



Magisterarbeit

Erarbeitung eines Konzeptes zur Einhaltung der neu zu erwartenden Abwassergrenzwerte für die Harnstoff- und Melaminanlagen

erstellt für

AMI Agrolinz Melamine International GmbH
a subsidiary of Borealis AG

Vorgelegt von:

Dominika Oktawiec

0535375

Betreuer/Gutachter:

Dipl.-Ing.Dr. techn. Mickael Planasch

Ao.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.techn. Josef Draxler

Leoben, 10.03.09

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Magisterarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Kurzfassung

Erarbeitung eines Konzeptes zur Einhaltung der neu zu erwartenden Abwassergrenzwerte für die Harnstoff- und Melaminanlagen

Der Hintergrund der Diplomarbeit war die Einführung der IPPC- Richtlinie und die Anpassung der Abwasserbehandlung an den Stand der Technik.

Im ersten, theoretischen Teil wurde die derzeit gültige rechtliche Lage bezüglich Abwasser aus Harnstoff- und Melaminanlagen erhoben und die Umsetzung der IPPC- Richtlinie in Österreich und deren zukünftige Auswirkung auf das Unternehmen beschrieben. Weiteres wurde der Stand der Technik für die Harnstoff- und Melaminerzeugung und sowie für die Behandlung der dabei anfallenden Abwässern beschrieben. Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Ist-Stand Erhebung, mit den Schwerpunkten Wasserverbrauch, Abwasserentstehung und Behandlung. Zu dem Zweck wurden Massenbilanzen erstellt und die Zusammensetzung der wichtigsten Ströme analysiert.

Mit Hilfe der gesammelten Informationen wurden im dritten Teil Verbesserungsmöglichkeiten erarbeitet. Diese wurden für jede Anlage einzeln vorbereitet und bezüglich Leistungsverbesserung und Wirtschaftlichkeit bewertet. Als Ergebnis wurden die in der Zukunft zu erwartenden Abwassergrenzwerte ermittelt und technische Maßnahmen beschreiben, die benötigt werden um die zukünftigen Anforderungen zu erfüllen.

Abstract

Development of a concept for wastewater limit values compliance for Urea and Melamine plants

The background of the diploma thesis is the implementation of the IPPC-directive and the adjustment of the waste water treatment of urea and melamine plants to the state of the art.

First, the present legal situation in terms of waste water from urea and melamine plants is defined and the implementation of the IPPC-directive in Austria and its future impact on the company is described. Furthermore the state of the art for urea and melamine manufacturing and treatment of their waste water is presented. In the second part of my thesis the present situation concerning water consumption, waste water formation and treatment is shown. For this purpose mass balances were prepared and the composition of the most important streams were analyzed. Based on the conclusions of the former chapters improvement possibilities for the plants are described. These include technical and economic information, e.g. cost saving opportunities.

As an overall result of the diploma thesis, possible future emission limits for waste water of the different plants were evaluated and an action plan was presented, that would be needed for reaching these new limits.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	5
1.1 Problemstellung	5
1.2 Zielsetzung.....	5
2 GRUNDLAGENTEIL.....	6
2.1 Unternehmen- und Standortbeschreibung	6
2.1.1 Unternehmensbeschreibung	6
2.1.2 Standortbeschreibung	7
2.2 Rechtliche Grundlagen	8
2.2.1 Die Entwicklung der rechtlichen Situation der Firma AMI am Standort Linz im Bereich Abwasserbeseitigung von den Harnstoff- und Melaminanlagen	8
2.2.2 Die Umsetzung der IPPC- Richtlinie in Österreich und deren Auswirkung auf AMI	8
2.2.2.1 Allgemeines	8
2.2.2.2 IPPC- Richtlinie/BAT	8
2.2.2.3 Anlagengenehmigungen	10
2.2.2.4 Umsetzung in Österreich.....	10
2.2.2.5 Einreichung der Firma AMI.....	12
2.2.3 Bestimmung, der in Zukunft zu erwartenden Grenzwerte.....	12
2.2.3.1 Allgemeines	12
2.2.3.2 Übergang von Stand der Technik zu Emissionsgrenzwert.....	13
2.2.3.3 Termine, Friste	14
3 STAND DER TECHNIK	15
3.1 Stand der Technik der Abwasserbehandlung	15
3.1.1 Reduktion der Abwasserströme und Emissionen	15
3.1.2 Beste verfügbare Techniken für Abwasserbehandlung	17
3.1.3 Prozesswasserbehandlung	18
3.1.4 Einleitung in den Oberflächengewässer	18



3.2	Stand der Technik bei der Harnstoffherzeugung.....	20
3.2.1	Chemische und physikalische Eigenschaften des Harnstoffes	20
3.2.2	Harnstoffherzeugungsverfahren.....	21
3.2.2.1	CO ₂ -Stripping-Verfahren der Firma Stamicarbon (Referenzanlage SKW Piersteritz).....	21
3.2.2.2	NH ₃ -Stripping-Verfahren (Snamprogetti-Verfahren).....	23
3.2.2.3	Lösungs-Kreislauf-Verfahren nach Toyo-Verfahren (Referenzanlage BASF, Ludwigshafen, De [19])	25
3.2.2.4	IDR-Verfahren (Isobaric double recycling process)	27
3.2.2.5	ACES Verfahren.....	28
3.2.3	Beste verfügbare Techniken für die Behandlung der Abwässer aus der Harnstoffproduktion.....	29
3.2.3.1	Desorber und Hydrolyser	29
3.2.3.2	Stripping und Deep Hydrolyser – System der Firma Snamprogetti	31
3.2.3.3	Destillation und Hydrolyser.....	32
3.2.3.4	Stripping und Hydrolyser.....	33
3.2.3.5	Biologische Wasseraufbereitung	35
3.2.3.6	CO ₂ /NH ₃ Entfernung und anschließend biologische Wasseraufbereitung [20].....	35
3.2.4	Spezifisches BAT für Abwasser von Harnstoff- und UAN- Anlagen.....	35
3.2.5	Benchmarking.....	37
3.3	Stand der Technik bei der Melaminerzeugung.....	38
3.3.1	Chemische und physikalische Eigenschaften des Melamins	38
3.3.2	Melaminerzeugungsverfahren.....	39
3.3.2.1	Hochdruckverfahren	40
3.3.2.2	Niederdruckverfahren.....	44
3.3.3	Beste verfügbare Techniken für die Abwasserbehandlung aus der Melaminherstellung.....	47
3.3.3.1	Thermische Zersetzung des Melamins mit anschließender Filtration - Patent WO 01/46159 A2 [34].....	47
3.3.3.2	Thermische Hydrolyse des Melamins – Patent IT 0 128 2370 [35]	48
3.3.3.3	Thermische Hydrolyse des Melamins – Patent IT 0 128 369 [36]	48
3.3.3.4	Rückführung der Mutterlauge – Patent WO 02/100839 A1 [37]	48
3.3.3.5	Membranfiltration – Patent WO 2006/042760 A1 [38]	49



3.3.3.6	Hydrolyser und Stripper – Patent WO/2006/133966 [45]	49
3.3.4	Spezifisches BAT für Abwasser von Melaminanlagen	50
4	IST-STAND ERHEBUNG	52
4.1	Abwassersystem am Standort Linz	52
4.2	Erfassung der Zusammensetzung der gewählten Abwasserströme	53
4.2.1	Probenahme	54
4.2.2	OAT- und Melaminbestimmung	57
4.2.3	Harnstoffbestimmung	58
4.2.4	NH ₃ - Bestimmung	59
4.2.5	Ergebnisse	59
4.2.6	Auswertung der Ergebnisse	60
5	ERGEBNISSE / DISKUSSION	61
5.1	Verbesserungspotenzial der Anlagen	61
5.1.1	Melamin 2-4	61
5.1.1.1	Temperaturerhöhung im Hydrolyser	61
5.1.1.2	Bau einer neuen Hydrolyser-Stripper Anlage	61
5.1.1.3	Alternative Behandlungsmethoden	62
5.1.2	Melamin 5	63
5.1.2.1	Trennung und Nutzung des Waschwassers in den Vakuumtrommelfiltern F-530 A/B (Vermeiden)	63
5.1.2.2	Verminderung des Filterwaschwasserverbrauchs durch Düsenoptimierung (Vermeiden)	66
5.1.2.3	Optimierung der Hydrolyser (Behandeln)	68
5.1.2.4	Bau einer neuen Hydrolyser-Stripper Anlage	71
5.1.3	Harnstoffanlage	71
5.1.4	Vermeiden bzw. Vermindern des zur Rückgutauflösung benötigten Wassers in der Harnstoffverladung	71
5.1.5	Bau einer thermischen Abwasseraufbereitungsanlage	72
5.1.6	Entscheidung	72
5.2	Zukunftszenarien	73
6	ZUSAMMENFASSUNG	74
6.1	Einleitung	74



6.2	Stand der Technik.....	74
6.3	Ist-Stand.....	75
6.3.1	Harnstoffanlage	75
6.3.2	Melamin 2-4 und TAA West	75
6.3.3	Melamin 5 und TAA Ost.....	76
6.4	Zukunft.....	76
6.5	Konklusion	77
6.5.1	Harnstoffanlage	77
6.5.2	Melaminanlagen.....	77
7	VERZEICHNISSE	79
7.1	Literatur.....	79
7.2	Abkürzungsverzeichnis	83
7.3	Tabellen	85
7.4	Abbildungen.....	85



1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Im Jahr 1996 wurde von der EU eine IPPC- Richtlinie veröffentlicht (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung, 96/61/EG), die von Anlagenbetreibern verlangt, dass die Anlagen in Einstimmung mit den besten verfügbaren Techniken betrieben werden. Die Richtlinie wurde in Österreich umgesetzt und bis Ende Oktober 2007 wurden alle darunter fallende Anlagen eingereicht. Die tatsächliche Auswirkung der IPPC- Richtlinie auf den Betrieb Harnstoff-Melamin bleibt jedoch unklar, weil die zuständige Behörde auf die Einreichungsunterlagen der Fa. AMI noch nicht reagiert hat und die behördlichen Auflagen sich seit 1996 nicht geändert haben.

1.2 Zielsetzung

Der Ziel der Diplomarbeit ist den aktuellen Stand der Technik im Bereich Abwasser für Harnstoff- und Melaminanlagen zu definieren und die in Zukunft zu erwartenden Grenzwerte zu schätzen. Die Ergebnisse werden mit dem ermittelten Ist-Stand verglichen und anhand davon werden mögliche Zukunftsszenarios und die jeweils benötigten Maßnahmen, um die neuen Grenzwerte zu erreichen, definiert.



2 Grundlagenteil

2.1 Unternehmen- und Standortbeschreibung

2.1.1 Unternehmensbeschreibung

Im Jahr 1946 wurden die Österreichischen Stickstoffwerke in Linz gegründet, die im Jahr 1973 in Chemie Linz AG umbenannt worden sind. Zum damaligen Zeitpunkt gehörten Düngemittel, Acrylnitril, Harnstoff, Melamin, Organische- und Pharmachemikalien zum Produktportfolio. Wegen einer großen Vielfalt von Geschäftsbereichen wurde die Entscheidung getroffen, die multidivisionale Chemie Linz AG am Chemiapark Linz umzustrukturieren. Aus dem Kernbereich Ammoniak und deren nachfolgenden Produkte ist AMI Agrolinz GmbH¹⁾ entstanden, die anderen Teilbereiche wurden verkauft. Im Dezember 2006 wurde AMI von der Firma Borealis übernommen.

Neben dem Standort Linz besitzt die Firma AMI zwei 100%ige Tochterunternehmen: Castellanza (Italien), an welchen Harze, Leime, Bulks und Additive produziert werden und Piersteritz (Deutschland) mit einer Hochdruck- Melaminanlage.

Heute sind Melamin und Pflanzennährstoffe die Hauptprodukte, wobei AMI im Geschäftsbereich Melamin Europas größter und der weltweit zweitgrößte Produzent ist. [1]

Tabelle 1: Übersicht über die betriebenen Anlagen und erzeugten Produkte [2][3]

Anlagenübersicht			
Standort Linz			
Anlage	Anzahl	Produkt	Kapazität [t/Jahr]
Ammoniakanlage	2	Ammoniak	500.000
Salpetersäureanlage	2	Salpetersäure	550.000
KAS Anlage	1	KAS-Dünger	670.000
NPK-Anlage	1	NPK-Dünger	410.000
Harnstoffanlage	1	Harnstoff	400.000
HD Melaminanlage	1	Melamin	30.000
ND Melaminanlage	3	Melamin	50.000
Standort Piersteritz (De)			
HD Melaminanlage	1	Melamin	80.000
Standort Castellanza (I)			
Harzanlage	1	MF-Harze	4.000

¹⁾ in Zukunft AMI



2.1.2 Standortbeschreibung

Der Chemiapark Linz hat eine Gesamtfläche von 1,2 km². Nord-östlich grenzt er an der Donau, südlich an die Voest Alpine und westlich befinden sich große Lager der verschiedenen Handelsunternehmen. Es sind ca. 40 Firmen am Standort tätig. Ungefähr drei Viertel der Gesamtfläche gehört der Firma AMI, die auch die wichtigsten infrastrukturellen Einrichtungen betreibt. [1]

Das Abwassersystem am Chemiapark ist grundsätzlich in zwei von einander getrennte Kanäle gegliedert: der „Biokanal“ und der „Kühlwasserkanal“. Vorwiegend organisch belastete Abwässer, wie z. B. Sanitärwasser werden in den „Biokanal“ und vorwiegend anorganisch belastete Abwässer in den „Kühlwasserkanal“ eingeleitet.

Der Biokanal ist Eigentum der Firma DSM. Das in den „Biokanal“ geleitete Abwasser wird über eine biologische innerbetriebliche Abwasserreinigungsanlage behandelt, die von der Firma DFCA betrieben wird. Im Jahr 2000 wurden zwei weitere Belebungsbecken für die N-Entfernung eingerichtet. Diese so vorgereinigten Abwässer werden weiter in den Umleitungskanal der Linz Service GmbH und anschließend in die Kläranlage Asten abgeführt. [48]

Der „Kühlwasserkanal“ wird von AMI betrieben und leitet dessen Wasser direkt in die Donau. Am Auslauf des Kanals befindet sich eine Notneutralisationseinrichtung.

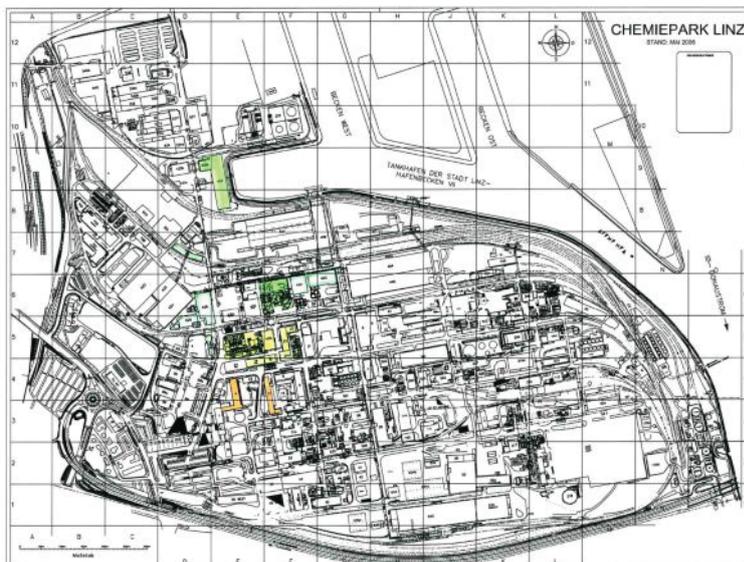


Abbildung 1: Grundriss des Chemiaparks. Gelb – Melaminanlagen, grün - Harnstoffanlage



2.2 Rechtliche Grundlagen

2.2.1 Die Entwicklung der rechtlichen Situation der Firma AMI am Standort Linz im Bereich Abwasserbeseitigung von den Harnstoff- und Melaminanlagen

Dieser Kapitel befindet sich im Anhang.

2.2.2 Die Umsetzung der IPPC- Richtlinie in Österreich und deren Auswirkung auf AMI

2.2.2.1 Allgemeines

Eines der Ziele des fünften Umwelt-Aktionsprogramms der Europäischen Union (1992-2000) war die Verminderung der Umweltverschmutzung und die Umsetzung von den dazu benötigten Rechtsvorschriften. Das Ergebnis war unter anderen die IPPC Richtlinie - Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (96/61/EG), die am 30. Oktober 1996 in Kraft getreten ist. (Am 29. Januar 2008 ist eine kodifizierte Verfassung in deutscher Sprache veröffentlicht worden).

"Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung" umfasst alle Maßnahmen, die zur Gewährleistung des hohen Schutzniveaus für die Umwelt (Luft, Wasser, Boden) dienen. Dabei ist eine effektive Ressourcenwirtschaft gegenüber End-of-Pipe Behandlungen zu bevorzugen. Die von Unternehmen gesetzten Maßnahmen müssen den Besten Verfügbaren Techniken entsprechen (BAT – Best Available Technology), auf die sich die Abluft- und Abwasseremissionsgrenzwerte und äquivalente Parameter (z.B. pH, Temperatur) beziehen.

Der Geltungsbereich der IPPC- Richtlinie beschränkt sich auf die im Anhang I gelisteten Tätigkeiten (z.B. Branchen, Industrieanlagen). Die Harnstoffanlagen fallen unter Punkt 4.3. Chemieanlagen zur Herstellung von phosphor-, stickstoff- oder kaliumhaltigen Düngemitteln (Ehrnährstoff- oder Mehrnährstoffdünger). Die Melaminanlagen

2.2.2.2 IPPC- Richtlinie/BAT

Der Begriff „beste verfügbare Techniken“ beschreibt „den effizientesten und fortschrittlichsten Entwicklungsstand der Tätigkeiten und entsprechenden Betriebsmethoden, der spezielle Techniken als praktisch geeignet 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“ [6]



Der Begriff „Techniken“ beinhaltet „sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt wird“. [6]

„Verfügbar“ steht „für Techniken, 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, egal, ob diese Techniken innerhalb des betreffenden Mitgliedstaats verwendet oder hergestellt werden, sofern sie zu vertretbaren Bedingungen für den Betreiber zugänglich sind“. [6]

„Beste“ sind „die Techniken, die am wirksamsten zur Erreichung eines allgemein hohen Schutzniveaus für die Umwelt insgesamt sind“. [6]

Laut IPPC- Richtlinie müssen die besten verfügbaren Techniken folgende Punkte zu berücksichtigen:

- „Einsatz abfallarmer Technologie
- Einsatz abfallarmer Stoffe
- Förderung der Rückgewinnung und Wiederverwertung der bei den einzelnen Verfahren erzeugten und verwendeten Stoffe und gegebenenfalls der Abfälle
- Vergleichbare Verfahren, Vorrichtungen und Betriebsmethoden, die mit Erfolg im industriellen Maßstab erprobt wurden
- Fortschritte in der Technologie und in den wissenschaftlichen Erkenntnissen
- Art, Auswirkungen und Menge der jeweiligen Emissionen
- Zeitpunkte der Inbetriebnahme der neuen oder der bestehenden Anlagen
- Für die Einführung einer besseren verfügbaren Technik erforderliche Zeit
- Verbrauch an Rohstoffen und Art der bei den einzelnen Verfahren verwendeten Rohstoffe (einschließlich Wasser) sowie Energieeffizienz
- Die Notwendigkeit, die Gesamtwirkung der Emissionen und die Gefahren für die Umwelt so weit wie möglich zu vermeiden oder zu verringern
- Die Notwendigkeit, Unfällen vorzubeugen und deren Folgen für die Umwelt zu verringern



- Die von der Kommission gemäß Artikel 17 Absatz 2 Unterabsatz 2 oder von internationalen Organisationen veröffentlichten Informationen.“ [8]

Im Anhang III der Richtlinie sind alle Schadstoffe genannt, die im Falle einer IPPC-Einreichung für die betroffenen Anlagen berücksichtigt werden müssen. Davon sind für den Betrieb von Harnstoff- und Melaminanlagen folgenden Stoffe von der Bedeutung:

- Luftschadstoffe: Stickoxide und sonstige Stickstoffverbindungen; Staub
- Wasserschadstoff: Stoffe, die zur Eutrophierung beitragen (insbesondere Nitrate und Phosphate); Stoffe die sich ungünstig auf den Sauerstoffgehalt auswirken (und sich mittels Parametern wie BSB und CSB messen lassen)

2.2.2.3 Anlagengenehmigungen

Alle in die IPPC- Richtlinie fallende Anlagen müssen laut der IPPC Richtlinie genehmigt werden. Es wird zwischen neuen und bestehenden Anlagen unterschieden. „Bestehende Anlagen sind Anlagen, die am 30. Oktober 1999 im Rahmen der vor diesem Tag bestehenden Rechtsvorschriften in Betrieb oder zugelassen waren oder nach Ansicht der zuständigen Behörde Gegenstand eines vollständigen Genehmigungsantrags waren, sofern die zuletzt genannte Anlagen spätestens am 30. Oktober 2000 in Betrieb genommen wurden“ [11]. Die Anlagen mussten bis spätestens 30. Oktober 2007 in Übereinstimmung mit den IPPC- Richtlinie Anforderungen betrieben werden. Alle anderen Anlagen sind neue Anlagen und dürfen nicht mehr ohne entsprechende Genehmigung in Betrieb genommen werden.

Die Genehmigung muss die Emissionsgrenzwerte für die Schadstoffe, die in Anhang III genannt sind, enthalten. Die Genehmigung kann auch „geeignete Auflagen zum Schutz des Bodens und des Grundwassers sowie Maßnahmen zur Behandlung der von der Anlage erzeugten Abfälle“ erhalten. „Gegebenenfalls können die Grenzwerte durch äquivalente Parameter bzw. äquivalente technische Maßnahmen erweitert oder ersetzt werden“. [12]

Die Einhaltung der Grenzwerte muss ständig überwacht und die Ergebnisse regelmäßig an die zuständige Behörde gesendet werden.

2.2.2.4 Umsetzung in Österreich

Die Umsetzung der IPPC- Richtlinie erfolgte in Österreich durch die Novelle der Gewerbeordnung 1994 (GewO), des Abfallwirtschaftsgesetzes 2002, des Emissionsschutzgesetzes für Kesselanlagen, des Mineralrohstoffgesetzes und diversen IPPC Rechtsvorschriften der Bundesländer. [10]



Jene Anlagen, die als IPPC- Betriebsanlagen gelten, sind in der Anlage 3 der Gewerbeordnung vom 25. Juni 2005 aufgezählt, wobei Harnstoff- und Melaminanlagen unter Punkt 4.3 - Anlagen zur Herstellung von phosphor-, in stickstoff- oder kaliumhaltigen Düngemitteln (Ehrnährstoff- oder Mehrstoffdünger) aufgelistet sind.

Die Frist für eine Umsetzung wurde in § 81c GewO definiert und entsprach jener der IPPC Richtlinie.

Die Schadstoffliste wurde in der Anlage 4 der GewO veröffentlicht.

Um eine Anlage zu genehmigen muss bewiesen werden, dass die Anlage dem Stand der Technik entspricht (§71 a). Die Aufzählung einspricht der Liste auf den Seiten 11-12 der IPPC- Richtlinie. Zusätzlich sind noch Voraussetzungen aus § 77a Abs. 1 GewO 1994 zu erfüllen:

- „Alle geeigneten und wirtschaftlich verhältnismäßigen Vorsorgemaßnahmen gegen Umweltverschmutzungen sind insbesondere durch den Einsatz von dem Stand der Technik entsprechenden technologischen Verfahren, Einrichtungen und Betriebsweisen sowie durch die effiziente Verwendung von Energie getroffen
- Die notwendigen Maßnahmen werden ergriffen, um Unfälle zu verhindern und deren Folgen zu begrenzen
- Die erforderlichen Maßnahmen werden getroffen, um bei der Auflassung der Behandlungsanlage die Gefahr einer Umweltverschmutzung zu vermeiden und um einen zufriedenstellenden Zustand des Betriebsanlagengeländes wiederherzustellen“

Alle zehn Jahre ist gemäß § 81b GewO1994 zu prüfen, ob sich der die IPPC- Anlage betreffende Stand der Technik wesentlich geändert hat.

Auch vor Ablauf der Zehnjahresfrist kann die Behörde entsprechende Maßnahmen mit Bescheid anordnen, wenn:

- „wesentliche Änderungen des Standes der Technik eine erhebliche Verminderung der Emissionen ermöglichen, ohne unverhältnismäßig hohe Kosten zu verursachen
- die Betriebssicherheit die Anwendung anderer Techniken erfordert
- die durch die IPPC-Anlage verursachte Umweltverschmutzung so stark ist, dass neue Emissionsgrenzwerte festzulegen sind.“

Im Genehmigungsbescheid sind Emissionsgrenzwerte für alle in relevanter Menge emittierten Schadstoffe nach Anlage 4 GewO festzulegen. Alternativ können andere, technisch ebenso geeignete Maßnahmen vorgesehen werden.



2.2.2.5 Einreichung der Firma AMI

Dieses Kapitel befindet sich im Anhang.

2.2.3 Bestimmung, der in Zukunft zu erwartenden Grenzwerte

2.2.3.1 Allgemeines

Das Prinzip der Besten Verfügbaren Techniken verlangt ständige Entwicklung, so dass schadstoffbezogene Grenzwerte weiter gesenkt werden. Deswegen müssen Unternehmen sich laufend über den neuesten Stand der Technik informieren um die in Zukunft zu erwartenden Grenzwerte zu ermitteln und entsprechende Maßnahmen rechtzeitig umzusetzen.

BAT bedeutet, dass die im Anhang IV der IPPC- Richtlinie gelistete Anforderungen erfüllt werden müssen. Die EIPPC (European Integrated Pollution Prevention and Control) Büro mit dem Sitz in Sevilla hat die Aufgabe, die Informationen über die besten verfügbaren Techniken zu erarbeiten und regelmäßig zu veröffentlichen. Diese Dokumente werden BREF genannt und dienen den Behörden in den Mitgliedstaaten der EU als Unterstützung bei der Anlagengenehmigung und Festlegung von Grenzwerten, sowie Unternehmen als Information über den Stand der Technik.

An der Erstellung der BREFs arbeiten TWGs (Technical Work Groups), die Vertreter der Mitgliedstaaten, Industrie und Umweltschutzorganisationen vereinigen. Als Resultat entstehen Leitfäden, die beschreiben, was technisch und ökonomisch für die Industrie möglich ist, um die Umwelt mehr zu schonen. Dabei wird sowohl der Einsatz konkreter technischer Lösungen, als auch die einzuhaltenden möglichen Grenzwerte definiert. Weil die Industrie sehr umfangreich und vielfältig ist, wurde für jede Industriesparte ein vertikales BREF, die produktionsbezogene Informationen beinhalten, vorbereitet. Zusätzlich wurden auch horizontale BREF verfasst, die Themen, die für die ganze Industrie relevant sind, behandeln. Dabei sind keine konkreten Techniken bevorzugt, sondern die wichtigsten Erkenntnisse, die wesentlichen Schlussfolgerungen zu BAT und die sich ergebenden Emissionswerte (Referenzwerte) beschrieben.

BREFs, die für die Harnstoff- und Melaminanlagen relevant sind:

- Harnstoff „Large Volume Inorganic Chemicals, Ammonia, Acids and Fertilisers“ (LVIC AAF) [13]
- Melamin „Large Volume Organic Chemicals“ (LVOC) [14]
- “Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management System in the Chemical Sector” (horizontal BREF) [15]



Die letzte endgültige Version von LVIC AAF wurde im August 2007 veröffentlicht und wird derzeit nicht bearbeitet. In LVOC von Februar 2003 ist ein kleines Kapitel Melamin gewidmet. Es wird zurzeit an einer neuen Ausgabe gearbeitet, in welcher vermutlich ein eigenes Kapitel über Melamin vorgesehen ist. Der Erscheinungstermin ist in ungefähr 2,5 Jahren geplant.

Unabhängig vom EIPPC Büro wurden in einer Monographie der EFMA (European Fertilizers Manufactures Association) Techniken für Harnstoffanlagen mit darauf bezogenen Grenzwerten definiert. An der Grenzwertebestimmung nahmen die Mitglieder teil. Zur Zeit der Broschüreneerstellung war AMI kein Mitglied der EFMA.

2.2.3.2 Übergang von Stand der Technik zu Emissionsgrenzwert

Wie bereits zuvor beschrieben, sind jene Grenzwerte, die in den BREFs genannt worden sind, nur Referenzwerte und nicht rechtsverbindlich. Sie sind aber die Grundlage für die Grenzwerte und somit auch für die Gesetzgebung in den Mitgliedstaaten. Es sind folgende Aspekte von Bedeutung:

- Bestimmte Technologien werden als Basis für Grenzwert vorgeschrieben,
- Technische und ökonomische Aspekte werden in den neuen und bestehenden Anlagen des Sektors verglichen,
- Die Grenzwerte werden unter Berücksichtigung der technischen Besonderheiten der Anlage, des Standortes und der lokalen Umweltbedingungen bestimmt, d.h. es gibt einen undefinierten Spielraum bei der Grenzwertebestimmung,
- „Die wirtschaftliche Verhältnismäßigkeit“ wird in Betracht gezogen. Dabei wird das Kosten/Nutzen Verhältnis und Vertretbarkeit im Sektor verstanden. Es ist allerdings auch die Betrachtung anlagenspezifischer Gegebenheiten möglich,
- Die Abweichen vom Stand der Technik ist möglich, wenn es zum bestmöglichen „Schutz der Umwelt insgesamt“ dient.[16]

In Österreich werden die Abwasseremissionsgrenzwerte in der AEV definiert. Vergleicht man die AEV Düngemittel Grenzwerte mit den Angaben, die in verschiedenen Publikationen über den Stand der Technik existieren, stellt man fest, dass die AEV nicht mehr den Stand der Technik repräsentiert. Dies wurde auf Anfrage am BMLWUF durch Herrn Friedrich Hefler, verantwortlich für die Erarbeitung der AEV, bestätigt. Eine Fortschreibung der AEV ist vorgesehen, wobei die Erarbeitung der neuen AEV in enger Abstimmung mit der Industrie durchgeführt werden soll [14]. Diesbezüglich wurde seitens BMLWUF im Jahr 2005 Kontakt mit AMI aufgenommen, wobei ein Entwurf der neu bearbeitenden AEV vorgestellt wurde (2005). Dieser Entwurf war mit der Schrift aus Jahr 1996 ident und würde in dieser Form vermutlich nicht veröffentlicht werden.



2.2.3.3 Termine, Friste

Um ein Termin feststellen zu können sind folgende Punkte zu beachten:

Die endgültige Version von BREF LVIC AAF wurde schon veröffentlicht. Jedoch die neueste Auflage der BREF LVOC wird zurzeit vorbereitet. Die Arbeitsdauer kann mit 2,5 Jahren geschätzt werden. In der Zeit werden die Informationen über den Stand der Technik gesammelt um die für die neuen und alten Anlagen erreichbare Grenzwerte zu bestimmen. Vermutlich wird der Gesetzgeber auf die Veröffentlichung der BREF warten und die dort zitierte Grenzwerte bei der neu Verfassung der AEV in Betracht ziehen wird. Für die Erstellung der Unterlagen und Verhandlungen mit der Industrie werden 1-2 Jahre benötigt.

Nachdem die Bearbeitung der AEV abgeschlossen ist, kann die Novelle der AEV, wenn der politische Entschluss fällt, sehr rasch in Kraft treten. Wann die Entscheidung getroffen wird, kann nicht geschätzt werden.

Bei der Anpassung auf den dem Stand der Technik werden die bestehenden Anlagen ein Übergangsfrist bekommen. Die kann zwischen 3 bis 5 Jahre geschätzt werden [15]

Es können keine endgültigen Termine genannt werden, jedoch die kürzeste Zeit, mit der gerechnet werden kann, beträgt **5 - 7 Jahre**.



3 Stand der Technik

3.1 Stand der Technik der Abwasserbehandlung

Das horizontale BREF „Waste Water and Gas Treatment“ gibt ein Übersicht über Stand der Technik der Abwasserbehandlung der chemischen Industrie, ohne zu unterscheiden von welchen Branchen die Abwässer anfallen. Dieses BREF ist mit jeweils gültigen branchenspezifischen vertikalen BREF anzuwenden. Der Inhalt gilt als allgemeiner Stand der Technik und wird teilweise auch in vertikalen BREF zitiert.

Durch den Einsatz von Abwasserbehandlungstechniken sollen die umweltspezifische Leistungen in einer Kombination von Recycling und Rückführung von Massenströmen, effiziente Ausrüstungsauslegung, Reduktion des Abwasservolumens und der Abwasserbelastung durch Kondensatrückführung, Prozess- und Gaswäschewässer, Prozessüberwachungssysteme und angemessene Wartung verbessert werden. Dabei sollten die Schlüsselparameter (z.B. Stickstoff, Dampf, Wasser, Kohlenstoffdioxid) laufend überwacht, dokumentiert und die Massenbilanzen gewartet werden[17].

Bei den Abwasserbehandlungstechniken sind die in den folgenden Kapiteln beschriebene Maßnahmen bevorzugt einzusehen. Die Maßnahmen ermöglichen eine vollständige Nutzung der Rohstoffe und Verminderung der anfallenden Schadstoffe und Abwassermenge:

3.1.1 Reduktion der Abwasserströme und Emissionen

„A. Erfassung aller entstehenden Abwasserströme und Bestimmung ihrer Zusammensetzung, Menge und Veränderung

B. Minimierung des Wasserverbrauchs im Prozess durch Einsatz von

- Wasserfreien Techniken bei der Vakuumherzeugung und Reinigung (z. B. Einsatz des Produkts als Flüssigkeitsring in Vakuumpumpen, Einsatz von Trockenläuferpumpen)
- Gegenstromwäsche statt Gleichstromwäsche
- Sprühwasser (statt Wasserstrahl)
- Geschlossene Kühlwasserkreisläufe
- Überdachung der Anlagen zur Minimierung des Eindringens von Niederschlagswasser (soweit vereinbar mit Gesundheits- und Sicherheitsbelangen)
- Managementmaßnahmen wie Zielsetzungen für den Wasserverbrauch und transparente Kostenzuordnung für Wasser



- Wasserzähler im Prozess zum Erkennen der Bereiche mit hohem Verbrauch

C. Minimierung der Prozesswasserverschmutzung durch Rohstoffe, Produkte oder Abfälle durch Einsatz folgender Gegenmaßnahmen:

- korrosionsfeste Materialien für die Produktionsanlage und das Abwassersystem, um Leckagen vorzubeugen und den Eintrag von Metallen in das Abwasser durch Auflösen zu vermindern
- Indirektkühlung (wenn Direktkühlung nicht prozessbedingt erforderlich)
- schadstoffarme Roh- und Hilfsstoffe
- nichttoxische oder weniger toxische Kühlwasserzusätze
- Lagerung von Behältern auf Betonboden mit Auffangvorrichtung
- Auffangmaterialien für verschüttete Flüssigkeiten an strategischen Punkten im Umkreis der Einrichtung
- Maßnahmenpläne für das unvorhergesehene Verschütten/Überlaufen
- trockene Reinigungsmethoden
- regelmäßige Kontrolle auf Undichtigkeiten und Reparaturbereitschaft
- Trennkanalisation mit getrennter Sammlung von Prozessabwasser, häuslichem Abwasser, nicht belastetem Wasser und ölhaltigen Abwasser
- kontaminationsfreie Abwasserableitung
- Löschwasserrückhaltesysteme
- Betonböden in Lade-/Entladezonen mit Entwässerung in Auffangwanne und Fahrkanten / Schwellen zur Verkehrsberuhigung („Sleeping policemen“)
- für Inspektionen und Reparaturen zugängliche Abwassersammelsysteme (Rohre und Pumpen), oberirdisch bzw. in zugänglichen Kanälen, oder leckfreie Sammler durch entsprechende Materialwahl (z.B. verschweißte Rohre aus HDPE oder glasfaserverstärktem Kunststoff)
- Vergleichmäßigung durch Stapeltanks vor Abwasserbehandlung

D. Maximierung der Wiederverwendung des Abwassers durch



- Ermittlung der jeweils niedrigsten erforderlichen Wasserqualität für die verschiedenen Einsätze im Prozess
- Ermittlung der entsprechenden Möglichkeiten zur Wiedernutzung von Abwasser, die mit der erforderlichen Wasserqualität vereinbar sind
- Bereitstellung von Zwischenlagermöglichkeiten für Abwasser für die Wiedernutzung bzw. zur Überbrückung von Zeiten des Anfalls und der Nutzung
- Einsatz von Abscheidern, um die Abtrennung von wasserunlöslichen Stoffen zu unterstützen

E. Maximierung der Stoffrückgewinnung / -Rückhaltung aus Mutterlaugen, die sich selbst nicht für eine Wiederverwendung eignen, durch Optimierung der Verfahren und insbesondere durch die Verbesserung der Aufarbeitung der Mutterlauge.“ [26]

3.1.2 Beste verfügbare Techniken für Abwasserbehandlung

Bei der Abwasserbehandlung sollten folgende Themen betrachtet werden, um die Effizienz der Behandlung zu erhöhen bzw. gewährleisten:

- „Mengenausgleich nutzen, um den Input der Behandlungsanlage hinsichtlich Menge und Fracht zu vergleichmäßigen
- Auffangwannen an Abwassersammelsysteme anbringen, um ausgelaufene Flüssigkeiten aufzufangen und katastrophale Auswirkungen auf die Abwasserbehandlungsanlagen zu vermeiden
- Vermeiden hydraulischer Überlastung von Anlagen durch Einbau eines getrennten Systems zur Entwässerung von Regenwasser oder durch Systeme, die den ersten Schmutzstoß des Regenwassers (welches die Verunreinigungen der Dächer, Straßen und befestigten Flächen enthält) umleiten und der Abwasserbehandlungsanlage zuleiten
- Abwasserströme vorbehandeln, um Stoffe (z. B. Öl, toxische Stoffe, flüchtige Stoffe, Metalle) zu entfernen, welche die biologische Behandlung stören können.“ [26]
- Einsatz prozessintegrierter Maßnahmen anstelle End-of-Pipe Techniken



3.1.3 Prozesswasserbehandlung

Es wurden folgende Vorschläge über die Prozesswasserbehandlung gemacht, die in Betracht zu ziehen sind:

- eine kritische Überprüfung des Bedarfs an wässrigen Abgaswaschsystemen oder, wenn sie im Einsatz sind, Untersuchung des Potenzials der Wasseraufbereitung und Wiederverwendung
- die Minimierung des Wasserbedarfs für Spül- und Dichtungssysteme, die häufig aus Sicherheitsgründen erforderlich sind. Der Wassereinsatz dafür sollte nicht ohne Bewachung oder Begrenzungsmaßnahmen erfolgen
- Entfernung von freiem Öl in einem Ölabscheider vor Einleitung in die Kanalisation
- vor der Einleitung in die Kanalisation sollte, soweit praktisch möglich, eine wirksame Trennung von Wasser und Kohlenwasserstoffen innerhalb der Anlage erfolgen
- wenn machbar, sollte zur Minimierung der von Vakuumsystemen ausgehenden Verschmutzungen in Venturi-Jetanlagen eine Flüssigkeit anstelle von Dampf oder eine Flüssigkeitsringvakuumpumpe, bei der vorzugsweise eine Sperrflüssigkeit verwendet wird, oder eine Trockenvakuumpumpe zur Minimierung der durch Vakuumanlagen verursachten Belastung zum Einsatz kommen
- soweit möglich sollten die Emissionen von Sicherheitsventilen, thermischen Ablassventilen, Ablässen aus der "Double Block"-Isolierung oder aus Doppeldichtungsventilen erfasst werden, da ihre Ableitung in Bereiche, in denen sauberes Regenwasser gesammelt wird, nicht empfehlenswert ist
- Sammlung der Laborabwässer in einem Schmutzwassertank" [18]

3.1.4 Einleitung in den Oberflächengewässer

Nachdem das Abwasser angemessen behandelt wurde, wird es in ein Oberflächengewässer eingeleitet (Flüsse, Seen, Meer). Dabei müssen folgende Anforderungen erfüllt werden:

- Das Flussbett, Ufer oder Biosphäre des Vorfluters dürfen nicht beschädigt werden (z.B. durch zu hohe hydraulische Belastung, Toxizität des Abwassers)
- So weit es möglich ist, ist eine Einleitstelle so zu wählen, dass das Abwasser optimal verteilt wird
- Abwasser, dass nicht aus einer zentralen Kläranlage stammt muss die Einleitungsanforderungen entsprechen, bevor es in den Vorfluter eingeleitet wird



- Einführung eines Überwachungssystems, das die Qualität des eingeleiteten Abwasser regelmäßig überprüft
- Eine Toxizitätsabschätzung ist als ergänzendes Gefährdabschätzungsinstrument anzuwenden

Tabelle 2: BAT- Referenzgrenzwerte für die Einleitung in die Oberflächengewässer [18]

Parameter	Emissionswerte ¹⁾ [mg/l]
Gesamte abfiltrierbare Stoffe ²⁾	10-20
CSB	30-350
Anorganisch N gesamt ³⁾	5-25
P gesamt	0,5-1,5

1) Tagesmittelwert

2) Monatsmittelwert

3) Summe der NH₄-N, NO₂-N und NO₃-N

Die Werte in Tabelle 2 entsprechen dem maximalen Schadstoffgehalt im Abwasser aus der chemischen Industrie nach der biologischen Abwasseraufbereitung, ohne Verdünnung mit Regenwasser und/oder nicht verunreinigtem Kühlwasser. Die CSB Abbauleistung ist auf die Schadstoffrohfracht bezogen, die Reinigungsleistung beträgt 76-96%. Andere Technologien als die biologische Kläranlage sind als gleichwertig zu betrachten, wenn sie vergleichbare Resultate liefern.



3.2 Stand der Technik bei der Harnstoffherzeugung

3.2.1 Chemische und physikalische Eigenschaften des Harnstoffes

Harnstoff (H_2NCONH_2) ist ein weißer, kristalliner Feststoff und weist einen leichten Ammoniakgeruch auf. Die Molmasse beträgt 60 g/mol, Schmelzpunkt liegt zwischen 132-134°C. Die Substanz ist sehr leicht in Wasser löslich und ist nicht giftig.

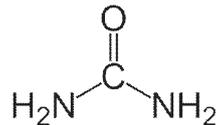
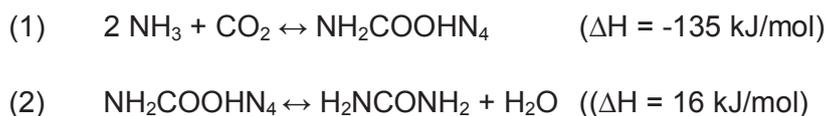


Abbildung 2: Harnstoffstrukturformel [39]

Der Harnstoff wird großtechnisch aus Ammoniak und Kohlenstoffdioxid hergestellt. Die Reaktion verläuft in zwei Schritten, wobei im ersten Schritt Ammoniumcarbamat entsteht:



In der zweiten Teilreaktion entsteht Harnstoff und Wasser. Die Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen und insgesamt exotherm. Sie verlaufen in der flüssigen Phase.

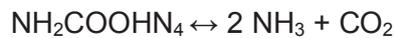
Tabelle 3: Typische Produktionsbedingungen der Harnstoffsynthese [19]

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

Nach dem Reaktionsablauf liegt ein Gemisch aus Ammoniak, Carbamat, Wasser und Harnstoff vor. Der Umsatz an Harnstoff beträgt ca. 62%. In weiteren Prozessschritten wird die Harnstofflösung aufkonzentriert und das freigesetzte Ammoniak, Carbamat und CO₂, in den Prozess zurück geführt. Die aufkonzentrierte Harnstoffschmelze wird entweder als Zwischenprodukt verwendet oder zum Endprodukt (Prills, Granulat) weiter verarbeitet. Das anfallende Prozessabwasser ist mit Harnstoff und Ammoniak verunreinigt und muss entsprechend behandelt werden.



Die Hydrolyse des Harnstoffes ist eine umgekehrte Synthesereaktion, bei welcher Harnstoff zu Ammoniak und Kohlendioxid zersetzt wird.



Technisch interessant ist die Hydrolyse, die unter Druck in erhöhter Temperatur durchgeführt wird.

Anwendungen

- Harnstoff wird als Düngemittel oder Rohstoff zur Düngemittelproduktion verwendet.
- Ausgangsstoff für Harnstoff-Formaldehyd Harze
- Melaminproduktion
- Feuchtigkeitsmittel in Kosmetika
- In Form von AdBlue (32,5%ige wässrige Lösung) zur NO_x -Reduktion aus den Abgasen (SNCR, SCR Verfahren)
- In der Pharmazie (Pilzbekämpfung)

3.2.2 Harnstoffherzeugungsverfahren

Es gibt mehrere Harnstoffherstellungsverfahren, die sich vor allem durch die eingesetzten NH_3 und CO_2 Abtrennungsverfahren und durch Rückgewinnung unterscheiden. Die Reaktionsbedingungen sind ähnlich.

3.2.2.1 CO_2 -Stripping-Verfahren der Firma Stamicarbon (Referenzanlage SKW Piersteritz)

Circa 50% der Weltproduktion wird nach diesem Verfahren erzeugt. Die Synthese von CO_2 und NH_3 erfolgt bei 140 bar und 180°C und einem NH_3/CO_2 Verhältnis von 2,8. Nach dem Synthesereaktor gelangt das Reaktionsgemisch in den Hochdruckstripper, der mit CO_2 als Stripplmedium und unter Wärme- und Luftzufuhr (Korrosionsschutz) betrieben wird. Dort wird der Großteil des nicht umgesetzten Carbamats abgestrippt und zurück in den Reaktor geführt. Die Abspaltung des restlichen Carbamats, CO_2 und NH_3 erfolgt in einem Niederdruckzersetzer, in welchem die Harnstofflösung auf 3 bar entspannt wird und anschließend in einem unter Vakuum betriebenen Nachabscheider. Die Abgase werden jeweils kondensiert und in den Hochdruckprozess teil zurückgeführt. Die 72-75%ige Harnstofflösung wird durch Mutterlaugenbehälter mit Eindampfung in die Vakuum-



Kristallisation geführt. Danach wird die aufkonzentrierte Mischung in einer Zentrifuge entwässert, mit heißer Luft getrocknet, in einem Zyklon von Luft abgespaltet und geschmolzen. Die Schmelze wird entweder einem Prillturm oder Granulation zugeführt. In Piersteritz erfolgt die Granulation in einer Wirbelschicht. [19]

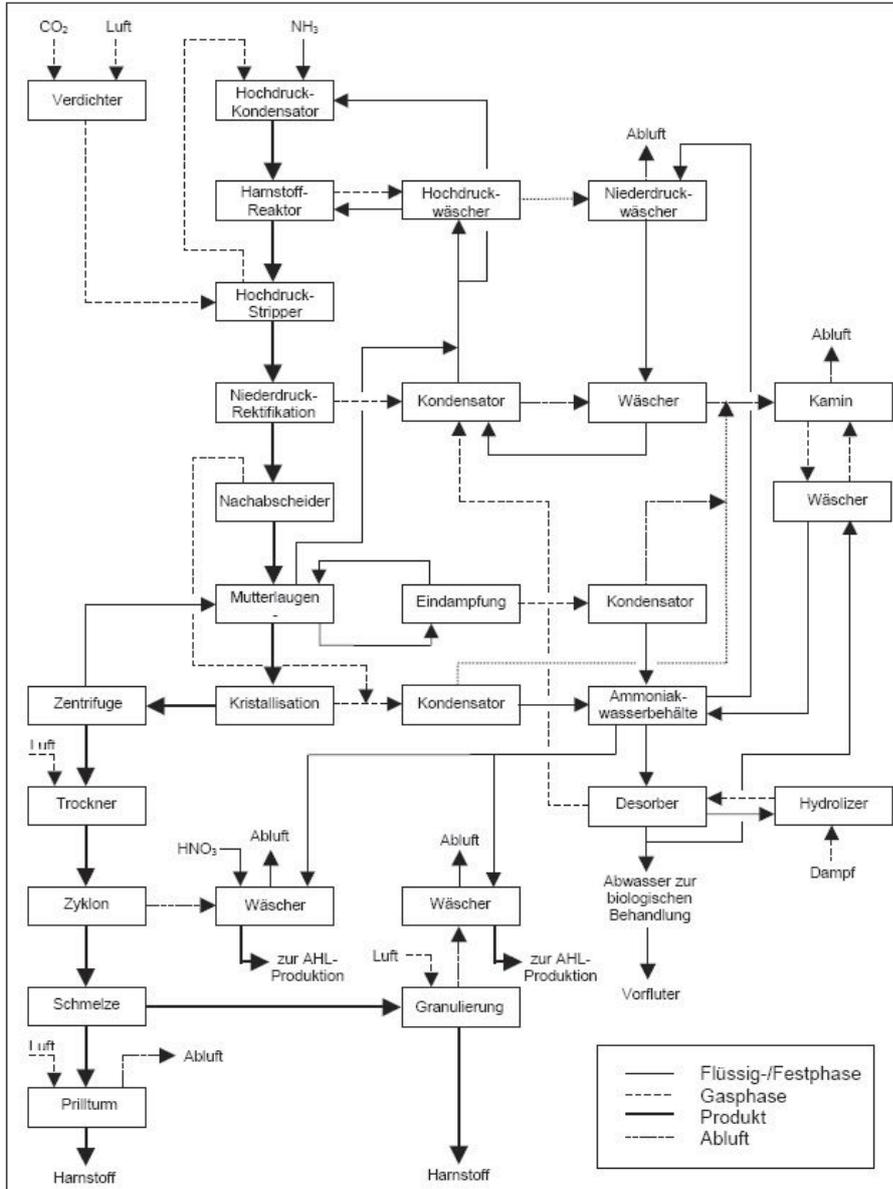


Abbildung 3: CO₂-Stripping-Verfahren in SKW Piersteritz [19]

Abwasseremissionen und -behandlung

Das Abwasser besteht aus Kondensaten aus der Eindampfung, Kristallisation und Vakuumherstellung und wird im Ammoniakwasserbehälter gesammelt. Pro 1000 t



produzierten Harnstoff fällt 500 m³ Prozessabwasser, mit 6%¹⁾ NH₃, 4% CO₂ und 1% Harnstoff an. Es wird zu einem Teil im Prozess als Waschwasser in den Abluftwäschern verwendet. Der Großteil der Prozessabwässer wird allerdings zur Prozesswasserbehandlung abgeleitet, um Harnstoff, NH₃ und CO₂ aus dem Wasser zu entfernen. Dies erfolgt durch Desorptions- Hydrolyse Verfahren. Im Hydrolyser wird 25 bar Dampf eingesetzt, wobei das Abwasser bei 9 bar auf 190°C aufgewärmt wird. Dieses Abwasser gelangt anschließend in eine biologische Kläranlage. Die erreichbaren Emissionswerte sind 0,05 kg CSB/t und 0,1 kg N/t. Die aus der Behandlung entstehenden Abgase werden in den Prozess rückgeführt.

Weitere Abwasserquellen sind Wasch- und Spülwasser. Waschwasser wird teilweise in der Flüssigdüngemittelherstellung eingesetzt oder kondensiert und in den Prozess zurückgeführt.

3.2.2.2 NH₃-Stripping-Verfahren (Snamprogetti-Verfahren)

Dieses Verfahren wird am Standort Linz verwendet. Die Reaktionsbedingungen sind 185°C, 150 bar und Molverhältnis NH₃/CO₂ von 3,5. Der Ablauf aus dem Reaktor gelangt in einen mit 25 bar Dampf beheizten Stripper („Self- stripping“). Dem Stripper in welchem der Großteil des nicht umgesetzten Carbamats zersetzt und Wasserdampf, NH₃ und CO₂ ausgetrieben wird, wird als Korrosionsschutz Passivierungsluft zugeführt. Die entstandenen Stoffe werden in den Reaktor rückgeführt. Danach folgen 3 mit verschiedenen Druck arbeitende Zersetzer (150 bar- Vorzersetzer, 14 und 5 bar), in welchen das restliche Carbamat zersetzt wird und kondensiertes NH₃, CO₂ und Wasserdampf ausgetrieben werden. Nicht kondensierte Gase sind mittels Absorption abgespalten. Die 75%ige Harnstofflösung wird anschließend durch Vakuumverdampfung auf 99,7% aufkonzentriert und entweder als Schmelze den Melaminanlagen zugeführt oder im Prillturm zu den Prills verarbeitet.

Tabelle 4: Verbrauchszahlen für Snamprogetti NH₃-Stripping [17]

Aktuelle Verbrauchszahlen		
Verbrauch von	Pro t Harnstoff	Einheit
NH ₃	567	kg
CO ₂	735	kg
Kühlwasser	80	m ³
Dampf	0,76	t (108 bar)
Elektrische Energie	21,1	kWh
Der gesamte Energieverbrauch	2,0 ¹⁾	GJ

1) NH₃ Stripping, CO₂ Kompression mit Elektromotor, Prilling

¹⁾ Massenprozent



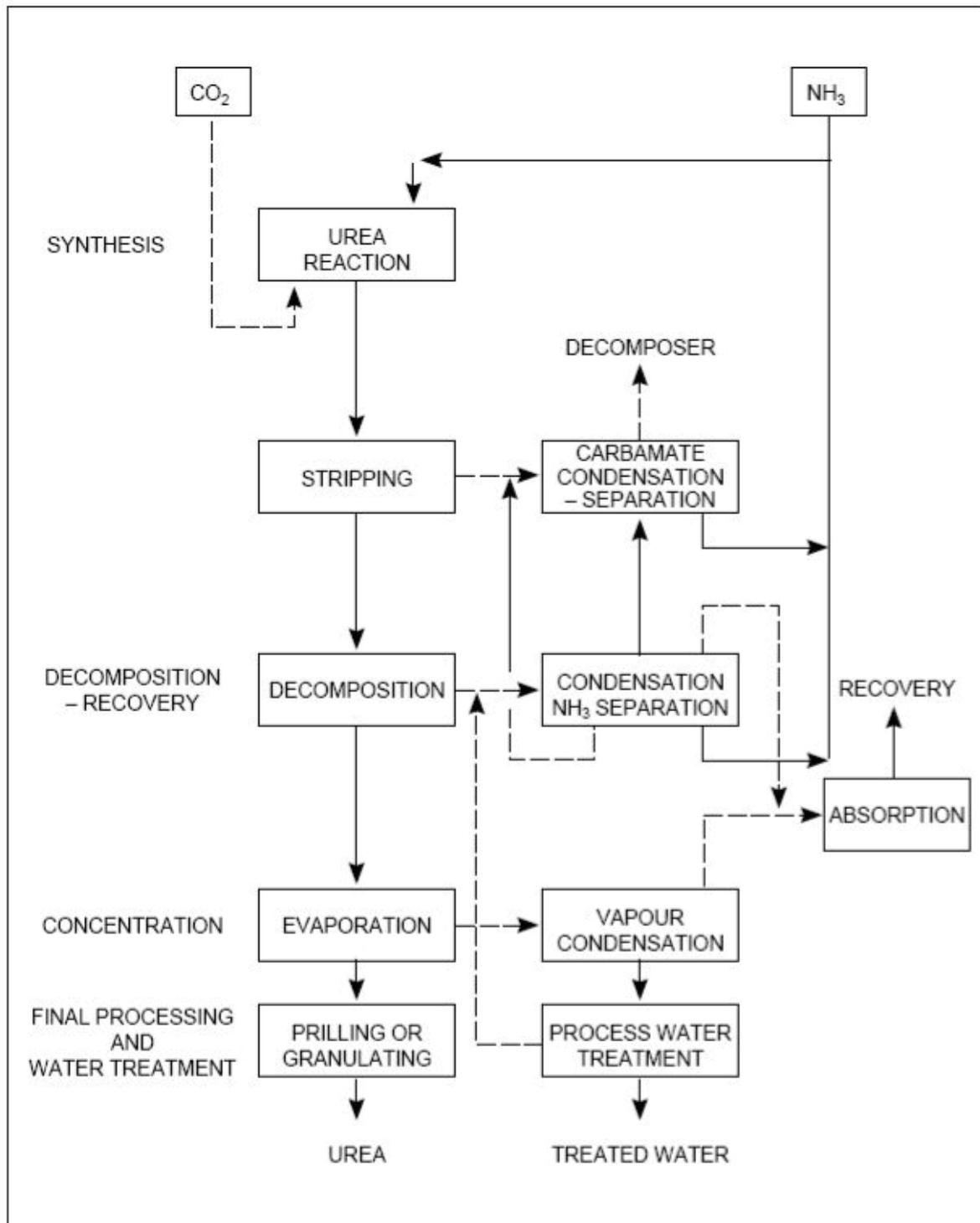


Abbildung 4: Blockschema des NH₃-Stripping-Verfahrens [20]



Abwasseremissionen und -behandlung

Prozessabwasserquellen sind die Kondensation und Abgaswäsche.

Das Kondensationswasser (300 kg/t Harnstoff) aus der Harnstoffanlage in Linz wird in einer Dampfwäsche, in welcher Harnstoff abgespalten wird, und einer Destillation (NH₃ Entfernung) unterzogen und anschließend in den Vorfluter eingeleitet. Die erreichbaren Werte sind 66 mg NH₃/l, 186 mg Harnstoff/l, 52 mg CSB/l. Das Abwasser aus den Wäschern ist stark mit Ammoniumnitrat verunreinigt und kann nicht im Prozess verwendet werden. Es wird in der Düngemittelproduktion am selben Standort eingesetzt.

In der Harnstoffanlage der Firma Yara in Brunsbüttel werden CO₂ und NH₃ desorbiert und Harnstoff in zwei mit 25 und 70 bar betriebenen Hydrolysers zersetzt. Nach der Behandlung ist das Abwasser mit 0,048 kg CBS/t und 0,1 kg N/t verunreinigt. Ein Teil des Abwassers wird in den Prozess zurückgeführt, der Großteil wird allerdings in einer biologischen Kläranlage weiter behandelt.

3.2.2.3 Lösungs-Kreislauf-Verfahren nach Toyo-Verfahren (Referenzanlage BASF, Ludwigshafen, De [19])

Die Reaktion erfolgt in einem Reaktor bei 200 bar. Im Anschluss werden CO₂ und NH₃ (4:1) durch Wärmezufuhr und unter schrittweiser Druckreduktion in 3 Zersetzern (16-20 bar, 3 bar und 1 bar) abgespalten und als Carbamat und NH₃ zum Prozess zurückgeführt. Carbamat wird direkt in den Reaktor rückgeführt, NH₃ zuerst verflüssigt und über einen Vorlagebehälter dosiert. Nach dem dritten Zersetzer erfolgt eine Filtration und die so gewonnene Harnstoffschmelze kann zur Produktion anderer chemischer Stoffe verwendet werden. Die Herstellung des festen Harnstoffes erfolgt durch Eindampfung, Kristallisation, Zentrifugieren, und Trocknen. Anschließend werden die Kristalle (durch Abkühlung erstarrte Schmelztropfen) zu Prills verarbeitet. Die Umwandlung erfolgt in einem Prillturm. Von oben werden die geschmolzenen Kristallen in einer Zentrifuge mit Düsen gebracht. Durch freien Fall im Turm, in dem Luft in Gegenstrom von unten eingeblasen wird, erstarren die Tropfen. Der Prozess endet auf einem Wirbelbettkühler, in welchem die Prills abgekühlt und zum Lager transportiert werden. Diese Technologie ist älter als das Stripping-Verfahren und hat einen höheren Energiebedarf.



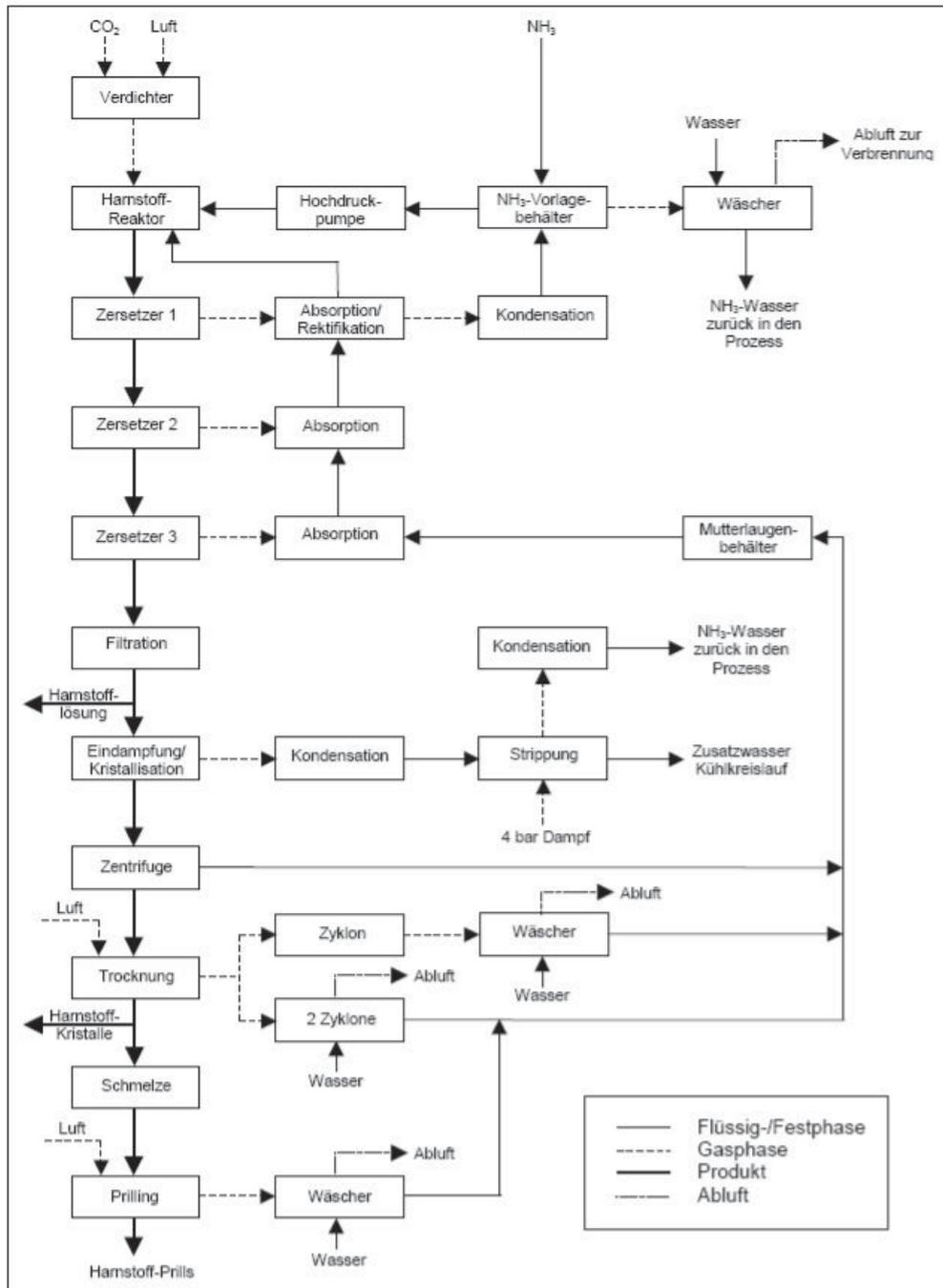


Abbildung 5: Lösungs-Kreislauf-Verfahren der BASF AG [19]

Abwasseremissionen und -behandlung

Das hoch belastete NH₃- und Carbamatabwasser wird direkt, durch NH₃- oder Mutterlaugenbehälter zurück in den Prozess geführt. Die Brüden der Vakuumkristallisation werden kondensiert und nach einer Dampfstrippung von NH₃ befreit. Nach dieser Behandlung wird das Abwasser „als leicht alkalisches Zusatzwasser für den Kühlkreislauf,



der bei pH-Werten zwischen 8 und 10 betrieben wird“, verwendet [19]. Es wird kein Abwasser in den Vorfluter eingeleitet.

3.2.2.4 IDR-Verfahren (Isobaric double recycling process)

Die Synthese läuft bei 185-190°C, 180-200 bar und NH_3/CO_2 Verhältnis 4:1 - 5:1 ab. Im Anschluss gelangt die Reaktionsmischung in die beiden mit 25 bar Dampf beheizten Stripper, die mit dem gleichen Druck wie der Reaktor arbeiten. Im ersten wird Carbamat durch NH_3 Zugabe zersetzt, im zweiten Ammoniak mit CO_2 als Abziehmittel abgetrennt. Die Abgase werden zurück in den Prozess geführt. Die Harnstofflösung aus dem Sumpf des zweiten Strippers enthält Ammoniak, Kohlenstoffdioxid und Carbamat. Diese Rückstände werden in 2 Destillationsstufen zersetzt, verdampft, kondensiert und in den Prozess zurückgeführt. Danach folgt eine zweistufige Vakuumeindampfung, die die Harnstoffschmelze produziert. Die Endproduktverarbeitung erfolgt im Prillturm oder durch Granulation. [17]

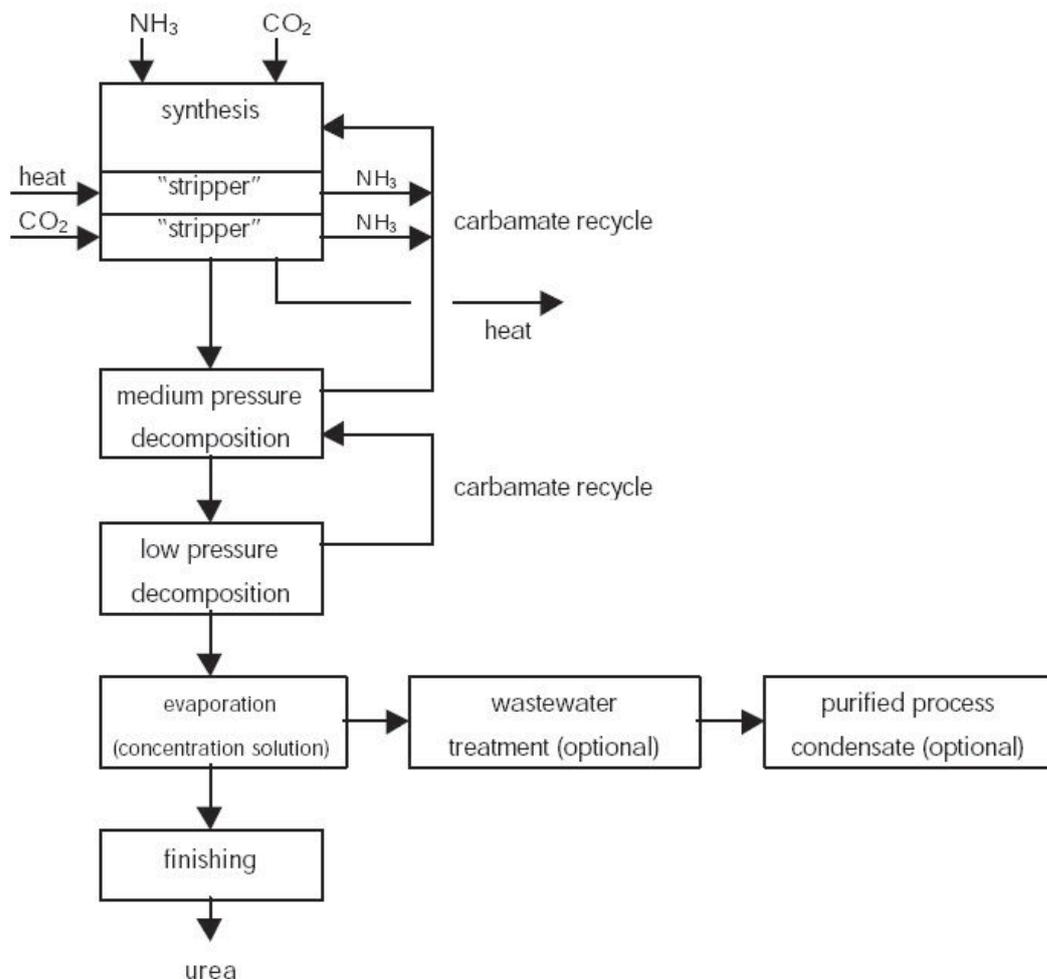


Abbildung 6: IDR-Verfahren [22]



3.2.2.5 ACES Verfahren

ACES (Advanced Cost and Energy Saving) Verfahren ist ein CO₂-Stripping Verfahren der Firma Toyo. Die Reaktionsbedingungen betragen: 175 bar, 190°C, Molverhältnis NH₃/CO₂ 4:1. Nach dem Syntheseteil gelangt das Reaktionsgemisch in einen beheizten Stripper, der mit CO₂ als Strippmedium betrieben wird. Die Abgase aus dem Kopf des Strippers werden über zwei parallel betriebenen Carbamat-Kondensatoren in den Reaktor geführt. Die Wärme, die im ersten Kondensator erzeugt wird, wird zur 5 bar Dampf Erzeugung genutzt. Die Wärme, die im zweiten Kondensator erzeugt wird, wird zur Erwärmung des Stripperaflusses nach der Druckreduktion verwendet. Im nächsten Schritt wird die Harnstofflösung den zwei mit 19 bar und 3 bar betriebenen Zersetzungsstufen unterzogen. Durch Absorption werden CO₂ und NH₃ für den Prozess gewonnen. Die Konzentration auf 99,7% erfolgt durch eine 2 stufige Eindampfung (für Prills) oder auf 98,5% durch 1 stufige Eindampfung (Granulat).

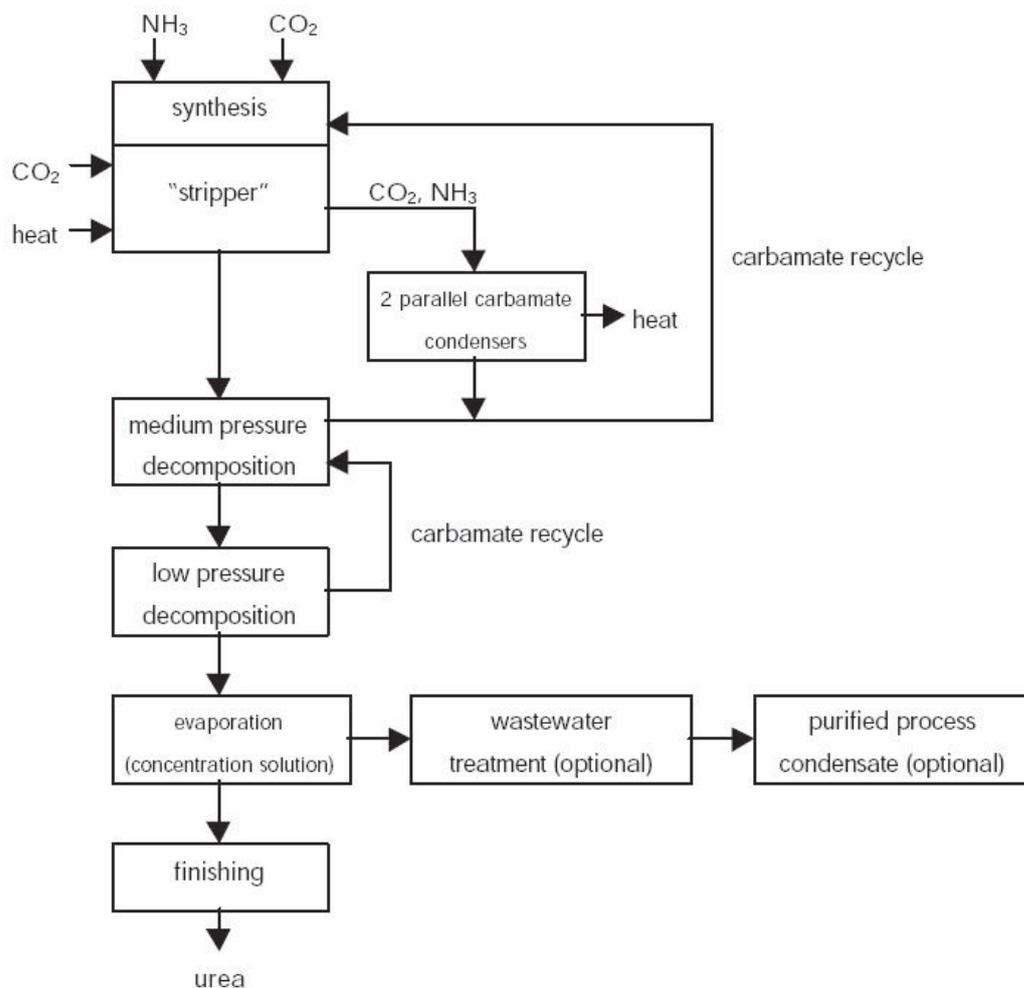


Abbildung 7: ACES Verfahren [22]



Abwasseremissionen und -behandlung

Das Abwasser aus der Kondensation wird teilweise zur Absorption im Prozess eingesetzt und der Großteil einer Behandlung mit Dampfstripping und Hydrolyser unterzogen.

3.2.3 Beste verfügbare Techniken für die Behandlung der Abwässer aus der Harnstoffproduktion

Bei der Produktion von 1000 t Harnstoff fällt ca. 500 kg Prozessabwasser an. Die Hauptquelle ist die Eindampfung mit 300 kg. Die weiteren Emissionsquellen sind kondensierter Dampf, Dampferzeugung, Abgaswäscher, Spülungswasser, Dichtungswasser und flüssige Abläufe. Das Abwasser ist mit Harnstoff, CO₂ und NH₃ verunreinigt. Durchschnittlich werden 1% Harnstoff, 4% CO₂ und 6% NH₃ im Abwasser gemessen. [17], [30]

Zuerst sollte versucht werden, die anfallende Abwassermenge möglichst stark zu reduzieren und die Verunreinigungen möglichst gering zu halten. Dies kann durch folgende Maßnahmen erfolgen [21], [20], [17]:

- Einsatz von mehrstufigen Waschverfahren zur Abluftbehandlung
- Weitestgehende Rückführung von Abwässern, wie z.B. von Waschwässern, Brüden, Kondensaten und Prozesswässern in den Prozess
- Weiterverwendung von Prozessabwässern in einem anderen Herstellungsprozess
- Verbesserung der Eindampfungserhitzer Auslegung um die Mitnahme des Harnstoffes zu minimalisieren
- Die Bereitstellung einer genügend großen Auffangwanne, die auch bei Störungen oder Abstellen der Anlage das ganze Abwasser fassen kann
- Abwässer, welche nicht rückgeführt werden können, werden nach entsprechender Behandlung abgeleitet

Das Abwasser, das nicht mehr vermieden werden kann, muss angemessen behandelt werden um die restlichen NH₃, CO₂ und Carbamat zu entfernen. Folgende Abwasserbehandlungsmethoden entsprechen dem Stand der Technik.

3.2.3.1 Desorber und Hydrolyser

Das System besteht aus 2 Desorbern und einem Hydrolyser. Das erwärmte Abwasser wird am Kopf des Desorbers 1 zugeführt, wo NH₃ und CO₂ in dem Gasstrom übergehen. Das



Das System der Firma Stamicarbon

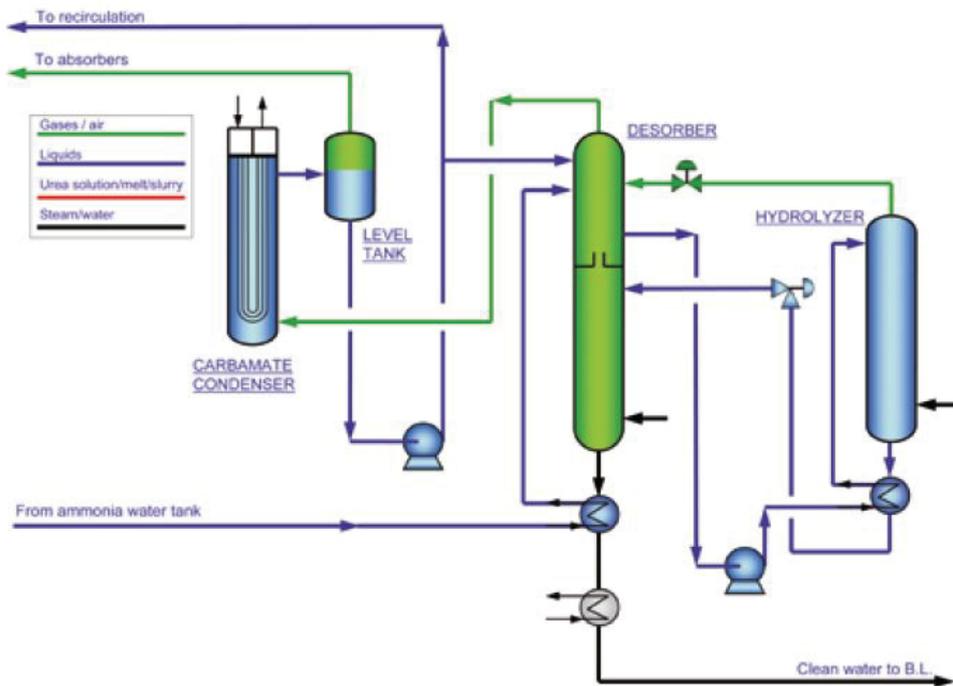


Abbildung 9: Fließschema des Hydrolyser-Desorber System der Firma Stamicarbon [31]

Die Firma Stamicarbon bietet eine Abwasserbehandlung mittels Desorber-Hydrolyser System an. Die Anlage besteht aus: zwei Kolonnen mit 1000 bis 2000 mm Durchmesser und 15-20 m Höhe, angeschlossenen Pumpen, Wärmetauscher und Rohrleitungen. Das Fließschema ist im Abbildung 9 zu sehen. Die typischen Zulaufkonzentrationen im Abwasser sind 5-10% Ammoniak und 0,5-1,5% Harnstoff. Der Desorber benötigt 4 bar Dampf (200 kg/t Abwasser) und der Hydrolyser 20 bar Dampf (190-210°C, 30 kg/t Abwasser). Die typische Betriebsbedingungen im Desorber sind 4 bar, die Temperaturen variieren zwischen ~ 60°C in Reflux und ~ 145 im Sumpf. Der Hydrolyser arbeitet unter ~ 18 bar und 190-210 °C. Der Zulauf beträgt 5-80 m³/h. Die erreichbare Abwasseremissionswerte sind <2 ppm Ammoniak und <1 ppm Harnstoff.[32]

3.2.3.2 Stripping und Deep Hydrolyser – System der Firma Snamprogetti

Die Funktionsweise dieses Systems ist mit dem System der Firma Stamicarbon vergleichbar. Der Hydrolyser ist ein horizontaler Apparat mit Trennwänden, die eine Kolbenströmung erzeugen, der mit 40 bar Dampf beheizt wird. Die optimale Temperatur beträgt 230°C. Dem Stripper (Bodenkolonne) wird 1,5-3,5 Dampf zugeführt. Typischer Zulauf mit 4-5 Gew.% NH₃, 1,5-2 Gew.% CO₂ und 0,5-1% Harnstoff wird bis zu 1 ppm NH₃ und 1 ppm Harnstoff gereinigt. Das gereinigte Abwasser kann als Kesselspeisewasser benutzt werden.



Tabelle 5: Daten aus der Referenzanlage Yunnan Natural Gas Chemical Company, China [44]

Gereinigtes Abwasser	
NH ₃	0,51 mg/l
Harnstoff	0,48 mg/l
Verbrauchsdaten	
40 bar Dampf für Hydrolyser	3061 kg/h
3,5 bar Dampf für Stripper	8610 kg/h
Kühlwasser	655 kg/h

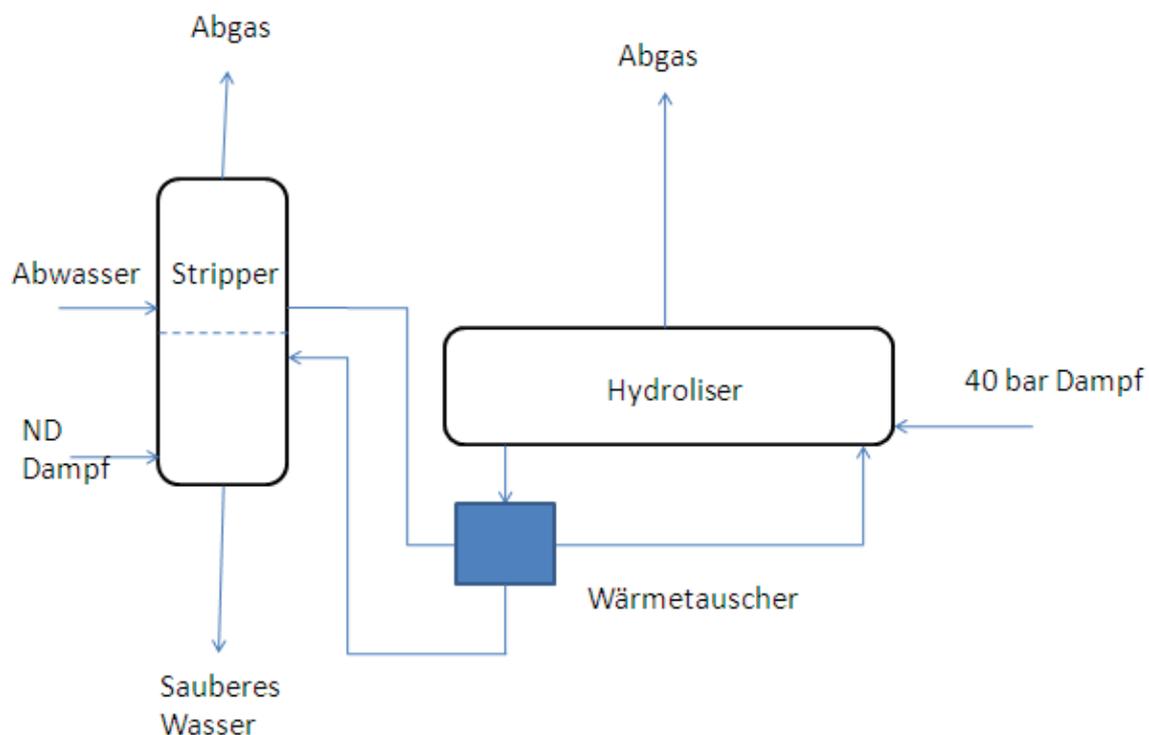


Abbildung 10: Prinzipschema der Harnstoffabwasseraufbereitungsanlage der Firma Snamprogetti

3.2.3.3 Destillation und Hydrolyser

Das erwärmte Prozessabwasser wird einer Destillationskolonne zugeführt, in welcher NH₃ und CO₂ abgetrennt werden. Das Abwasser aus dem Sumpf der Kolonne wird nach Erwärmung dem Hydrolyser zugeführt, in welchem das Carbamat zersetzt wird. Die Brüden aus Destillations- und Hydrolysekolonne werden in den Prozess zurückgeführt. [22]

Erreichbare Abwasseremissionswerte: 5 mg/l NH₃ und 1 mg/l Harnstoff [22]



3.2.3.4 Stripping und Hydrolyser

Das erwärme Abwasser wird am Kopf des mit 1,5-3 bar Dampf arbeitenden Strippers zugeführt, in welchem die Austreibung des NH_3 und CO_2 erfolgt. Das Abwasser, das die mittlere Sektion des Strippers verlässt wird in den Hydrolyser geführt, in welchem unter Zufuhr von 16-30 bar Dampf Harnstoff zersetzt wird. Die Abgase aus dem Hydrolyser werden durch einen Decomposer/Absorber in die Synthese geleitet um NH_3 und CO_2 zurück zu gewinnen. [20]

Erreichbare Abwasseremissionswerte: 3-5 mg/l NH_3 und Harnstoff. [20]

System der Firma Monsanto Envirochem [33]

Dieses System besteht aus einer Glockenbodenkolonne, Wärmetauscher, Pumpen und Vorlagebehälter. Das Fließschema ist in Abbildung 11 zu sehen. Das zu behandelte Abwasser wird im Vorlagebehälter gesammelt und von dort mit Hilfe einer Pumpe dem Kopf der Kolonne zugeführt. Bevor das Abwasser in der Kolonne eintritt wird es in einem Wärmetauscher von 35°C auf 160°C vorgewärmt. Als Wärmemedium wird das gereinigte Wasser aus der Kolonne benutzt, das dabei von 185°C auf 70°C gekühlt wird. Das Prinzip der Kolonne ist die Hydrolyse und Austreibung der entstandenen Gase. Im Prozess wird 13 bar Dampf, CO_2 und Passivierungsluft eingesetzt. Dieser Dampf stellt die benötigte Energie für die Harnstoffzerersetzung und Ammoniakverdampfung bereit und wärmt das Abwasser vor. Zur Erhöhung der Strippingleistung wird CO_2 zugesetzt. NH_3 und CO_2 werden aus der flüssigen- in die im Gegenstrom geführte Gasphase abgestrippt. Das gereinigte Abwasser verlässt den Sumpf der Kolonne. Falls das Abwasser gelöstes Melamin beinhaltet, bleibt es im Abfluss der Kolonne. Es kann fallweise auch ein Filter nach der Kolonne eingeschaltet um die mitgenommenen oder gelösten Feststoffe wie z.B. Öl oder Melamin zu entfernen. Häufig werden Platten- oder Rahmenfilter eingesetzt.

Erreichbare Abwasseremissionswerte sind 3 mg/l NH_3 , 1 mg/l Harnstoff und Melamin (falls anwesend). Das Abwasser kann in den Vorfluter abgeleitet oder als Kühlwasser oder Kesselspeisewasser verwendet werden. Die Qualität des Zulaufs kann variieren, wobei die meisten Erfahrungen mit 7-8% NH_3 und 3-4% CO_2 gemacht wurden. 15% NH_3 sind jedoch auch möglich.

Die ausgestrippten Abgase werden mit Hilfe des Wasserdampfs gesättigt, kondensiert und als Carbamatlösung in den Prozess zurück geführt. Um die Wasserkonzentration des rückgewonnenen Carbamats kontrollieren zu können wird ein Teil des Stromes als Reflux in die Kolonne geführt. Das Kühlwasser beträgt 60-70°C, um eine Entstehung des Carbamats zu verhindern.



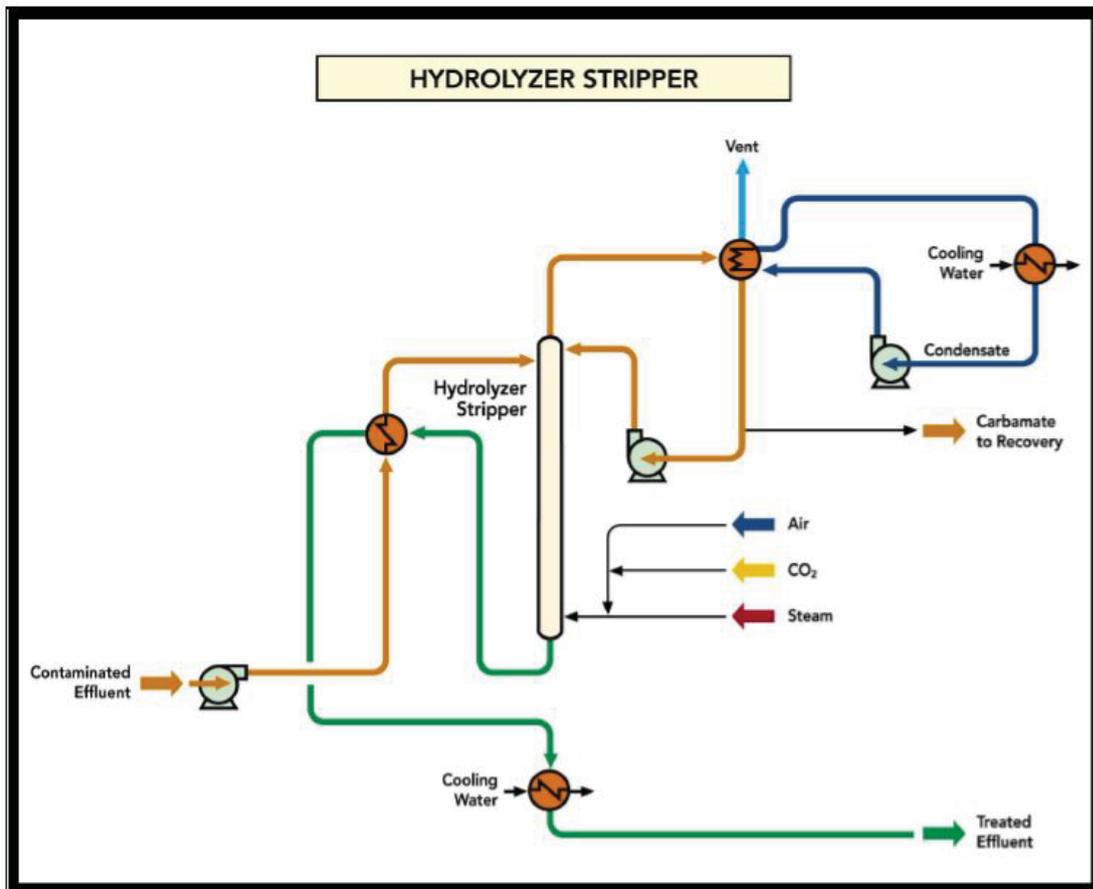


Abbildung 11: Fließschema der Hydrolyser-Stripper System der Firma Monsanto Envirochem [33]

Typische Verbrauchszahlen:

MP Dampf – 240 kg/m³ Abwasser

Elektrizität – 3 kWh/ m³ Abwasser

Kühlwasser – 18 m³/ m³ Abwasser

Referenzanlage in China

Im Jahr 2001 wurde ein Hydrolyser-Stripper System in Panjin Chemical Company Ltd in Panjin (China) gebaut und in Betrieb genommen. Die Anlage reinigt das Abwasser aus Ammoniak- Melamin- und Harnstoffanlagen, die im Vorlagebehälter gemischt werden. Die Ergebnisse, die erreicht wurden sind in der Tabelle 6 zu lesen.



Tabelle 6: Referenzdaten aus dem Probelauf in China (3 Tage, jede 8 h Messung), Fa. Monsanto Envirochem [33]

Zulauf	
Zusammensetzung	Gew. %
CO ₂	3,1
NH ₃	7,6
Harnstoff	0,8
H ₂ O	88,5
Betriebsbedingungen	
Durchfluss	15,8 m ³ /h
Temperatur	40°C
Zurückgewonnene Carbamatlösung	
Zusammensetzung	Gew. %
CO ₂	29,3
NH ₃	34,7
H ₂ O	36,0
Durchfluss	2,1 m ³ /h
Messdaten	
NH ₃ im Abfluss	1,3 mg/l
Harnstoff im Abfluss	0,3 mg/l
Dampfverbrauch	3,704 kg/h

3.2.3.5 Biologische Wasseraufbereitung

Dies ist ein End-of-Pipe Verfahren. In einem Belebungsbecken oder Belüftungsbecken erfolgt die Nitrifikation. Falls der Nitratgehalt hoch ist kann weiter eine Denitrifikation erfolgen.

Erreichbare Abwasseremissionswerte: 20-60 mg/l NH₃-verunreinigtes Abwasser kann bis zu weniger als 10 mg/l behandelt werden. [22]

3.2.3.6 CO₂/NH₃ Entfernung und anschließend biologische Wasseraufbereitung [20]

Das ist eine Kombination eines thermischen Verfahrens in Kapitel 3.2.3.1 bis 3.2.3.4 beschrieben und biologischer Aufbereitung.

3.2.4 Spezifisches BAT für Abwasser von Harnstoff- und UAN- Anlagen

- Falls das behandelte oder nicht behandelte Abwasser nicht wieder im Prozess verwendet wird, es ist Stand der Technik dieses Prozessabwasser so zu reinigen, dass die Werte in der Tabelle 7 erreicht werden können [17]



- Wenn in den bestehenden Anlagen die Werte nicht erreicht werden können, ist es BAT, das Abwasser anschließend biologisch zu behandeln [17]

Tabelle 7 beschreibt den Stand der Technik in der Abwasserbehandlung aus Harnstoffanlagen. Es wurde zwischen neuen und alten Anlagen unterschieden. Die Werte werden üblich EU-BAT Werte genannt und wurden in BREF LVIC AAF veröffentlicht. Das ist die offizielle Aussage der EU über Stand der Technik und die Werte als Referenzwerte und somit die Grundlage für die IPPC- Einreichungen.

Tabelle 7: EU-BAT Abwassergrenzwerte aus BREF LVIC AAF [17]

		NH ₃	Harnstoff	N
Prozesswasser nach der Behandlung	Neue Anlagen	1 ppm w/w	1 ppm w/w	0,0013 kg/t HS
	Bestehende Anlagen	<10 ppm w/w	<5 ppm w/w	0,011 kg/t HS

Bevor BREF LVIC AAF veröffentlicht worden ist hat EFMA im Jahr 2000 eine Monographie über den Stand der Technik in der Düngemittelindustrie herausgegeben. Diese wurde in BREF LVIC AAF mehrmals zitiert, was bestätigt, dass die Erkenntnisse noch immer gültig sind. Tabelle 8 beschreibt die erreichbaren Werte aus der Harnstoffproduktion nach EFMA jeweils für neue und alte Anlagen, wobei die Harnstoff- und NH₃-Fracht prozentmäßig anders für die neuen und alten Anlagen definiert wird.

Tabelle 8: BAT Abwassergrenzwerte der EFMA [20]

		NH ₃	Harnstoff	N
Prozesswasser nach der Behandlung	Neue Anlagen	90 % N	10 % N	0,0022 kg/t HS
	Bestehende Anlagen	65% N	35% N	0,13 kg/t HS

Tabelle 8 ist so zu verstehen, dass Prozesswasser aus neuen Anlagen nach der Behandlung 0,0022 kg N pro Tonne produzierten Harnstoff enthalten darf. Die Stickstofffracht besteht zu 90% aus NH₃ und 10% aus Harnstoff. Im gereinigten Abwasser aus bestehenden Anlagen dürfen 0,13 kg N pro Tonne produzierten Harnstoff enthalten sein. Dieser Stickstoff besteht aus 65% NH₃ und 35% Harnstoff.

Die BREF Dokumente sind sehr umfangreich und allgemein, sodass lokale Gegebenheiten nicht berücksichtigt werden. Einige europäische Länder haben eigene Monographien über BAT herausgegeben, die auf Grund von BREF LVIC AAF und lokalen Bedingungen erstellt



wurden. In einer polnischen Bearbeitung wurden auch Werte, die die besten verfügbaren Techniken beschreiben, unter Berücksichtigung der lokalen Bedingungen angegeben.

Tabelle 9: BAT Abwassergrenzwerte aus der polnischen Monographie über BREF LVIC AAF [27]

		NH₃	Harnstoff
Prozesswasser nach der Behandlung	Neue Anlagen	5 mg/l	1 mg/l
		0,0025 kg/t Produkt	0,0005 kg/t Produkt
	Bestehende Anlagen	150 mg/l	150 mg/l
		0,1 kg/t Produkt	0,1 kg/t Produkt

3.2.5 Benchmarking

Benchmarking der Harnstoffindustrie befindet sich im Anhang.



3.3 Stand der Technik bei der Melaminerzeugung

3.3.1 Chemische und physikalische Eigenschaften des Melamins

Melamin ist ein weißer Feststoff in pulverform, ist in Wasser löslich, wobei die Löslichkeit sich mit der steigenden Temperatur erhöht. Die Molarmasse beträgt 126 g/mol.

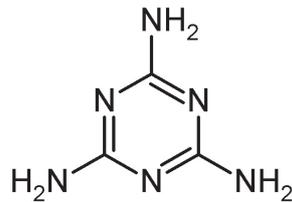
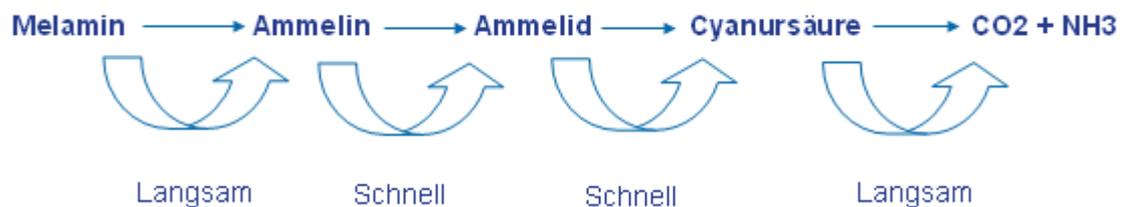


Abbildung 12: Strukturformel von Melamin. [40]

Die Hydrolyse des Melamins erfolgt mit folgenden Zwischenprodukten, wobei der erste und letzte Schritt viel langsamer erfolgen:



Die Abbau beeinflussenden Faktoren sind Verweilzeit und Temperatur. Melamin wird praktisch bei jeder Temperatur abgebaut, nur wird dann die Verweilzeit unendlich lang. Technisch interessant ist der Abbau erst ab 200°C. Bei gleicher Verweilzeit, verursacht eine Temperatursteigerung von 10°C eine doppelte Reaktionsgeschwindigkeit und dadurch eine bessere Abbauleistung ($\Delta T \sim \text{Abbau}^2$).



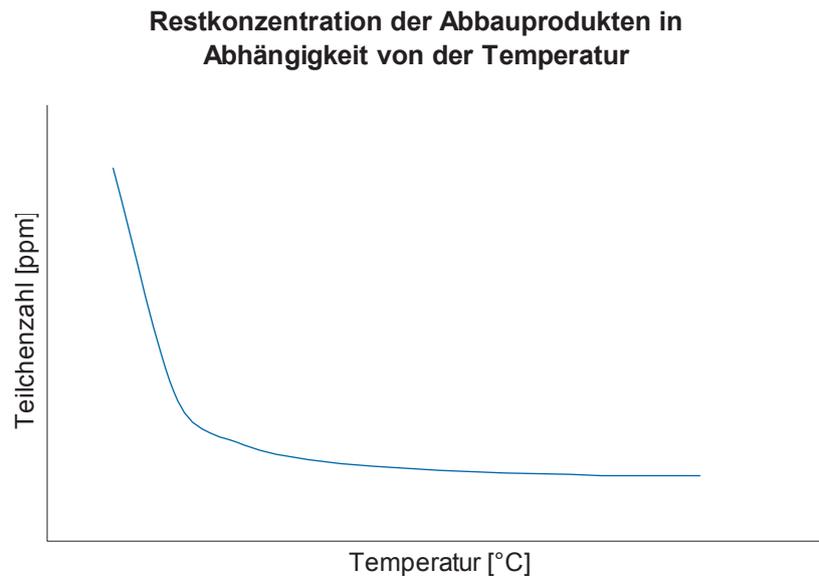


Diagramm 1: Prinzipsskizze - Restkonzentration der Abbauprodukte des Melamins in Abhängigkeit von der Temperatur

Diagramm 1 zeigt den Zusammenhang zwischen Temperatur in der Restkonzentration nach dem Abbau. Bei hohen Konzentrationen verursacht schon eine geringe Temperatursteigerung eine deutliche Teilchenreduktion. Jedoch ab ungefähr 10 ppm wird die Kurve immer flacher, d.h. nur eine deutliche Temperaturerhöhung kann die Abbauleistung verbessern.

Der pH- Wert hat auch einen Einfluss auf die Abbauleistung (je höher die pH-Wert ist, desto höher die Abbauleistung). Der Einfluss ist allerdings in der Praxis geringer, als es theoretisch zu erwarten ist.[46]

Anwendungen

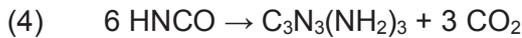
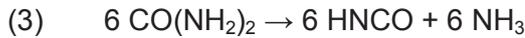
- Harze zur Holzbeschichtung (Holzwerkstoffleime)
- Tränkhharze
- Im Form von Melaminharzschäum als nicht brennbares Polsterfüllungsmaterial in den Flugzeugsitzen, in der Bauindustrie als akustisches und Wärme-Dämmungsmaterial

3.3.2 Melaminerzeugungsverfahren

Melamin wird großtechnisch aus Dicyandiamid oder Harnstoff erzeugt. Die Herstellung von Melamin aus Harnstoff kann im Zuge verschiedener Verfahren erfolgen, die prinzipiell in



Hochdruck- und katalytische Niederdruckprozesse unterteilt werden können. Die Reaktion erfolgt bei dem Niederdruckverfahren wie folgend:



Die Hochdrucksynthese verläuft entsprechend Abbildung 13.

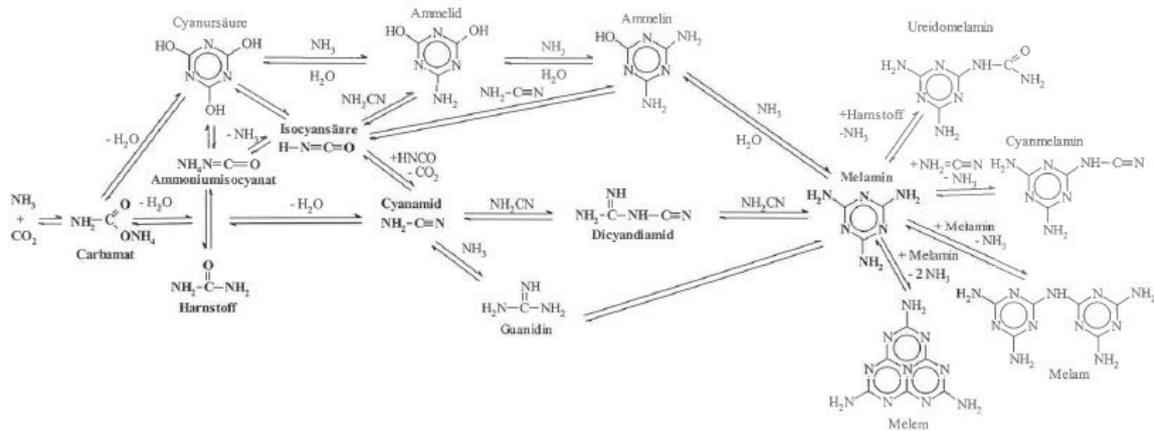


Abbildung 13: Melaminsynthese im Hochdruckverfahren [49]

Die Hälfte des genutzten Harnstoffes wirkt als Dehydratisierungsmittel und wird zu Ammoniak (850 kg/t Melamin) und Kohlenstoffdioxid (1100 kg/t Melamin) zersetzt. Der dabei entstandene und zudosierte Ammoniak und teilweise auch Kohlendioxid werden zurück in den Prozess geführt. Das restliche Kohlenstoffdioxid wird an die Atmosphäre abgegeben. Der Temperaturbereich aller Verfahren liegt über 360°C. Weil die Reaktion endotherm ist, hat diese einen hohen Energieverbrauch. Die benötigte Wärme wird durch die im Kreislauf gefahrene Salzschnmelze oder elektrische Beheizung bereitgestellt.

Die Reaktion läuft in der flüssigen oder gasförmigen Phase ab, nach welcher das erzeugte Melamin kristallisiert wird. Abhängig vom gewählten Prozess (Druck, Temperatur, Verweilzeit, Ammoniaküberschuss) werden verschiedene Reinheitsgrade erhalten. Der Prozess kann in 3 wesentliche Teile gegliedert werden: Synthesereaktion, Nassaufbereitung und die Trennung des verbleibenden Abgases.

3.3.2.1 Hochdruckverfahren

Der Hauptunterschied zwischen Nieder- und Hochdruckverfahren ist, dass im Zuge des Hochdruckprozesses flüssiges und in Zuge des Niederdruckprozesses gasförmiges Melamin entsteht. Die Hochdruckverfahren haben den Vorteil, dass die unter hohem Druck



anfallenden Abgase einfacher in der Harnstoffherstellung wieder eingesetzt werden können. Die Behälter, Reaktorgefäße und Rohrleitungen sind wesentlich kleiner als bei Niederdruckverfahren. Wegen erhöhter Korrosionsbeanspruchung müssen die Apparate und Rohrleitungen aus Edelstahl gebaut werden. Die Reaktionsbedingungen betragen > 70 bar und $> 370^{\circ}\text{C}$.

- **AMI Hochdruckverfahren**

In diesem Prozess erfolgt die Reaktion bei $340\text{--}400^{\circ}\text{C}$ und $90\text{--}150$ bar in einem Reaktor, der indirekt mit Salzschnmelze beheizt wird, wobei in den Reaktor Harnstoff und vorgewärmtes Ammoniak zugegeben wird, wodurch die Ausbeute an Melamin erhöht wird. Die Reaktionsmischung besteht aus Harnstoff, Melamin, Ammoniak und CO_2 , die entstandenen Abgase werden durch einen Harnstoffstrom gewaschen, kondensiert und als Carbamat zurück gewonnen. Die Melaminschmelze wird in einem Quencher mit Mutterlauge abgeschreckt, wobei Melamin in Lösung überführt wird. Danach folgen Verweilzeitreaktor und Stripper. Im ersten werden durch Natronlaugezugabe Melaminnebenprodukte hydrolysiert und im zweiten wird NH_3 abgestrippt. Die unlöslichen Bestandteile werden in Filtern abgetrennt. Die Melaminlösung wird im Kristallisator auf Melaminkristallisationstemperatur gekühlt, wobei festes Melamin ausfällt und Mutterlauge abgetrennt wird. Schließlich wird Melamin filtriert, gewaschen und getrocknet.

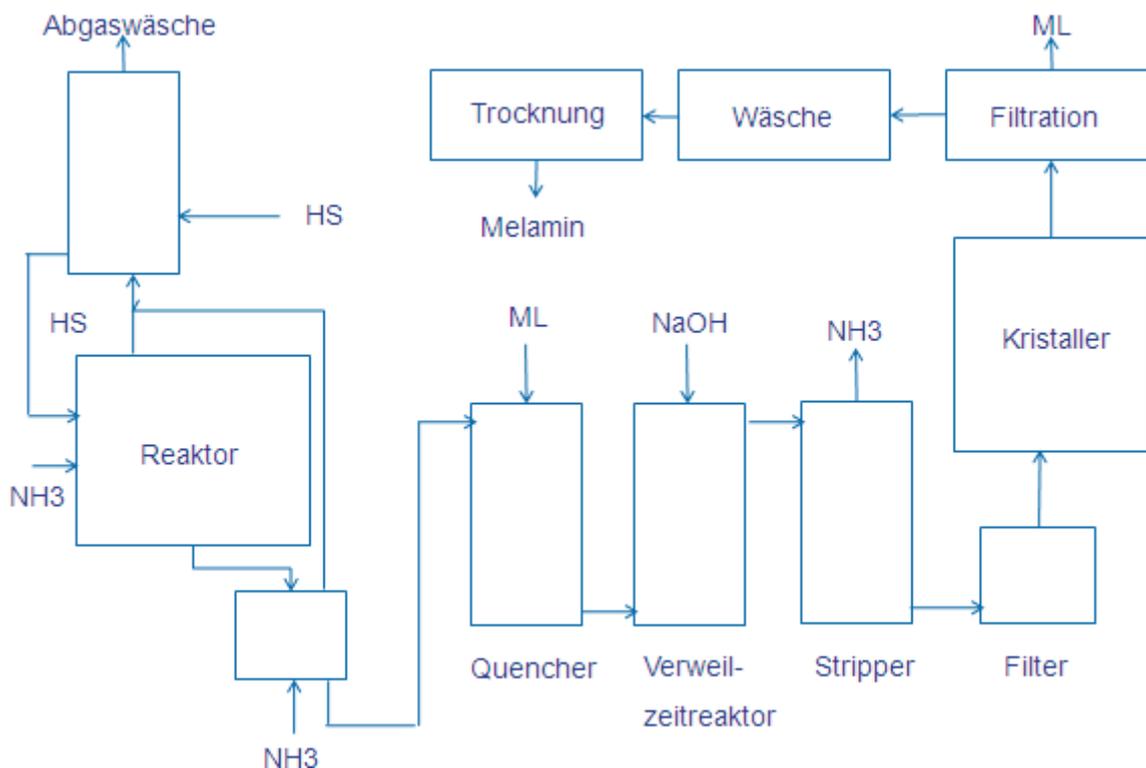


Abbildung 14: Prinzipsskizze des AMI Hochdruckverfahrens



- **Montedison Verfahren**

Das Montedison Verfahren ist eine einstufige Hochdrucksynthese des Melamins, die in der flüssigen Phase abläuft. Die Rohstoffe für die Reaktion sind 70%ige Harnstofflösung und vorgewärmtes NH_3 . Die Harnstofflösung wird vor dem Einsatz im Reaktor entwässert und auf 150°C vorgewärmt. Der Reaktor ist ein zylindrischer Behälter, der auf $340\text{--}400^\circ\text{C}$ mit zirkulierendem Quecksilber erwärmt wird. Die Reaktionsmischung wird in einem Quencher mit einer NH_3 und CO_2 flüssigen Mischung abgeschreckt, wobei Melamin ausfällt. Der Ablauf aus dem Quencher gelangt in einen Dampfstripper, in welchem die gasförmigen Komponenten NH_3 und CO_2 entfernt werden. Der gasfreie Ablauf wird mit Mutterlauge aus den folgenden Zentrifugen verdünnt, wobei Melamin gelöst wird. Danach folgen ein Aktivkohlefilter, Zugabe von NaOH , Rekristallisation, Zentrifugen und Trocknung.

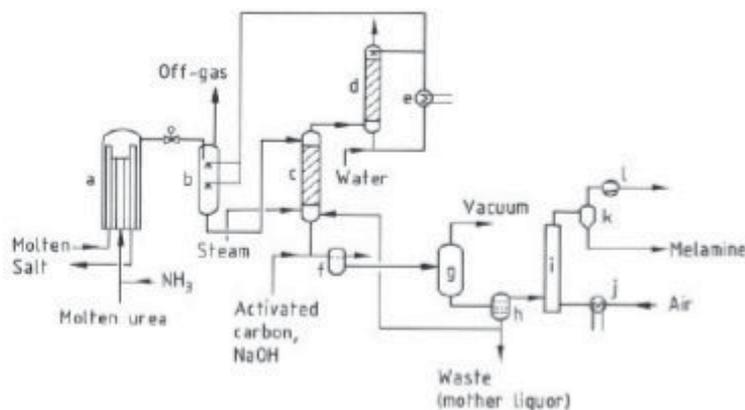


Abbildung 15: Montedison Verfahren [24]; a) Reaktor; b) Quencher; c) Stripper; d) Absorptionskolonne; e) Wärmetauscher; f) Filter; g) Vakuum Kristallisator; h) Filter; i) Trockner; j) Wärmetauscher; k) Zyklon; l) Gebläse

- **Allied Chemicals (Melamin Chemicals) Prozess**

Die Harnstoffschmelze wird als Waschmedium für Reaktorabgase benutzt. Dieser Abgaswäscher hat folgende Aufgaben: sekundäre Energienutzung, Harnstoffschmelze Vorheizung, Entfernung des eventuellen Wassers in Harnstoff, Abgasreinigung (Melamin). Nach Passieren des Wäschers gelangt die Harnstoffschmelze in den Reaktor, der in diesem Verfahren elektrisch beheizt wird. Die Synthese erfolgt bei 400°C und 130 bar. Das Mischen wird durch Wärme und Abgase Entstehung gewährleistet. Melamin wird in einem Gasabscheider von Abgas befreit. Unter der Zugabe des flüssigen Ammoniaks wird Melamin abgeschreckt und dadurch gekühlt. Nach der Entspannung kann das flüssige Melamin kristallisiert werden um die höchsten Reinheitsgraden erzielen.[24]



- **Nissan Verfahren**

Dieses Verfahren erfolgt in zwei Stufen, wobei in der ersten Stufe die Reaktion und der zweiten das Aging stattfindet. Die Reaktion wird bei 390-450°C und 62-140 bar geführt. Die Harnstoffschmelze, die in den Reaktor geführt wird, dient gleichzeitig als Absorptionsmittel in der Abgaswäsche für die Reaktionsabgase. Für diesen Zweck ist die Schmelze schon im Abgaswäscher auf Reaktionsdruck gespannt. Nach passieren des Wäschers fließt die Harnstoffschmelze durch die Schwerkraft in den Reaktor. Die Reaktion erfolgt unter Anwesenheit von Ammoniak.

Die Reaktionsmischung, die den Reaktor verlässt, gelangt in einen Behälter, in welchem die Trennung von den gas- und flüssigförmigen Phasen erfolgt. Die dabei anfallenden Abgase werden in dem mit Harnstoffschmelze betriebenen Abgaswäscher vorgereinigt und weiter in die Abgasreinigung geführt. Das flüssige Produkt besteht hauptsächlich aus Melamin.

Der zweite Prozessschritt (Aging) erfolgt durch die Zugabe gasförmigen Ammoniaks, wodurch die restlichen Nebenprodukte in einem Alterungsbehälter abgespalten werden. Danach wird Melamin unter Druck mit Ammoniak gequenchet. Die Lösung bleibt bei 180°C im Quencher bis alle verbleibenden Verunreinigungen zersetzt worden sind. In einem Stripper wird der Großteil des Ammoniaks von Melamin abgetrennt und Melamin nach der Filtration in zwei in der Reihe geschalteten Kristallisatoren erstarrt. Die Abspaltung der Mutterlauge erfolgt in einer Zentrifuge. Die Melaminkristalle werden getrocknet und gelagert. [24]

Die von der Zentrifuge ausgeschleuste Mutterlauge ist mit Harnstoff, Melaminverbindungen, gelösten CO₂ und NH₃ stark verunreinigt. Die Behandlung von Mutterlauge beginnt in einem Ammoniakstripper. Abwasser aus dem Sumpf des Strippers wird alkalisiert und gelangt zum dritten Kristallisator, der unter reduziertem Druck und reduzierter Temperatur arbeitet. Die verbleibenden Melaminkristalle werden in einem Abscheider abgetrennt und den zweiten Kristallisator geführt. Durch das Senken des pH-Wertes fällt in einem Decanter ein Kondensat aus Oxoaminotriazin aus. Die saubere Mutterlauge dient als Absorptionsmittel für das in den Kristallisatoren anfallende Ammoniak und wird gemeinsam mit Ammoniak im Quencher eingesetzt.



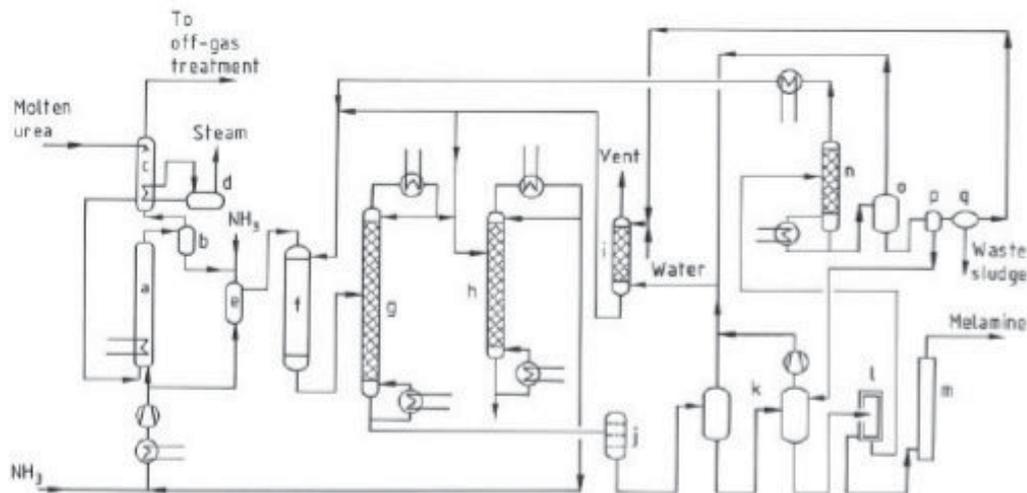


Abbildung 16: Nissan Verfahren [24]; a) Reaktor; b) Trennungsbhälter; c) Abgaswäscher; d) Dampftrommel; e) Alterungsbehälter; f) Quencher; g) NH₃-Stripper; h) NH₃-Destillationskolonne; i) Absorber; j) Filter; k) Kristallisator; l) Zentrifuge; m) Trockner; n) Ammoniak Rückgewinnungskolonne; o) Kristallisator; p) Abscheider; q) Dekanter

3.3.2.2 Niederdruckverfahren

In Zuge des Niederdruckverfahrens wird Melamin mit Hilfe eines Katalysators gasförmig erzeugt. Diese Reaktion ist endotherm und die benötigte Energie wird über den mit Erdgas befeuerte Salzerhitzer bereitgestellt. In der zweiten Verfahrensstufe wird Melamin mit Hilfe eines Al₂O₃ Katalysator gebildet. Das entstandene Melamin ist dampfförmig und wird anschließend gequenchet, zentrifugiert und getrocknet.

Die gasförmigen Nebenprodukte werden in mehrstufigen Wäscher abgespaltet und recycled (NH₃, Teil des CO₂).

- **Chemie Linz Prozess**

In der ersten Stufe wird Harnstoff in einem mit Salzschmelze indirekt beheizten Fluidisierungsbettreaktor zu Isocyan säure und Ammoniak thermisch zersetzt, wobei vorgewärmtes zusätzliches Ammoniak als Fluidisierungsmittel dient. Die Temperatur beträgt 370°C. Die Reaktionsprodukte und gelöstes Ammoniak gelangen im Anschluss in einen stationären Reaktor mit einem Al₂O₃ Katalysatorbett, in welchem Isocyan säure zu Melamin und CO₂ weiter reagiert (450°C). Die Abtrennung des Melamins von den Abgasen erfolgt in einem Quencher, in welchem Melamin mit Mutterlauge abgeschreckt wird. Der Quencher ist so ausgelegt, dass die Abschreckung möglich schnell abläuft, so dass die Hydrolyse des Melamins nicht stattfindet. Die Abgase aus dem Quencher werden zur Abgasreinigung geführt. Die Melaminlösung wird anschließend gekühlt, um den Kristallisationsvorgang zu



beenden und gefiltert. Die Kristalle werden getrocknet, gemahlen und zum Lager transportiert.

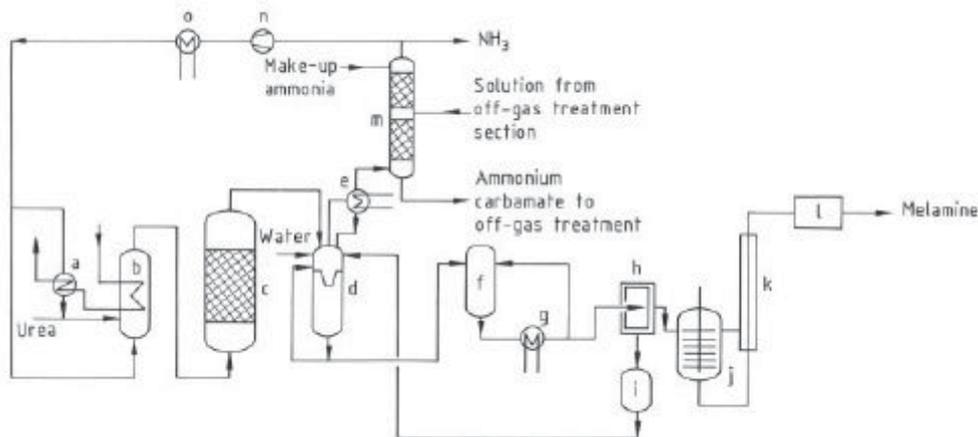


Abbildung 17: Chemie Linz Verfahren [24]; a) Wärmetauscher; b) Harnstoffersetzer; c) Stationärer Reaktor; d) Quencher; e) Wärmetauscher; f) Suspensionsbehälter; g) Wärmetauscher; h) Zentrifuge; i) Mutterlaugebehälter; j) Trockner; k) Elevator; l) Delumper; m) CO₂- Absorptionskolonne; n) Kompressor; o) Wärmetauscher

- **BASF Prozess**

Der BASF-Prozess ist ein einstufiges Verfahren. Bei 395-400°C erfolgt die Harnstoffumwandlung in einem Fluidisierungsbetttreaktor unter Anwesenheit des Katalysators (Al₂O₃) und unter Zugabe von Ammoniak. Der Reaktor wird mittels Salzschnmelzereislauf beheizt. Die gasförmige Reaktionsmischung, die den Reaktor verlässt, wird auf Melem Kristallisationstemperatur abgekühlt, wobei dieses Nebenprodukt und der Katalysator in einem Filter abgetrennt werden. Die Melaminmischung gelangt zu einem Kristallisator, wo sie durch die Gegenstromführung des Abgases gekühlt wird. In einem Zyklon wird Melamin von den Abgasen getrennt, anschließend gekühlt und gelagert. Die melaminfreien Abgase aus dem Zyklon werden zur Harnstoffschnmelzereisreinigung und -erwärmung benutzt, dadurch gekühlt und gereinigt. So gereinigte Abgase werden nach dem Passieren eines Tropfenabscheiders teilweise als Fluidisierungsmittel in den Reaktor, als Quenchgase in den Quenchen oder in die Abgasreinigungsanlage geführt.



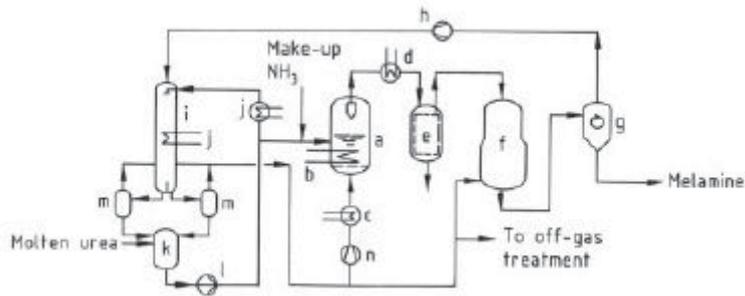


Abbildung 18: BASF Verfahren [24]; a) Reaktor; b) Indirekte Beheizung; c) Vorwärmungseinrichtung für Fluidisierungsgas; d) Gaskühler; e) Gasfilter; f) Kristallisator; g) Zyklon; h) Gebläse; i) Harnstoffwäscher; j) Wärmetauscher; k) Harnstoffbehälter; l) Pumpe; m) Tropfenabscheider; n) Kompressor

- **Stamicarbon Prozess**

In diesem einstufigen Verfahren wird Harnstoff im unteren Teil des Reaktors zugegeben. Der Katalysator ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) wird mit Hilfe von vorgeheiztem (150°C) Ammoniak fluidisiert. Die Reaktion läuft bei 400°C und $0,7\text{ MPa}$ ab, wobei diese Temperatur durch Salzschmelzezirkulation bereitgestellt wird. Die melaminhaltige Reaktionsmischung wird in einem Quenscher und Scrubber mit Mutterlauge aus der Kristallisation abgeschreckt. Die Melaminlösung wird im Anschluss in einem Hydrozyklon auf 35% aufkonzentriert und gelangt zur Desorptionskolonne, in welcher ein Teil der aufgelösten CO_2 und NH_3 abgestrippt und zurück gewonnen wird. Der Ablauf wird mit Mutterlauge und Wasser verdünnt und filtriert. Die Kristallisation erfolgt im Vakuumkristallisatoren. Die dabei gewonnene Melaminkristalle werden von restlicher Mutterlauge in einem Hydrozyklon sowie einer Zentrifuge abgetrennt und getrocknet.



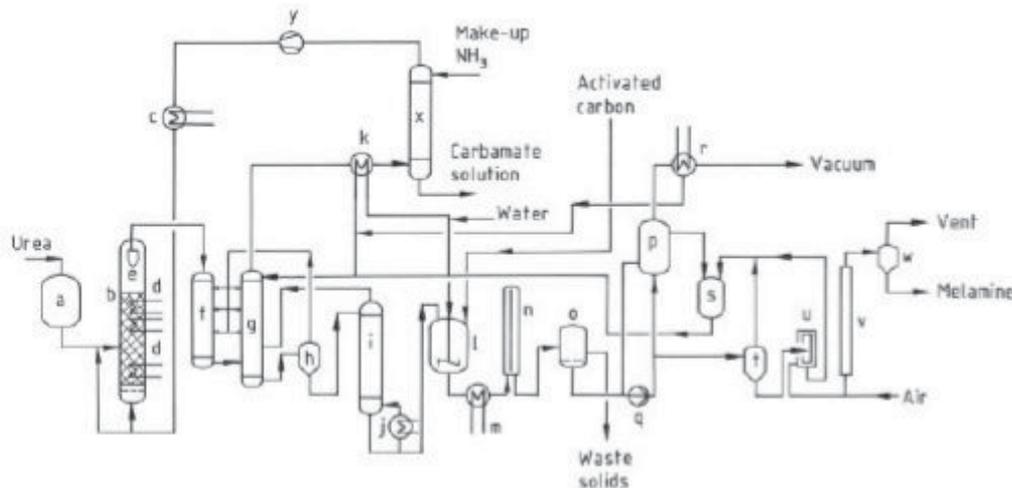


Abbildung 19: Stamicarbon Verfahren [24]; a) Harnstoffbehälter; b) Reaktor; c) Vorwärmer d) Salzsammelzirkulation; e) Zyklon; f) Abschreckkühler; g) Scrubber; h) Hydrozyklon; i) Desorptionskolonne; j) Wärmetauscher; k) Wärmetauscher; l) Mischungsbehälter; m) Wärmetauscher; n) Auflösungsbehälter; o) Precoat Filter; p) Vakuum Kristallisator; q) Pumpe; r) Wärmetauscher; s) Mutterlaugebehälter; t) Hydrozyklon; u) Zentrifuge; v) Trockner; w) Hydrozyklon; x) Absorptionskolonne; y) Kompressor

3.3.3 Beste verfügbare Techniken für die Abwasserbehandlung aus der Melaminherstellung

Bei der Melaminherstellung fällt Abwasser aus dem Prozess (z.B. Filtration, Kristallisation). Weiters muss Melamin von gelösten Nebenprodukten gereinigt werden. Dazu wird ein Teil der Mutterlauge ausgeschleust und gereinigt. Die wesentlichen Schadstoffe sind zyklische Stickstoffverbindungen in Form von Triazinen oder Oxoaminotriazine (OAT), Harnstoff, Carbonate und Natrium- oder Ammoniumionen.

Die übrigen Abwasserströme sind potenziell für eine gemeinsame biologische Wasseraufbereitung geeignet. Folgende Emissionswerte können erreicht werden:

3.3.3.1 Thermische Zersetzung des Melamins mit anschließender Filtration - Patent WO 01/46159 A2 [34]

Dem Abwasser wird unter erhöhter Temperatur (160-180°C) Lauge zugegeben bis der pH-Wert auf 11 steigt. Bei der Kühlung der entstandenen Lösung kristallisiert das meiste Melamin, das abgetrennt wird und wird im Prozess eingesetzt. Danach wird die fast melaminfreie Lösung auf pH=7 angesäuert, wodurch eine OAT Suspension entsteht. Diese kann in einem Tangentialfilter abgetrennt werden. Durch die Trennung werden zwei Phasen erhalten: die wässrige Melaminlösung wird zurück in den Prozess geführt und die OAT aus der Dispersion werden separiert. Ein Nachteil dieser Technologie ist die Verstopfungsgefahr



des Filters und die Entsorgung der OAT. Reinigungsleistung: 100 ppm OATv im gereinigten Abwasser.

3.3.3.2 Thermische Hydrolyse des Melamins – Patent IT 0 128 2370 [35]

Die Behandlung erfolgt bei hoher Temperatur und unter dem vom System entwickelten Eigendruck in einer thermischen Abwasseraufbereitungsanlage (TAA). Unter diesen Bedingungen läuft eine beschränkte thermische Hydrolyse der Melamins und OAT-Verbindungen ab. Danach wird die Flüssigkeit gekühlt und CO₂ zudosiert um den pH-Wert zu senken. Dabei kristallisieren die OAT aus, welche in dieser Form verwendet werden können. Die verunreinigungsfreie Flüssigkeit kann im Melaminaufbereitung eingesetzt werden. Die Temperaturen liegen zwischen 180-250°C, Verweilzeit beträgt 20-120 min. Je höher die Temperatur ist, desto kürzer ist die benötigte Verweilzeit.

3.3.3.3 Thermische Hydrolyse des Melamins – Patent IT 0 128 369 [36]

Dieses Verfahren ist mit dem aus Kapitel 3.3.3.2 vergleichbar, wobei die Behandlungstemperatur höher ist und über 250°C beträgt. Es erfolgt auch keine CO₂ Zugabe. Die Verweilzeit ist von der Temperatur abhängig, muss aber mindestens 30 min betragen. Während der Behandlung werden Melamin und OAT-Verbindungen weitgehend zerstört, so dass die gasförmigen NH₃ und CO₂ entstehen, die durch spätere Stippen leicht entfernt werden können. Der Feststoffgehalt(hauptsächlich in Form von Melamin) nach der Reinigung wird auf 500 ppm reduziert. Die erhaltene Flüssigkeit kann in der Anlage eingesetzt werden und/oder ohne weiterer Behandlung entsorgt werden.

Beispiel1: 1 l Wasser mit 0,85 Gew% Melamin und 0,40 Gew% OAT wurde im einen geschlossenen Gefäß unter rühren auf 260°C erhitzt. Die Probe wurde 120 Minuten lang ohne rühren unter Eigendruck gehalten, anschließend schnell bis auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Die Analyse zeigte, dass der Feststoffgehalt (hauptsächlich Melamin) auf 100 ppm gesunken war.

Beispiel 2: 1 l Wasser mit 15 g Melamin wurde im gleichen Gefäß geschlossen. Nach 60 Minuten bei 270°C wurde das Wasser gekühlt. Die Feststoffgehaltmessung hat 150 ppm aufgewiesen.

3.3.3.4 Rückführung der Mutterlauge – Patent WO 02/100839 A1 [37]

In diesem Patent wird ein Verfahren beschrieben, mit welchem ein Großteil der Mutterlaugen der Melaminkristallisation unbehandelt in die Melaminanlage rückgeführt wird; aus dem kleineren Teil der Mutterlaugen werden NH₃ und OAT rückgewonnen. Der Nachteil dieses Verfahrens ist der, dass bei der Rückführung der unbehandelten, OAT-haltigen Mutterlaugen



in den Melaminprozess mehr Frischwasser zusätzlich zugeführt werden muss, um die Rohmelaminschmelze bis zur gewünschten Qualität aufarbeiten zu können.

3.3.3.5 Membranfiltration – Patent WO 2006/042760 A1 [38]

Im Zuge dieses Membranfiltrationsverfahren, können Abwässer aus allen Melaminherstellungsverfahren gereinigt werden. Die Filtration kann ein- oder mehrstufig erfolgen, wobei die mehrstufige Filtration höhere Reinheitsgrade erreicht. Die einzelnen Module können verschiedene Trenneigenschaften beweisen. Es handelt sich um eine Druckfiltration, bei welchem die Trennung wegen ionischen Charakters der Inhaltstoffe erfolgt. Je höher der angewendete Druck ist, desto größere Durchsatzleistungen können erreicht werden. Die OAT-reiche Fraktion (es handelt sich um OAT im Form der Salzen, da die ionische Eigenschaften aufweisen) wird nach der Trennung ausgeschleust und z.B. der thermischen Abwasserbehandlungsanlage zugeführt. Die nicht ionische Fraktion, die Melamin enthält kann zurück in den Prozess geführt werden (Quencher, Verweilzeitreaktor, Kristallisator).

Die bevorzugten Ausführungsformen sind Nanofiltration oder Umkehrosmose. Die Trennung erfolgt durch die Lösungsdiffusion. Für die Nanofiltration bei Drücken bis etwa 40 bar erfolgt. Für die Umkehrosmose werden Drücke bis zu 100 bar angewandt, jedoch die Drücke von 10 bis 30 bar werden bevorzugt. Die Temperatur beträgt 50-70°C. Bei großen Grobteilfraktionen ist es möglich eine Ultrafiltrationsstufe einzuführen (5 bar). Bei der Anwendung in Hochdruck Melaminverfahren kann die Abwasserbehandlung bei >130°C erfolgen.

3.3.3.6 Hydrolyser und Stripper – Patent WO/2006/133966 [45]

In diesem Verfahren wird das Abwasser einer thermischen Vorbehandlungsstufe zugeführt, wobei eine Gasphase und Flüssigphase entstehen. Die Temperatur der Vorbehandlungsstufe beträgt 180-220°C und der Druck 15-30 bar. Die Brüden der Gasphase werden kondensiert und so gewonnene CO₂ und NH₃ können z.B. durch Strippen von einander getrennt und in den Prozess zurückgeführt werden. Die Flüssigphase wird in einem thermisch arbeitenden Hydrolyser behandelt um die schwer abbaubaren Triazinverbindungen zu zersetzen. Daraus entstehen NH₃, CO₂ und H₂O. Die Hydrolyse wird bei 200-260°C und 30-100bar durchgeführt. Durch Strippen wird NH₃ aus der wässrigen Phase abgetrennt.



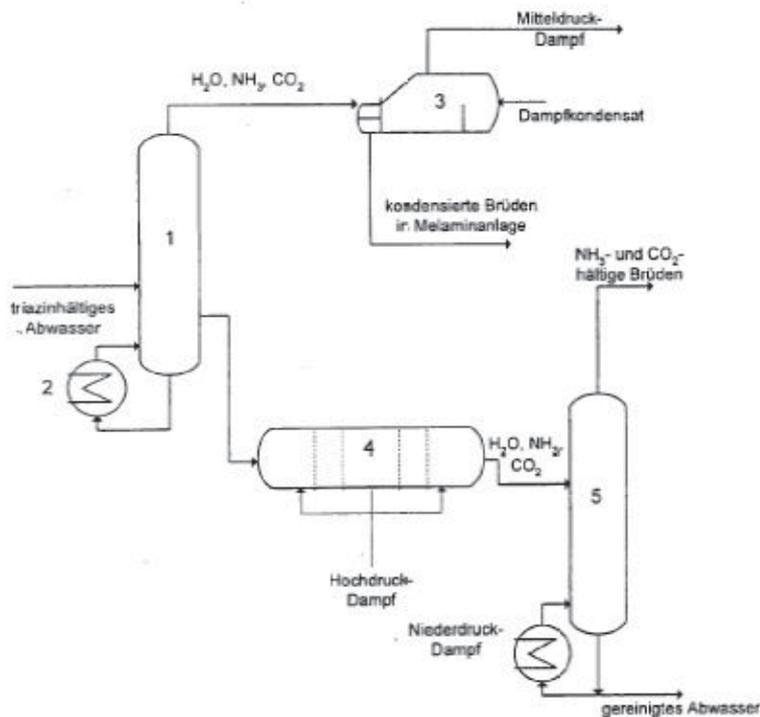


Abbildung 20: Abwasserreinigung aus Melaminanlagen; 1) thermische Vorbehandlung; 2) Wärmetauscher; 3) Dampferzeuger; 4) thermische Hydrolyse; 5) Abwasserstripper, [45]

3.3.4 Spezifisches BAT für Abwasser von Melaminanlagen

Im BREF LVOC sind keine Grenzwerte für das aus Melaminherstellung anfallende Abwasser gegeben. Jedoch sind in Kapitel 6 die mit BAT assoziierten Grenzwerte aus der ganzen LVOC Industrie definiert.

Tabelle 10: BAT Referenzwerte aus BREF LVOC [26]

Parameter	BAT Referenzwerte (als Tagesmittelwerte)
CSB	30-125 mg/l
TN	10-25 mg/l

Zusätzlich sind im Anhang rechtliche Regelungen aus Großbritannien, Deutschland, Österreich und Niederlanden als Beispiele gegeben.



Tabelle 11: Referenzwerte für LVOC Industrie aus Großbritannien und Deutschland [26]

Parameter	Benchmark Referenzwerte (als Monatsmittelwerte)
Groß Britannien	
CSB	100-150 mg/l
TN	10-15 mg/l
Deutschland	
TN	50 mg/l bis 75 mg/l wenn eine Reduktion von >75% vorhanden ist
CSB	Anfangskonzentration → Endkonzentration [mg/l] Über 50000 → 2500 Über 750 → 90% Reduktion Unter 750 → 75 Unter 75 → keine Reduktion
Fischtoxizität	2
Österreich	
Im österreichischen Fall wird AEV aus Jahr 1996 zitiert.	
Holland	
In Holland wird jeder Fall einzeln betrachtet und für jede wasserrechtliche Genehmigung andere Grenzwerte bestimmt. Die Werte sind der Öffentlichkeit nicht zugänglich.	



4 Ist-Stand Erhebung

4.1 Abwassersystem am Standort Linz

Am Standort Linz gibt es zwei Thermische Abwasseraufbereitungsanlagen (TAA). Die Abwässer aus der Melamin 5 werden in der TAA Ost und jene aus Melamin 2-4 in der TAA West behandelt. Jede TAA kann 70% der gesamten Abwassermenge aus Melamin 2-5 aufbereiten. Zwischen den Anlagen steht ein Pufferbehälter (B-850) zur Verfügung, welcher z.B. bei starkem Regen oder Havarie einer Anlage das Abwasser aufnimmt und in die andere TAA abgeleitet. Zusätzlich kann der Abwasserbehälter B-11 A/B aus der Harnstoffanlage als Zwischenbehälter verwendet werden. Das Abwasser aus der Harnstoffanlage wird im Behälter B-5 gesammelt und von dort in den Stripper K-2 geführt um NH_3 und CO_2 zu entfernen. Das in der TAA Ost, West und im Stripper gereinigte Abwasser wird bezüglich pH und Temperatur überprüft und in den Kühlwasserkanal eingeleitet. Außerdem wird alle 4 Stunden eine TKN- Analyse durchgeführt. Wenn das Wasser den vorgegebenen Qualitätsanforderungen nicht entspricht, wird es zurück in die Pufferbehälter geleitet, neutralisiert bzw. noch einmal behandelt. Zudem wird Kühlwasser ohne Behandlung in den Kühlwasserkanal eingeleitet.

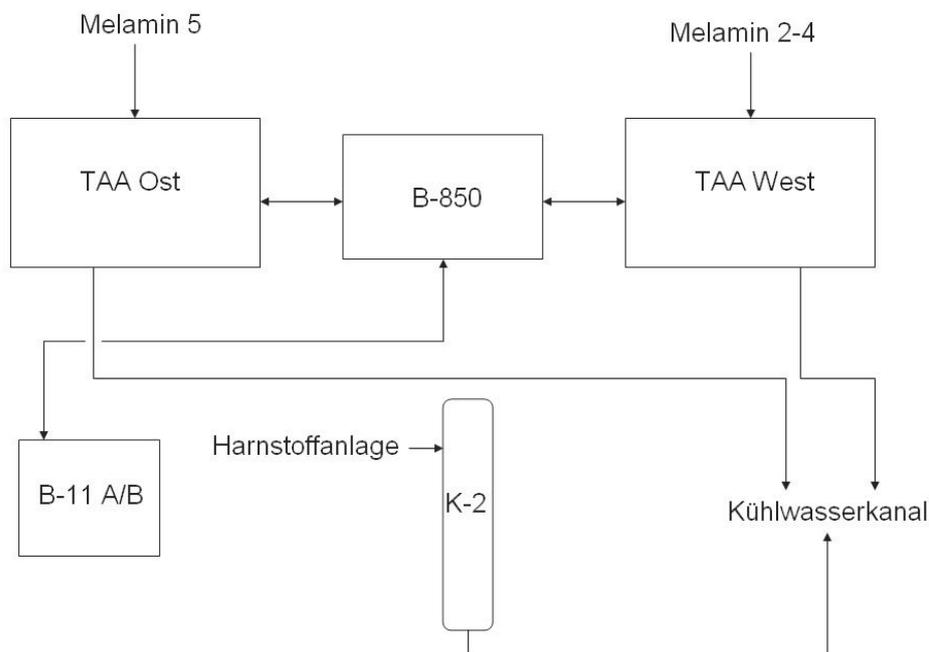


Abbildung 21: Abwassersystem am Standort Linz



Die Ist-Stand Erhebung wurde detailliert im Anhang beschrieben. In dem öffentlichen Teil der Masterarbeit wurde nur die methodische Vorgangsweise dieser Bestimmung beschrieben.

Zuerst wurde der Wasserbedarf der Anlagen ermittelt, mit der Beschreibung der Wasserquellen. Danach wurden alle Wassereinleit- und Abwasseranfallstellen in den Anlagen erfasst. Anhand davon wurden Abwasserbilanzen jeder Anlage erstellt. Zweitens wurden die Abwasserbehandlungseinrichtungen beschrieben und bilanziert.

4.2 Erfassung der Zusammensetzung der gewählten Abwasserströme

Um das Abwassersystem vollständig bilanzieren zu können, die Abbauleistung der TAA Ost, TAA West, Stripperkolonne in der Harnstoffanlage und die Optimierungsmöglichkeiten zu erfassen, mußten die einzelnen Ströme analysiert werden.

Nachdem die einzelnen Abwasserströme erfasst wurden, wurde die Auswahl der zu analysierten Ströme durchgeführt. Diese wurde aufgrund des Verbesserungspotenzials und Wichtigkeit für die Bilanz getroffen. Bei der Bewertung wurden folgende Maßnahmen im Betracht gezogen: Vermeiden, Vermindern und Behandeln. Folgende Erkenntnisse wurden gemacht:

Melamin 2-4

- Es gibt keine großen Abwasserquellen und dadurch fällt insgesamt deutlich weniger zu behandelndes Abwasser als in Melamin 5 oder Harnstoff an und es ist sehr schwer Ströme zu vermeiden oder vermindern
- Im Vergleich mit Melamin 5 ist das Abwasser deutlich weniger belastet
- Das Verbesserungspotenzial befindet sich im Abwasserbehandlungsteil der Anlagen – TAA West

Melamin 5

- Die größte Abwasserquelle befindet sich in der Filtration, in welcher sich das größte Verbesserungspotenzial befindet
- Das zu behandelnde Abwasser ist stark verunreinigt, da eine direkte Mutterlauge Ausschleusung erfolgt
- Das Verbesserungspotenzial befindet sich im Abwasserbehandlungsteil der Anlagen – TAA West

Harnstoff



- Das in der Harnstoff Reaktion entstehende Wasser lässt sich nicht vermeiden oder vermindern ohne den Prozess zu verändern
- In den meisten Wassereinleitstellen wird Prozesskondensat verwendet
- Der größte KOWA/KEWA Einsatzbereich ist in der Verladung, in welcher ein größeres Verbesserungspotenzial besteht
- Die Abwasserbehandlung entspricht nicht mehr dem Stand der Technik und lässt sich verbessern

Auf Grund diese Erkenntnisse wurden die zu analysierenden Ströme gewählt. Diese wurden im Anhang erfasst.

4.2.1 Probenahme

Die Probenahme wurde am 4, 5 und 6 November 2008 bei Volllast durchgeführt. Die meisten Proben wurden durch die Schichtarbeiter gezogen. Dies erfolgte ein Mal pro Schicht (3 mal in 24 Stunden), wobei die Menge jeweils 0,25 l betrug. Die gezogenen Proben wurden gesammelt und in einem Kunststoffkanister bei der Messstelle aufbewahren. Nach 24 Stunden (3 x Probennahme) wurden die Kanister ans Labor abgegeben. Insgesamt wurden drei 24 h-Mischproben von jeweils 1 l vorbereitet. Die Proben wurden auf OAT-, Melamin-NH₃-Gehalt analysiert. Zusätzlich wurde in der Harnstoffanlage Harnstoffgehalt gemessen.





Abbildung 22: Probenahme. Messstelle: Hydrolyserzulauf in der Melamin 5

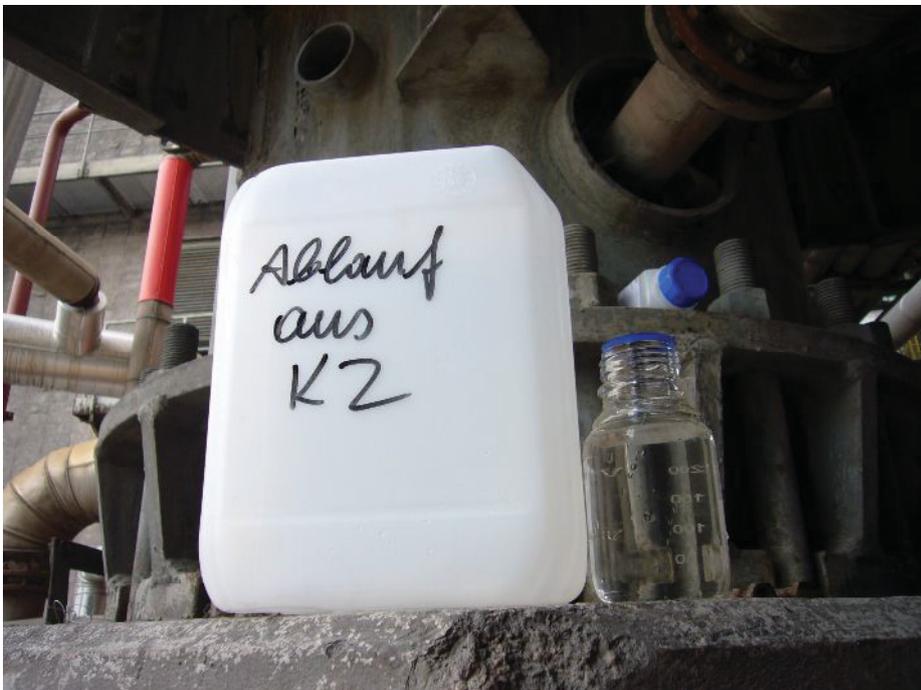


Abbildung 23: Kanister und Flasche für die Probenahme.



An drei Messstellen musste die Probe wegen Betriebsbedingungen (hohe Temperatur und Druck) mittels spezieller Blase aus Kunststoff (siehe Abbildung 24) genommen wurden. Diese Proben wurden nur zwei Mal am Tag genommen. Um den Tagestrend zu zeigen wurde am dritten Tag keine Mischprobe gemacht sondern die Proben einzeln analysiert.



Abbildung 24: Blase für die Probenahme

4.2.2 OAT- und Melaminbestimmung

Die Bestimmung der OAT (Ammelide ($C_3H_4N_4O_2$), Ammeline ($C_3H_5N_5O$)), Melamin und Cyanursäure ($C_3H_3N_3O_3$) wurde mittels HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) durchgeführt. Vor der Messung wurde 5 mal kalibriert.



Abbildung 25: HPLC Apparat

4.2.3 Harnstoffbestimmung

Der Harnstoffgehalt wurde durch den enzymatischen Abbau in Urease bestimmt. Die Probe wird zuerst eingewogen und mit einem Mischindikator eingesetzt der die Probe grün färbt. Danach wird die Probe mit Salzsäure rot eingefärbt und für zwei Stunden abgestellt. In dieser Zeit verändert sich die Farbe wieder nach grün. Nach der Wartezeit wird die Probe mit Urease zurück auf rot titriert. Aus der verbrauchten Menge kann der Harnstoffgehalt errechnet werden.



Abbildung 26: Harnstoffproben nach 2 Stunden Wartezeit

4.2.4 NH₃- Bestimmung

Proben, in welchen keine Natronlauge vermutet wurde, werden direkt einer Titrierung mit Salzsäure und Bromphenol Blau unterzogen. Die Farbwechsel erfolgt von blau auf gelblich grün.

Die Proben, in welchen vermutlich Natronlauge vorhanden ist, werden zuerst einer Wasserdampfdestillation unterzogen, um das in den Proben vorhandene Ammoniak auszutreiben. Danach erfolgt die Titration.



Abbildung 27: Apparat zur Wasserdampfdestillation

Falls in der Probe zu wenig Ammoniak vorhanden ist, um ihn mittels Titration bestimmen zu können, wird eine photometrische Bestimmung mit Nessla-Reagenz durchgeführt.

4.2.5 Ergebnisse

Die Ergebnisse sind im Anhang zu finden.

4.2.6 Auswertung der Ergebnisse

Die Ergebnisse befinden sich im Anhang.



5 Ergebnisse / Diskussion

Mit Hilfe der erstellten Bilanzen, Analyseergebnisse, Gesprächen mit dem Betrieb und den Schichtarbeiter wurden folgende Verbesserungsmöglichkeiten und Ideen gefunden.

5.1 Verbesserungspotenzial der Anlagen

5.1.1 Melamin 2-4

In den Anlagen wird der Großteil des Wasserverbrauchs durch Prozesskondensat bedeckt. KEWA/KOWA wird zur Filterspülung verwendet und aufgrund der Produktqualität lässt sich dies nicht vermeiden.

In die TAA wird kein stark belastender Strom direkt eingeleitet. Sowohl die aus der GC-Herstellung, wie aus der Umkristallisation ausgeschleuste Mutterlauge wird vor der Ableitung vorgereinigt.

Entsprechend der oben beschreibenden Erkenntnisse besteht das Optimierungspotenzial der Anlage in der Verbesserung der TAA.

5.1.1.1 Temperaturerhöhung im Hydrolyser

Je höher die Temperatur im Hydrolyser ist, desto höher wird die Abbauleistung. Das Verhältnis zwischen Temperatur, Verweilzeit und Abbau des Harnstoffs ist im Anhang dargestellt. Die Abbauleistung der OAT hat einen ähnlichen Verlauf. Es werden aber höhere Temperaturen benötigt, weil die Verbindungen schwieriger abzubauen sind.

Eine höhere Temperatur kann durch Verminderung der Dampfverluste oder durch einen höheren Dampfdruck erzeugt werden.

Um einen höheren Dampfdruck, z. B. 40 bar, zu erzielen muss ein neuer Dampfkessel gebaut werden. Dies bedeutet hohe Investitions- und erhöhte Betriebskosten. So könnten aber im Hydrolyser bis 230°C erreicht werden.

5.1.1.2 Bau einer neuen Hydrolyser-Stripper Anlage

Am Markt sind drei Hauptanbieter, die eine eigene Technologie verfügen, vertreten: Stamicarbon, Snamprogetti und Monsanto-Envirochem. Die Verfahren sind sich sehr ähnlich (Siehe Kapitel 3.2.3.1, 3.2.3.2, 3.2.3.4), die Unterschiede sind Bauweise und Betriebsbedingungen. Ein Vergleich der Anbieter ist in der Tabelle 12 zusammengefasst.



Tabelle 12: Vergleich zwischen Thermischen Abwasseraufbereitungsanlagen für die Abwässer aus der Harnstoff- und Melaminindustrie.

Parameter	Snamprogetti	Stamicarbon ¹⁾	Monsanto-Envirochem ²⁾
Benötigte Dampfdruck im Stripper [bar]	3,5	4	13
Benötigte Dampfdruck im Hydrolyser [bar]	40	20	13
Temperatur im Hydrolyser [°C]	230	190-210	185
Zusammensetzung der Zulauf	4-5% NH ₃ 1,5-2% CO ₂ 0,5-1% HS	5-10% NH ₃ 0,5-1,5% HS	7-8% NH ₃ 3-4% CO ₂
Verbrauchszahlen pro m ³	-	250 kg ND ³⁾ 65 kg HD ⁴⁾ 15 t KW ⁶⁾	240 kg MD ⁵⁾ 18 t KW
Massenstrom [t/h]	-	10-80	-
Erreichbare Abwasserqualität	NH ₃ <2 HS<1	NH ₃ <2ppm HS<1ppm	NH ₃ <3 HS<1

1) Referenzen nur in den Harnstoffanlagen

2) Eine Kolonne die gleichzeitig als Stripper und als Hydrolyser arbeitet

3) Niederdruck

4) Hochdruck

5) Mitteldruck

6) Kühlwasser

5.1.1.3 Alternative Behandlungsmethoden

Durch chemische Oxidation können komplexe Stickstoffverbindungen abgebaut und in die Gasphase überführt werden. Chemische Oxidation kann mittels Ozon, Wasserstoffperoxid und Hydroxyl-Radikale durchgeführt werden.

Die Stickstoffverbindungen können biologisch entfernt werden. Durch den Einsatz der speziellen Mikroorganismen werden die Ammoniumionen zu Nitrit und weiter zu Nitrat oxidiert. Die spätere Denitrifikation bedeutet die Umwandlung des Nitrates zu Stickstoff.

Ein Membranbioreaktor ist eine zwei stufige Abwasserbehandlungseinrichtung, in welcher das Abwasser zuerst biologisch und dann im Zuge einer Membranfiltration gereinigt wird. Der biologische Teil dient zur Stickstoff- und Kohlenstoffeliminierung (Nitrifikation und Denitrifikation). In den Membranen werden Schwebestoffe und Mikroorganismen abgetrennt. Die Belüftung der Membranen verhindert Verstopfungen und sorgt für einen kontinuierlichen Betrieb.



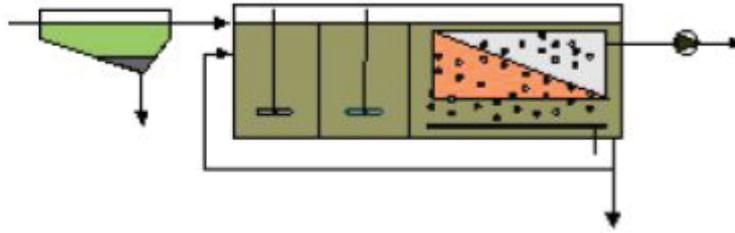


Abbildung 28: Fließschema einer Membranfiltrationsanlage [41]

5.1.2 Melamin 5

In Melamin 5 gibt es ein Wassereinsparungspotenzial (Siehe Anhang). Deswegen wurde das Verbesserungspotenzial auf zwei Gruppen unterteilt: Vermeiden und Behandeln.

5.1.2.1 Trennung und Nutzung des Waschwassers in den Vakuumtrommelfiltern F-530 A/B (Vermeiden)

Nach der Kristallisation des Melamins müssen die festen Melaminpartikel von der Mutterlauge abgetrennt werden. Dies erfolgt in den Vakuumtrommelfiltern. Die Filteranlagen bestehen aus Gehäuse, Trommel, Filtertuch, Steuerkopf, Wanne, Schaber, Kuchenausdragschnecken, Filtratansaugbehälter, Vakuumpumpe, Filterkuchen-, Tuchwascheinrichtung, Antrieb, Rohrleitungen und Ventilen. Beide Anlagen sind ident.

Die Funktionsweise des Trommelfilters F-530 A/B ist in Abbildung 29 dargestellt. Der Suspensionszulauf befindet sich in der Wanne, in welcher die Trommel eintaucht. Die Pumpe P-539 A/B erzeugt einen Unterdruck, durch den die Suspension in das Trommelinnere gesaugt wird. Auf der Trommel ist ein Filtertuch aus Kunststoff (PE; PP) gespannt, das die festen Melaminpartikel nicht durchlässt. Das Filtrat wird in den B-538 A/B abgesaugt, wobei auf der Filtertuchoberfläche Filterkuchen aufgebaut wird. Nachdem die Trommel aus der Suspension auftaucht, erfolgt die Filterkuchenwäsche. Das Waschwasser wird in den B-538 A/B abgesaugt. Danach erfolgt die Trocknung, die durch das erzeugte Vakuum erfolgt. In der Abhebezzone wird der Kuchen mittels leichten Überdruck und Schaber abgehoben und mit der Förderschnecke ausgetragen. Im letzten Schritt wird das Filtertuch gewaschen.



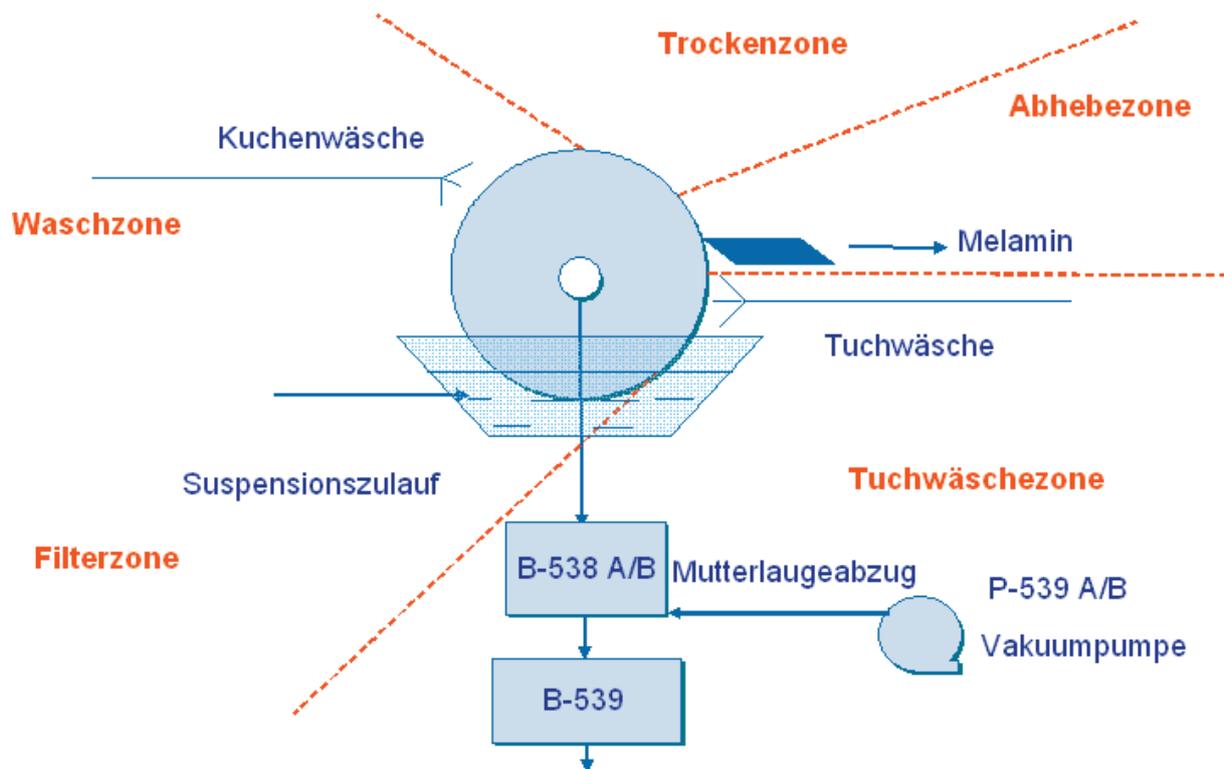


Abbildung 29: Funktionsweise des Trommelfilters F-530A/B

Der Steuerkopf ist der wichtigste Bestandteil zur Optimierung. Er ist in 12 Sektionen unterteilt, die voneinander nicht getrennt werden. Der Steuerkopf ist mit zwei Flanschanschlüssen mit B-538 A/B verbunden. Zusätzlich wurde eine Bohrung für einen eventuellen separaten Vorfiltratabzug vorgesehen.



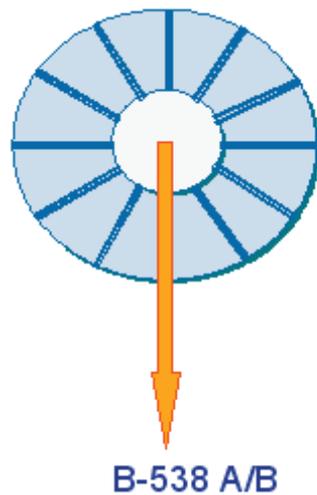


Abbildung 30: Steuerkopf: Foto und Schema

Verbesserungsmöglichkeit - Zonenteilung im Steuerkopf

Durch den Steuerkopfbau könnte das Kuchen- oder Tuchwaschwasser bzw. beides separat ausgeschleust werden. Dies würde eine partiale Kreislaufführung des Waschwassers ermöglichen und die Vermischung des stärker und leicht verunreinigten Abwassers vermindern. Eine Prinzipsskizze ist in Abbildung 31 gezeigt. Die blau und die rote Linie sind zwei Ausführungsmöglichkeiten.

Die blaue Variante schlägt eine separate Ausschleusung des Tuchwaschwassers vor. Diese Fahrweise ermöglicht die Wiederverwendung des Waschwassers. Dabei ist die in der Mutterlauge steigende OAT- Konzentration zu beachten, da diese die Produktqualität beeinflusst. Diese lässt sich durch entsprechende Vermischung mit dem Frischwasser vermeiden.

In der roten Variante wird das Waschwasser zusätzlich in der ersten Stufe der Kuchenwäsche eingesetzt. Hier muss man wie oben erwähnt, die OAT- Konzentration beachten und eventuell entsprechend viel Frischwasser zumischen.

Ohne Umbau des Steuerkopfes kann nicht überprüft werden, welches Waschwasser nach dem Vorgang für eine Rückführung geeigneter ist. Nach Gesprächen mit Betriebspersonal wurde angenommen, dass das Tuchwaschwasser weniger verunreinigt ist.



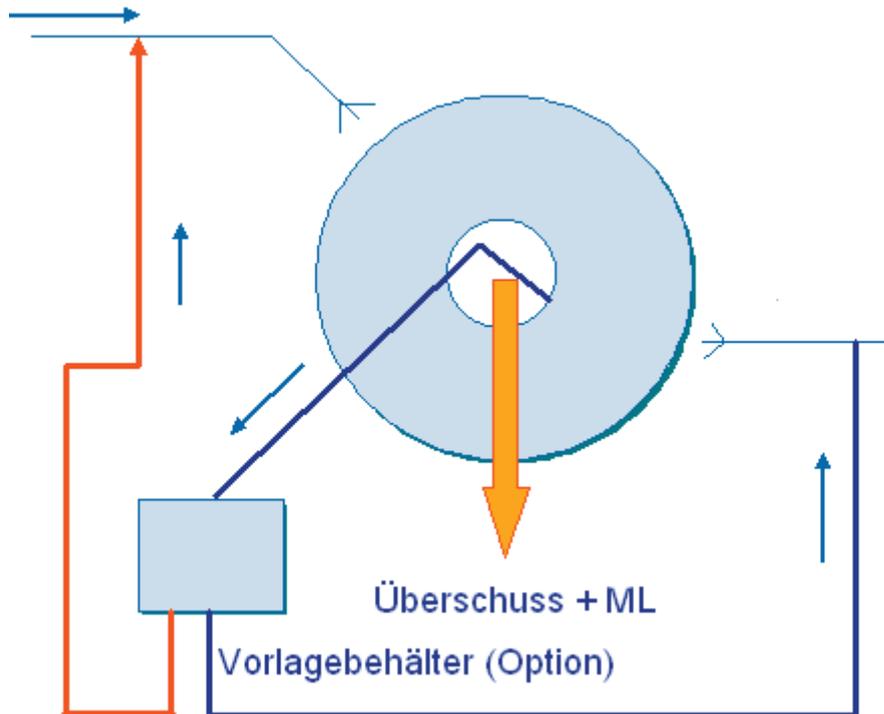


Abbildung 31: Zonenteilung im Steuerkopf

5.1.2.2 Verminderung des Filterwaschwasserverbrauchs durch Düsenoptimierung (Vermeiden)

Die zwei stufige Kuchenwäscheeinrichtung besteht aus jeweils 8 Flachstahldüsen (Standard-Niederdruck) der Fa. Lechner. Das System wurde in der Vergangenheit mehrmals optimiert, es besteht jedoch noch immer ein Verbesserungspotenzial.

- Vermeidung der Waschverluste am Rand der Filter

Die Düsen sind auf das Verteilerrohr symmetrisch angeordnet. Am Rand werden gleiche Düsen, wie in der Mitte verwendet. So wird immer ein Teilstrom an das Filtergehäuse angestrahlt (Siehe Abbildung 32).



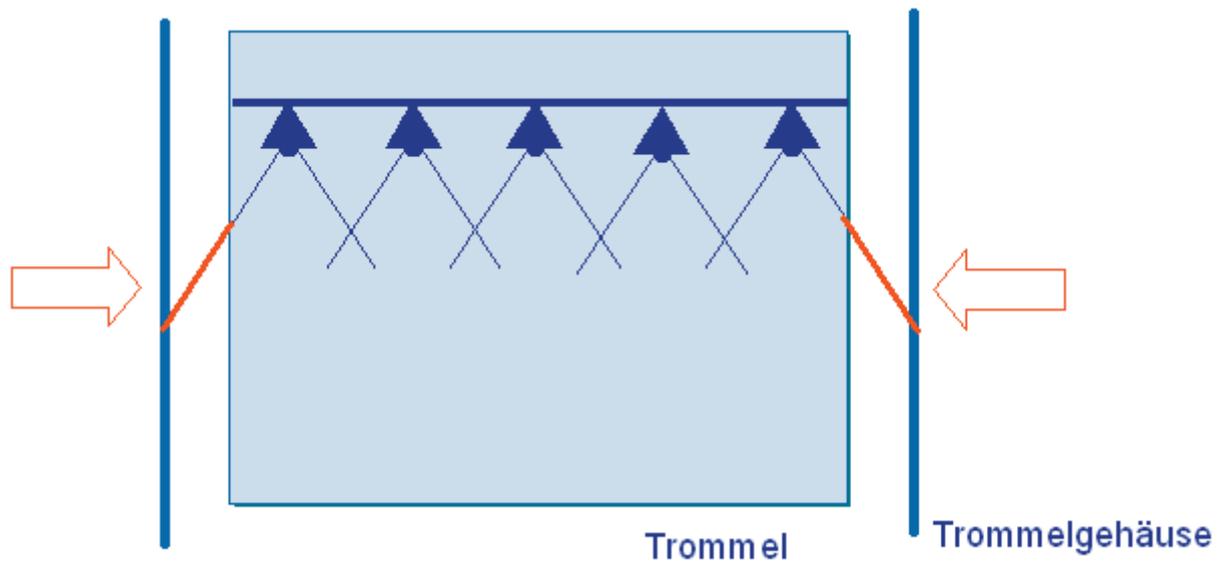


Abbildung 32: Randverluste des Waschwassers

Durch Einbau anderer Düsen am Rand des Verteilerrohrs, könnte das Problem behoben werden.

- Vermeidung der Waschwasserverluste durch Druckänderung

Durch den hohen Ausstrahlungsdruck wird ein Teil des Wassers an das Gehäuse und die Wanne gespritzt. Dies verursacht auch Materialaustragungsverluste (Siehe Abbildung 33). Eine Druckregelung könnte das Problem beheben.



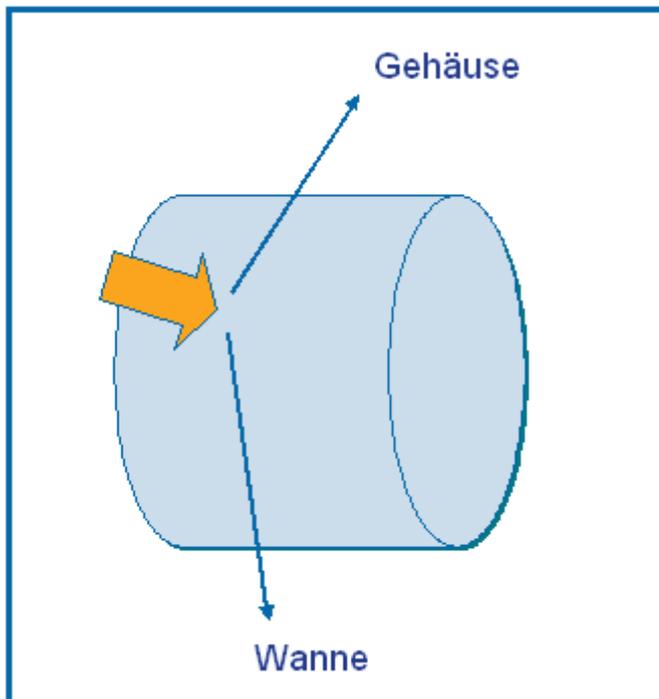


Abbildung 33: Waschwasserverluste durch Ausstrahlungsdruck

- Ersetzung der Düsen mit einem mehr wassersparenden Typ
- Einbau der dritten Waschstufe, wobei die erste Stufe mit weniger sauberem Wasser betrieben werden könnte

In der Tuchwäsche befinden sich 8 Flachstrahl- „Zungedüsen“ der Fa. Lechner. Weil dieser Trommelteil eingebaut ist, könnte man ohne Öffnung des Apparates nicht beurteilen, ob diese Düsen gleiche Wasserverluste aufweisen.

5.1.2.3 Optimierung der Hydrolyser (Behandeln)

Die Abbauleistung im Hydrolyser kann durch folgende Faktoren beeinflusst werden: Konzentration im Zulauf, Zulaufmenge, Temperatur, Länge des Reaktors, Stufenzahl.

Der Apparat kann durch folgende Maßnahmen optimiert werden:

- Verringerung der Hydrolyserbeschickung
 - Verminderung der Abwassermenge aus der Anlage (siehe Kapitel 5.1.2.1 und 5.1.2.2)
 - Ausgleich zwischen der Belastung der TAA Ost und West



Der Zulauf in die TAA West ist um die Hälfte kleiner als in die TAA Ost. Es ist bereits ein Pufferbehälter vorhanden, der die zwei TAA verbindet. Durch diesen könnte die Beschickung ausgeglichen werden. Dabei muss folgendes Problem beachtet werden: Das Abwassersammelsystem in Melamin 2-4 besteht aus Auffangtassen. Das Abwasser aus den Tassen ist mit kleinen Partikeln, die sich auf den Tassen befinden verunreinigt. Diese werden in einem Filter abgetrennt, bevor das Abwasser in den Hydrolyser eintritt. Das Abwassersammelsystem in der TAA Ost besteht hingegen nicht aus Tassen. Da keine Feststoffe im Abwasser vorhanden sind, wird keine Filtereinrichtung vor dem Hydrolyserzulauf eingebaut. Beim Nutzen des Pufferbehälter entsteht immer das Risiko der Austragung den festen Verunreinigungen in die TAA Ost. Dies könnte durch den Einbau einer Filtereinrichtung in der TAA Ost oder durch Sicherstellen, dass die Rohrleitung die die TAA Ost mit dem Pufferbehälter verbindet, nur in einer Richtung betrieben wird (Höherer Pumpendruck, Beschaffung der Niveauunterschied in der Rohrleitung zwischen TAA und Pufferbehälter), behoben werden.

- Temperaturerhöhung im Hydrolyser (Sehe Kapitel 5.1.1.1)
- Verminderung der Konzentration der abzubauenen Verbindungen im Hydrolyserzulauf

Die Zulaufkonzentration hat erst ab 210°C Einfluss auf die Abbau des Harnstoffes im Hydrolyser. Für Melamin wird dieser Effekt bei entsprechend höheren Temperaturen erreicht (Siehe Anhang).

- Vorschaltung einer Membranfiltrationseinheit

Eine Membranfiltrationseinrichtung (siehe Kapitel 3.3.3.5) hat die Aufgabe, das Abwasser vorzureinigen. Durch die Vorschaltung einer Ultrafiltration werden die restlichen Melaminpartikel abgetrennt. Die gelösten OAT werden im Zuge der Nanofiltration und Umkehrosiose abgetrennt. Das Permeat wird in die TAA abgeleitet und das Konzentrat in die Anlage zurückgeführt (Siehe Abbildung 34).



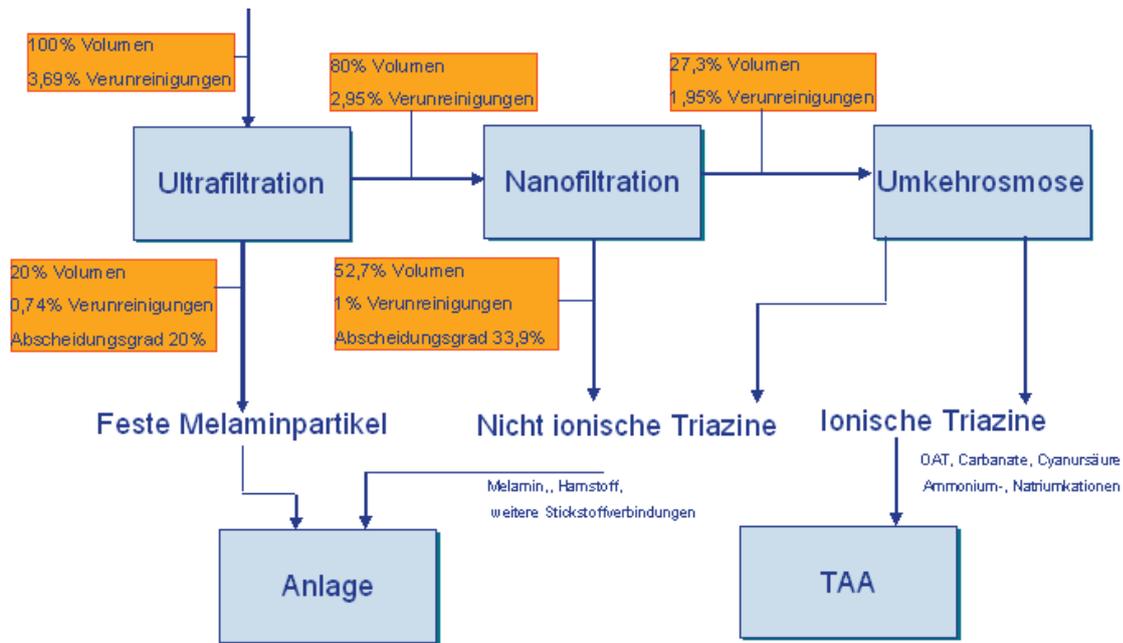


Abbildung 34: Membranfiltrationseinheit [38]

- Vorschaltung einer Umkristallisationsanlage

Um die restlichen gelösten Melaminpartikel abzutrennen muss der Ablauf aus Abwassersammelbehälter auf >39°C gekühlt (Melaminkristallisationstemperatur) und einer anschließenden Filtration unterzogen werden (siehe Abbildung 35).

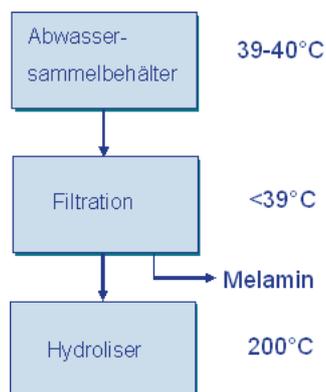


Abbildung 35: Umkristallisationsablauf



5.1.2.4 Bau einer neuen Hydrolyser-Stripper Anlage

Siehe Kapitel 5.1.1.2

5.1.3 Harnstoffanlage

Das prozessbedingte Abwasser kann man ohne das Verfahren zu ändern nicht verringern. Da die Harnstoffanlage in der nahe Zukunft erneut wird, wurde nicht versucht das Verbesserungspotenzial bei dem prozessbedingten Abwasser zu finden.

Das größte Einsparungspotenzial besteht in der Harnstoffverladung.

5.1.4 Vermeiden bzw. Vermindern des zur Rückgutauflösung benötigten Wassers in der Harnstoffverladung

Die zu verkaufenden Harnstoffprills werden in 6 Bunker gelagert. Von den Bunkern wird das Produkt je nach Bedarf zur Verladung gefördert. Die Verladung ist schematisch in Abbildung 36 dargestellt. Das Produkt gelangt zuerst in einen Brecher, um eventuelle Klumpen zu zerkleinern (Harnstoff ist sehr stark hygroskopisch). Danach wird in einem Sieb das zu feine Produkt abgetrennt. Aus den Silos wird das Produkt entweder zur Verpackung gesendet (Säcke, Bigbags) oder lose verladen (LKW, Bahn).

Das abgetrennte Rückgut wird im R-701 mit KOWA/KEWA auf 70%ige Harnstofflösung aufgelöst und in der Harnstoffanlage eingesetzt (B-10).

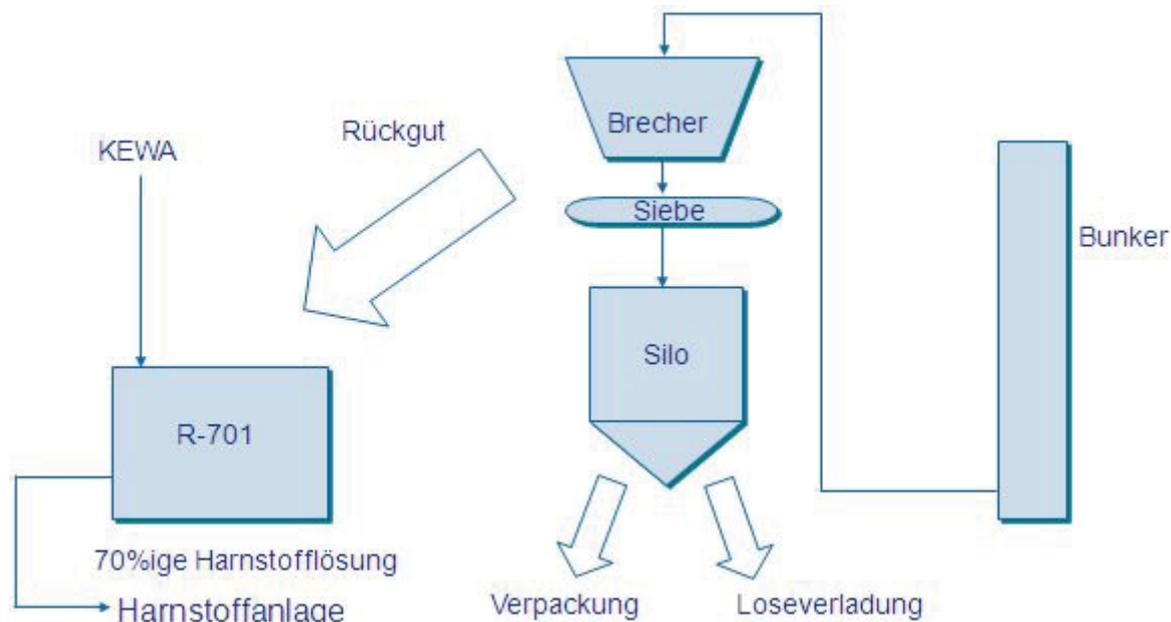


Abbildung 36: Schema der Harnstoffverladung



Verbesserungsmöglichkeiten

Das System der Harnstoffverladung verursacht enorme Staubentwicklung (siehe Abbildung 37). Durch eine Systemoptimierung und Erneuerung diverse Apparate (Überprüfung der Dichtheit der Apparate) könnte die Staubentwicklung deutlich reduziert werden, wodurch die benötigte Menge zur Auflösung verringert wird. Dies würde auch kleinere Produktverluste bedeuten. Es ist des weiteren zu betrachten ob es nicht sinnvoller wäre, das Rückgut als neues Produkt oder B-Ware den Bauern zu reduziertem Preis zu verkaufen bzw. verschenken und die zur Auflösung und Aufkonzentrierung gebrauchte Energie zu sparen.



Abbildung 37: Sicht auf die Harnstoffverladung

5.1.5 Bau einer thermischen Abwasseraufbereitungsanlage

Siehe Kapitel 3.2.3

5.1.6 Entscheidung

Mit den aktuellen Abwasseraufbereitungseinrichtungen kann eine Verbesserung der Abwasserfrachten von maximal ein paar Prozenten erreicht werden. Auch die Verminderung der entstehenden Abwassermenge, die in der Harnstoff- und Melamin 5 Anlage möglich ist, reicht nicht um die Abwasserqualität deutlich zu verbessern. Sowohl in der Harnstoff- als auch in den Melaminanlagen müssen neue Abwasserbehandlungsanlagen geplant werden um die in Zukunft zu erwartenden Grenzwerte zu erreichen und die Abwasserbehandlung auf den Stand der Technik zu bringen.



Für die Harnstoffanlage ist das Hydrolyser-Stripper System eine geeignete Wahl. Dank dieser Technologie wird das Abwasser bis zu 1-5 ppm NH₃ bzw. Harnstoff gereinigt, wodurch ermöglicht wird, das gereinigte Prozesskondensat als Kesselspeisewasser zu verwenden. Als Resultat wird die Harnstoffanlage abwasserfrei betrieben.

Die trianzinhalten Abwässer aus den Melaminanlagen können mittels Membranfiltration oder thermischer Behandlung (Hydrolyse und Stripping) gereinigt werden, wobei das Permeat nach der Membranfiltration noch behandelt werden muss. Dazu könnte weiter die alte TAA verwendet werden. Diese Methode hat folgende Vorteile:

- Erhöhung der Melaminausbeute durch dessen Rückgewinnung aus Abwasser
- Verwendung der alten TAA (die Kosten der Entsorgung entfallen) bzw. Bau einer wesentlich kleiner TAA, da die Menge des Permeats wesentlich kleiner als die Menge des Rohabwassers ist

Auf der anderen Seite als Nachteile dieser Lösung müssen erwähnt werden:

- Keine Referenzanlage, in welchen die tatsächliche Reinigungsleistung bewiesen wurde
- Es ist nicht möglich zu schätzen, wie lange eine Membran halten wird. Da dies ein wesentlicher Bestandteil zur Kostenschätzung ist, kann die Rentabilität des Projekts nicht geschätzt werden

Vorschaltung einer klassischen Filtration ist wegen der Ausfällung der OAT schwierig durchzuführen.

Bau einer neuen TAA ist weniger riskant. Hier sind Verweilzeit, Apparategröße und Temperatur die entscheidenden Faktoren. Bei richtiger Auslegung der Anlage werden sehr gute Reinheitsgrade im Abfluss erreicht.

5.2 Zukunftsszenarien

Dieser Kapitel befindet sich im Anhang.



6 Zusammenfassung

6.1 Einleitung

Die derzeit gültigen Grenzwerte für Harnstoff- und Melaminanlagen sind in der Abwasseremissionsverordnung (AEV) Anorganische Düngemittel aus dem Jahr 1996 zu finden. Die für Stickstoff gegebenen Einheiten sind g pro t produzierten Stickstoff. Dies wird von AMI auf kg emittierten Stickstoff pro Tag umgerechnet. Diese Werte werden als wahrscheinlichste Grenzwerte gesehen, mit denen die aktuelle Emission verglichen wird. An den Messstellen wird TKN als Konzentration bestimmt. Diese wird mit der Abwassermenge pro Tag multipliziert um die frachtspezifische Menge zu bekommen. Im rechtlichen Sinne werden die Anlagen als Anlagenverbund betrachtet. Der für Anlagenverbund vorgesehene Grenzwert wird problemlos eingehalten.

1996 wurde die IPPC- Richtlinie der EU veröffentlicht, die verlangt die besten verfügbaren Technologien einzusetzen. Diese wurde im Jahr 2007 in Österreich umgesetzt. AMI hat rechtzeitig eine Einreichung an die zuständige Behörde (Magistrat Linz) vorgelegt, auf welche bis jetzt seitens der Behörde nicht reagiert wurde. Es bleibt unklar wie sich diese Richtlinie auf die Abwasseremissionsanforderungen in Österreich auswirken wird; es ist aber sicher, dass die AEV für anorganische Düngemittel nicht mehr dem Stand der Technik entspricht und bearbeitet werden muss. Der Zeitraum bis zum Inkrafttreten der neuen AEV kann auf 5-7 Jahre geschätzt werden.

6.2 Stand der Technik

Sowohl für Harnstoff, wie für Melamin ist die thermische Zersetzung und die danach folgende Stripping die best bekannte und verbreiterte Abwasseraufbereitungstechnologie.

Das System für Harnstoffzersetzung besteht zusätzlich aus einem Strippingvorstufe (Siehe Abbildung 8). Solche Anlagen werden von 3 Firmen angeboten. Die Systeme der Firmen Stamicarbon und Snamprogetti haben die gleiche Bauweise aber unterschiedliche Betriebsbedingungen. Snamprogetti bietet einen horizontalen Deep Hydrolyser, der mit 40 bar Dampf beheizt wird, wodurch Temperaturen bis zu 230°C im Inneren des Apparates erreicht werden und ein nachgeschalteter Stripper für den 1,5-3,5 bar Dampf benötigt wird. Der vertikale Hydrolyser der Stamicarbon arbeitet mit 20 bar Dampf (Temperaturen bis zu 210°C) und der Desorber mit 4 bar Dampf. Firma Montenson-Envirochem bietet ein System, das aus einer Kolonne besteht und mittels 13 bar Dampf beheizt wird. Alle Firmen garantieren zwischen 1-5 ppm für Harnstoff und Ammoniak im gereinigten Abwasser.

Als Stand der Technik ist auch die biologische Abwasserbehandlung oder eine Kombination aus thermischer und biologischer Behandlung zu sehen.



Melamin wird bei höherer Temperatur als Harnstoff abgebaut, wobei die Temperatur und Verweilzeit die entscheidenden Faktoren sind. Der Stand der Technik für die melaminhaltige Abwässer ist noch nicht offiziell durch die EU definiert. Es gibt jedoch auf dem Gebiet einige Patente, die die Prinzipien der thermischen Zersetzung und Membranfiltration anwenden.

6.3 Ist-Stand

6.3.1 Harnstoffanlage

Der Großteil der Wasserbedarf der Anlage wird durch das gereinigte Prozesskondensat gedeckt. Für Spülungen in Hochdruckbereich und zur Auflösung des Rückguts in der Verladung wird allerdings KOWA/KEWA verwendet.

Der Großteil des in der Anlage entstehenden Abwassers wird im Laufe des Prozesses produziert. Die restlichen Quellen sind Abgaswäsche, Spülungen und Sperrwasser. Sämtliche in der Anlage anfallenden Abwässer und ein geringer Strom aus Melamin 5, vermindert um die Abwassermenge, die als Kondensationshilfe im Prozess eingesetzt wird, werden im Abwasserbehälter B-5 gesammelt und gelangen von dort in den Abwasserstripper K-2. Der Stripper wird mit 3,5 bar Dampf beheizt, die Temperatur im Inneren beträgt zwischen 95°C und 120°C. Im Stripper wird Ammoniak und Kohlenstoffdioxid in die Gasphase übertragen, die am Kopf der Kolonne ausgetragen, danach kondensiert und als Ammoniumcarbamat im Prozess eingesetzt wird. Der Ablauf aus der Kolonne (gereinigtes Prozesskondensat) wird in den verschiedenen Wäschern und als Sperrwasser verwendet. Der Rest wird in den Kühlwasserkanal abgeleitet.

6.3.2 Melamin 2-4 und TAA West

In Melamin 2-4 wird 90% des gesamten Wasserverbrauchs durch Prozesskondensat gedeckt. Das Wasser wird in der Filtrationswäsche, Spülungen Abgas- und Reaktionsgaswäsche eingesetzt. Der Unterschuss wird mit KOWA ersetzt.

Die Abwasserquellen sind Filtrationswaschwasser, Ausschleusung der Mutterlauge aus Umkristallisation und GC-Herstellung, Spülungen und Wintersicherungen. Die Mengen sind einzeln schwierig zu nennen, da es in den Anlagen nicht genügend Durchflussmessungen gibt.

Das Abwasser wird in einer thermischen Abwasseraufbereitungsanlage gereinigt (TAA). Diese besteht aus Hydrolyser und Stripper. Der Hydrolyser wird mit 25 bar Dampf beheizt, im Inneren werden über 200°C erreicht. Unter diesen Bedingungen werden die Triazinverbindungen (Melamin, OAT) abgebaut.



Der zugeführte Menge, welche im unteren Teil des Apparates eintritt, steigt langsam nach oben. Um die optimalen Bedingungen einzuhalten, sollte die Verweilzeit 6 h betragen. Durchgeführte Analysen haben gezeigt, dass der Abbau im Apparat nur bis zur Umwandlung zur Cyanursäure erreicht wird. Abbauleistung des Melamins beträgt 60-70%.

6.3.3 Melamin 5 und TAA Ost

In Melamin 5 werden Brüdenkondensate aus dem Kristaller, Dampfkondensate und KOWA verwendet um den Wasserbedarf zu decken. KOWA-Verbrauch beträgt 43%. Die größte Einleitstelle ist Filtrationswaschwasser (65%). Außerdem wird das Wasser im Quencher, Stripper, zur Spülung, als Sperrwasser und in den Sicherheitsventilen benötigt.

Das in der Anlage entstehende Abwasser wird in zwei Behälter gesammelt. Der Slopbehälter hat zwei Kammern. In der s.g. „Reinwasserkammer“ wird das Melamin- und OAT freie Abwasser gesammelt. In der s.g. „Schmutzkammer“ werden diverse Spülungen und Regenwasser abgeleitet. Der Überschuss an Mutterlauge und die Klarlauge (Seitenabzug aus dem Kristaller) werden in dem Abwassersammelbehälter ausgeschleust, in welchen schließlich der Inhalt aus der „Schmutzkammer“ gefahren wird. Dieser Behälter beschickt den Hydrolyser. Der Ablauf aus dem Hydrolyser und der Ablauf aus dem „Reinwasserkammer“ gelangen in den Stripper. Die Funktionsweise und Betriebsbedingungen der TAA Ost sind gleich wie in der TAA West. Die Abbauleistung des Melamins beträgt 65-70%.

6.4 Zukunft

Die Zusammenfassung, der in Zukunft zu erwartenden Grenzwerte, ist im Anhang zu finden. Da diese in verschiedenen Einheiten gegeben sind, sind folgende Änderungen gegenüber AEV aus 1996 zu beachten:

- Die Angaben werden entweder in Konzentrationseinheiten oder emittierte Menge Stickstoff pro Tonne Produkt gegeben, d.h. nicht alle sind frachtspezifisch
- Die Werte für Melamin und Harnstoff werden separat bestimmt
- Die Werte werden deutlich niedriger

Wie die Werte definiert werden und wie BAT Anforderungen in Österreich umgesetzt werden ist noch offen. Die Einführung eines der neuen Werte würde mindestens eine Verschärfung zwischen 60% (EFMA berechnet für Melaminanlagen) und 99,99% (EU-BAT) bedeuten. Die EU-BAT Grenzwerte sollten als „Worst Case“ Szenario betrachtet werden. Die von der Behörde verlangten Grenzwerte werden eher in der Größenordnung den EFMA-Grenzwerten entsprechen.



6.5 Konklusion

Mit den aktuellen Abwasseraufbereitungseinrichtungen kann eine Verbesserung von maximal ein paar Prozenten erreicht werden. Auch die Verminderung der entstehenden Abwassermenge, die in der Harnstoff- und Melamin 5 Anlage anfallen, reicht nicht um die Abwasserqualität deutlich zu verbessern. Sowohl in der Harnstoff- wie in den Melaminanlagen müssen neue Abwasserbehandlungsanlagen geplant werden um die in Zukunft zu erwartenden Grenzwerte zu erreichen und die Abwasserbehandlung auf den Stand der Technik zu bringen.

6.5.1 Harnstoffanlage

Für die Harnstoffanlage ist das Hydrolyser-Stripper System die beste Wahl. Dank dieser Methode wird das Abwasser bis zu 1-5 ppm NH_3 bzw. Harnstoff gereinigt, was es ermöglicht ,das gereinigte Prozesskondensat als Kesselspeisewasser zu verwenden. Als Resultat wird die Harnstoffanlage abwasserfrei betrieben.

6.5.2 Melaminanlagen

Die trianzinhaltenen Abwässer aus den Melaminanlagen können mittels thermischer Behandlung oder Membranfiltration gereinigt werden, wobei das Permeat nach der Membranfiltration noch behandelt werden muss. Dazu könnte weiter die alte TAA verwendet werden. Diese Methode hat folgende Vorteile:

- Erhöhung der Melaminausbeute durch dessen Rückgewinnung aus dem Abwasser
- Verwendung der alten TAA (die Kosten der Entsorgung entfallen) bzw. Bau einer wesentlich kleineren TAA, da die Menge des Permeats wesentlich kleiner als die Menge des Rohabwassers ist

Auf der anderen Seite als Nachteile dieser Lösung müssen erwähnt werden:

- Keine Referenzanlage, in welchen die tatsächliche Reinigungsleistung bewiesen wurde
- Es ist nicht möglich zu schätzen, wie lange eine Membran halten wird. Da dies ein wesentlicher Bestandteil zur Kostenschätzung ist, kann die Rentabilität des Projekts nicht geschätzt werden

Der Bau einer neuen TAA ist weniger riskant. Hier sind Verweilzeit, Apparategröße und Temperatur die entscheidenden Faktoren. Bei richtiger Auslegung der Anlage werden sehr gute Reinheitsgrade im Abfluss erreicht.



Es ist zu überlegen was sinnvoller wäre:

- Eine Behandlung des Abwassers, bei welcher bis zu ein paar ppm Verunreinigungen im Abfluss zu erreichen sind und anschließende Einleitung in die Donau möglich ist (Oberflächenwasser).
- Eine Behandlung, die es erlaubt, die Abwassergrenzwerte, die für Biokanal bestimmt sind zu erreichen.

Die erste Variante benötigt höhere Temperaturen woraus höhere Investitions- und Betriebskosten folgen. Dafür sind die Einleitungsgebühren niedriger. Für die zweite Variante reichen niedrigere Temperaturen was einen niedrigeren Energieverbrauch bedeutet. Man muss aber mit höheren Einleitungsgebühren rechnen. Diese Lösung ist aber in einer langjähriger Perspektive unwirtschaftlich.

Bau einer neuen TAA bedeutet hohe Investitionskosten und höhere Energiekosten, garantiert aber, dass die behördlichen Auflagen für lange Zeit erfüllt werden. In einer langfristigen Betrachtung ist diese Variante billiger als die Einleitung in den Biokanal. Es hat auch den Vorteil, dass die Aufbereitung unabhängig von externen Partner (DSM, Kläranlage Asten) durchgeführt wird, wodurch keine zusätzlichen befristeten Genehmigungen und Absprachen benötigt werden. Diese Lösung ist auch aus Sicht des Umweltschutzes besser, erfüllt die Umweltpolitikgrundprinzipien der Fa. Borealis/AMI, entspricht dem Stand der Technik und verringert den Frischwasserbedarf.



7 Verzeichnisse

7.1 Literatur

- [1] AMI Homepage. Online im WWW unter URL: <http://www.agrolinz.com/>. Stand: 23. Jul. 2008
- [2] Neumüller, Christoph: AMI Größter Stickstoffproduzent Österreichs, Industrieseminar, März 2008, Wien
- [3] AMI interne MIS Berichte, Melamin und Harnstoff, Betriebsdaten, 2007
- [4] Amt der O.Ö. Landesregierung: Bescheid für die Chemie Linz AG, Werk Linz, Abwasserbeseitigung, Kühlwasserkanal, Einleitung in die Donau, Neufestsetzung des Maßes der Wasserbenutzung, Linz 12. Juni 1985, Wa – 310/8 – 1985/Spe
- [5] BGBl. 669/1996 BMLFUW 4/VII: Verordnung über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Herstellung von anorganischen Düngemittel sowie von Phosphorsäure und deren Salzen (AEV Anorganische Düngemittel)
- [6] Europäische Union: Richtlinie 96/61/EG des Rates vom 24. September 1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung in: Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 257/26ff vom 10.10.1996.
- [7] Europäische Union: Richtlinie 96/61/EG des Rates vom 24. September 1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung in: Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 257/26ff vom 10.10.1996. Art. 16 Abs. 3
- [8] Europäische Union: Richtlinie 96/61/EG des Rates vom 24. September 1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung in: Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 257/26ff vom 10.10.1996. Anhang IV
- [9] Europäische Union: Richtlinie 96/61/EG des Rates vom 24. September 1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung in: Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 257/26ff vom 10.10.1996. Anhang III
- [10] Wirtschaftskammer Österreich (Hrsg.): IPPC-Anlagen-Anpassungen der Altanlagen bis spätestens 31.10.2007 an den Stand der Technik notwendig. 11. Juli 2008. Online im WWW unter URL: <http://www.wkw.at/docextern/abtwipol/refumwelt/Betriebsanlagen/IPPC-Altanlagenanpassung.htm>. Stand: Juli 2007.



- [11] Europäische Union: Richtlinie 96/61/EG des Rates vom 24. September 1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung in: Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 257/26ff vom 10.10.1996. Art. 2, Abs. 4
- [12] Europäische Union: Richtlinie 96/61/EG des Rates vom 24. September 1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung in: Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 257/26ff vom 10.10.1996. Art. 9, Abs.3
- [13] European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (Hrsg.): Reference Dokument on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers, August 2007
- [14] Hefler, Friedrich, Dr: BMLFUW: Email am 17. Juli 2008
- [15] Sperrer, Wermut, Ing: DSM Fine Chemicals Linz: Interview im Juli 2008
- [16] Wirtschaftskammer Österreich: Die Anpassung bestehender IPPC-Anlagen bis zur 31.10.2007 zur Rechtslage in Österreich, PPT Präsentation
- [17] European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (Hrsg.): Reference Dokument on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers, August 2007
- [18] European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (Hrsg.): Reference Dokument on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sektor, February 2003
- [19] Deutsche Umweltbundesamt (Hrsg.): German Notes on BAT for the Production of Large Volume Solid Inorganic Chemicals, Hamstoff. Institut für Umwelttechnik und Management and der Universität Witten/Herdecke GmbH, Juni 2001
- [20] European Fertilizers Manufacturers Association (Hrsg.): Best Available Techniques for the Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry, Booklet No. 5 of 8: Production of Urea and Urea Ammonium Nitrate. Brüssels, Belgien, 2000.
- [21] Umweltbundesamt (Hrsg.), Herbert Wiesenberger: State of the Art for the Production of Fertilisers with Regard to the IPPC-Directive, Monographie M-105, Wien 2002.
- [22] Information Centre for Environmental Licensing (Hrsg.): Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, Directorate for Climate Change and Industry: Dutch Notes BAT for the Production of Fertilisers, Der Haag, Holland, Dezember 2001.



- [23] Umweltbundesamt (Hrsg.), Günther Sammer, Ilse Schindler: BAT for Large Volume Organic Chemicals and Production in Austria, Monographie BE-183, Wien, Januar 2001.
- [24] Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie: Melamine and Guanamines, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA, Weinheim 2006
- [25] AC-FIDUCIAIRE SA Association Consultants, D. Diethelm: EFMA Environmental Report 2007, Zurich, 30 Juni 2008
- [26] Umweltbundesamt (Hrsg.): Heino Falcke, Dieter Kaltenmeier, Andrea Buske, Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken für die Herstellung organischer Grundchemikalien, Dessau, Deutschland, Februar 2002
- [27] Ministerstwo Srodowiska (Hrsg.): Zespól Specjalistów Technicznej Grupy Roboczej ds. Przemysłu Chemicznego, Leiter: Dr. Inz Andrzej Biskupski: Najlepsze Dostepne Techniki (BAT), Wytyczne dla Branzy Chemicznej w Polsce, Przemysl Wielkotonazowych Chemikaliow Nieorganicznych, Amoniaku, Kwasow i Nawozow Sztucznych, Wersja II, Warschau, Polen, September 2005
- [28] BGBl. I S.1108: Verordnung über Anforderungen an das Anleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung – AbwV), Bonn, Deutschland, 17. Juni 2004
- [29] Dziennik Ustaw Nr. 137 Poz.984: Rozporzadzenie Ministra Srodowiska z dnia 24 lipca 2006 w sprawie warunkow jakie nalezy spelnic przy wprowadzaniu sciekow do wod lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczegolnie szkodliwych dla srodowiska wodnego
- [30] Eight Stamicarbon Urea Symposium 2006: H. van Baal, The Environmental Impact of a Stamicarbon 2000 mtd Urea Plant, Amsterdam, Holland, 6-9 Mai 1996
- [31] Stamicarbon: Transforming The Urea Process with Continuous Innovation, Geleen, Holand, 2008
- [32] Jo Meessen, Stamicarbon, Email am 4. September 2008
- [33] Monsanto-Envirochem (Hrsg.): John Recar „Waste Water Cleanup in the Nitrogen Fertilizer Industry“
- [34] Patent Nr.: WO 01/46159 A2, Eurotecnica Development & Licensing S.R.L., Noe Sergio, Parmegiani Massimo, Morello Giovanni: High Yields, High Purity Melamine Manufacturing Process, Mainland, Italien, 26 Juni 2001



- [35] Patent Nr.: IT 01282370, Eurotecnica Contractors and Engineers S.P.A. Mainland, 26.01.1996
- [36] Patent Nr.: IT 0128236, Eurotecnica Contractors and Engineers S.P.A., Mainland 26.01.1996
- [37] Patent Nr.: WO 02/100839 A1, Eurotecnica Contractors and Engineers S.P.A, Noe Sergio, Parmegiani Massimo, Santucii Roberto, Improved Procedure for the Production of High-Purity Melamine with High Yields, Mainland, Italien, 19. Dezember 2002
- [38] Patent Nr.: WO 2006/042760 A1, AMI Agrolinz Melamin International GmbH, Toplack Paul, Weiss Peter, Bucka Hartmut, Method for the Treatment of Triazine-containing Water of Melamine Plant, 27. April 2006
- [39] Wikipedia (Hrsg.): Artikel über Harnstoff. Online im WWW unter URL: <http://de.wikipedia.org/wiki/Harnstoff>. Stand: November 2008.
- [40] Wikipedia (Hrsg.): Artikel über Melamin. Online im WWW unter URL: <http://de.wikipedia.org/wiki/Melamin>. Stand: November 2008.
- [41] EnviCare Engineering GmbH, Ingenieurbüro für Verfahrenstechnik (Hrsg.): Membranbioreaktor im ISO-Container. Online im WWW unter URL: http://www.envicare.at/files/EnviCare_MBR_Testanlage_Langtext_2008-07-11.pdf. Stand: Dezember 2008, Graz.
- [42] Technische Universität Dresden, Institut für Siedlungs- und Industrierwasserwirtschaft, Grundlagen der Industrierwasserwirtschaft, Sommersemester 2008
- [43] Richtwerte von Herrn Poultidis, AMI, HSEQ Abteilungsleiter,
- [44] Snamprogetti S.p.a., S. Donato Milanese, "Deep Hydrolysis of Urea Plant Process Condensate"
- [45] Patent Nr.: WO/2006/133966, AMI Agrolinz Melamin International GmbH, Wolfgang Ruech, Christoph Neumüller, Thomas Wallek, Method for the Purification of Wastewaters from Melamine Systems, 21. Dezember 2006
- [46] Gespräch mit H. Frank Schröder 20 November 2008
- [47] Betriebshandbuch Melaminanlagen, Melamin 2/3/4, Erstellt am 11.Oktober 2004
- [48] Umwelterklärung der Firma DSM Fine Chemicals Austria, Linz 2002



[49] Interne Dokumentation, Process design basis, Piesteritz

7.2 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
a	Jahr
abh.	abhängig
etc.	et cetera
KWK	Kühlwasserkanal
Bzw.	Beziehungsweise
z.Z.	zur Zeit
HS	Harnstoff
Mel	Melamin
AEV	Abwasseremissionsverordnung
TAA	Thermische Abwasseraufbereitungsanlage
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
WRR	Wasserrahmenrichtlinie
AMI	Agrolinz Melamine International
EFMA	European Fertilizers Manufacturers Association
EU	Europäische Union
BAT	Best Available Techniques
BMLUWF	Bundesministerium für Land-, Umwelt-, Wasser- und Forstwirtschaft
FOB	Free on Board
HD	Hochdruck
ND	Niederdruck
MD	Mitteldruck
KOWA	Kondensatwasser
KEWA	Kesselspeisewasser
IDR	Isobaric double recycling process
ACES	Advanced Cost and Energy Saving
EIPPC	European Integrated Pollution Prevention and Control
AG	Aktiengesellschaft
KAS	Kaliammonsalpeter
NPK	Stickstoff-Phosphor-Kalli
z.B.	Zum Beispiel



Oö	Oberösterreichische
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
WR	Wasserrecht
GewO	Gewerbeordnung
Abs.	Absatz
BREF	Best Available Techniques Reference Document
TWG	Technical Work Group
LVIC AAF	Large Volume Inorganic Chemicals, Ammonia, Acids and Fertilizers
LVOC	Large Volume Inorganic Chemicals
OAT	Oxoaminotriazine
GC	Guanidincarbonat
HDPE	High Density Polyethylen
TKN	Total Kjehldal Stickstoff
TN	Total Stickstoff
De	Deutschland
PL	Polen
atm	Atmosphäre
J	Joule
Gew.	Gewicht
ppm	parts per million
w/w	weight/weight
h	Stunde
d	Tag
kWh	Kilowattstunde
B	Behälter
K	Kolonne
R	Reaktor
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
PP	Polypropylen
PE	Polyethylen



7.3 Tabellen

Tabelle 1: Übersicht über die betriebenen Anlagen und erzeugten Produkte [2][3].....	6
Tabelle 2: BAT- Referenzgrenzwerte für die Einleitung in die Oberflächengewässer [18].....	19
Tabelle 3: Typische Produktionsbedingungen der Harnstoffsynthese [19].....	20
Tabelle 4: Verbrauchszahlen für Snamprogetti NH ₃ -Stripping [17].....	23
Tabelle 5: Daten aus der Referenzanlage Yunnan Natural Gas Chemical Company, China [44].....	32
Tabelle 6: Referenzdaten aus dem Probelauf in China (3 Tage, jede 8 h Messung), Fa. Monsanto Envirochem [33].....	35
Tabelle 7: EU-BAT Abwassergrenzwerte aus BREF LVIC AAF [17].....	36
Tabelle 8: BAT Abwassergrenzwerte der EFMA [20].....	36
Tabelle 9: BAT Abwassergrenzwerte aus der polnischen Monographie über BREF LVIC AAF [27].....	37
Tabelle 10: BAT Referenzwerte aus BREF LVOC [26].....	50
Tabelle 11: Referenzwerte für LVOC Industrie aus Großbritannien und Deutschland [26].....	51
Tabelle 12: Vergleich zwischen Thermischen Abwasseraufbereitungsanlagen für die Abwässer aus der Harnstoff- und Melaminindustrie.....	62

7.4 Abbildungen

Abbildung 1: Grundriss des Chemieparks. Gelb – Melaminanlagen, grün - Harnstoffanlage .	7
Abbildung 2: Harnstoffstrukturformel [39].....	20
Abbildung 3: CO ₂ -Stripping-Verfahren in SKW Piersteritz [19].....	22
Abbildung 4: Blockschema des NH ₃ -Stripping-Verfahrens [20].....	24
Abbildung 5: Lösungs-Kreislauf-Verfahren der BASF AG [19].....	26
Abbildung 6: IDR-Verfahren [22].....	27
Abbildung 7: ACES Verfahren [22].....	28
Abbildung 8: Harnstoffprozessabwasserbehandlung mittels Hydrolyser und Desorber [17]..	30
Abbildung 9: Fließschema des Hydrolyser-Desorber System der Firma Stamicarbon [31]....	31
Abbildung 10: Prinzipschema der Harnstoffabwasseraufbereitungsanlage der Firma Snamprogetti.....	32
Abbildung 11: Fließschema der Hydrolyser-Stripper System der Firma Monsanto Envirochem [33].....	34



Abbildung 12: Strukturformel von Melamin. [40]	38
Abbildung 13: Melaminsynthese im Hochdruckverfahren [49].....	40
Abbildung 14: Prinzipsskizze des AMI Hochdruckverfahrens.....	41
Abbildung 15: Montedison Verfahren [24]; a) Reaktor; b) Quencher; c) Stripper; d) Absorptionskolonne; e) Wärmetauscher; f) Filter; g) Vakuum Kristallisator; h) Filter; i) Trockner; j) Wärmetauscher; k) Zyklon; l) Gebläse.....	42
Abbildung 16: Nissan Verfahren [24]; a) Reaktor; b) Trennungsbhälter; c) Abgaswäscher; d) Dampftrommel; e) Alterungsbhälter; f) Quencher; g) NH ₃ -Stripper; h) NH ₃ - Destillationskolonne; i) Absorber; j) Filter; k) Kristallisator; l) Zentrifuge; m) Trockner; n) Ammoniak Rückgewinnungskolonne; o) Kristallisator; p) Abscheider; q) Dekanter.....	44
Abbildung 17: Chemie Linz Verfahren [24]; a) Wärmetauscher; b) Harnstoffzersetzer; c) Stationärer Reaktor; d) Quencher; e) Wärmetauscher; f) Suspensionsbhälter; g) Wärmetauscher; h) Zentrifuge; i) Mutterlaugebhälter; j) Trockner; k) Elevator; l) Delumper; m) CO ₂ - Absorptionskolonne; n) Kompressor; o) Wärmetauscher.....	45
Abbildung 18: BASF Verfahren [24]; a) Reaktor; b) Indirekte Beheizung; c) Vorwärmungseinrichtung für Fluidisierungsgas; d) Gaskühler; e) Gasfilter; f) Kristallisator; g) Zyklon; h) Gebläse; i) Harnstoffwäscher; j) Wärmetauscher; k) Harnstoffbhälter; l) Pumpe; m) Tropfenabscheider; n) Kompressor	46
Abbildung 19: Stamicarbon Verfahren [24]; a) Harnstoffbhälter; b) Reaktor; c) Vorwärmer d) Salzschmelzezirkulation; e) Zyklon; f) Abschreckkühler; g) Scrubber; h) Hydrozyklon; i) Desorptionskolonne; j) Wärmetauscher; k) Wärmetauscher; l) Mischungsbhälter; m) Wärmetauscher; n) Auflösungsbhälter; o) Precoat Filter; p) Vakuum Kristallisator; q) Pumpe; r) Wärmetauscher; s) Mutterlaugebhälter; t) Hydrozyklon; u) Zentrifuge; v) Trockner; w) Hydrozyklon; x) Absorptionskolonne; y) Kompressor	47
Abbildung 20: Abwasserreinigung aus Melaminanlagen; 1) thermische Vorbehandlung; 2) Wärmetauscher; 3) Dampferzeuger; 4) thermische Hydrolyse; 5) Abwasserstripper, [45]	50
Abbildung 21: Abwassersystem am Standort Linz.....	52
Abbildung 22: Probenahme. Messstelle: Hydrolyserzulauf in der Melamin 5	55
Abbildung 23: Kanister und Flasche für die Probenahme.	55
Abbildung 24: Blase für die Probenahme.....	56
Abbildung 25: HPLC Apparat.....	57
Abbildung 26: Harnstoffproben nach 2 Stunden Wartezeit.....	58
Abbildung 27: Apparat zur Wasserdampfdestillation.....	59
Abbildung 28: Fließschema einer Membranfiltrationsanlage [41].....	63



Abbildung 29: Funktionsweise des Trommelfilters F-530A/B	64
Abbildung 30: Steuerkopf: Foto und Schema	65
Abbildung 31: Zonenteilung im Steuerkopf	66
Abbildung 32: Randverluste des Waschwassers	67
Abbildung 33: Waschwasserverluste durch Ausstrahlungsdruck	68
Abbildung 34: Membranfiltrationseinheit [38]	70
Abbildung 35: Umkristallisationsablauf	70
Abbildung 36: Schema der Harnstoffverladung	71
Abbildung 37: Sicht auf die Harnstoffverladung	72

