Mehrheit der durchgeführten Messungen (1 bis 3 Proben pro Jahr) zeigten Werte zwischen 5 und 20 mg/Nm^3 , aber auch höhere Werte von bis zu 50 mg/Nm^3 und sogar darüber.

Die Beladung der Filter ändert sich während des Herstellungsverfahrens deutlich.

Die allgemein erreichbaren Emissionswerte für Gewebefilter betragen $2 - 10 \text{ mg/Nm}^3$ [21, European IPPC Bureau, 2003].

Für weitere Informationen zu Betriebsdaten in Verbindung mit dem Einsatz von Gewebefiltern siehe auch das BVT-Merkblatt zur Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie [21, European IPPC Bureau, 2003].

Anwendbarkeit

Allgemeine Informationen zur Anwendbarkeit sind in dem BVT-Merkblatt zur Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie [21, European IPPC Bureau, 2003] enthalten.

Wirtschaftlichkeit

Allgemeine Informationen zur Wirtschaftlichkeit in Verbindung mit dem Einsatz von Gewebefilter sind im BVT-Merkblatt zur Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie [21, European IPPC Bureau, 2003] dargestellt.

Anlass zur Umsetzung

- Örtliche Vorschriften.

Beispielanlagen

- Rhodia Silicones in Roussillon, Frankreich.

Referenzliteratur

[21, European IPPC Bureau, 2003].

6.3.4.4 Optimierung der Chemie für die direkte Synthese

Beschreibung

Das Katalysatorsystem, die Auslegung der Reaktoren und die physikalischen Parameter für die direkte Synthese wurden optimiert, um die Bildung von leichten Kohlenwasserstoffen zu minimieren, die der Verbrennung zugeführt werden müssen. Details zu diesen Optimierungen sind spezifisch für jeden Hersteller und deshalb vertraulich.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung des Abfallaufkommens zur Verbrennung
- Minderung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC-Emissionen).

Betriebsdaten

Die Chemie, die in der direkten Synthese Anwendung findet, enthält vertrauliche Informationen und Betriebsdaten und kann deshalb nicht präsentiert werden.

6.3.4.5 Rückgewinnung von Methylchlorid durch Kondensation mit Wasser-Wärmetauschern

Beschreibung

Bei einer Anlage wird das Abgas nach der Destillation, welches MeCl , N_2 und Chlorsilane enthält, vor der Verbrennung kondensiert, zuerst durch einen wassergekühlten, dann durch einen Ammoniak-gekühlten Kondensator.

Bei einer anderen Anlage maximieren Wasserkondensatoren die Rückgewinnung von Methylchlorid für den Wiedereinsatz. Der Rückstand aus nicht kondensiertem Methylchlorid und Inertgasen (hauptsächlich Stickstoff) wird durch die Verbrennungseinheit geleitet. Diese Kondensationstechnik wird als ein industrielles Beispiel für eine Gute-Praxis-Empfehlung, veröffentlicht in Großbritannien durch ENVIROVISE, angesehen.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Methylchlorid-Emissionen in die Luft
- Minderung des Verbrauchs an rohem Methylchlorid durch Rückgewinnung und Rückführung in das Verfahren.

Medienübergreifende Effekte

- Keine bekannt.

Betriebsdaten

Methylchlorid wird auf ca. 6 bar komprimiert, um die Kondensation mit Wasser zu ermöglichen. Die Betriebsdetails sind vertraulich.

Anlass zur Umsetzung

Übereinstimmung mit den örtlichen Vorschriften, Wirtschaftlichkeit und die Statuten der chemischen Industrie zur "Responsible Care"- Initiative.

Beispielanlagen

- Dow Corning, Großbritannien
- GE Bayer Silicones, Deutschland
- Wacker-Chemie GmbH, Deutschland.

Referenzliteratur

www.envirowise.gov.uk; GG100 Lösemittelerfassung und Rückgewinnung in der Praxis: Industriebeispiele.

6.3.4.6 Rückgewinnung von Methylchlorid durch Kondensation mit Kältemitteln

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Methylchlorid-Emission in die Luft
- Minderung des Verbrauchs an rohem Methylchlorid durch Rückgewinnung und Wiederverwendung im Verfahren.

Medienübergreifende Effekte

- Keine bekannt.

Anlass zur Umsetzung

- Übereinstimmung mit den Vorschriften und Wirtschaftlichkeit.

Beispielanlagen

- Dow Corning, Großbritannien
- GE Bayer Silicones, Deutschland
- Rhodia, Frankreich
- Wacker-Chemie GmbH, Deutschland.

Referenzliteratur

Keine bekannt.

6.3.4.7 Kondensation von Methylchlorsilanen durch Luftkühler

Beschreibung

Methylchlorsilane werden durch Luftkühler kondensiert.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Kühlwässer
- Minderung der Gefahr, dass Wasser in die Methylchlorsilane gelangt.

Medienübergreifende Effekte

- Keine bekannt.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Beispielanlagen

- GE Bayer Silicones, Deutschland
- Wacker-Chemie GmbH, Deutschland.

Referenzliteratur

- Keine bekannt.

6.3.4.8 Thermische Oxidation von Abgasen, die leichte Kohlenwasserstoffe und Chlorverbindungen enthalten

Beschreibung

Die in den Abgasen enthaltenen leichten Kohlenwasserstoffe und chlorierten Verbindungen aus der Herstellung von Silikonen werden thermisch oxidiert.

Die thermische Oxidation muss für die Verbrennung von chlorierten Verbindungen genehmigt sein. Die Menge an VOC-, Methylchlorid- und Chlorsilan-Emissionen in die Luft steht in direkter Beziehung zu der Betriebssicherheit des thermischen Oxidators. Um die Chlorid-Emissionen zu senken, ist im Anschluss an die thermische Oxidation eine Wäsche erforderlich.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der VOC-Emissionen (leichte Kohlenwasserstoffe)
- Minderung der Methylchlorid-Emissionen
- Minderung der Chlorsilan-Emissionen.

Medienübergreifende Effekte

Die thermische Oxidation von chlorierten Verbindungen benötigt den Einsatz von Brennstoffen (z. B. Erdgas), sofern die chlorierten Verbindungen nicht zusammen mit anderen Abfällen verbrannt werden, die einen ausreichenden Heizwert haben.

Betriebsdaten

Die Daten für die Emissionen einzelner Verbindungen (z. B. Schadstoffe), insbesondere HCl konnten nicht herangezogen werden, weil drei von vier Anlagen die End-of-Pipe-Behandlungseinrichtungen mit anderen Verfahren und Abwasserströmen teilen und diese nicht zum SIC-Sektor gehören.

Um die Bildung von polychlorierten Dibenzodioxinen und -Furanen (PCDD/F) bei der Verbrennung chlorierter Verbindungen mit einem Gehalt von mehr als 1 % an halogenierten organischen Substanzen zu vermeiden, werden die folgenden speziellen Betriebsbedingungen als geeignet angesehen. Diese Bedingungen sind in mehreren EU-Verordnungen aufgeführt, z. B. in der Richtlinie 2000/76/EC zur Verbrennung von Abfällen:

- Temperatur $>1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($850\text{ }^{\circ}\text{C}$, wenn Abfall mit weniger als 1 % an halogenierten organischen Stoffen verbrannt wird)
- Verweilzeit $>2\text{ s}$
- Sauerstoffgehalt $>3\text{ }\%$.

Zusätzlich muss Betriebszuständen vorgebeugt werden, bei denen die Bildung von Dioxinen/Furanen sofort nach der Verbrennung begünstigt wird. Dies erreicht man durch ein "Schnellquenchen" der Verbrennungsabgase, indem man diese sehr schnell von hohen Temperaturen unter das Temperaturfenster für die Dioxin-/Furan-Rückbildung abkühlt.

Diese Maßnahmen sind so ausgelegt, dass sie die PCDD/F-Emissionen unter $0,1\text{ ng TEQ/Nm}^3$ halten.

Die Abgase werden ohne oder gemeinsam mit zusätzlichen flüssigen oder festen Stoffströmen, die nicht Teil der PDMS-Herstellung sein müssen, thermisch oxidiert. Diese unterschiedlichen Zusammensetzungen der Beschickung und der eingesetzten Techniken führen zu unterschiedlichen Lufteinleitungsparametern und damit verbundenen Einleitungskonzentrationen.

Ein PDMS-Hersteller betreibt üblicherweise seinen thermischen Oxidator bei $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Abgas enthält normalerweise genügend Energie, um solche Betriebstemperaturen mit wenig oder ohne zusätzlichen Brennstoff zu erreichen. Der Betrieb bei niederen Temperaturen würde zusätzliche Energie in Form von Kühlung erfordern. Ein anderer Hersteller arbeitet bei geringeren Temperaturen, z. B. $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, indem er Abfälle (feste und/oder flüssige) mit verbrennt. Der Betrieb bei höheren Temperaturen als diesen kann zusätzliche Wärmeenergie erfordern.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Anlass zur Umsetzung

- Örtliche Vorschriften.

Beispielanlagen

- Wacker-Chemie GmbH, Deutschland
- GE Bayer Silicones, Deutschland
- Dow Corning, Großbritannien
- Rhodia, Frankreich.

Referenzliteratur

WI BREF [34, European IPPC Bureau, 2004].

6.3.4.9 Abwasserbehandlung aus der PDMS-Herstellung

Beschreibung

Bestimmte Metalle werden als Katalysatoren in der direkten Synthese eingesetzt (die speziellen Katalysesysteme sind vertraulich). Spuren dieser Metalle werden in die Abwässer aus dem nachfolgenden Destillationsschritt eingeschleppt.

Die Abwässer aus der PDMS-Herstellung werden in zwei Schritten behandelt: das Abwasser wird durch Fällung/Flockung vorbehandelt. Anschließend folgt eine Sedimentation, um Schwermetalle zu entfernen. Nach dieser Vorbehandlung werden die Abwässer in einer biologischen Stufe (am Standort oder außerhalb in einer kommunalen Kläranlage) gereinigt.

Im Vorbehandlungsschritt werden die im Abwasser enthaltenen löslichen Schwermetallionen aus der PDMS-Herstellung (z. B. Zn, Cu, Al), durch Fällung, z. B. nach Zugabe von Calciumhydroxid (Ca(OH)_2), in unlösliche Metallkomplexe umgewandelt. Der pH-Wert der Lösung wird so eingestellt, dass die löslichen Schwermetallionen im Abwasser aus der Lösung gefällt werden. Der pH-Wert sollte zwischen 8 und 10 liegen. Es sei angemerkt, dass Zn und Al amphotere Elemente sind. Deshalb ist es notwendig, den pH-Wert für die Fällung in einem bestimmten Bereich zu halten. Flockungsmittel setzt man ein, um den Fällungsprozess zu unterstützen.

Das flüssige/feste Gemisch leitet man durch ein Klärbecken, indem es den Feststoffen ermöglicht wird, sich durch die Schwerkraft (Sedimentation) abzusetzen, ehe diese am Boden des Klärbeckens abgezogen werden. Die entfernten Feststoffe (bestehend aus Calcium- und Metallsalzen) werden dann durch Filterung entwässert, ehe sie auf einer Deponie oder durch Verbrennung entsorgt werden. Einige feste Rückstände bauen sich in dem Dosierbehälter für die Wasserbehandlung über die Zeit (Jahre) auf. Diese Rückstände werden regelmäßig (ungefähr alle vier Jahre unter Ausnutzung der Instandhaltungsprüfung des Behälters) entfernt und zur Deponie oder Verbrennung geschickt. Der abgesetzte Schlamm besteht aus einem Gemisch von organischen Rückständen und Metallverbindungen, welches nach der Entwässerung in einer Verbrennungsanlage oder einer Sonderabfalldeponie entsorgt wird.

Werden die Wässer, die organische Verbindungen enthalten, vor der Behandlung mit Kalk abgetrennt, dann ist eine weitere biologische Behandlung unnötig. Ansonsten werden die geklärten Abwässer durch ein biologisches Behandlungsverfahren geleitet, in dem Mikroorganismen (oder Biomassen) mit dem Wasser in einem Bioreaktor gemischt werden, um die enthaltenen organischen Stoffe zu verbrauchen. Während die Biomasse die organischen Stoffe im Abwasser biologisch abbaut, wird Kohlendioxid gebildet, welches im Wasser als Kohlensäure absorbiert wird, wodurch wiederum der pH-Wert des endgültigen Abwasserstromes gesenkt wird. Luft oder Sauerstoff werden dem Bioreaktor zugeführt, um die Biomasse aktiv zu halten. Die Wässer fließen aus dem Bioreaktor in ein Klärbecken, wo sich die Biomasse absetzt und in den Bioreaktor zurückgeführt wird. Das geklärte Wasser leitet man durch ein Filter, um in einem letzten Behandlungsschritt feste Rückstände zu entfernen. Der Schlamm wird entweder verbrannt, deponiert oder einer Metallverwertungsanlage zugeführt.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung des TOC-Gehaltes im entsorgten Wasser
- Minderung des Schwermetallgehaltes im entsorgten Abwasser.

Medienübergreifende Effekte

- Verbrauch an Chemikalien für die Fällung/Flockung (z. B. Calciumhydroxid)
- Energieverbrauch

- der Fällungs-/Flockungsschritt erzeugt Schlämme, die entsorgt werden müssen.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar. Natriumhydroxid kann als Fällungsmittel eingesetzt werden, ist möglicherweise aber nicht wirtschaftlich.

Beispielanlagen

- GE Bayer Silicones, Deutschland
- Dow Corning, Großbritannien
- Wacker-Chemie GmbH, Deutschland
- Rhodia, Frankreich.

6.3.4.10 Minimierung der Wassermenge im Herstellungsverfahren

Beschreibung

Das Volumen der Kühl- und Prozesswässer wird während des gesamten Herstellungsverfahrens bis hin zum Endprodukt gemessen. Der Einsatz von Wasser wird optimiert. Wenn möglich und wirtschaftlich gerechtfertigt, baut man Wärmetauscher als Luftkondensatoren ein.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung des TOC- und Cl-Gehaltes im entsorgten Wasser
- Minderung des Abwassers.

Medienübergreifende Effekte

- Keine bekannt.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Anlass zur Umsetzung

- Kostensenkung.

Beispielanlagen

- GE Bayer Silicones, Deutschland.

Referenzliteratur

- Keine bekannt.

6.3.4.11 Wiedereinsatz des in der Methylchlorid-Synthese anfallenden Wassers im Hydrolyseschritt

Beschreibung

Das im Methylchlorid-Syntheseschritt gebildete Wasser kann in der Hydrolysestufe wiederverwendet werden.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Menge des in der Produktion gebildeten Abwassers
- Minderung des Verbrauchs an Frischwasser in Hydrolyseschritt.

Medienübergreifende Effekte

- Keine bekannt.

Anwendbarkeit

Da sich Spuren von Methanol im beim Methylchlorid-Syntheseschritt gebildeten Wasser befinden, die zu einer Methoxy-Endblockierung bei linearen PDMS-Siloxanen führen können, ist der Wiedereinsatz von Wasser im Hydrolyseschritt nur anwendbar, wenn der besagte Effekt auf das Endprodukt vom Verwender toleriert wird.

Anlass zur Umsetzung

- Wirtschaftlichkeit.

Beispielanlagen

- GE Bayer Silicones, Deutschland
- Wacker-Chemie GmbH, Deutschland.

Referenzliteratur

- Keine bekannt.

6.3.4.12 HCl-Rückgewinnung aus der Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan

Beschreibung

HCl aus der Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan wird zurückgewonnen und in der Synthese von Methylchloriden eingesetzt.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung des Verbrauchs an HCl in der Methylchlorid-Synthese.

Anwendbarkeit

HCl-Rückgewinnung ist bei kleinen Produktionsvolumina nicht wirtschaftlich. In diesen Fällen wird Salzsäure neutralisiert und in das Kanalsystem entsorgt.

Anlass zur Umsetzung

- Kostenaspekte.

Beispielanlagen

- Wacker-Chemie GmbH, Deutschland
- Dow Corning, Großbritannien
- GE Bayer Silicones, Deutschland.

Referenzliteratur

- Keine bekannt.

6.3.4.13 Wahl der Partikelgröße von elementarem Silizium

Beschreibung

Verwendung von elementarem Silizium mit einer Partikelgröße von <1 mm als Rohstoff, um eine maximale Effizienz (d. h. Reaktionsausbeute) der chemischen Reaktion in der direkten Synthese zu erreichen. Die Daten für die genaue Partikelgröße werden als vertraulich angesehen.

Erzielte Umweltvorteile

- Hohe Effizienz mit einem geringeren Verlust von elementarem Silizium als Abfall.

Medienübergreifende Effekte

- Keine bekannt.

Anlass zur Umsetzung

- Steigerung der Verfahrensausbeute.

Beispielanlagen

- Wacker-Chemie GmbH, Deutschland.

Referenzliteratur

- Keine bekannt.

6.3.4.14 Einsatz einer abgedeckten Lagerung von elementarem Silizium

Beschreibung

Die Lagerung von elementarem Silizium vor dem Mahlen erfolgt an einer überdachten Stelle.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der diffusen Emissionen von elementarem Silizium in die Luft.

Medienübergreifende Effekte

- Keine bekannt.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Anlass zur Umsetzung

- Örtliche Vorschriften.

Beispielanlagen

- Dow Corning, Großbritannien
- Wacker-Chemie GmbH, Deutschland.

Referenzliteratur

- Keine bekannt.

6.3.4.15 Minimierung der Zündenergie aus dem Mahlen von elementarem Silizium

Beschreibung

Der Einbau eines Magnetsortiersystems ermöglicht die Erfassung von Metallteilen vor der Mühle.

Der Einbau von antistatischen Schaufeln in den Becherwerken begrenzt die Ansammlung von statischer Elektrizität.

Erzielte Umweltvorteile

- Verringerte Brandgefahr mit nachfolgender Umweltbelastung.

Medienübergreifende Effekte

- Keine bekannt.

Anlass zur Umsetzung

- Brandschutz.

Beispielanlagen

- Rhodia, Frankreich.

Referenzliteratur

- Keine bekannt.

6.3.4.16 Minimierung der Explosionsquellen beim Mahlen und dem Transport von elementarem Silizium

Beschreibung

Aufrechterhaltung des Sauerstoffgehalts und/oder des Gehalts an elementarem Siliziumstaub in der Geräteatmosphäre (z. B. Mühlen, Förderbänder) auf einem sicheren Wert unterhalb der unteren Explosionsgrenze (UEG). Der sichere Sauerstoffwert für elementares Silizium liegt, abhängig von der Partikelgröße des Siliziums, bei ca. 5 %. Der Sauerstoffgehalt wird kontinuierlich überwacht und der Kontrollraum alarmiert. Die Mühle wird automatisch abgefahren, wenn ein hoher Sauerstoffgehalt entsteht.

Der pneumatische Transport des gemahlenen elementaren Siliziums wird in einer Inertgas-Atmosphäre (z. B. Stickstoff) durchgeführt.

Die Mahleinheit hält man unter leicht höherem Druck als Atmosphärendruck, um Lufteinträgen vorzubeugen. Die Mahlanlage kann man aber auch unter geringerem als Atmosphärendruck betreiben, um die Möglichkeit des Auftretens von diffusen Staubemissionen an elementarem Silizium zu mindern.

Jegliche Unterbrechung der Stickstoffversorgung in der Mahleinheit löst die Abschaltung der Einheit aus.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Explosionsgefahr mit nachfolgender Umweltbelastung.

Medienübergreifende Effekte

- Keine bekannt.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Anlass zur Umsetzung

- Explosionsschutz.

Beispielanlagen

- Rhodia, France.

Referenzliteratur

Richtlinie 94/9/EC vom 23. März 1994 zur Angleichung der Gesetze der Mitgliedstaaten hinsichtlich der Einrichtungen und Sicherheitssysteme, die in potenziell explosionsgefährdeten Umgebungen eingesetzt werden (auch ATEX-Richtlinie genannt).

Richtlinie 1999/92/EC vom 16. Dezember 1999 über die Mindestanforderungen zur Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Beschäftigten vor Explosionsgefahren..

6.3.4.17 Kühlung der Destillationskolonnen mit Luft

Beschreibung

Organochlorosilane sind gegenüber Hydrolyse sehr empfindlich, d. h. sie reagieren sehr leicht mit Wasser unter heftiger Bildung von Salzsäure. Aus Sicherheitsgründen für den Fall von Leckagen werden daher die Destillationskolonnen üblicherweise nicht mit Wasser, sondern mit Luft gekühlt [7, Dr. Held, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Unfallgefahr mit nachfolgender Umweltbelastung.

Medienübergreifende Effekte

- Keine bekannt.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Anlass zur Umsetzung

- Sicherheit.

6.3.4.18 Notstromquelle für die Abwasserbehandlung**Beschreibung**

Es kann eine automatische Notstromquelle für die Abwasserbehandlung eingebaut werden.

Alternativ ist es möglich, ein ausreichendes Lagervolumen für unbehandelte Wässer für den Fall einer Stromunterbrechung vorzuhalten.

Erzielte Umweltvorteile

- Begrenzung unbeabsichtigter Verschüttungen.

Medienübergreifende Effekte

- Keine bekannt.

Referenzliteratur

Bericht der US-Umweltschutzbehörde (EPA).

6.3.5 Beste verfügbare Techniken

Es sei auf die Einführung zu BVT in Kapitel 5 hingewiesen und daran erinnert, dass allgemeine BVT für den SIC-Sektor ebenfalls in Kapitel 5 bestimmt sind. Der folgende Abschnitt stellt die speziellen BVT-Schlussfolgerungen vor, die auf die Herstellung von Silikonen allgemein anwendbar sind. Deshalb ist BVT für die Herstellung von Silikonen die Kombination von allgemeinen Elementen, die in Kapitel 5 dargestellt sind, und den in diesem Abschnitt gezeigten speziellen Elementen.

Auswahl, Lagerung, Umschlag und Vorbereitung der Rohstoffe

BVT ist:

- 6.3.1 Minimierung der diffusen Staubemissionen aus Lagerung und Umschlag des elementaren Siliziums als Rohstoff durch Anwendung einer Kombination der folgenden Techniken (siehe Abschnitt 6.3.4.1):
- Lagerung von elementarem Silizium in Silos
 - Lagerung von elementarem Silizium auf überdachten Flächen, die gegen Regen und Wind geschützt sind
 - Verwendung von Einrichtungen, die mit Abzugshauben und Ableitungen ausgerüstet sind, welche die diffusen Staubemissionen während der Verladung des elementaren Siliziums zur Lagerung aufnehmen
 - Aufrechterhaltung einer Atmosphäre in der Mühle mit einem leichten Unterdruck gegenüber dem Umgebungsdruck.

Um eine maximale Effizienz (d. h. Reaktionsausbeute) der chemischen Reaktion in der direkten Synthese zu erreichen, ist BVT:

- 6.3.2 Verwendung von elementarem Silizium mit einer Partikelgröße von <1 mm als Rohstoff (siehe Abschnitt 6.3.4.13).

BVT ist:

- 6.3.3 Verringerung der Staubemissionen, die beim Mahlen, bei der Lagerung und dem Umschlag von elementarem Silizium entstehen sowie das Erreichen von Emissionswerten von $5 - 20 \text{ mg/Nm}^3$ (Jahresdurchschnitt), durch den Einsatz von Gewebefiltern, und die Rückführung des abgeschiedenen Staubs in die Produktion (siehe Abschnitt 6.3.4.3).

BVT ist:

- 6.3.4 Minimierung der Menge des Rohstoffs Methylchlorid durch Wiederverwendung des in den Abgasen der Destillationsstufe enthaltenen Methylchlorids (siehe Abschnitt 6.3.4.5 und 6.3.4.6).

Für große Produktionsmengen ist BVT:

- 6.3.5 Minimierung der Menge des Rohstoffs HCl, welches in der Methylchlorid-Synthese eingesetzt wird, durch Wiederverwendung von HCl aus dem Hydrolyseschritt (siehe Abschnitt 6.3.4.12).

Chemie der direkten Synthese

BVT ist:

- 6.3.6 Minimierung der Abfallmenge, die in dem Herstellungsverfahren gebildet wird, durch Optimierung der Chemie der direkten Synthese. Folgendes ist darin eingeschlossen (siehe Abschnitt 6.3.4.4):
- Optimierung des Katalysesystems
 - Optimierung der Reaktorauslegung

c. Optimierung der physikalischen Parameter.

BVT ist:

- 6.3.7 Maximierung der Verwendung von Nebenprodukten, die in der Herstellung von Silikonen gebildet werden (siehe Abschnitt 6.3.3.4). Table 6.18 zeigt die Möglichkeit des Einsatzes von Nebenprodukten.

Vorbeugung vor Schadensereignissen

Wenn ein Becherwerk eingesetzt wird, um die Mühle zu beschicken, ist BVT:

- 6.3.8 Minimierung der Zündenergiequellen beim Malen von elementarem Silizium (siehe Abschnitt 6.3.4.15), z. B. durch Einbau antistatischer Schaufeln in das Becherwerk, um die Ansammlung statischer Energie zu begrenzen.

Um die Gefahr von Schadensereignissen und die nachfolgende Umweltbelastung zu minimieren ist BVT:

- 6.3.9 Minimierung von beim Mahlen von elementarem Silizium entstehenden Zündenergiequellen und die Minimierung von beim Mahlen und Fördern von elementarem Silizium entstehenden Explosionsquellen durch Aufrechterhaltung des Sauerstoffgehalts und/oder des Gehalts an elementarem Siliziumstaub in der Geräteatmosphäre auf einem sicheren Wert unterhalb der unteren Explosionsgrenze (UEG), beispielsweise durch Anwendung einer Kombination der unten aufgeführten Maßnahmen (siehe Abschnitt 6.3.4.16). Ein sicherer Sauerstoffwert für elementares Silizium ist ca. 5 %, abhängig von der Partikelgröße des Siliziums:
- Einblasen von Stickstoff oder kontinuierliche Staubabsaugung
 - ständige Überwachung des Sauerstoffgehaltes in der Luft der Mühle und Meldung des Alarms im Kontrollraum
 - pneumatischer Transport des gemahlenen elementaren Siliziums unter Inertgas-Atmosphäre
 - Abschaltung der Mühle bei Unterbrechung der Inertgas-Versorgung.

Um die Gefahr von Schadensereignissen und die nachfolgende Umweltbelastung zu minimieren ist BVT:

- 6.3.10 Kühlung der Destillationskolonnen mit Luft (siehe Abschnitt 6.3.4.17).

Energie

BVT ist:

- 6.3.11 Minimierung des Energieverbrauchs durch Rezyklierung der bei der direkten Synthese erzeugten Energie, z. B. aus der Destillationsstufe (siehe Abschnitt 6.3.3.1.2).

Abgasbehandlung

BVT ist:

- 6.3.12 Minimierung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (leichte Kohlenwasserstoffe) und chlorierter Verbindungen in die Luft durch thermische Oxidation der Abgase aus der direkten Synthese von Methylchlorid und aus den Destillationsstufen. Anschließend sollte eine Wäsche erfolgen (siehe Abschnitt 6.3.4.8).

Im Allgemeinen ist es BVT, die Betriebsbedingungen (z. B. Temperatur, Verweilzeit und Turbulenz) entsprechend Art. 6 der Richtlinie 2000/76/EC auszuwählen. Der übermäßige Einsatz von Betriebsbedingungen, die für die effiziente Zerstörung der flüchtigen organischen Verbindungen (leichte Kohlenwasserstoffe) und der chlorierten

Verbindungen benötigt werden, sollte allgemein vermieden werden. Die Wahl anderer Betriebsbedingungen kann ebenso BVT sein - wenn sie eine ähnliche oder bessere Gesamtökobilanz bieten. Wenn zum Beispiel gezeigt werden kann, dass die Wahl einer Betriebstemperatur kleiner 1100 °C (wie für bestimmte gefährliche Abfälle in 2000/76/EC vorgeschrieben) eine ähnliche oder bessere Gesamtökobilanz bietet, ist der Einsatz solcher niedrigeren Temperaturen als BVT festzustellen.

Abwasserbehandlung/-management

BVT ist:

6.3.13 Minimierung des Wasserverbrauchs durch Anwendung aller nachfolgend genannten Maßnahmen (siehe Abschnitte 6.3.4.10 und 6.3.4.11):

- a. Messung des Volumens der Kühl- und Prozesswässer über das gesamte Herstellungsverfahren bis hin zu den Endprodukten
- b. Optimierung des Wassereinsatzes
- c. Verwendung luftgekühlter Kondensatoren an Stelle von wassergekühlten Kondensatoren, sofern technisch und wirtschaftlich gerechtfertigt
- d. Wiederverwendung des Wassers, welches in dem Methylchlorid-Syntheseschritt gebildet wird, im Hydrolyseschritt, sofern die sich daraus ergebenden Veränderungen der Produktqualität toleriert werden können.

Für die Abwasserbehandlung ist BVT:

6.3.14 Minimierung von Kupfer- und Zinkemissionen in Wasser durch Vorbehandlung der bei der PDMS-Produktion anfallenden Abwässer mittels Fällung/Flockung unter alkalischen Bedingungen sowie anschließender Sedimentation und Filtration (siehe Abschnitt 6.3.4.9). Darin eingeschlossen sind:

- a. Entwässerung der Schlämme vor der Entsorgung und
- b. Wiederverwendung der festen Metallrückstände in Wiederverwertungsanlagen für Metalle oder
- c. Entsorgung der Schlämme durch Verbrennung oder Deponierung.

BVT ist:

6.3.15 Verringerung des BSB-/CSB-Gehalts des bei der Vorbehandlung entstehenden Abwassers durch eine biologische Behandlungsstufe (siehe Abschnitt 6.3.4.9).

BVT ist:

6.3.16 Minimierung der Überlaufgefahr im Fall einer Stromunterbrechung durch Anwendung einer der folgenden Techniken (siehe Abschnitt 6.3.4.18):

- a. Vorhaltung einer automatischen Notstromversorgung für die Abwasserbehandlung
- b. Vorhaltung eines ausreichenden Lagervolumens für unbehandelte Abwässer.

6.4 Speciality inorganic chemical (SIC) explosives

[15, Castresana, 2004] [1, Ullmann, 2001]

The explosive substances considered in this section are limited to those that are produced by chemical processing and that meet the definition of Speciality Inorganic Chemicals given in the Scope section of this document. Inorganic explosives produced by non-chemical processes (i.e. physical processes such as the mixing of materials) are not addressed in this document.

Inorganic explosives are classified as 'primary explosives' [1, Ullmann, 2001] whose main function is to produce a shock wave when the explosive is stimulated electrically, optically or by percussion, thus initiating a 'secondary explosive'. Primary explosives are extremely sensitive (e.g. to shock, friction, heat, electricity, radiation), mostly in high purity forms, and can initiate their decomposition with very little external energy making their transport very difficult. This is why end user products containing these substances (e.g. detonators) are, therefore, produced at the very same locations where these substances are manufactured.

Organic explosives are classified as 'secondary explosives' and represent active ingredients used in energetic products such as dynamites and smokeless powders. The production of organic explosives is addressed in the Reference Document on Best Available Techniques for the manufacture of Organic Fine Chemicals [18, European IPPC Bureau, 2004].

The Speciality Inorganic Chemical (SIC) explosives that are of industrial and economic importance in Europe are **lead azide**, **lead trinitroresorcinate** (also called lead styphnate), and **lead picrate**. Lead trinitroresorcinate seems more used than lead azide, mainly for the initiation of pyrotechnic safety devices and for primer caps for hunting ammunition (probably more than 100 t/yr in Europe).

Figure 6.21 provides the chemical structure of these explosives. It should be noted that some SIC explosives are not strictly inorganic compounds and may have an organic content. They are nevertheless considered SIC substances for the purpose of this document because they are produced using inorganic chemistry.

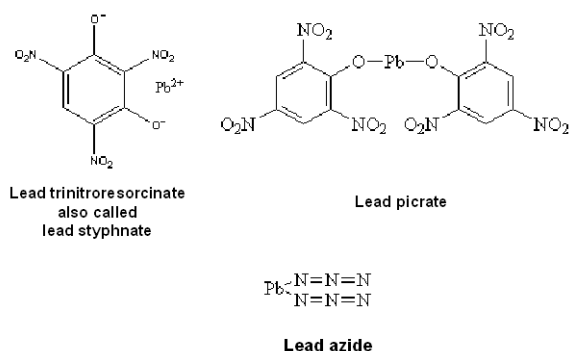


Figure 6.21: Chemical structure of some primary explosives

6.4.1 General information

Lead azides are white or yellow clear crystalline solids slightly soluble in hot water and in alcohol, and highly soluble in a diluted solution of nitric or acetic acid in which a little sodium nitrate has been dissolved.

Lead trinitroresorcinates are yellow to dark brown crystalline solids soluble in hot water and nitric acid. They have only a low solubility in ethanol and acetone, and are insoluble in ether, benzene, toluene, and hydrochloric acid.

Lead picrates are yellow to dark brown needled crystalline solids insoluble in water, and soluble in nitric acid and hydrochloric acid.

6.4.1.1 Uses

Speciality Inorganic Chemical (SIC) explosives are active ingredients extensively used in the initiation of other explosive products such as dynamites and smokeless powders. Other uses include initiators in ammunition, detonators, propellants (to propel rockets and missiles) and pyrotechnics. SIC explosives are also used in air-bag inflators and seat-belt pretensioners.

Table 6.19 presents the main applications of SIC explosives.

SIC explosive	Main applications
Lead azide	Initiation of secondary explosives for civil or military uses
Lead trinitroresorcinat	Initiation of deflagrating products such as gun powders, propellants, fireworks, pyrotechnics and in air-bag inflators and seat-belt pretensioners
Lead picrate	Initiation of deflagrating products as gunpowders, propellants, fireworks, pyrotechnics and in air-bag inflators and seat-belt pretensioners

Table 6.19: Main applications of SIC explosives

6.4.1.2 Toxicity

Lead azide, lead trinitroresorcinat and lead picrate have been classified as ‘dangerous substances’ under Council Directive 67/548/EEC on classification, packaging and labelling of dangerous substances. It should be noted that some new products, which are less toxic than lead compounds, are under experimentation in several countries to serve as primary explosives.

6.4.1.3 Production capacity

The reported production capacity of **lead azide**, **lead trinitroresorcinate** and **lead picrate** in Europe is given in Table 6.20.

Location (city, country)	Production capacity in 2004
Troisdorf, Germany	Lead azide Lead trinitroresorcinate
Rivalta, Italy	~20 t lead trinitroresorcinate
Galdácano, Spain	<15 t lead azide <10 t lead trinitroresorcinate
Vsetin, Czech Republic	<5 t lead azide <5 t lead trinitroresorcinate <300 kg lead picrate
Clérieux, France	~25 t lead trinitroresorcinate
Héry, France	<5 t lead azide <5 t lead trinitroresorcinate
Survilliers, France	<5 t trinitroresorcinate
Tarbes, France	~1 t lead azide ~1 t lead trinitroresorcinate
La Ferté-Saint-Aubain, France	<1 t lead azide <1 t lead trinitroresorcinate

Table 6.20: Production capacity of lead azide, lead trinitroresorcinate and lead picrate in Europe

It should be noted that other European producers exist in Italy, Germany, Portugal and probably in Sweden, Austria and Poland [40, ZANTE, 2004].

Less than 25 tonnes of SIC explosives (lead azide and lead trinitroresorcinate) are produced in Spain and Portugal every year compared to a total production of 95000 tonnes of explosives (both ‘primary’ and ‘secondary’ explosives) in these two countries, most of which are of organic nature.

In France, total production capacities are way over effective production (50 to 100 kg/day production at each installation).

Because SIC explosive substances are extremely sensitive (i.e. easily ignited or detonated) and, therefore, dangerous to transport, articles made with SIC explosive substances (e.g. detonators, blasting caps, initiating systems for pyrotechnics and propellants), that are designed to be safe in storage, transport and use, are manufactured at the very same site as the SIC explosive substances.

6.4.1.4 Features of the European SIC explosive industry

In Europe, large enterprises (over 250 employees) and medium sized enterprises (between 50 and 249 employees) manufacture SIC explosives. The workforce employed to run SIC explosive production facilities within these companies is generally below 20. Production is carried out batch wise in sites where production and storage buildings are scattered as a safety measure. In Spain, production is carried out in installations that are part of a larger explosive manufacturing complex where secondary explosives are produced. In France, production is carried out in plants that are dedicated to the production of initiating devices.

6.4.1.5 Economics

Economical data and product prices are usually not publicly available in the explosives industry.

For SIC explosives that are used as initiating charges for organic explosives and blasting agents, production figures follow those of these secondary explosives. Therefore, as the production figures of secondary explosives have remained nearly constant for the last few years, or are slightly declining, the production figures for the SIC substances used as initiating systems have remained constant. As the two major applications of explosives are in civil works and mining, it is important to point out that, at the time of writing, mining is declining in Europe and civil works (mainly road and tunnel construction) is the only market with a significant growth rate in some Member States.

For SIC explosives that are used in the automotive industry (mainly lead trinitroresorcinate), production has significantly increased during the past ten years. However, Directive 2000/53/EC on end-of-life vehicles forbids the use of lead compounds after 1 July 2007, so production should greatly decrease after that date.

SIC explosives (lead trinitroresorcinate) are widely used as the main component of primer caps for hunting and sporting ammunition. This market is slightly declining, and new products without lead (e.g. 2-Diazo-4,6-Dinitrophenol, mercuric-5-nitrotetrazole) are now starting to be investigated but are not commercially available yet.

The final customers do not buy SIC explosives directly, but indirectly in the products or devices using them (i.e. primer or percussion caps, squibs, detonators, pyrotechnic devices, etc.) and sometimes buy them as separate products. In other cases, SIC explosives are bought as part of a more complete supply or service, so it is very difficult to provide general features about competition or structure of the market for SIC explosives.

6.4.2 Applied processes and techniques

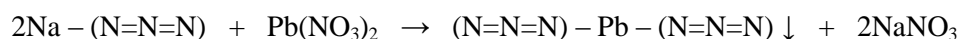
The following operations are carried out in the production of SIC explosives:

- raw materials solution
- reaction
- purification
- drying (not systematically, see Section 6.4.2.6).

Building floors where these operations are carried out are liquid tight in order to contain any spill and to avoid pollution of the soil by lead compounds.

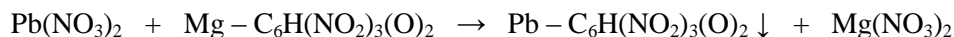
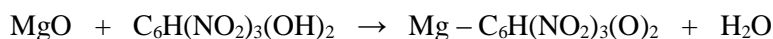
6.4.2.1 Process chemistry

Lead azide is produced by the reaction of lead nitrate (solid) and sodium azide (solid) in stoichiometric proportions through the following reaction:

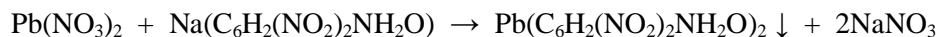


Sodium azide is produced industrially by the reaction of liquid sodium with liquid ammonia, followed by the addition of nitrous oxide to give sodium azide and sodium hydroxide. Sodium azide used in European SIC explosives manufacturing installations is imported from non-European countries.

Lead trinitroresorcinate is produced by the reaction of lead nitrate (solid), magnesium oxide (solid) and trinitroresorcine (solid) through the following reactions:



Lead picrate is produced by the reaction of lead nitrate – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, sodium picrate and acetic acid (CH_3COOH) through the following reaction:



6.4.2.2 Raw materials and auxiliary chemicals storage and handling

Raw materials are stored under cover (inside buildings), in metallic drums or in bulk bags. At some plants, the different raw materials are stored in dedicated rooms where the room temperature is maintained at a constant 20 °C. Storage areas have no drainage points in the floor. Only some raw materials (e.g. sulphuric acid, nitric acid) are stored in aboveground storage tanks equipped with secondary containment.

6.4.2.3 Raw material solution

Solid raw materials are usually dissolved in water to prepare aqueous solutions containing the anionic and cationic components of the SIC explosive product.

The proportion of water used to prepare the solutions is considered confidential information by the SIC explosive producers.

Adjustment of the solution's pH is of significant importance for product quality.

6.4.2.4 Reaction

The material solutions are brought to the reactor (stirred tank of <100 litres capacity) by means of pipes and valves where they are agitated and heated up to approximately 50 °C. Dextrine is added to obtain a proper product grain shape and size (dextrine is a natural product that acts as a crystalline modifier, but is used only in the production of lead azide, not in the production of other SIC explosives).

The reaction (i.e. precipitation) is carried out by adding two or more water solutions to the vessel. The temperature and the pH both have a significant influence on the quality properties of the explosive produced (e.g. particle size and shape). Formation of crystal needles overly sensitive to shocks is to be avoided particularly in the production of lead azide. The reaction takes place at atmospheric pressure and leads to the formation of a precipitated lead salt.

Residence time in the reactor is about one hour. The temperature is controlled by external heating and/or cooling through jackets. Agitation of the solution is stopped to allow explosive crystals (of about 70 µ in size) to settle at the bottom of the reactor. The mother liquor (containing explosive impurities and unreacted lead nitrate) is removed from the reactor and led to waste water treatment. Temperature and residence time in the reactor are important factors to control in order to avoid the formation of large crystals that are sensitive to handle even below water.

6.4.2.5 Purification of SIC explosives

At reaction temperatures, the SIC explosives are always insoluble in the reacting media. Therefore, purification is usually carried out by solid-liquid separation and washing with water and a small quantity of organic solvents (mainly ethyl alcohol) is used to minimise organic impurities. The SIC explosive powder is loaded up on antistatic trays (containing less than 5 kg of products) and manually transported to the drying area. Waste water (containing explosive impurities and unreacted lead nitrate) which comes from the purification step is led to waste water treatment.

6.4.2.6 Drying of SIC explosives

For safety reasons, the drying area is located at some distance from the reactor's room (prevention of the 'domino effect'). The drying area consists of built-in closets where the trays are deposited. Hot air (65 – 70 °C) circulates in the closets through the trays and dries the moist crystals (steam is used as the source of energy to heat the circulating air). Residence time in the drying area is about 72 hours. The warm air is circulated at a low flowrate in order to avoid particulate emissions (from the SIC explosive powder) into the drying room.

SIC explosives (mainly trinitroresorcinate) are often not dried and directly mixed with other products in a 'wet' phase.

6.4.2.7 Handling and storage of SIC explosives

Finished products are stored in storage buildings equipped with extensive electrical protection (e.g. ground lines) and safety systems. Storage buildings are located at safe distances from any other building to prevent a 'domino effect' in the event of an accidental detonation. Security systems are also in operation in every handling and storage area, particularly to prevent intrusion. No special environmental issues are related to the storage of inorganic explosive products, as long as a maximum temperature of 20 – 25 °C is maintained during storage.

6.4.3 Consumption and emission levels

Figure 6.22 presents the consumption of raw materials, auxiliary chemicals, energy and water for the production of SIC explosives. Emissions to water from the production of SIC explosives are shown in Figure 6.23.

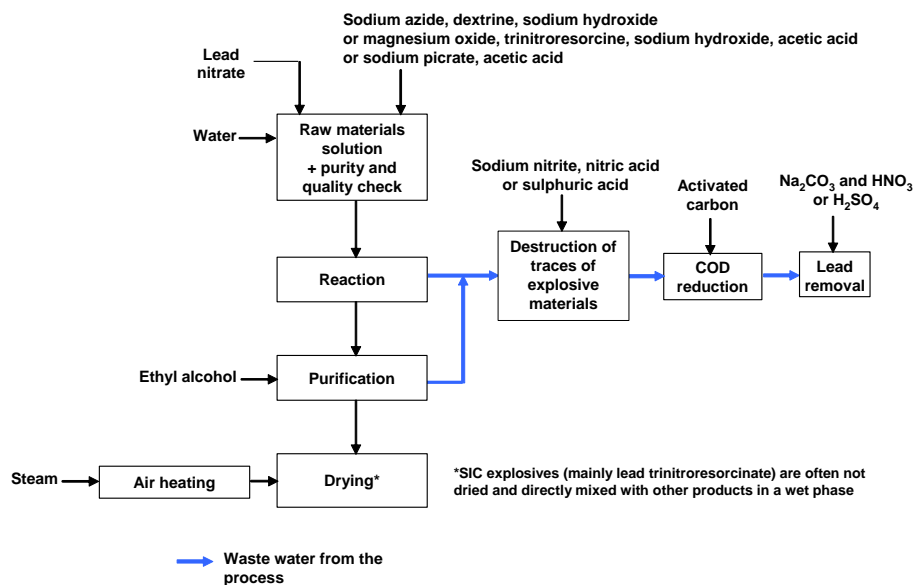


Figure 6.22: Consumption of raw materials, auxiliary chemicals, energy and water for the production of SIC explosives

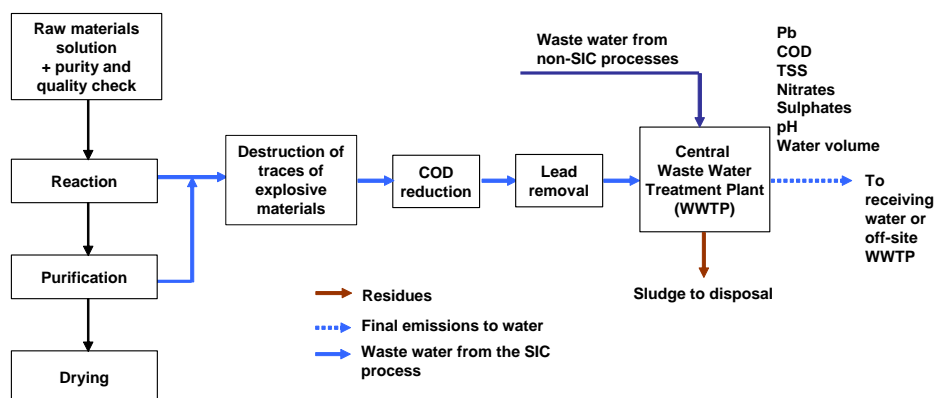


Figure 6.23: Emissions to water from the production of SIC explosives

The purity and quality check of the raw materials is of paramount importance to avoid the production of defective products that will have to be reprocessed (increase of energy use) or managed as waste (increase of waste volume) and consequently will result in increasing the overall environmental impact of production.

6.4.3.1 Raw materials and auxiliary chemicals consumption

The production of **lead azide (LA)** necessitates raw and auxiliary materials as indicated in Table 6.21.

Substance	Use	Production step	Quantity (in kg/kg of LA produced)
Lead nitrate	Raw material	Reaction	1.14
Sodium azide	Raw material	Reaction	0.45
Dextrine	Crystalline modifier	Mixing with sodium azide	Confidential data
Sodium hydroxide	pH adjustment	Reaction	Confidential data
Ethyl alcohol	Washing of LA	Purification	Confidential data
Sodium nitrite	Chemical destruction (i.e. oxidation reaction) of explosive impurities in waste water before lead removal treatment	Waste water treatment	Confidential data (twice the equimolecular quantity of nitric acid related to sodium nitrite)
Nitric acid	Chemical destruction (i.e. oxidation reaction) of explosive impurities in waste water before lead removal treatment	Waste water treatment	Confidential data
Ferric chloride	Verify the completeness of the above oxidation reaction	Waste water treatment	Trace quantities for chemical qualitative analysis of explosive impurities in water
Sodium carbonate	Precipitation of lead carbonate as part of the lead removal treatment	Waste water treatment	{no information provided}
Activated carbon	Adsorption of coloured organic impurities in waste water	Waste water treatment	{no information provided}

Table 6.21: Raw and auxiliary materials used in the production of lead azide (LA)

The production of **lead trinitroresorcinate (LTNR)** necessitates raw and auxiliary materials as indicated in Table 6.22.

Substance	Use	Production step	Quantity (in kg/kg of LTNR produced)
Lead nitrate	Raw material	Reaction	0.74
Magnesium oxide (or magnesium hydroxide)	Raw material	Reaction	0.09
Trinitroresorcine	Raw material	Reaction	0.54
Sodium hydroxide	pH adjustment	Reaction	Confidential data
Acetic acid	pH adjustment	Reaction	Confidential data
Ethyl alcohol	Washing of LTNR	Purification	Confidential data
Sodium polysulphides	Chemical destruction of explosive impurities	Waste water treatment	0.27
Hydrochloric Acid	Chemical destruction of explosive impurities	Waste water treatment	0.41
Sodium hydroxide	pH adjustment	Waste water treatment	0.14
Sulphuric acid	Chemical destruction of explosive impurities in waste water and precipitation of lead sulphate as part of the lead removal treatment	Waste water treatment	Confidential data
Activated carbon	Adsorption of coloured organic impurities in waste water	Waste water treatment	Approximately 0.27

Table 6.22: Raw and auxiliary materials used in the production of lead trinitroresorcinate (LTNR)

The production of **lead picrate (LP)** necessitates raw and auxiliary materials as indicated in Table 6.23.

Substance	Use	Production step	Quantity (in kg/kg of LP produced)
Lead nitrate	Raw material	Reaction	{no information provided}
Sodium picrate	Raw material	Reaction	{no information provided}
Acetic acid	pH adjustment	Reaction	{no information provided}
Water	Washing of LP	Purification	{no information provided}
Sulphuric acid	Chemical destruction of explosive impurities in waste water	Waste water treatment	Confidential data
Activated carbon	Adsorption of coloured organic impurities in waste water	Waste water treatment	Confidential data

Table 6.23: Raw and auxiliary materials used in the production of lead picrate (LP)

6.4.3.2 Energy consumption

Electricity is the main type of energy used for the production of SIC explosives (e.g. lighting, powering of motors in pumps and stirrers).

Steam is used for heating the air needed to dry the explosive crystals after the purification step. It may also be used for heating the reactors. Steam is provided by natural gas boilers or other means.

In 2004, the total consumption levels at a Spanish installation were around 103000 kWh (approximately 6600 kWh per tonne of SIC explosives produced). Consumption at a Czech installation is estimated at approximately 12000 kWh per tonne of SIC explosives produced. This is due to the extra energy needed to operate an evaporator used after the reaction step in order to re-use water in solutions of raw materials (90 % of the water is recuperated).

6.4.3.3 Water consumption

Water is used in the production of SIC explosives for:

- putting raw materials into solutions (see Section 6.4.2.3)
- washing of the explosive crystals in the purification step (see Section 6.4.2.5)
- cleaning equipment
- cooling equipment.

The proportion of water used in solutions of raw materials is confidential information of the SIC explosive producers. The water used to clean production equipment is collected and sent to waste water treatment to remove its lead content. Significant quantities of water are used to maintain production building floors wet in order to avoid sparks from static electricity.

The estimated consumption of fresh water at a Spanish installation represents approximately 500 m³/t of SIC explosives produced [23, Castresana, 2004]. Consumption of fresh water at a Czech plant is about 10 % of that of the Spanish installation (i.e. 50 m³/t of SIC explosives) due to the re-use of water permitted by the operation of an evaporator after the reaction step.

For installations with large production capacities and/or where the ratio between energy cost/water cost justifies it, water consumption can be lowered down to 50 m³/t of SIC explosives produced by performing appropriate recycling dispositions (see Section 6.4.4.2).

6.4.3.4 Air emissions

There are no significant air emissions from the production of SIC explosives.

Only very minor fugitive emissions of ethyl alcohol arise from the purification and drying steps. In addition, some low volume emissions arise from the chemical destruction of the dissolved explosive residues contained in the waste water. Fugitive air emissions are neither collected nor treated due to their very low volume and negligible impact on the environment.

It can also be noted that CO₂ may be emitted to the air during the treatment of waste water arising from the production of SIC explosives (carbon dioxide is produced in the reaction between acidic waste water and sodium carbonate solution).

6.4.3.5 Water emissions

Waste water from the production of SIC explosives (originating from the reaction and purification steps) mainly contain lead soluble salts (i.e. lead nitrate raw material) and organic coloured materials (i.e. traces of trinitroresorcine raw material, partially soluble in water).

Waste water is generally treated in several steps; pretreatment steps are carried out within the SIC installation, followed by treatment in a central WWTP (see Figure 6.23).

The first operation in the pretreatment steps consists of destroying the traces of explosives materials (i.e. LA, LTNR or LP) contained in the waste water by using nitric acid and sodium nitrite (in case of production of LA) or sulphuric acid (in case of the production of LTNR).

Activated carbon is used for the adsorption of organic impurities (e.g. trinitroresorcine) responsible for the yellow/green colour of the waste water. After such a treatment, COD is reduced to <600 mg O₂/l.

Lead contained in waste water is precipitated by adding sulphate and/or carbonate anions to obtain solid lead sulphate and/or lead carbonate (this treatment is carried out together with the destruction of traces of explosives material in the production of LTNR). The efficiency of the lead removal pretreatment used at a Spanish installation is shown in Table 6.24.

Type of production	Total lead concentration in waste water before pretreatment	Total lead concentration in waste water after pretreatment and before discharge to a central on-site WWTP
Production of lead azide	1500 mg/l	5 mg/l
Production of lead trinitroresorcinate	30000 mg/l	15 mg/l

Table 6.24: Efficiency of the lead removal pretreatment in the production of lead azide and lead trinitroresorcinate at a Spanish installation

In the production of lead azide and lead trinitroresorcinate at a Spanish installation, water effluent (after removal of traces of explosive materials, lead removal and activated carbon treatment) is collected and treated in a central on-site Waste Water Treatment Plant (WWTP) together with other industrial waste waters coming from industrial activities not covered in this document. This central WWTP has no biological treatment. Sludge from this central WWTP is sent to an off-site contractor authorised to deal with such waste. The company has the intention to send, in the near future, the effluent coming out of the central on-site WWTP to a municipal waste water treatment plant that includes aerobic and anaerobic steps, and carries out nitrification/denitrification.

Neutralisation is also used for pH adjustment of the final effluent before discharging it into the river or the municipal sewerage system.

Because of the rather constant value of the parameters in the water effluent, monitoring of the water effluent (before and after the central on-site WWTP) is carried out every two weeks at the Spanish plant.

The typical concentration of pollutants in waste waters at the output of the central WWTP at the Spanish plant is given in Table 6.25.

Pollutants	Concentration (mg/l)
COD	200
Nitrates	1900 as NO_3^-
pH	5.5 – 9.5
Soluble lead	0.05 – 0.5
Sulphates	900 as SO_4^{2-}
TSS	150

Table 6.25: Typical concentration of pollutants in waste waters at the output of the central WWTP

Annual water emission levels and concentration values of pollutants in discharged water from different installations in Europe are given in Table 6.26 and Table 6.27.

Reference plant	TSS	COD	Nitrates (as NO_3^-)	Sulphates (as SO_4^{2-})	Pb	Volume of waste water treated	Remarks
	kg/t of end-product				g/t	m^3/yr	
Plant A ¹	75	100	950	450	250	12500	Based on 25 t/yr of end-product
Plant B	3.2	310	1400		0.2		
Plant C							
Plant D							
Plant E							
Plant F							

¹ Environmental data estimated from internal chemical analysis

Table 6.26: Annual water emission levels in the production of SIC explosives

Reference plant	TSS	COD	Nitrates (as NO_3^-)	Sulphates (as SO_4^{2-})	Pb	Volume of waste water treated	Remarks
	mg/l				mg/l	m^3/h	
Plant A ¹	150	200	1900	900	0.5	3.5	Volume based on 2 shifts per day
Plant B	11	1000	100		0.7		
Plant C			55				
Plant D							
Plant E							
Plant F							

¹ Environmental data estimated from internal chemical analysis

Table 6.27: Concentration values of pollutants in water emissions in the production of SIC explosives

6.4.3.6 Solid wastes

In the **lead azide** production process, waste arises from waste water treatment sludge (containing lead carbonate – PbCO_3) which is collected, put in metal drums and disposed of by an external contractor.

In the **lead trinitroresorcinate** production process, waste arises from waste water treatment sludge (containing lead sulphate – PbSO_4) which is collected and disposed of by an external contractor.

Another type of waste is made of solid materials contaminated with traces of explosives.

Table 6.28 shows the quantity of solid wastes generated at a Spanish installation in 2003, which is considered typical.

Solid waste type	Quantity generated in 2003
Solid waste containing traces of explosives (e.g. coming from the hand washing of production equipment)	63 kg/t of explosives
Sludge containing PbCO_3	350 kg/t of lead azide
Sludge containing PbSO_4	210 kg/t of lead TNR
Spent activated carbon	270 kg/t of lead TNR

Table 6.28: Typical quantity of solid wastes generated at a Spanish installation

6.4.3.7 Odour and noise emissions

The main sources of noise at installations producing SIC explosives are motors, pumps, and fans. Odour is not an issue at installations producing SIC explosives.

6.4.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

Seit mehreren Jahren wurden für nahezu jede Anlage zur Herstellung von Explosivstoffen in Europa umfassende und detaillierte Gefährdungsuntersuchungen und Risikobewertungen durchgeführt.

Risikobewertungen und Schadensvorbeugungsstrategien bestimmen sehr stark jegliche Anregung für Veränderungen im Verfahren und/oder in den Einrichtungen. Beispielsweise muss die Auswahl neuer Rohstoffe oder neuer Zusammensetzungen sehr sorgfältig und mit besonderer Aufmerksamkeit, dass die Anlagensicherheit auf dem höchstmöglichen technischen Niveau bleibt, durchgeführt werden. Während der Herstellung der Explosivstoffe können sogar kleine Ereignisse zu einer gewaltigen Explosion führen.

Deshalb sind Sicherheitsaspekte starke Argumente für die Bestimmung von BVT bei der in der Herstellung von Explosivstoffen.

Unter Einbeziehung der oben erwähnten Überlegungen ergeben sich für die Herstellung von SIC-Explosivstoffen die nachfolgenden Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind.

6.4.4.1 Entfernung von Blei aus Abwässern durch Fällung mittels Schwefelsäure oder Natriumcarbonat (Vorbehandlungstechnik)

Beschreibung

Bleinitrat wird in wässrigen Lösungen als Rohstoff für die Herstellung von SIC-Explosivstoffen eingesetzt. Da nicht das gesamte Bleinitrat während der Reaktion verbraucht wird, gelangt etwas Bleinitrat in das Abwasser nach der Abtrennung der (unlöslichen) SIC-Explosivstoffkristalle und muss entfernt werden.

Die Entfernung von Blei geschieht üblicherweise durch Fällung als eines von zwei möglichen anorganischen Salzen:

- Bleisulfat – PbSO_4
- Bleicarbonat – PbCO_3 .

Diese beiden Verbindungen sind mäßig lösliche Salze und leicht durch die Schwerkraft aus dem Abwasser abzutrennen. Sie werden durch ein Abfallunternehmen entsorgt. Die Wiedergewinnung von Blei aus diesen Salzen ist in Bleihütten möglich.

Eine einfache Zugabe von Schwefelsäure oder Natriumcarbonat zur Mutterlauge führt bei passender Einstellung des pH-Wertes zur Fällungsreaktion.

Diese Technik wird nicht isoliert, sondern als Vorbehandlungstechnik eingesetzt.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Bleikonzentration im Abwasser

- Möglichkeit der Rückgewinnung von Blei in metallurgischen Öfen.

Medienübergreifende Effekte

- Verbrauch von Schwefelsäure (H_2SO_4)
- Verbrauch von Natriumcarbonat (Na_2CO_3)
- die gefällten Stoffe müssen als Schlamm entsorgt werden.

Betriebsdaten

Die Effizienz des Vorbehandlungssystems zur Bleientfernung bei einer spanischen Anlage wird in Tabelle 6.29 gezeigt.

Herstellungsart	Gesamtbleikonzentration im Abwasser vor der Vorbehandlung	Gesamtbleikonzentration im Abwasser nach der Vorbehandlung und vor der Einleitung in eine Standortkläranlage
Herstellung von Bleiazid	1500 mg/l	5 mg/l
Herstellung von Bleitrinitroresorcinat	30000 mg/l	15 mg/l

Tabelle 6.29: Effizienz des Vorbehandlungssystems zur Bleientfernung bei einer spanischen Anlage

Die verbleibende Bleikonzentration nach der Vorbehandlung wird durch eine Anzahl von Faktoren begrenzt, wie etwa den pH-Wert, das Verfahren der Herstellung ebenso wie die Löslichkeit von PbCO_3 (wenn Natriumcarbonat das Fällungsmittel ist) oder die Löslichkeit von PbSO_4 (wenn Schwefelsäure als Fällungsmittel benutzt wird).

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

Sowohl Schwefelsäure als auch Natriumcarbonat sind billige und weltweit verfügbare Chemikalien.

Anlass zur Umsetzung

- Minderung der Emissionen von Schwermetallen in das Wasser.

Beispielanlagen

- UEB-Anlage in Galdácano, Spanien.

Referenzliteratur

23. internationale jährliche Konferenz des ICT 1992, 'Abfallmanagement von energiereichen Stoffen und Polymeren', J-L. Chen, S-J. Jing, C-H Lin, 'Beseitigung von schädlichen

Bestandteilen aus den Anlagenabwässern der Herstellung von basischem Bleistyphnat', 30. Juni – 3 Juli 1992, Karlsruhe, Deutschland.

6.4.4.2 Entfernung von Spuren explosiver Materialien, die Blei aus Abwässern enthalten, durch eine Neutralisationsstation

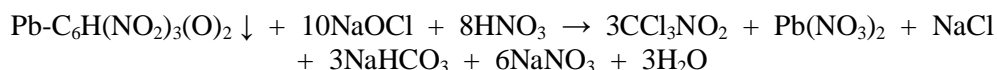
Beschreibung

Eine Neutralisationsstation kann eingesetzt werden, um die Abwässer zu behandeln, die aus den Reaktions- und Reinigungsschritten der Herstellung von SIC-Explosivstoffen stammen und mit Spuren von bleihaltigen Explosivstoffen belastet sind. Die Neutralisationsstation besteht aus den folgenden Hauptteilen:

- Neutralisationsbehälter
- Eindampfer/Konzentrator (für die Behandlung der wässrigen Flüssigkeiten)
- Kammerfilterpresse.

Die Entfernung der Spuren von bleihaltigen Explosivstoffen aus den Abwässern wird in zwei Stufen durchgeführt.

Spuren von bleihaltigen Explosivstoffen in den Abwässern werden in den Neutralisationsbehältern mit chemischen Methoden zu nicht-explosionsfähigen Verbindungen (Salzen) zersetzt. Im Falle von Bleitrinitroresorcinat geschieht die Zersetzung nach der folgenden Reaktion:



Die Abgase aus der Zersetzung (diese enthalten Wasserstoffazid, Chlor und Chlorpikrin) werden in einem Kohlefilter behandelt. Das Kohlefilter wird außerhalb des Standortes durch eine Spezialfirma regeneriert. Die Schlämme (sie enthalten den größten Teil des Bleis) aus den Neutralisationsbehältern werden in die Kammerfilterpresse gepumpt.

Das Filtrat, welches Verbindungen mit Spuren von Blei enthält, wird in den Eindampfer/Konzentrator gepumpt. Dort nutzt man den miteinander verbundenen Effekt von Vakuum- und Wärmepumpen-Technik, damit wässrige Flüssigkeiten bei niederen Temperaturen (20 - 30 °C) sieden. Bei einer Anlage in Tschechien wird der feste Rückstand aus dem Eindampfer durch ein externes Unternehmen gehandhabt und auf eine sichere Deponie verbracht. Der konzentrierte flüssige Rückstand wird mit den anderen (nicht-SIC-)Abwässern der Anlage gemischt und die gesammelten Abwässer in einer kommunalen Kläranlage außerhalb des Standortes behandelt.

Die folgenden Austräge aus der Neutralisationsstation sind möglich:

- Wasserstoffazid (HN_3) -Gas (auf einem Kohlefilter absorbiert)
- Chlor (auf einem Kohlefilter absorbiert)
- Chlorpikrin (auf einem Kohlefilter absorbiert)
- reines Wasser (Rückführung in die Produktion)
- konzentrierte flüssige Rückstände (zur Entsorgung).

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Bleikonzentration im Abwasser
- Minderung des Wasserverbrauchs durch die Wiederverwendung von gereinigten Wässern im Herstellungsverfahren.

Medienübergreifende Effekte

- Emissionen in die Luft (Wasserstoffazid, Chlor und Chlorpikrin)
- Bildung von konzentrierten flüssigen Rückständen zur Entsorgung
- Bildung von festen Rückständen zur Entsorgung
- Verbrauch von Elektrizität (installierte Leistung 35 kW, Verbrauch : 0.177 kWh/l) und Druckluft
- Verbrauch von Hilfsstoffen (H_2SO_4 , NaNO_2 , NaOCl , NaOH).

Betriebsdaten

Die in diesem Abschnitt dargestellten Betriebsdaten kommen aus der unten genannten Beispielsanlage.

Es wird ein sehr geringes Maß an Instandhaltung benötigt. Die Behandlungskapazität beträgt 3000 l/Tag. Die konzentrierten flüssigen Rückstände, die aus der Neutralisationsstation kommen, betragen bis zu 120 l/Tag. Der Lärmwert in der Neutralisationsstation liegt bei ca. 74 dB.

Die technischen Kenndaten des in der Beispielsanlage eingesetzten Eindampfers wie auch die täglichen Massenbilanzen sind entsprechend in Tabelle 6.30 und Tabelle 6.31 aufgeführt.

Parameter	Wert	Anmerkungen
Stromeinsatz	31 kW	
Herstellung des Destillates - Ausbeute	175 l/h	theoretisch
Herstellung des Destillates - Ausbeute	155 l/h	praktisch
Herstellung des flüssigen Konzentrates	15 l/h	
Eindampfverhältnis (destilliertes Reinwasser : Konzentrat)	9:1	
spezifischer Verbrauch	0,177 kWh/l	

Tabelle 6.30: Technische Kenndaten des Eindampfers

Parameter	Wert
Abwassereinleitung in den Eindampfer/Konzentrator	4080 l
Wasserausstoß aus dem Eindampfer/Konzentrator, der in das Verfahren zurückgeführt wird	3720 l
konzentrierter flüssiger Rückstand	360 l
fester Rückstand aus der Filterpresse	4 kg

Tabelle 6.31: Beispiel einer täglichen Massenbilanz

Anwendbarkeit

Diese Technik ist zur Behandlung von Abwässern anwendbar, die aus der Herstellung von Bleiazid, Bleitrinitroresorcinat und Bleipikrat stammen.

Der Einsatz eines Eindampfers/Konzentrators ist aus wirtschaftlicher Sicht machbar, wenn die Kosten für die Wasserversorgung hoch und die Kosten für die Stromversorgung niedrig sind. Wenn die Kosten für 177 kWh höher sind als die Kosten für 1 m³ Wasser, ist die Technik nicht mehr wirtschaftlich praktikabel.

Die Anwendung hängt außerdem von der Größe der Anlage ab: für kleine Produktionseinheiten können die Kosten für die Errichtung des Eindampfers/Konzentrators gegenüber den erforderlichen Kosten der Wasser- und Elektrizitätsversorgung zu hoch sein.

Wirtschaftlichkeit

- Etwa EUR 250000 für die Beschaffung und den Betrieb der Einrichtungen, ausgenommen die Gebäude.

Beispielanlagen

- AUSTIN-Anlage, Tschechien.

6.4.4.3 CSB-Minderung durch Behandlung mit Aktivkohle

Beschreibung

Eine wesentliche CSB-Minderung kann man durch Abtrennung der Wasserströme mit hohem CSB-Gehalt und nachfolgender Behandlung mit Aktivkohle erreichen, ehe diese Wässer in die Zentrale ABA eingeleitet werden. Der Einsatz von Aktivkohle macht außerdem die Entfernung farbiger Substanzen aus dem zu behandelnden Abwasser möglich.

Erzielte Umweltvorteile

- effektive Minderung des CSB-Gehaltes, der in den Vorfluter eingeleitet wird
- Entfernung farbiger Substanzen aus dem Abwasser.

Medienübergreifende Effekte

- Verbrauch von Aktivkohle.

Betriebsdaten

Nach der Behandlung mit Aktivkohle ist der CSB-Gehalt des Abwassers von 1500 mg auf <600 mg O₂/l gemindert.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

Aktivkohle ist ein Produkt, welches ziemlich billig und weltweit verfügbar ist. Die Kosten für die Regeneration der Aktivkohle oder für die Entsorgung (durch ein Abfallentsorgungsunternehmen) sind erheblich, wenn der CSB-Gehalt hoch ist.

Anlass zur Umsetzung

- Minderung des CSB-Wertes und Entfernung von farbigen Substanzen aus den Abwässern.

Beispielanlagen

- UEB-Anlage in Galdácano, Spanien.

Referenzliteratur

Siehe Abschnitt 3.3.4.2.9 zu Adsorptionstechniken im CWW BREF [21, European IPPC Bureau, 2003].

6.4.4.4 Zersetzung von explosiven Verunreinigungen im Abwasser

Beschreibung

Bei der Herstellung von Bleiazid werden geringe Mengen Salpetersäure und Natriumnitrit (NaNO_2 , fest) für die chemische Zersetzung von explosiven Verunreinigungen in den Abwässern eingesetzt, ehe es zur Entfernung von Blei behandelt wird.

Die Reaktion dieser chemischen Zersetzung von Explosivstoffen ist wie folgt:



Erzielte Umweltvorteile

- Entfernung von (giftigen und) explosionsgefährlichen chemischen Verbindungen (Bleiazid) aus dem Abwasser.

Medienübergreifende Effekte

- Verbrauch von Natriumnitrit und Salpetersäure
- Emissionen von Stickoxiden.

Betriebsdaten

Salpetersäure und Natriumnitrit werden im Überschuss zugegeben, um eine vollständige Zersetzung der Spuren von Bleiazid sicherzustellen. Ein Nachweis mit Eisen (III)-Chlorid wird durchgeführt, um sicher zu sein, dass keine explosionsgefährlichen Verbindungen mehr im Abwasser nach der Behandlung vorhanden sind.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar bei Anlagen, die Bleiazid herstellen.

Wirtschaftlichkeit

- Vergleichsweise geringe Kosten der Chemikalien und der Ausrüstung (z. B. Rührkesselreaktor).

Anlass zur Umsetzung

- Vermeidung von Explosionsschäden, die Auswirkungen auf die Umwelt haben.

Beispielanlagen

- UEB-Anlage in Galdácano, Spanien
- Austin Detonator, Vsetín, Tschechien.

Referenzliteratur

Tadeusz Urbanski, Chemistry and Technology of Explosives, vol. 3, Pergamon Press, Oxford, UK (1985).

Fedoroff, B.T., Encyclopedia of Explosives and Related Items, vol.1, Picatinny Arsenal, Dover, NJ, USA (1960).

6.4.4.5 Bodenschutz

Beschreibung

Weil SIC-Anlagen zur Herstellung von Explosivstoffen ein Potenzial zur Verunreinigung des Bodens, des Oberflächenwassers und Grundwassers darstellen, werden sie so geplant, gebaut, betrieben und gewartet, dass keine Flüssigkeiten austreten. Die Anlagen sind versiegelt, haltbar und ausreichend beständig gegen mögliche mechanische, thermische und chemische Belastungen. Leckagen werden schnell und zuverlässig erkannt.

Auslaufende Flüssigkeiten werden sicher zurückgehalten und behandelt/entsorgt. Dies erfolgt durch die Bereitstellung eines undurchlässigen und haltbaren Rückhalterumes, welcher der Menge an Flüssigkeit entspricht, die auslaufen kann, ehe andere Maßnahmen greifen. Zusätzlich können doppelwandige Einrichtungen mit Leckanzeige verwendet werden.

Das ESB-Merkblatt [8, European IPPC Bureau, 2003] beschreibt Techniken zur Verhütung von Emissionen in die Umwelt aus der Lagerung und dem Umschlag von Feststoffen, Flüssigkeiten und verflüssigten Gasen.

Erzielte Umweltvorteile

- Vorbeugung vor Verunreinigungen des Bodens, des Oberflächenwassers und des Grundwassers.

Medienübergreifende Effekte

- Keine Sachverhalte.

Betriebsdaten

- ein Rückhaltevolumen von mindestens 110 % der Kapazität des größten Behälters oder Fasses im Einwirkungsbereich und mindestens 25 % der gesamten Kapazität des gelagerten/umgeschlagenen Volumens wird oft als Maßstab genommen
- die Unversehrtheit und Dichtheit aller baulichen Begrenzungen und ihre Widerstandsfähigkeit gegen das Eindringen von Wasser oder anderen Verbindungen wird getestet und nachgewiesen
- Be- und Entladung von Stoffen erfolgt ausschließlich auf ausgewiesenen Flächen, die gegen den Ablauf von Leckagen geschützt sind. Während der Bereitstellung zur Entsorgung werden alle Stoffe gesammelt und in ausgewiesenen Bereichen gelagert, die gegen Ablauf von Leckagen geschützt sind
- alle Pumpensümpfe oder andere Behandlungsräume der Anlage, bei denen Flüssigkeiten auslaufen könnten, werden mit Alarmgebern ausgerüstet, die bei hohen Werten der

Flüssigkeiten aktivieren oder aber die Pumpensümpfe werden regelmäßig durch die Beschäftigten kontrolliert

- ein Programm zur Prüfung und Kontrolle der Behälter und Rohrleitungen ist einzurichten und auszuführen
- Prüfungen gegen Leckagen erfolgen an allen Flanschen und Ventilen von Rohrleitungen, die für den Transport von anderen Stoffen als Wasser genutzt werden. Diese Kontrollgänge werden protokolliert
- ein Auffangsystem wird bereit gehalten, um alle auslaufenden Flüssigkeiten aus den Flanschen und Ventilen der Rohrleitungen, die andere Medien als Wasser transportieren, aufzufangen, sofern nicht die Bauart der Flansche und Ventile technisch dicht ist
- eine angemessene Vorhaltung von Rückhaltesperren und geeigneten Absorbentien ist vorzusehen
- alle Tankwälle werden mindestens einmal alle drei bis fünf Jahre geprüft.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Anlass zur Umsetzung

- Vorbeugung vor Verunreinigungen des Bodens, des Oberflächenwassers und des Grundwassers.

Beispielanlagen

- UEB-Anlage in Galdácano, Spanien.

Referenzliteratur

OFC BREF [18, European IPPC Bureau, 2004].

ESB BREF [8, European IPPC Bureau, 2003].

6.4.5 Beste verfügbare Techniken

Es sei auf die Einführung zu BVT in Kapitel 5 hingewiesen und daran erinnert, dass allgemeine BVT für den SIC-Sektor ebenfalls in Kapitel 5, bestimmt sind. Der folgende Abschnitt stellt die speziellen BVT-Schlussfolgerungen vor, die auf die Herstellung spezieller anorganischer Explosivstoffe allgemein anwendbar sind. Deshalb ist BVT für die Herstellung von SIC-Explosivstoffen die Kombination von allgemeinen Elementen, die in Kapitel 5 dargestellt sind, und den in diesem Abschnitt gezeigten speziellen Elementen.

Risikobewertungen und Schadensvorbeugungsstrategien bestimmten sehr stark jegliche Anregung für Veränderungen im Verfahren und/oder in den Einrichtungen. Beispielsweise muss die Auswahl neuer Rohstoffe oder neuer Zusammensetzungen sehr sorgfältig und mit besonderer Aufmerksamkeit, dass die Anlagensicherheit auf dem höchstmöglichen technischen Niveau bleibt, durchgeführt werden. Während der Herstellung der Explosivstoffe können sogar kleine Ereignisse zu einer gewaltigen Explosion führen, die praktisch sofort die gesamte Anlage in Mitleidenschaft ziehen kann. Deshalb sind Sicherheitsaspekte starke Argumente für die Bestimmung des BVT in der Herstellung von Explosivstoffen [15, Castresana, 2004].

Sicherheitsmaßnahmen

Die unten dargestellten BVT gelten unbeschadet der Vorschriften der Seveso-II-Richtlinie (Directive 96/82/EC), insbesondere:

Um im Falle einer Explosion einen „Dominoeffekt“ zu verhindern, ist BVT:

6.4.1 Trennung von Produktions- und Lagergebäuden am Produktionsstandort. (Siehe Abschnitte 6.4.2.6 und 6.4.2.7)

BVT ist:

6.4.2 Minderung des Risikos von Explosionen elektrischen Ursprungs durch Lagerung von SIC-Explosivstoffen in Gebäuden, die über elektrische Schutz- (Erdung) und Sicherheitssysteme verfügen (Siehe Abschnitt 6.4.2.7)

Schutz vor Bodenverunreinigungen

Emissionen in die Luft

Um Emissionen an Staubpartikeln in die Luft bei der Trocknung von SIC-Explosivstoffen zu vermeiden, ist BVT:

6.4.3 Umwälzung der warmen Luft im Trocknungsraum mit einer Durchflussrate, die verhindert, dass Teilchen von SIC-Explosivstoffen durch die Luftbewegung mitgerissen werden (siehe Abschnitt 6.2.4.6).

Abwasserbehandlung

BVT ist:

6.4.4 Sammlung und Behandlung aller Prozessabwässer (d. h. Mutterlaugen, Waschwässer, Reinigungswässer).

6.4.5 vor der Behandlung zur Bleientfernung (siehe BVT 6.4.7) Vorbehandlung der Abwässer unter sauren Bedingungen (z. B. durch Einsatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure) um (z. B. durch Oxidationsreaktion) Spuren von Explosivstoffverunreinigungen im Abwasser chemisch zu zersetzen (siehe Abschnitt 6.4.4.4).

- 6.4.6 Verringerung organischer Verunreinigungen im Abwasser mittels Aktivkohle (siehe Abschnitt 6.4.4.3).
- 6.4.7 Minimierung des Gehaltes an Blei in den Abwässern durch Fällung mit Sulfat- und/oder Carbonat-Anionen (siehe Abschnitt 6.4.4.1).
- 6.4.8 Rezyklierung von Abwasser zurück in den Produktionsprozess in den Fällen, in denen der Produktionsumfang und/oder das Verhältnis zwischen Energie- und Wasserkosten dies rechtfertigen, durch Einsatz eines Eindampfers/Konzentrators (siehe Abschnitt 6.4.4.2) und Begrenzung des Verbrauchs an Prozesswasser auf $\leq 50 \text{ m}^3/\text{t}$ SIC-Explosivstoffen (siehe Abschnitt 6.4.3.3).

Sobald das Abwasser, wie in BVT 6.4.5 bis BVT 6.4.8 gezeigt, vorbehandelt wurde, ist BVT:

- 6.4.9 Transport des Abwassers in eine zentrale ABA zur Behandlung. Verfügt die zentrale ABA über keine Denitrifikationsbehandlung (und erforderlichenfalls Nitrifikationsbehandlung), ist BVT die anschließende Behandlung des Abwassers in einer biologischen ABA (intern oder extern, z. B. in einer kommunalen ABA) mit Denitrifikation (und erforderlichenfalls Nitrifikation).

Handhabung der festen Rückstände

BVT ist:

- 6.4.10 Wiederverwertung des in den festen Rückständen (Schlamm aus der Abwasserbehandlung) enthaltenen Bleis in der bleimetallurgischen Industrie (siehe Abschnitt 6.4.4.1) oder sachgerechte Entsorgung der festen bleihaltigen Rückstände (siehe Abschnitt 6.4.3.6).

6.5 Cyanides

[16, CEFIC Cyanide Sector and Working Group, 2004] [1, Ullmann, 2001]

Within the scope of this document, 'cyanides' signify the speciality inorganic chemical compounds containing the cyanide ion (CN^-). Hydrogen cyanide (HCN), also called hydrocyanic acid, is not included.

This section only focuses on water soluble sodium cyanide (NaCN) and potassium cyanide (KCN). The other inorganic cyanide salts are not addressed due to their reported low production volume.

6.5.1 General information

Pure NaCN and KCN are white to off-white crystalline solids. They are odourless when dry and they exhibit a bitter almond odour when exposed to humidity. These cyanides are often called 'alkali cyanides' because they render an alkaline pH to water when dissolved in it. This is due to hydrolytic equilibrium ($\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCN} + \text{OH}^-$), where free alkaline is formed from these salts made from a weak acid and a strong base.

These solid cyanides can be readily dissolved in water to prepare cyanide solutions containing approximately 30 % NaCN and approximately 40 % KCN at 20 °C.

When these cyanides come into contact with acids (weak or strong), or when they are dissolved in water, HCN can be formed and released. This applies to the dissolved, as well as to the solid, cyanides. The liberation of HCN is pH driven. The curve in Figure 6.24 describes the basic behaviour of a cyanide solution.

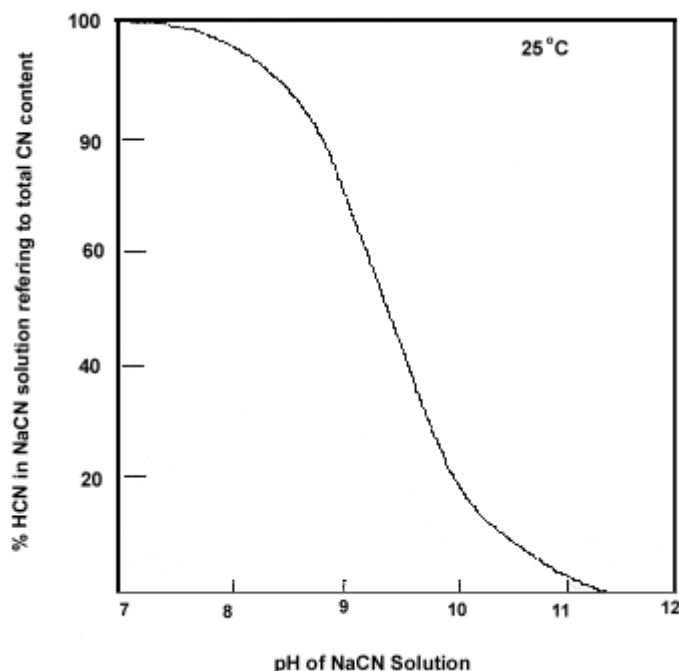


Figure 6.24: Basic behaviour of a cyanide solution

When solid cyanides and colourless cyanide solutions come into contact with acids, they can change from their white colour into anything from light yellow to dark brown. The intensity of the colour change depends on a variety of parameters. This behaviour is due to a polymerisation reaction of HCN. Because such behaviour affects the quality of the products (cyanide solutions – especially during production – as well as solid cyanides), cyanides need to be stabilised by the addition of excess alkali (the alkali used is normally NaOH or KOH).

In this sense, alkali cyanides are sensitive to any contact with humid air which contains carbon dioxide (which is a weak acid in water solution). Only if additional stabilisation with an alkali takes place, is the acid neutralised to form carbonate and the cyanide is protected from decomposition by the acid.

Sodium cyanide is commercially available in briquettes, in a granular or powder form, or as an aqueous solution. Potassium cyanide is available as briquettes, or in a granular or powder form.

6.5.1.1 Uses and markets

The major part of **worldwide** cyanide production is used for the application of sodium cyanide in gold mining to extract gold from its ores (approximately 70 % of the total sodium cyanide produced is used for this purpose). Gold, in its elementary form, is very stable and does not react easily with a number of the even very aggressive chemicals. Usually, only in the presence of a strong oxidant together with a complexing agent can gold be reacted and be made water soluble (soluble gold salts). In gold mining, cyanides are used as complexing agents.

The other two largest applications of cyanides **worldwide** are the chemical synthesis of organic and inorganic compounds (e.g. to produce pharmaceuticals, food additives, feed additives, pigments, complexing agents) and the electroplating of metal surfaces (e.g. zinc, gold, silver). In the latter application, potassium cyanide is preferred, particularly for the deposition of gold and silver.

In Europe, the largest application of cyanides is in the chemical synthesis industry. The second largest application in Europe is for the electroplating of metal surfaces together with metal hardening. The use of cyanides in the mining industry only comes in third position.

6.5.1.2 Quality of the cyanide products/specifications

The quality of cyanides depends on the heavy metal impurities they contain which originate from the NaOH or KOH raw materials. Among cyanide users, the electroplating industry has the highest requirements and, therefore, sets quality standards in terms of heavy metal impurities in the cyanides. The mining industry could basically accept cyanides with a higher content of heavy metal impurities but is actually not supplied with a different specification than the one for the electroplating industry. All end users apply the same high quality specifications for cyanides.

Apart from heavy metals, cyanides may contain impurities originating from their production process. The main impurities that can be generated in the cyanide production process are cyanate (OCN^-), formate (HCOO^-) and carbonate (CO_3^{2-}). However, generally speaking, none of these are critical in any way for cyanide applications (very often these impurities are formed in the application processes anyway). Carbonate originates mainly from the contact of excess alkali with carbon dioxide in the air. Hydrolysis of cyanide at high temperatures (e.g. in the drying step of the production process, see Section 6.5.2.6) leads to the formation of formate and ammonia (NH_3). Cyanate can be formed due to oxidation processes. Ammonia can also be seen as a possible impurity especially in solutions after a longer storage time at elevated temperatures. If slow hydrolysis in solid (wet) material takes place, the ammonia formed can be released to the gas phase around the material but is normally not built up/concentrated in the material itself. Due to these reactions that lead to the formation of HCN and/or NH_3 , commercial cyanide solutions can (mainly after a long storage time under non-ideal storage conditions) have a smell of HCN and/or NH_3 . Absolutely dry cyanides do not normally smell of any of these species as the presence of water is necessary for any of the decomposition reactions that lead to the release of HCN and/or NH_3 .

The typical liquid cyanide product specifications are presented in Table 6.32.

Type of solution	Specifications
Sodium cyanide solution	NaCN 30 % +/- 0.5 % NaOH 0.5 % +/- 0.25 %
Potassium cyanide solution	KCN 40 % +/- 0.5 % KOH 0.5 % +/- 0.25 %

Table 6.32: Typical liquid cyanide product specifications

The typical solid cyanide product specification is minimum 98 % pure (2 % water maximum).

6.5.1.3 Toxicity

A major feature of cyanides is their high toxicity for most life forms, by all routes of exposure (i.e. ingestion, inhalation, dermal absorption).

Cyanides form a number of metal cyanide complexes, most of them having toxicity similar to the free cyanide itself.

6.5.1.4 Cyanides production in Europe and worldwide

In Europe and worldwide, the most important alkali cyanides, in terms of production volumes, are **sodium cyanide** (NaCN) and **potassium cyanide** (KCN).

Current worldwide sodium cyanide production is about 500000 tonnes (dry basis) per year. The total amount of potassium cyanide produced worldwide is significantly lower compared to the production of sodium cyanide.

In Europe, NaCN and KCN are produced at less than a dozen sites, each producing between 8000 and 50000 tonnes (dry basis) of these products per year. A significant amount of these chemicals is produced for captive use, meaning that the cyanides are used as intermediates in the production of other substances at the site. However, the greatest amount of NaCN and KCN is produced to be sold within Europe and for export outside Europe.

The same production facilities can be used for the manufacture of NaCN and KCN.

The sites where **sodium cyanide** and **potassium cyanide** are produced in Europe are listed in Table 6.33.

Location (city, country)	Product(s)
Wesseling, Germany	NaCN liquid NaCN solid KCN solid
Geleen, the Netherlands	NaCN liquid
Billingham, United Kingdom	NaCN liquid
Ludwigshafen, Germany	NaCN liquid
Antwerp, Belgium	NaCN liquid
Kolin, Czech Republic	NaCN solid
Pitesti, Rumania	NaCN liquid
Seal Sands, United Kingdom*	NaCN liquid
Saint-Avold, France*	NaCN liquid
Roussillon, France*	NaCN liquid

* captive use

Table 6.33: Sites where sodium cyanide and potassium cyanide are produced in Europe

The worldwide production capacity of cyanides is currently about 650000 tonnes for a market of about 500000 tonnes. European production capacity is currently around 140000 tonnes for a market of about 80000 tonnes.

6.5.1.5 Features of the European cyanide industry

In Europe, large enterprises (over 250 employees) and medium sized enterprises (between 50 and 249 employees) manufacture cyanides. The workforce employed to run the cyanide production facilities within these companies, is generally below 60. Production is carried out in medium sized facilities using a continuous mode of operation. Production is carried out in installations that are part of a larger chemical complex where the HCN raw material is manufactured (due to the fact that HCN poses serious transportation issues).

6.5.1.6 Economics

The differences in market values between NaCN and KCN are often the reflection of the market value differences of their raw materials NaOH and KOH. As KOH is significantly higher in value than NaOH, KCN is more expensive than NaCN. According to the Chemical Market Reporter of 8 December 2003, selling prices in Europe for NaCN/KCN are also subject to fluctuations in the world market. According to this report, prices were mainly less than USD 1650 per tonne for NaCN (100 % purity), and less than USD 3000 per tonne for KCN (100 % purity).

During recent years, production of cyanides has consolidated to a significant extent in Europe resulting in the closure of a number of production sites.

6.5.2 Applied processes and techniques

6.5.2.1 Main types of production processes

Two main kinds of processes are available worldwide for the production of cyanides:

- the melting process
- the water solution process.

In the melting process, a cyanide source is not needed as a raw material; cyanides are produced from non-cyanide components (reaction of sodium metal with charcoal and ammonia). The result is solid cyanides with different kinds of impurities, e.g. carbon black from using carbon as the raw material.

When cyanides are produced **in the water solution process** (also called the neutralisation process), the cyanide source is provided by HCN raw material. As the cyanide needs to be applied with a counter cation which makes the cyanide stable and cost effective to produce, NaOH (for the production of NaCN) or KOH (for the production of KCN) is used as the neutralisation agent. The production of HCN is, therefore, an important intermediate step for the production of alkali cyanides. However, for the reason indicated at the beginning of this section, the production of HCN is not addressed in this document.

Nowadays, the water solution process is the method most largely used worldwide. Only where electricity costs are sufficiently low can melting processes be competitive. **This section focuses on the water solution process only as the melting process is not used industrially in Europe.**

As an example, Figure 6.25 shows the main production steps for the production of cyanides using a water solution process. Liquid cyanides are produced as a result of a neutralisation/crystallisation step followed by product filtration. Solid cyanides (powder, granular or briquettes) are produced as a result of subsequent process steps: drying, compaction, granulation, separation from fine dust and eventually sieving or briquetting.

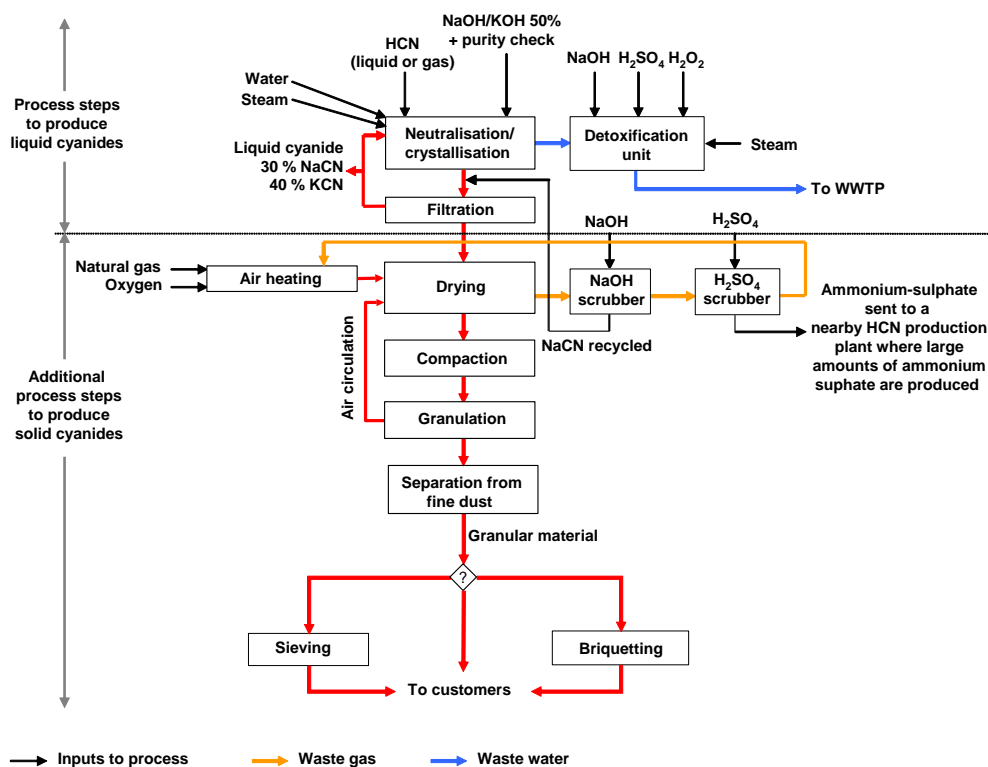
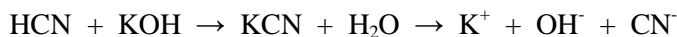
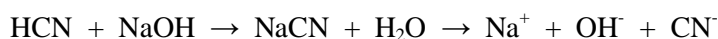


Figure 6.25: Main steps for the production of sodium or potassium cyanide using a water solution process

In Europe, cyanides are produced in liquid as well as in solid forms. Cyanide solutions are generally concentrated to get the best efficiency for transport. Cyanide solutions are used where the application industry site is close enough to the cyanide production site so as to keep the transportation of the solution competitive against the costs of solid production (i.e. the evaporation of excess water and the formulation of solid material).

6.5.2.2 Process chemistry

The formation of the cyanides is a simple chemical neutralisation reaction between a weak acid (HCN) and a strong base (OH⁻). The neutralisation reaction is given for both the production of NaCN and KCN:



An alkaline salt is formed and this is because of the alkaline pH in the water after dissolution/hydrolysis of the cyanide salt and the subsequent formation/liberation of OH⁻ from the water.

6.5.2.3 Raw materials and auxiliary chemicals storage and handling**Raw materials**

The raw materials used for the production of cyanides are HCN, NaOH or KOH and water.

As HCN is a product that poses serious transportation issues, cyanide production plants are located close to HCN production plants or close to plants producing HCN as a by-product (e.g. acrylonitrile production). The HCN supplied is always kept in motion and at a cool temperature of about 5 °C to prevent polymerisation.

NaOH and KOH are supplied to the cyanide production facility from a tank farm via a pipeline. These raw materials are either produced on the chemical complex where the installation is located or are delivered from external suppliers to the tank farm by ship, rail or road. NaOH and KOH raw materials are stored in steel or stainless steel tanks with a capacity of between 50 and 1000 m³. All tanks are equipped with the necessary safety devices (e.g. overfill protection, secondary containment, double bottom).

Fresh water may be used as the raw material in a proportion that depends on the cyanide concentration requested by customers for the liquid cyanide product.

Auxiliary chemicals

For the production of NaCN/KCN, no auxiliary chemicals are needed.

For the detoxification of cyanide residues, hydrogen peroxide (H₂O₂) or chlorine-based chemicals, and sulphuric acid, are used. These chemicals are stored in suitable tanks and delivered to the cyanide plant by pipeline.

6.5.2.4 Neutralisation/crystallisation

The neutralisation reaction leads to an energy release of 460 kJ/mol. This energy is used in the subsequent vaporisation of water to form NaOH or KOH crystals (crystallisation).

The neutralisation reaction necessitates the raw materials HCN and NaOH or KOH to be in stoichiometric proportions. The use of special mixing devices and the addition of 0.2 – 3 % excess NaOH or KOH prevents the polymerisation of HCN. The efficiency of the neutralisation reaction has a higher than 98 % yield based on HCN. That means that all of the HCN used is transferred into the end-product NaCN or KCN and only minimal losses of HCN occur.

Simultaneously to the neutralisation reaction or in a second step, water is vaporised under reduced pressure and the alkali metal cyanide is precipitated below 100 °C (crystallisation). The shorter the residence time of the cyanide in solution, the cleaner the product and the lower the content of hydrolysis products and iron impurities will be [1, Ullmann, 2001]. The evaporated water is condensed before entering the cyanide detoxification unit. A side reaction in the crystalliser (i.e. the hydrolysis of cyanide) results in the formation of NH₃ that needs to be abated.

The neutralisation reaction results in the formation of a dissolved NaCN (or KCN) salt (46 % NaCN solution when using 50 % NaOH and 99 % pure HCN raw materials; 47 % KCN solution when using 50 % KOH and 99 % pure HCN raw materials). Further along, the raw solution can either be concentrated or diluted with water, depending on the final product required. Usually, the aim is to form a concentrated cyanide solution containing approximately 30 % sodium cyanide or 40 % potassium cyanide.

6.5.2.5 Filtration

The crystals of NaCN or KCN are separated from the solution by filtration (drum filters or filter presses are used as the filtering device). Depending on the filtering device used, between 2 and 15 % of water remains in the solid cyanide. The solution is then returned to the crystalliser and the crystals are fed into the drying step.

6.5.2.6 Drying

The moist NaCN crystals (which still contain about 12 % water) are dried (at about 300 °C) with hot, CO₂ free air which circulates in a closed loop within the process (see Figure 6.25). The drying and filtration steps operate in a slight vacuum so that small amounts of additional air might be sucked in. The excess air contaminated with HCN and NH₃ is sent to an air cleaning system. The contaminated air is treated in a washing system which uses NaOH for abating HCN and sulphuric acid (H₂SO₄) for abating NH₃. The excess air can also be incinerated in the air heaters if it is contaminated with organic compounds, such as benzene. After drying, crystals are separated in cyclones. At this stage, cyanide salts contain up to 0.5 % moisture.

6.5.2.7 Compaction

The crystals which have a low bulk density are pressed in rotating rolls to increase their bulk density. The compacted crystals are then granulated.

6.5.2.8 Granulation

The cyanide crystals are granulated in a rotative knife granulator.

6.5.2.9 Separation from fine dust/sieving/briquetting

As the granulation step might create fine dust, dust is separated before producing the granules. A low content of fine dust in the granules has advantages in terms of safety and processing of the product at the customer's site. The granules are then either filled into packages or are processed to briquettes or powder. The fines are separated from the granules in a sieve. The briquettes are formed in a pressing machine with rotating rolls.

6.5.2.10 Packaging and storing of cyanides

Solid cyanides are generally filled into plated steel drums (usually containing between 50 and 100 kg of products) or in one tonne bags (usually made of polypropylene and equipped with an inner polyethylene liner for further protection and to make the packaging both air and water tight) which are transported in plywood boxes. The lid of the drum is fixed with a locking ring and hermetically sealed.

Drums are generally used for customers from smaller industries (e.g. the electroplating industry) and plywood boxes for customers from larger industries (especially for the mining industry).

Returnable packaging allowing multiple uses is an important alternative to the application of single use packaging. Both single use packaging and returnable packaging are used worldwide for transporting solid cyanides.

An alternative for transporting cyanides is the so called Solid to Liquid System (SLS). Solid cyanides are filled into a unit containing approximately 20 tonnes of material. This unit is transported to the customer's site and the solid cyanides are dissolved at the user's facility and pumped to a storage facility. The transportation unit can be refilled with solid cyanide material frequently.

The packaging chosen for solid cyanides depends on technical, economic and environmental considerations.

Liquid cyanides are always transported in returnable packaging (metal drums or railcars). Liquid cyanide is only economically feasible within a limited radius of the production plant. The concentration of the solution can be adjusted to ensure that, even in winter, no precipitation occurs. Liquid cyanide is easier to handle and is the preferred form when large quantities of cyanides are required and aqueous solutions can be used.

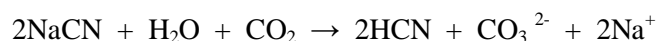
All packaging must meet the official requirements for the transportation of toxic substances (UN approval). All packaging is labelled according to transport regulations.

Metal drums and plywood boxes loaded with products are stored in a dedicated covered area (where only cyanides are stored) equipped with extensive security and fire safety systems (e.g. the storage area is fenced, equipped with locked doors and roofed to keep rainfall out; the use of water is prohibited for extinguishing a fire in the storage area).

6.5.2.11 Handling and storage of cyanides

[1, Ullmann, 2001]

The stability of solid cyanides under dry conditions and isolated from air is very high, even at fairly high temperatures. Only when exposed to moist air, can solid and liquid cyanide react with carbon dioxide to release HCN:



Cyanides are stored in a dry place and protected against corrosion. Storage rooms are well ventilated. Storage of cyanides is separated from strong oxidants (e.g. nitrates, chlorates, nitric acid, peroxides), acids, food and feedstuffs, carbon dioxide, water or products containing water.

The cyanide storage area is clearly marked and unauthorised personnel are never allowed access to rooms in which cyanides are stored or processed. Therefore, a cyanide area is separated from other areas, e.g. by fences or walls. In the case of an emergency, powder fire extinguishers, safety showers, eye washes, and antidotes are available in the immediate vicinity.

Stainless steel is used as the construction material for equipment that comes into contact with cyanide solutions. However, concentrated cyanide solutions are stored in steel or stainless steel containers which are protected against leakage by a collecting basin constructed of alkali-resistant concrete.

Before being packaged (into bulk containers or railcars) and sent to customers, cyanide solutions are stored at the production site in steel or stainless steel tanks that have a capacity of between 50 and 1000 m³. All tanks are equipped with the necessary safety devices (e.g. overflow protection, secondary containment, double bottom).

Work with cyanides requires the greatest possible caution and strictest adherence to all safety measures. It is not permitted to work alone, to eat, drink, smoke, use snuff, or chew gum (when handling cyanide). Also, it is prohibited to store any food, beverages, or smoking material in the cyanide area. Production of cyanides is carried out in strictly enclosed systems to prevent any contact of cyanide with the skin or eyes, as well as the respiration of cyanide dust or hydrogen cyanide gas. If a danger of cyanide contamination exists, rubber gloves, rubber boots, a rubber apron, and safety goggles or protection for the face and head are readily available. Safety showers and eye washes are located within the immediate vicinity of each cyanide area.

6.5.3 Consumption and emission levels

The consumption of raw materials, auxiliary chemicals, energy and water for the production of cyanides is depicted in Figure 6.25. Emissions to air from the production of cyanides are shown in Figure 6.26, and emissions to water are shown in Figure 6.27.

Emissions from the production of cyanides mainly consist of HCN and NH_3 in the gas effluents and of cyanides in the liquid effluents.

6.5.3.1 Raw materials and auxiliary chemicals consumption

The neutralisation/crystallisation reaction (see Section 6.5.2.4) needs the raw materials HCN and NaOH or KOH in stoichiometric proportions, together with a small excess of NaOH or KOH (0.2 – 3 %). The reaction yield (based on HCN) is higher than 98 %.

The quantity of raw materials needed to produce one tonne of NaCN and one tonne of KCN respectively is shown in Table 6.34.

	NaOH	KOH	HCN
Product	tonnes		
NaCN	0.82		0.55
KCN		0.87	0.42

Table 6.34: Quantity of raw materials needed to produce one tonne of NaCN and one tonne of KCN respectively

HCN is currently produced by the direct reaction of alkanes with ammonia, and indirectly as a by-product of the manufacture of acrylonitrile (25 % of the hydrogen cyanide in the US and 20 % in western Europe is obtained as a by-product in the manufacture of acrylonitrile by the oxidation of propane and propylene in the presence of ammonia [1, Ullmann, 2001]).

When HCN comes from an acrylonitrile plant, impurities in the HCN raw material (99 % pure HCN) mainly include benzene (about 70 ppm). There are no other significant impurities in the HCN raw material.

NaOH and KOH with a very low content of heavy metals are used in the production of cyanides in order to limit the release of heavy metals into the environment as a result of the production process and in order to meet the requirements of the electroplating industry (see Section 6.5.1.2).

For the oxidative destruction (in the detoxification unit) of cyanide residues contained in water effluents, hydrogen peroxide (H_2O_2) or chlorine-based chemicals are used. NaOH and sulphuric acid (H_2SO_4) are used in the air cleaning system to abate HCN and NH_3 after the drying step. At an installation producing 20000 tonnes of NaCN (dry basis) per year, typically 100 tonnes of detoxification material (H_2O_2 or chlorine-based chemicals), less than 50 tonnes of H_2SO_4 and less than 100 tonnes of NaOH are used.

6.5.3.2 Energy consumption

The energy costs for the production of cyanide are mainly based on electricity and steam. Electricity is used to power control systems, motors and pumps and to heat tanks and pipes used to transport NaOH. Natural gas is used to power air dryers. Steam is used in the crystallisation and in the waste water detoxification unit. Steam is produced by high pressure boilers.

The consumption of steam is between 1.3 – 1.5 tonne of steam/t 100 % NaCN/KCN. The consumption of electricity is between 0.1 – 0.15 MWh/t 100 % NaCN/KCN.

6.5.3.3 Water consumption

Water is used in the production of cyanides for:

- preparing the cyanide solution
- cleaning equipment
- cooling equipment.

For the production of the cyanide solution (only relevant for the neutralisation/crystallisation and filtration steps) water is needed as a raw material by dosing in the pipeline. Most of the water needed to produce a commercially viable cyanide solution comes from the caustic (NaOH or KOH) solution which is a major water source. Additional water needed is either fresh water or process water.

Water is also used for equipment cooling purposes (e.g. cooling towers).

In addition, water is used for cleaning process equipment (washing and rinsing water). After cleaning, the cyanide contaminated water is collected and re-used in the production process. Water with a low cyanide concentration is fed to the detoxification unit.

6.5.3.4 Air emissions

Air emissions for a well operated cyanide production plant, which produces NaCN and KCN as solid product and as solution, is given in Table 6.35.

Pollutant	Emissions to air ¹
	g/t 100 % NaCN or KCN
HCN	0.5 – 2
NH ₃	0.7 – 3
NO _x	100 – 500
VOCs	0 – 0.01
¹ The values were developed from measurements of emissions in different cyanide production plants. The ranges give a best practice depending on the process and technology used and on site-specific conditions which vary from site to site (i.e. waste water treatment). For instance, one site reports a frequency of one emission analysis every three months	

Table 6.35: Emissions to air from a well operated cyanide production plant

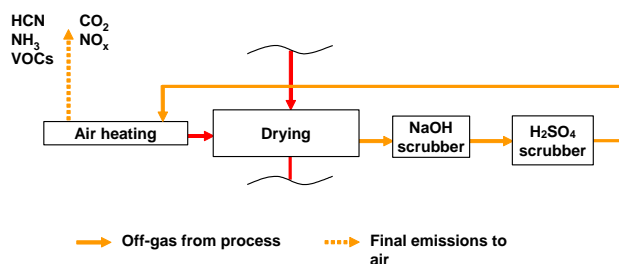


Figure 6.26: Emissions to air from the production of cyanides

NH₃ and HCN emissions

NH₃ and HCN are contaminants present in the excess air coming from the drying step.

NH₃ is formed as a result of the hydrolysis of cyanides under high temperature. Cyanate (OCN⁻) is formed first and leads to the further formation of NH₃.

HCN comes from the neutralisation/crystallisation step as an unreacted raw material.

NH₃ and HCN are abated in a washing system which uses NaOH for the abatement of HCN and sulphuric acid (H₂SO₄) for the abatement of NH₃. The solution containing NaCN recuperated in the alkaline scrubber is recycled back into the production process. The solution containing ammonium sulphate recuperated in the acid scrubber is recycled, i.e. to a nearby HCN production plant where large amounts of ammonium sulphate are produced as forced by-products.

For health and safety reasons, monitoring devices are installed for the detection of NH₃ and HCN in the work areas.

CO₂ and NO_x emissions

CO₂ and NO_x emissions arise from the combustion of natural gas used to power the air heaters that serve to dry the NaCN/KCN crystals prior to compaction. The combustion gases (CO₂ and NO_x) from the heaters are emitted to the air.

All measures are taken to reach the lowest hourly emission rate of NO_x. This includes:

- optimisation of the construction of the burner
- reduction of nitrogen components in the process gases
- separation of gas streams with high VOC concentration from gas streams with no VOC contamination
- reduction of flowrates.

VOC emissions

VOC emissions originate from the incineration of air contaminated with organic compounds (such as benzene which may be an impurity contained in the HCN raw material – see Section 6.5.3.1) in the above-mentioned air heaters. VOCs are abated in the air heaters.

6.5.3.5 Water emissions

Waste water mainly originates from the neutralisation/crystallisation step. Waste water emissions mainly consist of free cyanide in the waste water streams.

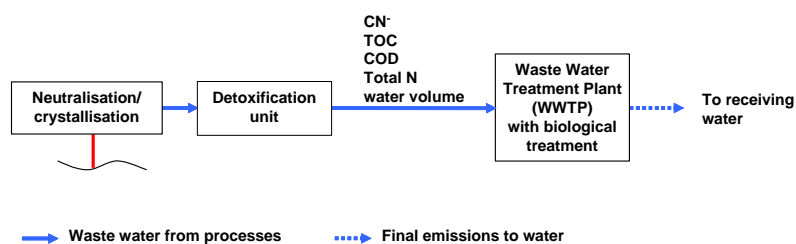


Figure 6.27: Emissions to water from the production of cyanides

Excess water from concentrating cyanide solutions is evaporated in the crystallisation step and either taken back to the process after condensing, or sent to the detoxification unit.

After detoxification (see Section 6.5.4.1), cyanide concentration in the treated water effluent which is sent to public waterways is far below 0.01 ppm of free cyanide.

While most of the water which is evaporated is subsequently condensed, a small amount of the vapours and non-condensable gases must be treated before being released to the air. This is accomplished by the use of wet scrubbers, or incineration, or a combination of both. Wet scrubber systems utilise liquid scrubbing solutions designed to contain or neutralise the non-condensable gases. Abatement efficiencies for these systems exceed 98 %. Incineration or thermal oxidation systems are also utilised for detoxification of the gases. Abatement efficiencies for these systems exceed 99 %.

Discharge levels to a waste water treatment plant (WWTP) from a typical cyanide production plant, which produces NaCN and KCN as a solid product and as a solution, are given in Table 6.36. These levels are after detoxification and before the biological waste water treatment plant.

Pollutant	Emissions to a WWTP
	g/t 100 % NaCN or KCN
NH ₄ ⁽⁺⁾ -N	400 – 2000
COD	800 – 4000
CN ⁻	0.4 – 6
TOC	300 – 1500

Table 6.36: Discharge levels to a WWTP from a typical cyanide production plant

6.5.3.6 Solid wastes

No solid wastes are generated from the chemical reaction (e.g. no solid cyanide waste). Off-specification solid cyanide products are recycled back into the production process, by dissolving in waters contaminated with cyanides and re-injecting in the neutralisation/crystallisation step.

On the other hand, contaminated insulations, used hand gloves and damaged packaging (originating from filling or storage operations) are solid wastes from the production process. All solid waste material is washed free of cyanide with water prior to disposal (metals are recycled in steel mill; the rest is disposed of or incinerated). The wash-water containing cyanides is sent to the detoxification unit for treatment.

6.5.3.7 Odour and noise emissions

The main source of noise at the cyanide plants are motors, pumps, and fans. Noise is monitored regularly so that it does not become a nuisance. Odour is not an issue at cyanide production facilities.

6.5.3.8 Monitoring

Air monitoring is carried out either by calculations or by measurements. Some installations report that the air emissions are monitored on a one to three year basis and that the efficiency of the air cleaning system is monitored on a daily basis.

The water emissions are monitored continuously (in some cases, online analysis for free cyanide and total cyanide) or on a regular (mostly daily) basis (analysis) depending on the pollutant.

6.5.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

6.5.4.1 Zerstörung von Cyaniden in Abgasen und Abwasser mittels Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als Oxidationsmittel

Beschreibung

Cyanide (als gasförmiges HCN) werden aus den Abgasen durch eine Wäsche mit NaOH -Lösung (oder KOH -Lösung) entfernt. Die Lösung zirkuliert zwischen einem Pufferbehälter und dem Wäscher. Die Lösung wird regelmäßig gesammelt und ausgetauscht, wenn der Gehalt an freiem OH^- zu gering für die Absorption von HCN aus dem Luftstrom ist. Die verbrauchte, mit Cyaniden beladene Lösung wird mit anderen CN^- -reichen Abwasserströmen aufbereitet (die Aufbereitung besteht im Wesentlichen aus einer Mischung der verbrauchten Lösung, um eine ziemlich einheitliche/homogene CN^- -Konzentration herzustellen), um Rohstoffe in der Neutralisations-/Kristallisationsstufe zu ersetzen (siehe Figure 6.25). Ein CN^- -armes Abwasser verlässt die Aufbereitungseinheit. Die verbleibenden Cyanide werden zusammen mit CN^- -armen Abwasserströmen zerstört, indem man pH-Wert-Einstellung und oxidative Zerstörung mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) einsetzt. Ein Schema dieser Technik ist in Abbildung 6.28 dargestellt.

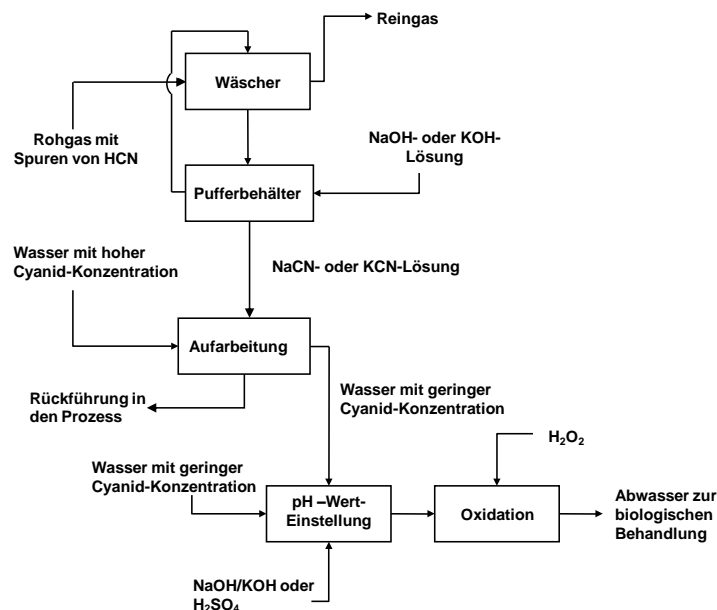
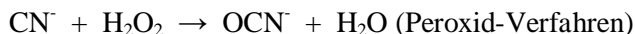


Abbildung 6.28: Zerstörung der Cyanide aus Abgasen und Abwässern

Die auf dem Einsatz von H_2O_2 (im Gegensatz beispielsweise zu Hypochloriten) basierende Technik erzeugt keine Salze und AOX-Nebenprodukte.



Es ist üblich, die Reaktion mit einem Übergangsmetall wie löslichem Kupfer, Vanadium, Wolfram oder Silber in Konzentrationen von 5 bis 50 mg/l zu katalysieren. Die Oxidation benötigt 1,26 kg H_2O_2 je kg Cyanide [41, H2O2.com, 2003].

Erzielte Umweltvorteile

- Entfernung von HCN/CN^- aus den Abgasen und Abwässern
- Wiederverwendung von Abwasserströmen als Rohstoff
- kein AOX im Abwasser
- kein kontaminierter Abfall.

Erzielte Emissionswerte (für die Entsorgung zu einer biologischen Abfallbehandlungsanlage) sind in Tabelle 6.37 dargestellt.

	Konzentration	Massenstrom	Referenz
Abgas	1 mg HCN/m^3	3 g HCN/h	CyPlus, Deutschland
Abwasser	1,1 mg CN/l	2,3 g CN/h	

Tabelle 6.37: Erzielte Emissionswerte nach der oxidativen Zerstörung von Cyaniden

Medienübergreifende Effekte

- Energieverbrauch
- Verbrauch von Wasserstoffperoxid (H_2O_2)
- Katalysatorverbrauch.

Betriebsdaten

		Massenstrom und Konzentration im Zulauf des Behandlungssystems	Referenz
Behandlungskapazität	Gasstrom	3400 m³/h 50 mg HCN/m³	CyPlus, Deutschland
	Abwasser mit hoher CN⁻ Konzentration	1 m³/h 5 % CN⁻	
	Abwasser mit geringer CN⁻ Konzentration	15 m³/h 700 mg HCN/m³	
Gesamtwirkungsgrad	99,9 %		

Tabelle 6.38: Betriebsdaten für die Zerstörung von Cyaniden

Ein pH-Wert von 9 - 10 sollte eingehalten werden, um die Freisetzung von Cyanwasserstoff-Gas (HCN) zu vermeiden.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- Kostensenkung für die Abwasserbehandlung wegen der fehlenden AOX-Beladung. Diese Technik ist in einigen Anlagen in Anwendung.

Anlass zur Umsetzung

- Entfernung giftiger Verbindungen aus den Abgasen und Abwässern.

Beispielanlagen

- Cyplus, Deutschland.

Referenzliteratur

[41, H2O2.com, 2003]

6.5.4.2 Thermische Behandlung von flüchtige organische Komponenten (VOCs) enthaltenden Abgasen

Beschreibung

Der HCN-Rohstoff enthält geringe Mengen an flüchtigen organischen Verbindungen (z. B. Benzol), die sich in mehreren Luftströmen aus dem Herstellungsverfahren wiederfinden. Die Luftströme, die die flüchtigen organischen Verbindungen enthalten, werden identifiziert und von den Anderen getrennt. Die Luftströme, welche die VOCs enthalten, werden in einem Lufterhitzer, der mit Erdgas betrieben wird, verbrannt. Die Energie aus der Verbrennung wird verwendet, um die Luft, die für die Trocknung der Cyanid-Kristalle benötigt wird, aufzuheizen. Ein Schema dieser Technik ist in Abbildung 6.29 dargestellt.

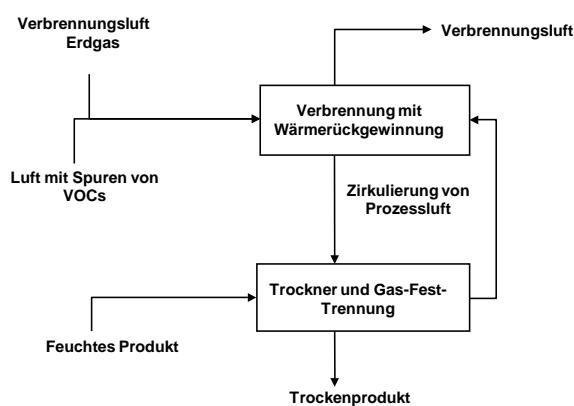


Abbildung 6.29: Verbrennung der Prozessluft, die flüchtige organische Verbindungen (VOCs) enthält

Erzielte Umweltvorteile

- Entfernung der VOCs (z. B. Benzol) aus den Abgasen
- Einsparung von Erdgas durch die Verwendung von Benzol, welches in den Luftströmen enthalten ist, als Brennstoff
- die zurückgewonnene Wärme aus der Verbrennung wird zur Trocknung der Cyanid-Kristalle eingesetzt.

Die erzielten Emissionswerte sind in Tabelle 6.39 dargestellt.

	VOC-Konzentration	Massenstrom	Referenz
Abgas	<0,6 mg/m ³	0,4 g/h	CyPlus, Deutschland

Tabelle 6.39: Erzielte Emissionswerte nach der Verbrennung der VOCs

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Betriebsdaten

		Massenstrom und Konzentration im Zulauf des Behandlungssystems	Referenz
Behandlungskapazität	Gasstrom	2500 m ³ /h Variierende Benzol-Konzentration	CyPlus, Deutschland
Gesamtwirkungsgrad	99,9 %		

Tabelle 6.40: Betriebsdaten für die Verbrennung von VOCs**Anwendbarkeit**

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- Minderung der Energiekosten
- Vergleichsweise geringe Investitionskosten.

Anlass zur Umsetzung

- Entfernung giftiger Verbindungen aus den Abgasen.

Beispielanlagen

- Cyplus, Deutschland.

6.5.4.3 Vorort-Reinigungssystem für mit Cyanid kontaminierte Einrichtungen**Beschreibung**

Während der Produktion bilden sich feste Cyanide in den Rohren, Maschinen und Kesseln und können schlimmstenfalls eine Fehlfunktion oder Verstopfung der Apparaturen auslösen. Ein Vorort-Reinigungssystem (CIP) ermöglicht die leichte Reinigung und Spülung der Einrichtungen in einem geschlossenen System. Mit einem solchen System werden die Beschäftigten keinen gesundheitsgefährlichen Emissionen ausgesetzt. Die Spülwässer, welche Cyanide enthalten, werden in einem geschlossenen Leitungssystem gesammelt und in Behältern gelagert. Die Spülwässer werden dann in das Verfahren zurückgeführt und mindern den Einsatz von Frischwasser als Rohstoff. Außerdem können nicht-spezifikationsgerechte Cyanid-Salze in den Spülwässer-Sammeltanks gelöst und in das Verfahren zurückgeführt werden, um die Menge der anfallenden gefährlichen Abfälle zu mindern. Ein Schema dieser Technik ist in Abbildung 6.30 dargestellt.

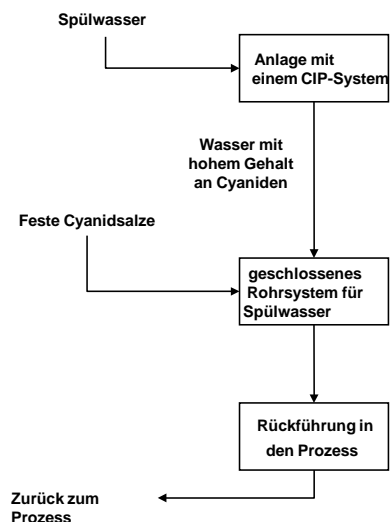


Abbildung 6.30: Vorort-Reinigungssystem (CIP) für Einrichtungen, die mit Cyaniden kontaminiert sind

Erzielte Umweltvorteile

- keine festen Abfälle, die Cyanide enthalten
- Wiederverwendung von cyanidhaltigen Abwässern im Verfahren
- Minderung des Verbrauchs an Rohstoffen (z. B. Frischwasser)
- Schutz der Beschäftigten
- Minderung der Emissionen in die Umwelt und zu den Arbeitsplätzen.

Die erzielten Emissionswerte sind in Tabelle 6.41 dargestellt.

	Konzentration	Massenstrom	Referenz
Fester Abfall		0 kg/yr	CyPlus, Deutschland

Tabelle 6.41: Erzielte Emissionswerte bei der Reinigung von Einrichtungen, die durch Cyanide kontaminiert sind

Medienübergreifende Effekte

- Energieverbrauch.

Betriebsdaten

		Massenstrom und Konzentration im Zulauf des Behandlungssystems	Referenz
Behandlungskapazität	Spülwässer	15 m³/h unterschiedliche Cyanid- Konzentrationen	CyPlus, Deutschland
Gesamtwirkungsgrad	99 % ¹		
¹ Die verbleibenden 1 % der Cyanide setzen sich entweder zu Nebenprodukten um (Hydrolyse) oder enden in der Cyanid-Entgiftungseinheit			

Tabelle 6.42: Betriebsdaten für die Reinigung von Einrichtungen, die durch Cyanide kontaminiert sind

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- Kostensenkung für die Abwasserbehandlung
- Kostensenkung für Rohstoffe.

Anlass zur Umsetzung

- Minderung der Emissionen in die Umwelt und zu den Arbeitsplätzen.

Beispielanlagen

- CyPlus, Deutschland.

6.5.4.4 Entfernung von HCN und NH₃ aus dem Abgas

Beschreibung

Cyanwasserstoff (HCN) und Ammoniak (NH₃) werden aus den Abgasen entfernt, indem man eine alkalische Wäsche mit NaOH-Lösung und eine saure Wäsche mit H₂SO₄-Lösung einsetzt. Für jeden Wäscher zirkuliert die Lösung zwischen dem Pufferbehälter und dem Wäscher. Die Lösung in jedem Wäscher wird regelmäßig gesammelt und ausgetauscht, wenn der Gehalt an freiem OH⁻ für die Absorption von HCN aus dem Luftstrom zu gering ist oder wenn der Gehalt an freiem H₂SO₄ zu gering für die Absorption von Ammoniak ist. Die verbrauchte Lösung aus dem alkalischen Wäscher wird in das Verfahren zurückgeführt, um Rohstoffe in dem Neutralisations-/Kristallisationsschritt (siehe Figure 6.25). zu ersetzen. Die Ammoniumsulfat-Lösung, die in dem sauren Wäscher gebildet wird, kann außerhalb des Standortes (z. B. in Anlagen zur Düngemittel-Herstellung) verwertet werden.

Aus Gründen der Anlagensicherheit sind die sekundären Rückhalteeinrichtungen der sauren Wäscher vollständig von den sekundären Rückhalteeinrichtungen der alkalischen Wäscher und dem Rest des Produktionsgebäudes getrennt. Dies soll im Fall eines Schadensereignisses vermeiden, dass Säuren in Kontakt mit Lösungen geraten, die Cyanide enthalten, welches zur Emission von HCN in die Umwelt führen würde.

Ein Schema dieser Technik ist in Abbildung 6.31 dargestellt.

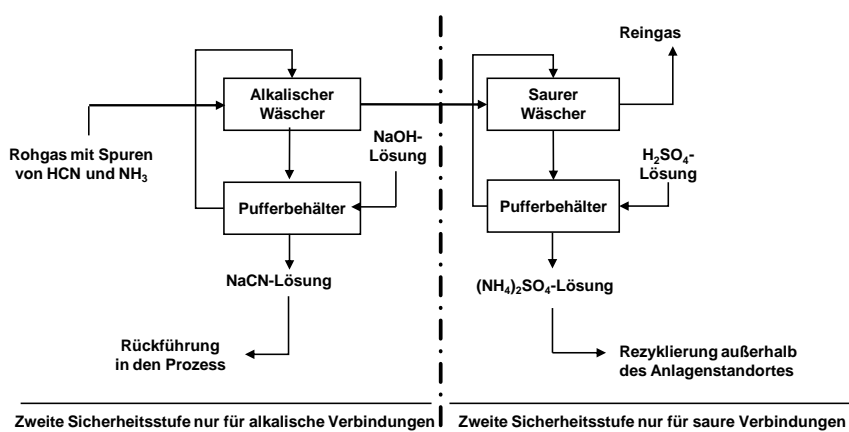


Abbildung 6.31: Entfernung von HCN und NH₃ aus dem Abgas

Erzielte Umweltvorteile

- Entfernung von HCN und NH₃ aus den Abgasen
- keine Abwässer aus der alkalischen Wäsche (Wiederverwendung der alkalischen Waschlösung im Verfahren, um Rohstoffe zu ersetzen)
- strenge Trennung der sauren und alkalischen Rückhalteeinrichtungen mindert das Potenzial für gefährliche Emissionen im Fall eines Schadensereignisses.

Die erzielten Emissionswerte sind in Tabelle 6.43 dargestellt.

	Konzentration	Massenstrom	Referenz
HCN	1 mg/m ³	3 g/h	CyPlus, Deutschland
NH ₃	1,2 mg/m ³	3 g/h	

Tabelle 6.43: Erzielte Emissionswerte für die Entfernung von HCN und NH₃ aus dem Abgas

Medienübergreifende Effekte

- Energieverbrauch.

Betriebsdaten

		Massenstrom und Konzentration im Zulauf des Behandlungssystems	Referenz
Behandlungskapazität	Gasstrom	3400 m ³ /h 50 mg/m ³ HCN 250 mg/m ³ NH ₃	CyPlus, Deutschland
Gesamtwirkungsgrad		99,2 %	

Tabelle 6.44: Betriebsdaten für die Entfernung von HCN und NH₃ aus den Abgasen

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- Geringe Betriebskosten
- Kostensenkung bei den Rohstoffen.

Anlass zur Umsetzung

- Entfernung giftiger Verbindungen aus den Abgasen.

Beispielanlagen

- CyPlus, Deutschland.

6.5.4.5 Mehrwegverpackungen für den Transport fester Cyanide

Beschreibung

Abgesehen von Verpackungen für Einzelanwendungen werden wiederverwendbare Verpackungen für den Transport der festen Cyanide eingesetzt. In einer Abfülllinie werden die Verpackungen (Fässer, Boxen, IBCs) mit den Cyaniden befüllt. Nachdem der Kunde die Verpackung geleert hat, werden diese versiegelt und zum Hersteller zurückgesandt. Eine zweite Möglichkeit ist, dass der Teil der Verpackung, welcher nicht in Kontakt mit den Cyaniden war (z. B. Sperrholzboxen), beim Kunden zerlegt und zum Hersteller zurückgesandt wird, wo diese überprüft und für die Wiederverwendung erneut zusammengebaut werden. Der Kunde kann mit Entladeeinrichtungen ausgestattet sein, die den Inhalt der Verpackung in ein geschlossenes System entladen, um eine Exposition der Beschäftigten zu vermeiden.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Menge an kontaminierter in Verpackungen und Abfällen.

Medienübergreifende Effekte

- Rücktransport der Verpackungen führt zu einem zusätzlichen Treibstoffverbrauch.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- Minderung der Verpackungskosten (abhängig vom Vertrag, entweder der Hersteller oder der Kunde hat solche Kosten zu tragen)
- Minderung der Kosten für die Abfallbehandlung.

Anlass zur Umsetzung

- Minimierung kontaminierter Abfälle.

Beispielanlagen

- CyPlus, Deutschland.

6.5.4.6 Einsatz eines computergesteuerten Systems für den Anlagenbetrieb

Beschreibung

Der Betrieb einer Anlage zur Herstellung von Cyaniden erfordert zahlreiche und häufige Überwachungen der Betriebsparameter und Einstellungen der Verfahrensbedingungen, insbesondere um die Anlagensicherheit und die Umweltüberwachung zu gewährleisten. Ein rechnergestütztes Kontrollsystem kann helfen, Hunderte an Prozessparametern zu überwachen und automatisch die erforderlichen Einstellungen durchzuführen, um einen sicheren und für die Umwelt sauberen Betrieb zu gewährleisten. Bei Einsatz eines rechnergestützten Kontrollsystems können automatische Verriegelungen eingeführt werden, um einer Überfüllung der Behälter vorzubeugen oder beispielsweise die Bildung von Abwässern zu minimieren.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Emissionen
- Minderung von kontaminierten Abwässern
- Gesundheit und Sicherheit der Beschäftigten
- Minderung des Rohstoffverbrauchs.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- Leichte Senkung der Herstellungskosten (z. B. Energie, Abfallbehandlung).

Anlass zur Umsetzung

- Effizientere Steuerung der Verfahrensbedingungen
- Minderung der Emissionen.

Beispielanlagen

- CyPlus, Deutschland.

6.5.4.7 Redundante Rückhalteeinrichtungen von Cyanidanlagen

Beschreibung

Auch wenn alle Maßnahmen getroffen wurden, um Leckagen vorzubeugen, können diese dennoch bei Anlagen zur Herstellung von Cyaniden auftreten (sei es, dass sie beim Anlagenbetrieb verursacht werden oder weil Beton oder andere herkömmliche Hoch- und Tiefbaumaterialien Ursache für Rissbildung sind). Leckagen können zu cyanidkontaminierten Wässern führen, die sich am Boden der Produktionsanlage wieder finden. Sieht man redundante Rückhalteeinrichtungen für den Boden und die Pumpensümpfe vor, wird das Potenzial gemindert, dass Cyanide in Boden oder Grundwasser eingetragen werden.

Die Rückhalteeinrichtung ist so dimensioniert, dass sie das Volumen der größten Einrichtung im Gebäude zurückhalten kann. Stahl, rostfreier Stahl oder spezielle Kunststoffe, die gegenüber Cyaniden beständig sind, können für die Rückhaltung verwendet werden.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Bodenverunreinigungen
- Minderung der Kontamination von Hoch- und Tiefbaumaterialien.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

- weiter Bereich der Kosten von geschätzten EUR 100 bis zu 5000/m², hauptsächlich von den eingesetzten Baumaterialien abhängig
- Minderung der Reinigungs- und Sanierungskosten.

Anlass zur Umsetzung

- verbesserter Schutz vor Leckagen von cyanidkontaminierten Wässern in den Boden.

Beispielanlagen

- CyPlus, Deutschland.

6.5.4.8 Anwendung des International Cyanide Management Code (ICMC)

Beschreibung

Der International Cyanide Management Code (ICMC) für Produktion, Transport und Verwendung von Cyaniden in der Gewinnung von Gold ist ein freiwilliger Kodex der Industrie, welcher von einem Komitee von firmenübergreifenden Interessenvertretern unter der Schirmherrschaft des Umweltprogramms der Vereinten Nationen (UNEP) und des International Council on Metals and the Environment (ICME) entwickelt wurde. Es ist ein freiwilliges Programm der weltweit operierenden, Gold abbauenden Industrie. Ziel dieses Kodex ist es, sehr hohe Standards für die Sicherheit, für Umwelt- und Qualitätsaspekte weltweit in der Produktion, beim Transport und dem Einsatz von Cyaniden beim Abbau von Gold zu gewährleisten, damit die Menschen und die Umwelt geschützt werden.

Die Anwendung des Kodex bei Anlagen zur Herstellung von Cyaniden hat Aktivitäten wie die Auditierung, Zertifizierung und Training der Beschäftigten der Anlage zur Folge.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Gesamtumweltbelastung bei der Herstellung von Cyaniden.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

Durch die Anwendung des Kodex ergeben sich keine Einsparungen. Die Kosten hängen von den Standards ab, die ein Cyanid-Hersteller an seinem Standort schon eingeführt hat - das bedeutet geringere Kosten für Hersteller, die schon ein solides Umweltmanagementsystem für den Standort eingeführt haben und höhere Kosten für diejenigen mit Nachholbedarf.

Die Auditierung kann einen Tag dauern, die internen Vorbereitungen für das Audit nehmen mehrere Tage bis mehrere Wochen in Anspruch, mit den jeweiligen damit verbundenen Kosten z. B. für das Personal.

Beispielanlagen

- CyPlus, Deutschland.

Referenzliteratur

<http://www.cyanidecode.org/>

6.5.4.9 Lagerungsmaßnahmen für feste Cyanide

Beschreibung

Feste Cyanide werden in nach UN zertifizierten Verpackungen für den Transport von gefährlichen Gütern abgepackt und in der Cyanidanlage in speziell dafür ausgelegten Lagergebäuden gelagert. Diese Lagergebäude sind eingezäunt und verschlossen, um den Zugriff für Unbefugte zu unterbinden. Feste Cyanide lösen sich leicht in Wasser. Deshalb sind die Lagergebäude so errichtet, dass weder Regen noch Oberflächenwasser in das Gebäude gelangen kann. Zusätzlich wird der Einsatz von Wasser für Feuerlöschzwecke im Gebäude untersagt (alkalische Schäume müssen als Löschmittel benutzt werden). Der Einsatz von sauren Schäumen ist verboten, da HCN gebildet werden kann, wenn diese Art an Schäumen eingesetzt wird.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Kontamination von Boden und Wasser
- Minderung der Kontamination der Hoch -und Tiefbaumaterialien.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar, wo feste Cyanidsalze in Verpackungen gelagert werden.

Wirtschaftlichkeit

- Geringe Baukosten.

Anlass zur Umsetzung

- Erhöhte Sicherheitsstandards.

6.5.4.10 Verwendung von NaOH und KOH mit einem niedrigen Gehalt an Schwermetallen

Beschreibung

NaOH und KOH sind wichtige Rohstoffe für die Herstellung von NaCN und KCN. Die Gesamtqualität dieser Stoffe wird hauptsächlich durch ihr jeweiliges Herstellungsverfahren beeinflusst. Auf Grund dieser Verfahren können Schwermetallsalze in unterschiedlichsten Konzentrationsbereichen Bestandteil dieser Beizmittel sein.

Eine Hauptverwendung für Cyanide sind Galvanisierungszwecke. Bei diesen Anwendungen werden unterschiedliche Arten von Metallionen hauptsächlich auf Metalloberflächen gefällt. Das Galvanisierverfahren und die Qualität der Endprodukte werden sehr stark durch jegliche Art von Schwermetallsalzen in der Arbeitslösung beeinflusst. Um ein hochwertiges Endprodukt zu erhalten, muss deshalb der Gehalt von unerwünschten Metallionen in allen eingesetzten Chemikalien so gering wie möglich sein. Für solche Galvanisierverfahren werden Cyanide mit

einem sehr geringen Gehalt an Schwermetallsalzen hergestellt, dabei setzt man NaOH und KOH mit einem sehr geringen Gehalt an Schwermetallen ein.

Während der Cyanid-Herstellung können die Schwermetalle in den Rohstoffen NaOH und KOH auch zu Ablagerungen im Verfahren führen. Dieser Effekt kann zusätzliche Maßnahmen erzwingen, um die Standards im Gesundheitsschutz der Beschäftigten einzuhalten und es kann zur Bildung von zusätzlichen gefährlichen Abfällen führen.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Menge an Abfällen, die Schwermetallionen enthalten
- die Exposition der Beschäftigten gegenüber Schwermetallen, insbesondere Quecksilber, Blei und Nickel wird gemindert
- die technische Optimierung des Verfahrens führt außerdem zu einer Optimierung der Ökobilanz.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Betriebsdaten

- Gesamtschwermetalle <5 ppm, Hg <0,1 ppm.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar, wenn Cyanide in der Galvanisierung oder bei anderen Verfahren eingesetzt werden, die empfindlich gegenüber Schwermetallionen sind.

Wirtschaftlichkeit

- Minderung der Abfälle bei Anlagen zur Galvanisierung
- Verbesserung der Qualität der Endprodukte
- geringerer Aufwand bei der Überwachung und Verfolgung der Schwermetallrückstände im Verfahren
- möglicherweise längere Haltbarkeit der Endprodukte.

Anlass zur Umsetzung

- Prozessoptimierung und die Qualität der Endprodukte.

Beispielanlagen

- CyPlus, Deutschland.

6.5.4.11 Hohes Ausbildungsniveau des Personals und ständige Weiterbildungsmaßnahmen

Beschreibung

Das komplexe Verfahren zur Herstellung von Cyaniden, der Einsatz von modernen Techniken, die Tatsache, dass sehr giftige Stoffe hergestellt werden und dass Notfallsituationen auftreten können, führt zu einer hohen Belastung der Beschäftigten in der Anlage, insbesondere beim Anlagenfahrer. Um sicherzustellen, dass Schadensereignisse bei einem Minimum gehalten werden, muss Unfällen vorgebeugt werden und um die Gefahr von Irrtümern in Notfallsituationen zu senken, müssen spezielle Ausbildungs- und Trainingsprogramme eingeführt werden. Neben einer soliden Grundausbildung in Chemietechnik und -betrieb müssen die Beschäftigten in der Anlage ständig für ihre Arbeit trainiert werden. Ihre Kenntnisse müssen regelmäßig bewertet werden. Die Leistung kann nach schriftlichen oder praktischen Prüfungen aufgezeichnet werden. Zusätzlich müssen alle Anlagenfahrer regelmäßig darauf trainiert werden, wie sie in Notsituationen reagieren, zum Gesundheits- und Arbeitsschutz und über die Vorschriften zu Produkt- und Transportsicherheit.

Erzielte Umweltvorteile

- Minderung der Gefahr von Unfällen und sonstigen Schadensereignissen, die zu Emissionen in die Luft, in das Wasser und den Boden führen können.

Medienübergreifende Effekte

- Keine.

Anwendbarkeit

- Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

Bessere Ausbildung und ständiges Training der Beschäftigten führt zu besseren Entscheidungen, wenn sie mit einem Problem (einschließlich Schadensereignissen und Notsituationen) konfrontiert werden und letztendlich damit zu einer Senkung der Produktionskosten.

Anlass zur Umsetzung

- Erhöhte Sicherheitsstandards.

Beispielanlagen

- CyPlus, Deutschland.

6.5.5 Beste verfügbare Techniken

Es sei auf die Einführung zu BVT in Kapitel 5 hingewiesen und daran erinnert, dass allgemeine BVT für den SIC-Sektor ebenfalls in Kapitel 5 bestimmt sind. Der folgende Abschnitt stellt die speziellen BVT-Schlussfolgerungen vor, die auf die Herstellung von Cyaniden allgemein anwendbar sind. Deshalb ist BVT für die Herstellung von Cyaniden die Kombination von allgemeinen Elementen, die in Kapitel 5 dargestellt sind, und den in diesem Abschnitt gezeigten speziellen Elementen.

Rohstoffauswahl

BVT ist:

- 6.5.1 Minimierung des Abfallaufkommens im Herstellungsverfahren durch Einsatz von NaOH/KOH mit einem geringen Gehalt an Schwermetallen (siehe Abschnitt 6.5.4.10).

Emissionen in die Luft

BVT ist:

- 6.5.2 Erreichung der in Tabelle 6.45 aufgeführten Emissionswerte (siehe Abschnitt 6.5.3.4).

Schadstoff	Emissionen in die Luft ¹
	g/t 100 % NaCN oder KCN
HCN	0,5 – 2
NH ₃	0,7 – 3
NO _x	100 – 500
VOCs	0 – 0,01
¹ Die Werte sind aus Emissionsmessungen bei verschiedenen Anlagen zur Herstellung von Cyaniden abgeleitet. Die Bereiche geben die beste Praxis, abhängig vom Verfahren und der eingesetzten Technik, sowie die standortspezifischen Bedingungen, die von Ort zu Ort wechseln, (z. B. Abwasserbehandlung) wieder. Beispielsweise berichtet ein Standort von einer Frequenz von drei Monaten für die Auswertung der Emissionen	

Tabelle 6.45: Emissionswerte in die Luft, die bei der Anwendung von BVT für die Herstellung von Cyaniden erreicht werden

Für die Herstellung von festen Cyaniden ist BVT:

- 6.5.3 Minimierung der VOC-Emissionen aus dem Trocknungsschritt durch Verbrennung der Prozessabluft, welche VOCs enthält, um eine Reinigungseffizienz von 99,9 % zu erreichen, sowie die Wiederverwendung der Energie aus der Verbrennung zur Trocknung der Cyanidkristalle (siehe Abschnitt 6.5.4.2).

BVT ist:

- 6.5.4 Minimierung der HCN- und NH₃-Emissionen und Erreichen der Emissionswerte, die in Tabelle 6.45 aufgeführt sind, z. B. durch Einsatz eines alkalischen Wäschers mit NaOH-Lösung und eines sauren Wäschers mit H₂SO₄-Lösung, um NH₃ zu entfernen (siehe Abschnitt 6.5.4.4).

BVT ist:

- 6.5.5 Minimierung der NO_x-Emissionen durch Einsatz einer Kombination der folgenden Techniken (siehe Abschnitt 6.5.3.4):
- Optimierung der Brennerkonstruktion
 - Minderung der Stickstoffverbindungen in den Prozessgasen
 - Abtrennung der Gasströme mit einer hohen VOC-Konzentration von den Gasströmen ohne VOC-Kontamination
 - Minderung der Durchflussrate.

Abwassermanagement

BVT ist:

6.5.6 Erreichung der in Tabelle 6.46 aufgeführten Einleitwerte (siehe Abschnitt 6.5.3.5).

Schadstoff	Emission in eine ABA
	g/t 100 % NaCN or KCN
NH ₄ ⁽⁺⁾ -N	400 – 2000
CSB	800 – 4000
CN ⁻	0,4 – 6
TOC	300 – 1500

Tabelle 6.46: Einleitwerte in das Wasser im Zulauf der ABA, die bei der Anwendung von BVT für die Herstellung von Cyaniden erreicht werden

BVT ist:

6.5.7 Minimierung der Emissionen durch Techniken zur Oxidierung von Cyaniden (z. B. Verwendung von Peroxiden – wie H₂O₂, siehe Abschnitt 6.5.4.1). Die Anwendung von Hypochlorit wird auch als BVT betrachtet, wenn das Cyanidabwasser frei von organischen Stoffen ist und sich nach der Oxidationsreaktion kein freies Hypochlorit mehr im Abwasser befindet.

BVT ist:

6.5.8 wenn technisch möglich, Minimierung des Verbrauchs an Rohstoffen durch Aufarbeitung der cyanidhaltigen wässrigen Rückstände, um Rohstoffe zu ersetzen (siehe Abschnitt 6.5.4.1).

Schutz vor Bodenverunreinigungen

BVT ist:

6.5.9 Einsatz von Einrichtungen zum Bodenschutz und streng geschlossene Systeme für die Herstellung von Cyaniden (siehe Abschnitt 6.5.2.11).

BVT ist:

6.5.10 Nutzung einer geeigneten, abgeschirmten Fläche, die mit umfassenden Sicherheits- und Brandschutzsystemen ausgerüstet ist (siehe Abschnitt 6.5.2.10).

BVT ist:

6.5.11 redundante Rückhalteeinrichtungen für den Boden der Anlage und die Pumpensümpfe in den Produktions- und Lagerbereichen (siehe Abschnitt 6.5.4.7). Dies schließt ein, sowohl:

- Bereithaltung von Rückhalteeinrichtungen, die so dimensioniert sind, dass sie das Volumen der größten Einrichtung im Gebäude zurückhalten können
- Verwendung von Stahl, rostfreiem Stahl oder speziellen Kunststoffen, die gegen Cyanide beständig sind, für die Rückhalteeinrichtungen.

Energie

BVT ist:

6.5.12 Minimierung des Energieverbrauchs durch Wiederverwendung der Wärme aus der Neutralisationsreaktion, um das Wasser im nachfolgenden Kristallisationsschritt zu verdunsten (siehe Abschnitt 6.5.2.4).

Wasserverbrauch

BVT ist:

6.5.13 Minimierung des Verbrauchs an Frischwasser durch eine Kombination folgender Maßnahmen:

- a. Wiederverwendung des Filtrats aus dem Filtrationsschritt im Kristallisator (siehe Abschnitt 6.5.2.5)
- b. Wiederverwendung der Reinigungswässer im Herstellungsverfahren (siehe Abschnitt 6.5.4.3 und Abschnitt 6.5.3.6)
- c. Einsatz eines Vorort-Reinigungssystems (siehe Abschnitt 6.5.4.3).

Produktlagerung und -verpackung

BVT ist:

- 6.5.14 Minimierung der Gefahr von Schadensereignissen durch die Lagerung der Cyanide in Bereichen, die von den Flächen, wo starke Oxidantien (z. B. Nitrate, Chlorate, Salpetersäure, Peroxide), Wasser oder wasserhaltige Produkte aufbewahrt werden, getrennt sind (siehe Abschnitt 6.5.2.11).

BVT ist:

- 6.5.15 Minimierung der Menge an festen Rückständen durch z. B. Einsatz wiederverwendbarer Verpackungen für den Transport der festen Cyanide (siehe Abschnitt 6.5.4.5).

Lagerung der festen Cyanide

BVT ist:

- 6.5.16 Lagerung der festen Cyanide in abgeschirmten, eingezäunten und verschlossenen Lagergebäuden. Dies schließt ein, sowohl (siehe Abschnitt 6.5.4.9):
- a. Sicherstellung, dass kein Regen oder Oberflächenwasser in die Lagergebäude eindringen kann
 - b. Vorhaltung alkalischer Schäume als Feuerlöschmittel in den Lagergebäuden zum Einsatz im Brandfall.

Anlagenbetrieb

BVT ist:

- 6.5.17 Einsatz eines rechnergestützten Kontrollsystems für den Betrieb der Anlage (siehe Abschnitt 6.5.4.6).

BVT ist:

- 6.5.18 Anwendung der Grundsätze des International Cyanides Management Code (siehe Abschnitt 6.5.4.8). Dies schließt ein, sowohl:
- a. Einhaltung eines hohen Standards für die Anlagensicherheit, die Umwelt- und Qualitätsaspekte in der Herstellung der Cyanide
 - b. Durchführung von Maßnahmen wie die Auditierung, Zertifizierung und Training des Personals der Anlage.

Training der Beschäftigten

BVT ist:

- 6.5.19 Ein hohes Maß an Ausbildung und ständiges Training der Beschäftigten (siehe Abschnitt 6.5.4.11). Dies schließt folgendes ein:
- a. Beschäftigung von Personen mit solider Grundausbildung in Chemietechnik und -betrieb
 - b. ständiges Training der Beschäftigten in der Anlage bei der Arbeit
 - c. regelmäßige Bewertung und Aufzeichnung der Kenntnisse der Beschäftigten
 - d. regelmäßiges Training der Beschäftigten, wie sie auf Notsituationen reagieren, zum Gesundheits- und Arbeitsschutz und über die Vorschriften zur Produkt- und Transportsicherheit.

6.5.6 Emerging techniques

There are patented cyanide production processes which lead to the direct formation of solid cyanide in a fluidised-bed reactor using an alkali solution and HCN gas as the raw materials.

Other processes have been patented to dry cyanide crystals in a fluidised-bed reactor (Degussa patent).

However, these processes are currently not industrially applied and, therefore, cannot be considered for BAT yet, but as emerging techniques.

Any process leading directly to a transportable solid material which meets the quality and safety standards required by the customer would be ideal to be considered as BAT. This is the case for the patented processes to form solid cyanide granules – but this process is not used in large scale operations yet and needs to be considered as an upcoming technology.

Developments regarding the electrochemical elimination of cyanides in waste water are addressed in Section 7.4.

7 EMERGING TECHNIQUES

7.1 Decontamination of exhaust gases and waste water by chemically modified inorganic ion exchangers and active carbons

[38, Dr. Boenke, 2005]

General Information

This EU funded project will carry out comprehensive research and set up a semi-pilot plant for the production of adsorbents for the purification of industrial wastes and drinking water from heavy metal ions, radionuclides and organic toxic substances. New catalysts for the decontamination of exhaust gases from H_2S , CO and NO will be studied. The project will combine the latest achievements in the field of development and application of new adsorbents (inorganic ionites) and catalysts (mainly based on synthetic and fruit shell and stone carbons as well as different composition oxides). Synthesis methods have already been developed and a technology for the production of inorganic ionites worked out, based on insoluble titanium and zirconium hydroxides and phosphates in the form of spherical granules which possess a high mechanical strength and a regulated surface chemistry. These materials were shown to have much better properties than most ion-exchange resins industrially produced in many countries. Hence this project aims to determine the optimum conditions for the decontamination of typical sewage waters from Cd^{2+} , Cr^{3+} , As^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} and Hg^{2+} ions. The application of these ionites, combined with activated and oxidised carbons, is found to be very beneficial in the elaboration of cartridges for domestic use to purify drinking water from a great number of organic contaminants, radionuclides (which polluted the environment after the Chernobyl accident), and heavy metal ions, particularly microquantities of lead which are found in drinking water in some countries, e.g. UK and Germany. The project can be divided into the following research activities: preparation of adsorbent materials; characterisation of materials such as surface properties, morphology and mechanical properties; ion exchanges; catalytic behaviour; optimisation.

Achievements

The expected level of achievement of the two objectives is quite different. Concerning the activated carbonaceous materials (including adsorption and catalysis), the preliminary works carried out by the different participants and the existence of a semi-pilot plant of production will enable pre-industrialisation of the materials to be attained. The probability of success is higher for ion adsorptions than for the catalysis for the destruction of gaseous pollutants. The utilisation of inorganic ionites as adsorbents is more prospective. It is expected that the potential of the new materials will be verified and their efficiency compared with that of carbonaceous materials.

Reference literature

<http://www.cordis.lu/fp5/projects.htm>
<http://www.cordis.lu/fp6/projects.htm#search>
<http://www.cordis.lu/en/home.html>

7.2 Utilisation of industrial waste and especially petrochemical residues for power generation with low emissions

[38, Dr. Boenke, 2005]

General Information

The concept is based on a confidential combustion system combined with a two step, dry flue-gas treatment system and an existing boiler. The combustor is composed of a high swirl, sub-stoichiometric combustion chamber, followed by an after combustion chamber, to which secondary air is added ensuring a residence time of 0.3 s and a temperature of 1200 °C. The particular geometry, together with the flow pattern lead to complete combustion, with low formation levels of NO_x, CO and dioxins. The flue-gas is desulphurised by the injection of crushed limestone, together with recirculated flue-gas to reduce the temperature to a level of 1100 – 1150 °C. After heat recovery, lime powder and steam are added for HCl removal. Finally, the flue-gas is cleaned using bag filters.

Achievements

The plant using this technique started full operation on September 1988. The burner capacity was varied between 120 – 450 kg of oil/h while for all tests the combustion air supplied was 125 m³/h. The operating temperature of the furnace was in the range of 1150 – 1250 °C and this was controlled by recycling flue-gases. The flue-gases purification system was modified considerably and it was concluded that hot gas desulphurisation was not needed while for HCl removal a combination of limestone and steam injection in the dechlorination reactor proved efficient and resolved all operational problems of solids and CaCl₂ accumulation. No problem was encountered with the bag filter.

Emission measurements for dust, CO, SO₂, HCl and total carbon are performed continuously while emission measurements for inorganic halogen compounds (HF, phosgene), BTEX-aromatics, chlorinated hydrocarbons, PCB and PCDD are performed periodically. It was also noted that no significant amounts of phosgene BTEX-aromatics, chlorinated hydrocarbons and polychlorinated biphenyls are emitted by the installation and these were always well below the limits set by TA Luft. However, the emissions of dioxins from furnaces were always close to the limits specified by TA Luft and although the limits were rarely exceeded, the contractor plans to continue development work in this area. Nevertheless, it can be concluded that, from the emissions point of view, the furnace chamber system with swirl has proved to burn waste oils successfully. During the demonstration period which ended in December 1989, the demonstration plant fulfilled almost 80 % of the planned capacity of waste oils combustion and about 50 % of the targeted energy savings. The reduced capacity was due to technical optimisation at the flue-gas purification system while the reduced energy savings were due to the utilisation of an existing old type radiation boiler instead of a convection boiler.

Reference literature

<http://www.cordis.lu/fp5/projects.htm>

<http://www.cordis.lu/fp6/projects.htm#search>

<http://www.cordis.lu/en/home.html>

7.3 Air filtration for the abatement of volatile chromium compounds in the tanning industry

[38, Dr. Boenke, 2005]

Objectives

The aim of this EU funded project is the identification of innovative technologies for the abatement of air pollutants (mainly chromium) from the air effluents of the tanning industry, to be applied in small sized plants mainly for the use of small and medium enterprises; a convenient option will connect a reasonable efficiency together with reduced investment and maintenance costs. A prototype of an innovative filtering system for chromium compounds will be developed, tested and certified with the direct involvement of end users partners. The system will have to comply with precise technical, and also economic, requirements which can ensure its actual and sustainable applicability (also for smaller tanning companies).

Reference literature

<http://www.cordis.lu/fp5/projects.htm>

<http://www.cordis.lu/fp6/projects.htm#search>

<http://www.cordis.lu/en/home.html>

7.4 Development and application of advanced ceramic electrodes for the electrochemical elimination of cyanides in waste water

[38, Dr. Boenke, 2005]

General Information

Baths containing cyanide compounds are found to be among the most used in galvanic industries. This noteworthy industrial presence of cyanides has been very questioned due to their high toxicity. Among the new methods of treatment of waste water contaminated with cyanides, the electrocatalytic oxidation of inorganic pollutants on high oxygen overvoltage ceramic electrodes should be noted. One example of this technique is the so-called Dimensionally Stable Anodes (DSA) that is used in the chlor-alkali industry. A European Union funded project has the aim of developing porous ceramic electrodes having stronger electrocatalytic activity as a result of their high area/volume relationship. The starting point will be the DSA technology, and different procedures of processing ceramics powders, such as SnO- and perovskite-like structures, which will be applied.

As the electrochemical elimination of cyanides in waste water is an energy intensive technique, there are questions as to whether it has economic viability in the production of cyanides described in Section 6.5. However, the technique might be applicable in cases where chemical treatments (i.e. chemical oxidation) are not feasible or possible (such as in low volume, end-use applications where a dedicated waste water treatment plant is not economically viable).

Reference literature

<http://www.cordis.lu/fp5/projects.htm>

<http://www.cordis.lu/fp6/projects.htm#search>

<http://www.cordis.lu/en/home.html>

8 CONCLUDING REMARKS

The IPPC Directive does not define the term ‘Speciality Inorganic Chemicals’ and there is no common definition of this term in industry. This has created difficulty in defining the scope for this document and necessitates careful management of the possible interface with other chemical BREFs, in particular the LVIC-S BREF [24, European IPPC Bureau, 2004].

It is important to note that the end-of-pipe abatement techniques reported to be used in the SIC sector in the course of this work are all techniques commonly used in the chemical sector which are described in more detail in the CWW BREF [21, European IPPC Bureau, 2003].

There were some questions at the beginning of this work which included whether or not hydrocyanic acid (HCN, which is an important raw material for SIC substances – e.g. cyanides, see Section 6.5) and hydrazine were to be considered in the scope of SIC. It was considered that these two substances are not SIC substances. However, they are both inorganic chemicals and their production gives rise to environmental issues of importance and therefore warrants being covered in a BREF document. As hydrocyanic acid is a chemical produced in large volume, its production could be addressed in a revision of the LVIC-AAF BREF. With regard to hydrazine, there are only two producers in Europe utilising different production routes and in a situation of fierce competition, hence this could be an obstacle to a meaningful exchange of information on BAT.

8.1 Timing of the work

The information exchange on Best Available Techniques (BAT) for the production of SIC was carried out in a period of about two years, from October 2003 to November 2005. The work involved two plenary TWG meetings and two full drafts of this document were issued for consultation to the whole TWG. The milestones for the work on this document are shown in Table 8.1.

Kick-off meeting (1 st plenary TWG meeting)	27 – 28 October 2003
First draft issued for consultation	September 2004
Second draft issued for consultation	May 2005
Final meeting to conclude on BAT (2 nd plenary TWG meeting)	21 – 24 November 2005

Table 8.1: Milestones for the work on the Speciality Inorganic Chemicals BREF

After the final meeting, a short consultation of the TWG on the Executive summary, Concluding remarks, and the revised BAT chapter and sections was organised before the final draft of this document was produced.

8.2 Sources of information and development of this document

Because it was decided at the kick-off meeting to focus on six families of SIC substances (i.e. speciality inorganic pigments, phosphorus compounds, silicones, inorganic explosives, cyanides and inorganic salts of nickel), the information submitted only dealt with these families, thus only partially covering the whole SIC sector which would obviously cover a greater number of chemical substances.

The TWG (composed of 67 experts from Member States, Industry and the European Commission along with an Environmental NGO) was the main source of information used to elaborate this document.

The TWG provided input to the work on SIC mainly through:

- reports/documents elaborated to provide targeted information for the development of this document (i.e. for each of the illustrative families of SIC substances addressed)
- comments made to the two drafts issued (about 600 comments were received on the first draft and about 400 comments were received on the second)
- responses to requests for additional information developed by the European IPPC Bureau
- responses to e-mails and telephone calls from the European IPPC Bureau
- site visits.

The reports submitted by Germany [2, Dr. Köppke, 2003, 5, Dr. Köppke, 2003, 11, Dr. Köppke, 2004, 17, Rudolph and Köppke, 2003], Cefic [10, ANFFECC/CERAMICOLOR/EPSON/VdMi, 1998, 16, CEFIC Cyanide Sector and Working Group, 2004], and UEE [15, Castresana, 2004] can be considered the main building blocks for the first draft of this document.

Despite the fact that, when issuing the first draft, attention of the TWG was drawn to the lack of information regarding consumption and emission levels in the SIC sector and techniques to consider in the determination of BAT (Chapter 4 and Sections 6.X.4 of this document), only limited additional information was sent in response to the consultation on the first draft. However, the second draft supplemented Chapter 4 (on common techniques to consider in the determination of BAT) mainly with techniques derived from the specific/illustrative part of this document (Chapter 6) and from the CWW BREF.

In the second draft of this document, the section on soluble inorganic salts of nickel (which appeared in Section 6.6 of the first draft) was removed. This decision was taken because the work on this section did not progress at the same speed as the other sections and that bringing this section to the same level of completion could have compromised the objective of holding the final plenary TWG meeting before the end of 2005 (the final TWG meeting took place from 21 to 24 November 2005). The information exchanged on the production of soluble inorganic salts of nickel made it difficult, even impossible, to come to BAT conclusions. Despite this, and in order to keep the very valuable information that was provided for future use (e.g. for the revision of this document), a separate document that compiles the results of the information exchanged on the production of these substances was prepared [49, European IPPC Bureau, 2005]. Furthermore, it should be noted that the generic/common parts have been developed so that this document could be used in the permitting process of installations producing speciality chemicals not specifically covered in Chapter 6.

Some information for the work on SIC was also obtained by visiting SIC installations. A total of nine SIC installations were visited by the European IPPC Bureau for this document. These visits were made to Italy (for pigments), France (for silicones), Spain (for explosives), Germany (for phosphorus compounds and cyanides) and Finland (for inorganic salts of nickel). These visits were organised and generally accompanied by one TWG member.

In addition, the European IPPC Bureau developed a questionnaire in order to gather site-specific (or installation-specific) data in particular on consumption and emission levels as well as on techniques used to minimise environmental impacts at SIC installations. However, a very limited number of these questionnaires were filled in and returned to the European IPPC Bureau. Industry indicated that the lack of response was due to concerns over confidentiality of some data requested. The questionnaire is presented as an Annex to this document (See Section 9.1).

8.3 Degree of consensus reached

The conclusions of the work, and especially on BAT for the SIC sector, were agreed at the final plenary TWG meeting in November 2005. Consensus has been achieved and no split views were recorded during this final meeting. This should be seen in the perspective that there was little actual performance data supplied by industry. The main reasons indicated were the high competition and the small number of companies in certain SIC sectors (in particular for the production of silicones and phosphorus compounds).

No generic BAT conclusions on the abatement of heavy metals in waste water were derived. However, BAT conclusions on heavy metals abatement from waste water specific to three out of the five illustrative families of SIC substances addressed in this document have been drawn: for speciality inorganic pigments (see Section 6.1.5, BAT 6.1.11 and BAT 6.1.12), for silicones (see Section 6.2.5, BAT 6.3.14) and for inorganic explosives (see Section 6.4.5, BAT 6.4.7). For information on heavy metals abatement in the production of substances not covered in the illustrative families sections of this document, the TWG recommends reference to the CWW BREF [21, European IPPC Bureau, 2003].

8.4 Recommendations for future work

Because many environmentally beneficial techniques used in the SIC sector have already been described in other BREF documents (mainly in the CWW BREF), they are only briefly described in Chapter 4 of this document. However, specific issues regarding the application of these techniques to the SIC industry sector are not always indicated, especially under the headings Operational data, Applicability, and Example plants. Future work could provide the missing information.

There is generally a lack of actual performance data on consumption and emission levels and more specifically data on energy and water consumption. In the area of SIC explosives, the data presented are mainly derived from one Spanish installation (although inorganic explosives production has been identified in several EU countries in the course of the work – it is thought that every Member State has installations producing inorganic explosives for defence purposes). The lack of data for explosives did not allow the TWG to derive BAT associated consumption and emission levels for the treatment of waste water in the production of SIC explosives. In the area of silicones, phosphorus compounds and cyanides, the data provided were aggregated, making it difficult to determine BAT and BAT associated consumption and emission levels. Industry explained that some SIC companies were reluctant to provide installation-specific (i.e. disaggregated) performance data due to concerns that these data could be presented in this document in a way that could not guarantee confidentiality or in a way that could lead competitors to estimate costs of production (which Industry explained to be against competition laws). Future work could look for additional actual (disaggregated) performance data for each of the illustrative families already covered in this document as well as for any new illustrative family. This would help derive BAT associated consumption and emission levels in particular for the treatment of waste water in the production of silicones and to augment the number of pollutants addressed in the BAT conclusion regarding the abatement of heavy metals in the production of inorganic pigments (BAT 6.1.12). To preserve the confidentiality of information as well as to respect competition laws, the disaggregated data considered sensitive could be presented in this document in an aggregated way once the European IPPC Bureau has carried out the necessary analysis.

There was a lack of information on techniques used or that could be used in the SIC sector to save energy or to recover heat/energy. This information could be collected together with the associated performance data. This is especially important for SIC energy-intensive productions such as pigments, phosphorus compounds and silicones.

There was a lack of information received from the ten new Member States despite the fact that SIC installations have been identified in these countries (e.g. inorganic explosives, cyanides). Future work could provide the missing information.

There is very little information about monitoring in this document. Furthermore, when data on consumption and emission levels were submitted, the monitoring regime associated with the data was not always provided. This generated some lack of clarity in certain BAT conclusions where associated emission levels are used (e.g. the generic BAT conclusion on the abatement of total dust, the BAT conclusion on total dust abatement in the production of inorganic pigments). Future work could look at this issue more closely (e.g. characteristic emissions of the sector, special monitoring issues, sector-specific and substance-specific monitoring techniques, quality assurance of the whole information chain concerning monitoring).

As indicated previously in Section 8.2, as well as in other parts of this document, the exchange of information on soluble inorganic salts of nickel could not be carried out to such an extent that BAT conclusions could be drawn, and it was consequently decided to remove the section on inorganic salts of nickel. Building up on the information already submitted which has been compiled in a separate document (see Section 8.2), future work could bring the missing information that will allow BAT conclusions to be drawn for this family of SIC (in particular actual performance data on consumptions and emissions as well as candidate techniques to be considered for BAT). In addition, soluble inorganic salts of nickel are not the only inorganic salts that could be considered in the scope of SIC. Future work could therefore include enlarging the information exchange to other inorganic salts (e.g. inorganic salts of copper that are sometimes produced at the same installations as the nickel salts).

The production of speciality inorganic pigments by chemical processes is covered by this document and is addressed in Section 6.1. There are other production routes for the production of speciality inorganic pigments (e.g. iron oxides), i.e. using non-chemical production processes. Future work could provide for a comparison between chemical production routes and non-chemical production routes.

8.5 Suggested topics for future R&D projects

This work has identified that dust is a major environmental issue in the production of SIC. The TWG identified several important factors to take into account when choosing dust abatement systems. These factors relate both to the dust characteristics (e.g. size, weight, hardness – see Section 4.4.2.1), as well as to the properties of the carrier gas (e.g. flowrate, temperature, humidity). However, the information presented in this document does not correlate these factors with the abatement techniques presented to abate dust (the dust abatement techniques are described in Section 4.4.2.1). There would, therefore, be a benefit in conducting research on the relevance of these factors for each of the techniques presented. This would not only benefit a possible future revision of this document but also the revision of other BREFs, in particular the CWW BREF.

In the production of inorganic explosives, lead in waste water is removed by precipitation. When soda ash is used as the precipitating agent, the lead concentration in the water effluent after the precipitation step is still relatively high (e.g. 5 mg/l at a Spanish installation). Research may identify the specific conditions in the production of explosives that limit the performance of precipitation and ways to overcome them.

The EC is launching and supporting, through its RTD programmes, a series of projects dealing with clean technologies, emerging effluent treatment and recycling technologies and management strategies. Potentially these projects could provide a useful contribution to future BREF reviews. Readers are therefore invited to inform the European IPPC Bureau of any research results which are relevant to the scope of this document (see also the preface of this document).

REFERENCES

- 1 Ullmann (2001). "Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Electronic Release".
- 2 Dr. Köppke, K.-E. (2003). "Manufacture of Phosphorus Compounds", German Federal Environmental Agency, Berlin.
- 3 UNEP; ILO and WHO (1989). "Phosphorus trichloride and phosphorus oxychloride health and safety guide", World Health Organization (WHO), <http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg035.htm>.
- 5 Dr. Köppke, K.-E. (2003). "Silicon and Silicon compounds", German Federal Environmental Agency, Berlin.
- 7 Dr. Held, W. (2003). "Silicones - Their Science, Production and Major Qualities", Centre Europeen des Silicones.
- 8 European IPPC Bureau (2003). "Reference Document on Best Available Techniques on Emissions from Storage", European Commission.
- 9 Vito (2001). "Beste Beschikbare Tecnieken voor de Gieterijen", 90 382 0312 8.
- 10 ANFFECC/CERAMICOLOR/EPSOM/VdMi (1998). "Ceramic Decorating Materials".
- 11 Dr. Köppke, K.-E. (2004). "BAT Notes for the Production of Silicones", CES - Centre Européen des Silicones.
- 15 Castresana, J. M. (2004). "SIC-EXPLOSIVES - CONTRIBUTION FROM UEE", Union Española de Explosivos, S.A.
- 16 CEFIC Cyanide Sector and Working Group (2004). "Proposal for BREF on Speciality Inorganic Chemicals (SIC) Cyanides", CEFIC.
- 17 Rudolph, P. D. and Köppke, D. (2003). "Investigations concerning Integrated Environmental Protection in Certain Industrial Productions (Manufacture of Speciality Chemicals) Industrial Inorganic Pigments", Federal Environmental Agency, Berlin.
- 18 European IPPC Bureau (2004). "Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Organic Fine Chemicals", European Commission.
- 21 European IPPC Bureau (2003). "Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management Systems in the Chemical Sector", European Commission.
- 24 European IPPC Bureau (2004). "Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Large Volume Inorganic Chemicals (Solids and others)", European Commission.
- 29 Cefic (2004). "Facts and Figures", Cefic, http://www.cefic.org/factsandfigures/level02/profile_index.html.
- 30 European IPPC Bureau (2003). "Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry", European Commission.
- 31 European IPPC Bureau (2000). "Reference Document on the application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems", European Commission.

- 32 European IPPC Bureau (2004). "Draft Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants", European Commission.
- 33 European Industrial Gases Association (1999). "Hazards of inert gases", IGC Doc 44/00/E.
- 34 European IPPC Bureau (2004). "Draft Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration", European Commission.
- 35 European IPPC Bureau (2004). "Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries", European Commission.
- 36 European IPPC Bureau (2003). "Reference Document on the General Principles of Monitoring", European Commission.
- 37 European IPPC Bureau (2003). "Draft Reference Document on Economics and Cross-Media Effects", European Commission.
- 38 Dr. Boenke, A. (2005). "List of Different Research Projects Relevant to Speciality Inorganic Chemicals (SIC) BREF", European Commission.
- 39 Karschunke, K. (2004). "Additional Information from UBA-Germany on the production of inorganic pigments", German Federal Environmental Agency, Berlin.
- 40 ZANTE, H. (2004). "Comments from SFEPA on BREF "Speciality inorganic chemical (SIC) explosives"".
- 41 H2O2.com (2003). "Cyanide treatment with peroxygen compounds", H2O2.com, <http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/cyanide.html>.
- 45 European IPPC Bureau (2004). "Draft Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Inorganic Chemicals, Ammonia, Acids and Fertilisers Industries", European Commission.
- 46 Research and Markets (2001). "The Chemical Industry Market Report - Jan 2001", Key Note Publications Ltd, http://www.researchandmarkets.com/reportinfo.asp?report_id=3870.
- 47 Dr Pflug, K. (2003). "Participation models in speciality chemicals", Arthur D Little Chemicals Executive Newsletter, Summer 2003.
- 49 European IPPC Bureau (2005). "Information Exchanged on the Production of Soluble Inorganic Salts of Nickel between October 2003 and April 2005".

GLOSSAR DER BEGRIFFE UND ABKÜRZUNGEN

TERM or ABBREVIATION	BEGRIFF oder ABKÜRZUNG	BEDEUTUNG
Abhesives	Abhäsiv	Abhäsive sind Überzüge oder Beschichtungen, die verwendet werden, um Anklebungen vorzubeugen oder diese weitestgehend herabzusetzen.
Acid	Säure	Protonendonator. Eine Verbindung, die mehr oder weniger leicht Wasserstoff-Ionen in eine wässrige Lösung abgibt.
Acute effect	Akuter Effekt	Ein Beeinträchtigung lebender Organismen, bei der sich schnell schwere Symptome entwickeln und oft abklingen, wenn die Exposition beendet ist.
Acute toxicity	Akute Toxizität	Beeinträchtigungen durch eine einzelne Dosis oder einzelne Exposition einer Chemikalie; jede Vergiftungserscheinung, die in einer kurzen Zeitperiode, üblicherweise kleiner als 96 Stunden, bewirkt wurde. Dieser Begriff wird normalerweise benutzt, um Effekte in Tierversuchen zu beschreiben. Die akute Toxizität wird durch die Bestimmung des LD ₅₀ -Wertes gemessen. Der LD ₅₀ ist die Menge eines Stoffes für die orale Einnahme der Chemikalie, üblicherweise ausgedrückt in mg/kg Körpergewicht des Testtieres. Er wird einmal nach einer vorgegebenen Art (oral, dermal, etc.) mit der Erwartung verabreicht, dass 50 % einer Gruppe von Testtieren, normalerweise Ratten, getötet werden.
Aeration	Belüftung	Vorgang des Mischens einer Flüssigkeit mit Luft (Sauerstoff)
Aggregate	Aggregat	Ein Zusammenschluss von Primärpartikeln, die eine unmittelbare, gesinterte Struktur bilden.
Agglomerate	Agglomerat	Ein Verbund von Aggregaten, an verschiedenen Punkten locker verbunden.
Al	Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Alkali	Alkali	Verschiedene wasserlösliche Verbindungen mit der Eigenschaft, Lackmus blau zu färben und mit Säuren unter Bildung eines Salzes und Wasser zu reagieren
Aniline	Anilin	Eine organische Base aus der Gruppe der Phenylamine. Anilin ist ein farbloses, öliges, giftiges, flüssiges Amin. Es kann vom Ammoniak abgeleitet werden, bei dem ein Wasserstoffatom durch ein Phenylradikal ersetzt ist.
AOX	AOX	Adsorbierbare organische Halogene. Die Gesamtkonzentration aller in einer Wasserprobe enthaltenen Halogenverbindungen (z. B. Chlor, Brom, Jod, Astat, ausgenommen Fluor) in Milligramm pro Liter, ausgedrückt als Chlor, die von Aktivkohle adsorbiert werden.
As	As	Arsen
Ba	Ba	Barium
BAT	BVT	Beste verfügbare Technik
Bi	Bi	Bismut (auch Wismut)

TERM or ABBREVIATION	BEGRIFF oder ABKÜRZUNG	BEDEUTUNG
Biodegradable	Biologisch abbaubar	Verbindungen, die durch Mikroorganismen physikalisch und/oder chemisch aufgebrochen werden können. ³ Beispiele: viele Chemikalien, Nahrungsmittelreste, Baumwolle, Wolle und Papier sind biologisch abbaubar.
BOD	BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf: Die Menge an gelöstem Sauerstoff, die Mikroorganismen benötigen, um organische Materialien zu zersetzen. Die Maßeinheit ist mg O ₂ /l. In Europa wird der BSB üblicherweise nach 3 (BSB ₃), 5 (BSB ₅) oder 7 (BSB ₇) Tagen bestimmt.
BREF	BREF	BVT-Merkblatt
BTEX	BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol oder Xylol
°C	°C	Grad Celsius
CaCl ₂	CaCl ₂	Calciumchlorid
CAS	CAS	Chemical Abstract Service
Cd	Cd	Cadmium
Cefic	Cefic	Verband der europäischen chemischen Industrie
CEH	CEH	Handbuch der Chemiewirtschaft
CHF	CHF	Schweizer Franken
CHP	KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
CIC	CIC	Komplexe anorganische Farben (Pigmente)
CIP	CIP	Vorort-Reinigungssystem
Cl	Cl	Chlor
Cl ⁻	Cl ⁻	Chlorid-Ion
Cl ₂	Cl ₂	Chlorgas
CN ⁻	CN ⁻	Cyanid-Ion
Co	Co	Kobalt
CO	CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	CO ₂	Kohlendioxid
CO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻	Carbonat-Ion
COD	CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf: Die Menge an Kaliumdichromat, ausgedrückt als Sauerstoff, die man benötigt, um Stoffe bei ca. 150 °C in Abwässern chemisch zu oxidieren.
Cooling water	Kühlwasser	Wasser für den Energietransport (Kühlung, Heizung), in einem Verbundsystem getrennt von den Industrewässern, welches ohne weitere Behandlung in den Vorfluter zurückgeleitet werden kann.
Cr	Cr	Chrom
Cr(III)	Cr(III)	dreiwertiges Chrom
Cr(VI)	Cr(VI)	sechswertiges Chrom
Cross-media effects	Medienübergreifende Effekte	Die Ermittlung der Umweltbelastungen von Wasser-/Luft-/Bodenemissionen, Energieeinsatz, Rohstoffverbrauch, Lärm und Wasserentnahme (d. h. alle Anforderungen der IVU-Richtlinie)
Cu	Cu	Kupfer
CWW	CWW	Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie
dB	dB	Dezibel

³ Anmerkung des Übersetzers: Bei biologischem Abbau ist der Vorgang enzymatisch bedingt.

TERM or ABBREVIATION	BEGRIFF oder ABKÜRZUNG	BEDEUTUNG
DC	DC	Gleichspannung, Gleichstrom
Diffuse emission	diffuse Emissionen	Emissionen aus dem direkten Kontakt von flüchtigen oder leicht staubenden Stoffen mit der Umwelt (Atmosphäre, unter normalen Betriebsbedingungen). Diese können entstehen aus: <ul style="list-style-type: none"> - inhärenter Auslegung der Betriebseinrichtungen (Filter, Trockner, etc.) - Betriebsbedingungen (z. B. während des Umschlags von Material zwischen den Containern) - Art des Betriebs (z. B. Instandhaltungsarbeiten) - oder aus einer allmählichen Abgabe an andere Medien (z. B. ins Kühlwasser oder Abwasser). Flüchtige Emissionen sind eine Teilmenge der diffusen Emissionen und lassen sich üblicherweise auf Stoffe zurückführen, die durch Leckagen in den Apparaturen in die Umwelt gelangen. Der Begriff „diffuse Emissionen“ wird für staubende Materialien häufiger gebraucht. Siehe auch die Definition für „flüchtige Emissionen“ weiter unten.
Diffuse sources	diffuse Quellen	Quellen von gleichartigen diffusen oder direkten Emissionen, welche mannigfaltig sind und innerhalb eines definierten Bereiches verbreitet werden.
Dross	Schlacke	Der Schaum oder Verschnitt, der bei der Metallerzschmelze oder beim Schmelzprozess abgeworfen wird.
DS	TG	Trockengehalt. Die Masse eines Stoffes, die bei Trocknung nach einer Standardtestmethode zurückbleibt.
DSA	DSA	Formbeständige Anode
Dust	Staub	Feste, mechanisch entstandene Partikel mit einer Größenspanne von submikroskopisch bis makroskopisch.
EC	EG	Europäische Gemeinschaft
EC ₅₀	EC ₅₀	Mittlere Effektkonzentration. Die Konzentration, bei der Effekte bei 50 % der Testpopulation nach Verabreichung einer einzelnen Dosis beobachtet werden. Als Effekt gelten die Immobilisation von Daphnien, die Hemmung des Wachstums, der Zellteilung oder Biomassenproduktion oder die Bildung von Chlorophyll durch Algen.
Effluent	Abwasser/Abgas	Physikalisches Fluid (Luft oder Wasser zusammen mit Verunreinigungen), welches eine Emission darstellt.
EINECS	EINECS	Europäisches Altstoffverzeichnis
EIPPCB	EIPPCB	Europäisches Büro zur Vermeidung und Verminderung von Umweltverschmutzung
Electrolysis	Elektrolyse	Ein Verfahren, bei dem durch die Wirkung eines elektrischen Stromes eine chemische Verbindung zersetzt oder eine neue Verbindung hergestellt wird. Der elektrische Strom wird durch eine elektrolytische Zelle geleitet, wobei Oxidations-/Reduktionsreaktionen an den Elektroden ablaufen; z. B. kann Wasser durch Elektrolyse zu Wasserstoff

TERM or ABBREVIATION	BEGRIFF oder ABKÜRZUNG	BEDEUTUNG
		und Sauerstoff zersetzt werden.
Emission	Emission	Die direkte oder indirekte Freisetzung von Stoffen, Vibrationen, Wärme oder Lärm von gefassten oder diffusen Quellen der Anlage in die Luft, in das Wasser oder auf das Land
Emission limit values	Emissionsgrenzwert	Die Menge, ausgedrückt über spezifische Parameter, Konzentrationen und/oder Größe einer Emission, die in einer oder mehreren Zeitspannen nicht überschritten werden darf.
End-of-pipe technique/measure	End-of-Pipe-Technik/Maßnahme	Eine Technik/Maßnahme, welche den Endverbrauch oder die Emission durch zusätzliche Prozesse mindert, ohne die Grundoperation des Kernverfahrens zu verändern. Synonyme sind: „sekundäre technische Maßnahme“, „Behandlungstechnik/-maßnahme“. Das Gegenteil sind: „prozessintegrierte Technik/Maßnahme“, „Primärtechnik/-maßnahme“ (eine Technik/Maßnahme, die auf irgendeine Weise den Betriebsablauf des Kernverfahrens ändert und dabei den Rohstoffverbrauch oder die Emissionen mindert).
EOP	EOP	End-of-Pipe
EOX	EOX	Extrahierbare organische Halogenverbindungen
EPER	EPER	Europäisches Schadstoffemissionsregister
ESP	ESP	Elektrostatischer Filter, (Abk.: E-Filter)
Eutrophication	Eutrophierung	Die Verunreinigung eines Gewässers durch Abwässer, Düngemittel-Auswaschungen aus dem Boden und industrielle Abfälle (anorganische Nitrate und Phosphate). Diese Verbindungen regen das Algenwachstum an, senken den Sauerstoffgehalt im Wasser und töten damit Tiere mit einem hohen Sauerstoffbedarf.
EU	EU	Europäische Union
EUR	EUR	Euro-Währung
EU-15	EU-15	Die ersten 15 Staaten, die der Europäischen Gemeinschaft/Union beitraten.
Existing installation	bestehende Anlagen	Eine Anlage in Betrieb oder eine genehmigte Anlage oder nach Meinung der zuständigen Behörde Gegenstand eines vollständigen Genehmigungsantrags in Übereinstimmung mit der Gesetzgebung vor Inkrafttreten der IVU-Richtlinie. Voraussetzung ist, dass die Anlage spätestens ein Jahr nach Inkrafttreten der Richtlinie in Betrieb geht.
Fe	Fe	Eisen
FGD	REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
FHM	FHM	Flockungsmittel
Flocculation	Flockung	Ein Verfahren, bei dem Partikel in einem Kolloid sich zu größeren Klumpen vereinigen. Der Begriff wird oft für einen reversiblen Zusammenschluss von Partikeln verwendet, bei denen die Bindungskräfte schwach sind und das Kolloid durch Rühren wiederhergestellt werden kann.
Fugitive emission	flüchtige	Emissionen, die durch undichte

TERM or ABBREVIATION	BEGRIFF oder ABKÜRZUNG	BEDEUTUNG
	Emissionen	Ausrüstung/Leckagen verursacht wurden: Emissionen in die Umwelt, hervorgerufen durch einen allmählichen Dichtheitsverlust eines Apparateils, welches für die Aufnahme eines eingeschlossenen Fluids (gasförmig oder flüssig) vorgesehen war, im Wesentlichen verursacht durch eine Druckdifferenz und eine daraus entstandene Undichtheit. Beispiele für flüchtige Emissionen sind: Leckagen an Flanschen, Pumpen, einer Verschluss- oder Abdichtungsvorrichtung.
g	g	Gramm
GAC	GAK	Gekörnte Aktivkohle
GDP	BIP	Brutto-Inlandsprodukt
GE	GE	Fa. General Elektric
h	h	Stunde
H	H	Wasserstoff
H ⁺	H ⁺	Wasserstoff-Ion
Hazardous wastes	gefährliche Abfälle	Abfälle, die gefährliche Eigenschaften haben, welche schädlich für die menschliche Gesundheit oder die Umwelt sein können.
HCl	HCl	Chlorwasserstoff, Salzsäure
HCN	HCN	Cyanwasserstoff, Blausäure
HCOO ⁻	HCOO ⁻	Formiat
H ₂ O	H ₂ O	Wasser
H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HEAF	HEAF	Hocheffizienz-Luftfilter
HEPA	HEPA	Hocheffizienz-Staubableiter (Filter)
Heavy metals	Schwermetalle	Die technische Literatur beschreibt diese als Metalle mit einer Dichte größer 4.5 g/ml. Nach dieser Definition sind die meisten chemischen Elemente Schwermetalle.
HF	HF	Fluorwasserstoff
Hg	Hg	Quecksilber
HNO ₃	HNO ₃	Salpetersäure
HP	HD	Hochdruck
HVU	HVU	Hochvakuumeinheit. Produktionseinheit (Schritt in der Produktionslinie), die unter Hochvakuum betrieben wird.
IARC	IARC	Internationales Krebsforschungsinstitut
IBCs	IBCs	Intermediate Bulk Container
IEF	IEF	Informationsaustausch-Forum (informelle Beratungseinrichtung im Rahmen der IVU-Richtlinie)
Inert gas	Inertgas	Ein nichtgiftiges Gas, welches die menschliche Atmung nicht unterstützt und kaum oder gar nicht mit anderen Stoffen reagiert. Inertgase sind hauptsächlich Stickstoff und die Edelgase wie Helium, Argon, Neon, Xenon, Krypton
Installation	Anlage	Eine stationäre technische Einrichtung, in der eine oder mehrere der in Anhang I aufgelisteten Tätigkeiten ausgeführt werden, sowie jede andere damit verbundene Tätigkeit, die in einem technischen Zusammenhang mit den ausgeführten

TERM or ABBREVIATION	BEGRIFF oder ABKÜRZUNG	BEDEUTUNG
		Tätigkeiten am Standort steht und die einen Einfluss auf die Emissionen und die Umweltverschmutzung haben kann.
IPC	IPC	Vorläufer der IVU-Richtlinie in Großbritannien
IPPC	IVU	Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung
ISO	ISO	Internationale Organisation für Normung
J	J	Joule
k	k	Kilo
K ⁺	K ⁺	Kalium-Ion
KCN	KCN	Kaliumcyanid
KOH	KOH	Kaliumhydroxid
kPa	kPa	Kilopascal
kW	kW	Kilowatt
kWh	kWh	Kilowattstunde
LA	LA	Bleiazid
LC ₅₀	LC ₅₀	Mittlere letale Konzentration. Niedrigste Konzentration eines Stoffes in Wasser oder der Umgebungsluft in Milligramm pro Liter, die ausreicht, bei 50 % der Testpopulation innerhalb eines festgelegten Zeitraums (z. B. 96 Stunden für Fische, 48 Stunden für Daphnien) den Tod zu verursachen.
LD ₅₀	LD ₅₀	Mittlere letale Dosis. Niedrigste Dosis eines Stoffes, die bei Verabreichung an Lebewesen wie Mäuse und Ratten ausreicht, bei 50 % der Testpopulation innerhalb eines festgelegten Zeitraums (nicht mehr als 14 Tage) den Tod zu verursachen, ausgedrückt in Milligramm der Testsubstanz je Kilo Körpergewicht.
LEL	UEG	Untere Explosionsgrenze
LP	ND, LP	Niederdruck, Bleipikrat
LTNR	LTNR	Bleitrinitroresorcinat
LVIC	LVIC	Anorganische Grundchemikalien
LVIC-S	LVIC-S&O	Anorganische Grundchemikalien – Feststoffe und - andere
LVOC	LVOC	Organische Grundchemikalien
Matte	Rohstein	Ein Gemisch aus Sulfiden, welches sich bildet, wenn man sulfidische Metallerze (die z. B. Nickel, Kupfer, Kobalt enthalten) schmilzt.
MeCl	MeCl	Methylchlorid
MF	MF	Mikrofiltration (Membranverfahren)
MeOH	MeOH	Methanol
mg	mg	Milligramm
m ³	m ³	Kubikmeter
Monitoring	Betriebs- überwachung	Verfahren zur Beurteilung oder Bestimmung des aktuellen Wertes und der Schwankungen einer Emission oder eines anderen Parameters. Es stützt sich auf Prozeduren der systematischen, periodischen oder punktuellen Kontrolle, Inspektion, Probennahme und Messung oder andere Beurteilungsmethoden mit dem Ziel, Informationen über die emittierten Mengen und/oder den Verlauf der emittierten Schadstoffe zu erhalten.


TERM or ABBREVIATION	BEGRIFF oder ABKÜRZUNG	BEDEUTUNG
Mother liquor	Mutterlauge	Abwasserstrom, welcher direkt aus der Synthese oder chemischen Reaktion entsteht, in der Regel mit hohen Konzentrationen an Produkten, Edukten oder Nebenprodukten, besonders die anfänglichen, wäßrigen Abwässer.
MPa	MPa	Megapascal
Multi-media effects	Multi-Media Effekte	Siehe <i>Medienübergreifende Effekte</i>
MW	MW	Megawatt
MWh	MWh	Megawattstunde
N	N	Stickstoff
N ₂	N ₂	Stickstoffgas
N/A or n/a	N/A or n/a	Nicht verwendbar oder nicht verfügbar (abhängig vom Zusammenhang).
N/D or n/d	N/D or n/d	Keine Daten
NACE	NACE	Nationaler Verband der Korrosionsingenieure.
NaOCl	NaOCl	Natriumhypochlorit
NaClO ₄	NaClO ₄	Natriumperchlorat
NaCN	NaCN	Natriumcyanid
NaNO ₂	NaNO ₂	Natriumnitrit
NaOH	NaOH	Natriumhydroxid. Auch Natronlauge genannt.
Na ₂ Cr ₂ O ₇	Na ₂ Cr ₂ O ₇	Natriumdichromat
Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat, Soda.
NF	NF	Nanofiltration (Membranverfahren)
NFM	NFM	Nichteisenmetalle (BVT-Merkblatt)
ng	ng	Nanogramm
NGO	NRO	Nichtregierungsorganisation
NH ₃	NH ₃	Ammoniak
NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	Ammonium-Ion
NH ₄ -N	NH ₄ -N	Stickstoffgehalt als NH ₃ oder NH ₄ ⁺
Ni	Ni	Nickel
Nm ³	Nm ³	Normkubikmeter. Üblich bei 0 °C und 101.3 kPa.
N ₂ O	N ₂ O	Distickstoffoxid, Lachgas
NO	NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	NO ₂	Stickstoffdioxid
NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Nitrat
NO ₃ -N	NO ₃ -N	Nitrat-Stickstoff
NO _x	NO _x	Stickoxide (Gemisch aus NO und NO ₂)
O ₂	O ₂	Sauerstoff (-gas)
O ₃	O ₃	Ozon
OCI ⁻	OCI ⁻	Hypochlorit-Ion
OCN ⁻	OCN ⁻	Cyanat-Ion
OFC	OFC	Organische Feinchemikalien
OJ	OJ	Amtsblatt
Operator	Betreiber	Jegliche natürliche oder juristische Person, die eine Anlage betreibt oder steuert, oder, wo dies eine nationale Regelung vorsieht, an welche die maßgeblichen wirtschaftlichen Befugnisse über die technische Funktionalität der Anlage übertragen wurden.
P	P	Phosphor
Pa	Pa	Pascal. Druckeinheit entsprechend einem Newton pro Quadratmeter

TERM or ABBREVIATION	BEGRIFF oder ABKÜRZUNG	BEDEUTUNG
PAC	PAK	Gepulverte Aktivkohle
Pb	Pb	Blei
PCB	PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD	PCDD	Polychlorierte Dibenzodioxine
PCDF	PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PDMS	PDMS	Polydimethylsiloxan
pH	pH-Wert	Berechnet als Logarithmus der Wasserstoff-Ionen-Konzentration in Lösung: $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$
PI	PI	Prozessintegriert
PLC	PLC	Programmierbare logische Regelung
PM	PM	Staub. Alle in der Luft befindlichen, fein verteilten festen oder flüssigen Substanzen mit Ausnahme von ungebundenem Wasser
PM _{0,01}	PM _{0,01}	Staub mit einem aerodynamischen Durchmesser nominell kleiner oder gleich 0,01 Mikrometer
PM _{0,1}	PM _{0,1}	Staub mit einem aerodynamischen Durchmesser nominell kleiner oder gleich 0,1 Mikrometer
PM _{0,12}	PM _{0,12}	Staub mit einem aerodynamischen Durchmesser nominell kleiner oder gleich 0,12 Mikrometer
PM _{0,3}	PM _{0,3}	Staub mit einem aerodynamischen Durchmesser nominell kleiner oder gleich 0,3 Mikrometer
PM ₁₀	PM ₁₀	Staub mit einem aerodynamischen Durchmesser nominell kleiner oder gleich 10 Mikrometer
PM _{2,5}	PM _{2,5}	Staub mit einem aerodynamischen Durchmesser nominell kleiner oder gleich 2,5 Mikrometer
PM _{HAP}	PM _{HAP}	Gefährliche Luftverunreinigung in Partikelform
PO ₄ -P	PO ₄ -P	Phosphorgehalt als Phosphat
Pollutant	Schadstoff	Einzelne Verbindungen oder Gruppen von Verbindungen, die die Umwelt schädigen oder beeinträchtigen können
PPM or ppm	PPM or ppm	Teile pro Million
Primary measure/technique	Primärmaßnahme/-technik	Eine Technik, die auf bestimmte Weise den Weg, wie das Kernverfahren abläuft, beeinflusst und dabei den Ursprungsverbrauch oder die Emissionen mindert (<i>siehe End-of-Pipe-Technik</i>).
PSA	PSA	Druckwechsel-Adsorption
PTFE	PTFE	Polytetrafluorethen
RCO	RKO	Regenerative katalytische Oxidation
R&D	F&E	Forschung und Entwicklung
RO	UO	Umkehrosmose (Membranprozess)
rpm	U/min	Umdrehungen pro Minute, (nicht normgerecht)
RTD	F&E	Forschung und technische Entwicklung
RTO	RTO	Regenerativer thermischer Oxidierer
Salt	Salz	Eine ionische Verbindung, bestehend aus einem Kation und einem Anion, außer Hydroxid
Sb	Sb	Antimon
SCR	SCR	Selektive katalytische Reduktion
SCWO	SCWO	Superkritische Wasseroxidation
Secondary measure/technique	Sekundärmaßnahme/-technik	Siehe <i>End-of-Pipe-Technik</i>
Slag	Schlacke	Ein Schmelzprodukt, welches, meist als Silikate, statt Rohstein oder Metalle nicht erwünschte Verbindungen enthält und eine geringere Dichte als diese aufweist. Die Schlacke von Eisenhochöfen

TERM or ABBREVIATION	BEGRIFF oder ABKÜRZUNG	BEDEUTUNG
		besteht hauptsächlich aus Silikaten von Calcium, Magnesium, und Aluminium, die Schlacke der Blei- und Kupferhütten enthält Eisen.
SIC	SIC	Anorganische Spezialchemikalien
SME	KMU	Kleine und mittlere Unternehmen
Sn	Sn	Zinn
SNCR	SNCR	Selektive nicht katalytische Reduktion
SnO	SnO	Zinnmonoxid
SO ₂	SO ₂	Schwefeldioxid
SO ₃	SO ₃	Schwefeltrioxid
SO ₄ ⁻	SO ₄ ⁻	Sulfat-Ion
SO _x	SO _x	Schwefeloxide (Mischung von SO ₂ und SO ₃).
Specific emission	spezifische Emissionen	Emissionen im Vergleich zu einer Bezugsbasis, etwa der Produktionskapazität oder der tatsächlichen Produktion (z. B. Masse pro Tonne oder pro hergestellter Einheit).
SRI	SRI	Stanford Forschungsinstitut
SS	SS	Suspendierte Feststoffe (Gehalt) (in Wasser) (siehe auch TSS)
t	t	Tonne
TA Luft	TA Luft	Deutsche Verwaltungsvorschrift
TEQ	TEQ	Toxizitätsäquivalente. Verwendet, um die nach ihrer Giftigkeit gewichtete Masse eines Gemisches aus Dioxinen/Furanen anzugeben.
Ti	Ti	Titan
TiO ₂	TiO ₂	Titandioxid
TNR	TNR	Trinitroresorcinat
TOC	TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff
TS	TS	Gesamtfeststoffgehalt. Feststoffgehalt vor der Trocknung des Materials
TSS	TSS	Gesamte suspendierte Feststoffe (Gehalt) (in Wasser) (siehe auch SS)
TWG	TAG	Technische Arbeitsgruppe
UASB	UASB	Anaerober geschlossener Schlamm-Aufstromreaktor oder -prozess.
UBA	UBA	Umweltbundesamt (Deutschland)
UEB	UEB	Unión Explosivos-Ensign Bickford Sistemas de Iniciación S.L., Galdacano, Spanien
UF	UF	Ultrafiltration (Membranprozess)
UK	UK	Vereinigtes Königreich, Großbritannien
UN	UN	Vereinte Nationen
UNEP	UNEP	Umweltprogramm der Vereinten Nationen
US	US	Vereinigte Staaten
UV	UV	Ultraviolett
V	V	Vanadium
V.I.	V.I.	Viskositätsindex
VOCs	VOCs	Flüchtige organische Verbindungen
W	W	Wolfram
WWTP	ABA	Abwasserbehandlungsanlage
yr	j	Jahr
Zn	Zn	Zink
ZnO	ZnO	Zinkoxid

9 ANNEXES

9.1 Annex I. Questionnaire used to gather environmental information on SIC installations

		EUROPEAN COMMISSION DIRECTORATE-GENERAL JRC JOINT RESEARCH CENTRE Institute for Prospective Technological Studies (Seville) European IPPC Bureau				
<u>IPPC QUESTIONNAIRE ON THE PRODUCTION OF SPECIALITY INORGANIC CHEMICALS (SIC)</u>						
PURPOSE OF THE QUESTIONNAIRE Within the framework of the implementation of the IPPC Directive and the elaboration of the European reference document on the Best Available Techniques (BAT) for the production of Speciality Inorganic Chemicals (SIC), the document also referred to as the						
HOW IS THE SUBMITTED INFORMATION GOING TO BE USED? The information submitted will only be used for the purpose of the SIC BREF and in a form that will prevent the identification from which specific company or production site it originates. The submitted data will only be dealt with by EIPPCB personnel (th						
IF ANY DATA REQUESTED IS CONFIDENTIAL, PLEASE SPECIFY THIS Confidentiality should not generally be an issue as the vast majority of consumption and emission data included in this questionnaire are provided to national permitting authorities and entered onto public registers (when they are not simply part of compa						
WHAT IF I DON'T HAVE ALL THE INFORMATION REQUESTED? You are asked to submit the information that you have to hand. Partial information is also useful.						
WHICH CELLS DO I HAVE TO FILL? The cells that require information or data are coloured blue. Please feel free to add any of your relevant information here.						
THE FOLLOWING FIGURE SUMMARISES HOW YOUR INSTALLATION NEEDS TO BE SEEN TO FILL THE QUESTIONNAIRE CORRECTLY						
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%; text-align: center; color: red;">INPUTS</td> <td style="width: 34%; text-align: center;"> <div style="border: 2px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: 80%;"> Speciality Inorganic Chemicals (SIC) Installation Assessed </div> </td> <td style="width: 33%; text-align: center; color: green;">OUTPUTS</td> </tr> </table>				INPUTS	<div style="border: 2px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: 80%;"> Speciality Inorganic Chemicals (SIC) Installation Assessed </div>	OUTPUTS
INPUTS	<div style="border: 2px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: 80%;"> Speciality Inorganic Chemicals (SIC) Installation Assessed </div>	OUTPUTS				
Person completing the questionnaire						
Name:						
Job title:						
e-mail:						
Tel.						
This information will only be used if further clarification is needed.						
FOR FURTHER INFORMATION ON THIS QUESTIONNAIRE, PLEASE CONTACT:						
		Serge Roudier (EIPPCB), tel. 34+ 95 448 8308				
		e-mail: serge.roudier@cec.eu.int				
WHEN COMPLETE, PLEASE SEND THIS QUESTIONNAIRE TO serge.roudier@cec.eu.int						

1. GENERAL INFORMATION ABOUT THE SIC INSTALLATION	
Country where the installation is located	
Name of the company	
Name of the installation (or city where it is located)	
Date of entry into operation	
Year of reference for the data provided in this questionnaire	
Additional information	

3. APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES AT THE SIC INSTALLATION				
Installation: -				
SPECIALITY CHEMICALS PRODUCED AT THE INSTALLATION				
Family of SIC substances produced				
	production of inorganic pigments (other than TiO ₂ and carbon black)			
	production of inorganic explosives by chemical processes			
	production of cyanides			
	production of phosphorus compounds			
	production of silicones			
	production of soluble salts of nickel			
SIC substances produced				
By-products generated		Outcome		

BRIEF DESCRIPTION OF THE PROCESSES

Please mention the list of processes/activities carried out at your installation (storage already partially included). For a better understanding of your process, please add a flow chart of the installation to the next worksheet.

	Processes or activities carried out	Short description/Remarks	Outputs (i.e. emissions to air and water, residues, noise, odour)	Inputs (e.g. raw material, energy, water)
1	Gas storage			
2	Liquid storage			
3	Solid (including waste) storage			
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				

AIR ABATEMENT SYSTEMS USED				
Please mention in the following table which types of flue-gas cleaning systems are used in your installation				
	Type of abatement system in use	Abatement efficiency* %	Basis of the efficiency*	Remarks
A1	Dry electrostatic precipitator		PM	
A2	Wet electrostatic precipitator		PM	
A3	Cyclone		PM	
A4	Quench			
A5	Bag filter		PM	
A6	Baghouse filter with active carbon injection		PM	
A7	Acid wet scrubber			
A8	Alkaline wet scrubber			
A22	Water scrubber			
A9	Additional scrubber system			
A10	Dry scrubber with lime injection			
A11	Non selective catalytic reduction		NO _x	
A12	Selective catalytic reduction for NO _x		NO _x	
A13	Selective catalytic reduction for NO _x and dioxins			
A14	Active carbon filter (steady)			
A15	VOC incinerator		VOC	
A16	Biofilter			
A17				
A18				
A19				
A20				
A21				
* if more than one pollutant is abated by the technique, please report abatement efficiency and the basis of the efficiency for each pollutant				
Are you planning to implement any other air abatement technique within the next two years?				
NO	If yes, please specify which.			

WASTE WATER TREATMENT SYSTEMS USED

Please mention the waste water treatments carried out in your installation which are not part of the waste water treatment plant (WWTP) in the following table

	Abatement system in use	Abatement efficiency %	Basis of the efficiency	Remarks
W11				
W12				
W13				
W14				
W15				
W16				
W17				
W18				

WASTE WATER TREATMENT PLANT (WWTP)

1) Is your installation generating waste water?

If yes, please respond to question 2)

2) Is the waste water generated by your installation treated in a WWTP?

If yes, please respond to question 3)

3) Is the WWTP only treating waste water generated by your installation

Overall efficiency

%
%

In TOC terms

	Possible treatments contained in the WWTP	Applied	Remarks
W1	Sedimentation		
W2	Neutralisation		
W3	Chemical treatment with		
W4	Separation of emulsions		
W5	Filtration		
W6	Dewatering		
W7	Filter press		
W8	Ion exchange		
W9	Flocculation		
W10			
W11			
W12			
W13			
W14			
W15			

Are you planning to implement any other water treatment within the next two years?

NO If yes, please specify which.

INCLUDE A FLOW CHART OF THE INSTALLATION HERE

Installation -

Ideally, the flow chart should show the various process steps, the flow of raw materials and finished products, and the main emissions.

4. OUTPUTS FROM THE SIC INSTALLATION

Installation: -

SIC PRODUCTS

Name of products with a positive market price					
Annual amount of products manufactured (tonnes/yr)					
Electricity (MWh/yr)					
Heat (MWh/yr)					

Notes: C=Continuous, D=Discontinuous, IM= Indirect measurement, E=estimated

If an emission parameter is not applicable for the process, include N/A in the table. If you know that there may be some emission but you don't have a value for it, please leave the cell blank.

AIR EMISSIONS	Types of measurement				
Parameter	(C, D, IM, E)	Concentration	Units	Load	Units
Averaging time period					
CO ₂					kg/yr
Dust			mg/Nm ³		kg/yr
NH ₃			mg/Nm ³		kg/yr
NO _x			mg/Nm ³		kg/yr
N ₂ O			mg/Nm ³		kg/yr
VOC (Volatile Organic Compounds)			mg/Nm ³		kg/yr
SO _x			mg/Nm ³		kg/yr
CFC			mg/Nm ³		kg/yr
Chlorobenzenes			mg/Nm ³		kg/yr
CH ₄			mg/Nm ³		kg/yr
CO			mg/Nm ³		kg/yr
HCN			mg/Nm ³		kg/yr
HCl			mg/Nm ³		kg/yr
HF			mg/Nm ³		kg/yr
H ₂ S			mg/Nm ³		kg/yr
Total metals			mg/Nm ³		kg/yr
As			mg/Nm ³		kg/yr
Hg			mg/Nm ³		kg/yr
Cd			mg/Nm ³		kg/yr
PAH			mg/Nm ³		kg/yr
PCB			mg/Nm ³		kg/yr
PCDD/PCDF			(ngTEQ/Nm ³)		g/yr
Odour					
Noise					

Note: N means normal conditions (0°C and 1 atm). Please give the data from dry conditions.

WATER EMISSIONS	Types of measurement				
	(C, D, IM, E)	Concentration	Units	Load	Units
Averaging time period					
Waste water generated					m ³ /yr
SS (Suspended Solids (dried 105 °C))			mg/l		kg/yr
TOC (Total Organic Carbon)			mg/l		kg/yr
BOD ₅ (Biological Oxygen Demand 5 days)			mg/l		kg/yr
COD (Chemical Oxygen Demand 2 hours)			mg/l		kg/yr
AOX (Adsorbable Organic Halogens)			mg/l		kg/yr
Total metals			mg/l		kg/yr
Al			mg/l		kg/yr
As, total			mg/l		kg/yr
B, total			mg/l		kg/yr
Cd, total			mg/l		kg/yr
Chlorides			mg/l		kg/yr
CN (free)			mg/l		kg/yr
Cr, total			mg/l		g/yr
Cr (VI)			mg/l		kg/yr
Cu, total			mg/l		kg/yr
F, total			mg/l		kg/yr
Fe			mg/l		kg/yr
Hg			mg/l		kg/yr
Hydrocarbons			mg/l		kg/yr
Mn, total			mg/l		kg/yr
Total Nitrogen (as N)			mg/l		kg/yr
Nitrite N (NO ₂ - N)			mg/l		kg/yr
Ni, total			mg/l		kg/yr
Nitrates			mg/l		kg/yr
P, total			mg/l		kg/yr
Pb, total			mg/l		kg/yr
Phenols			mg/l		kg/yr
Sn			mg/l		kg/yr
Sulphates			mg/l		kg/yr
Zn, total			mg/l		kg/yr
WASTE GENERATED					
Waste generated in the process					
Annual amount of waste (tonnes/yr)					
Composition of waste and origin in the process					
Subsequent outcome					

5. GOOD ENVIRONMENTAL PRACTICES	
Installation: -	
<p>The information included in this worksheet concerns those techniques (which are already implemented or that will be implemented shortly in your installation) that you consider to be Good Environmental Practices (GEP). For each technique, please provide i</p>	
Information	
Description	
Achieved environmental benefits	
Cross-media effects	
Operational data	
Applicability	
Economics	
Driving force for implementation	
Example plants	
Reference literature	
Information	
Description	
Achieved environmental benefits	
Cross-media effects	
Operational data	
Applicability	
Economics	
Driving force for implementation	
Example plants	
Reference literature	
<p>Duplicate the above format to provide information on all the techniques applied in your installation that you consider to be GEP</p>	