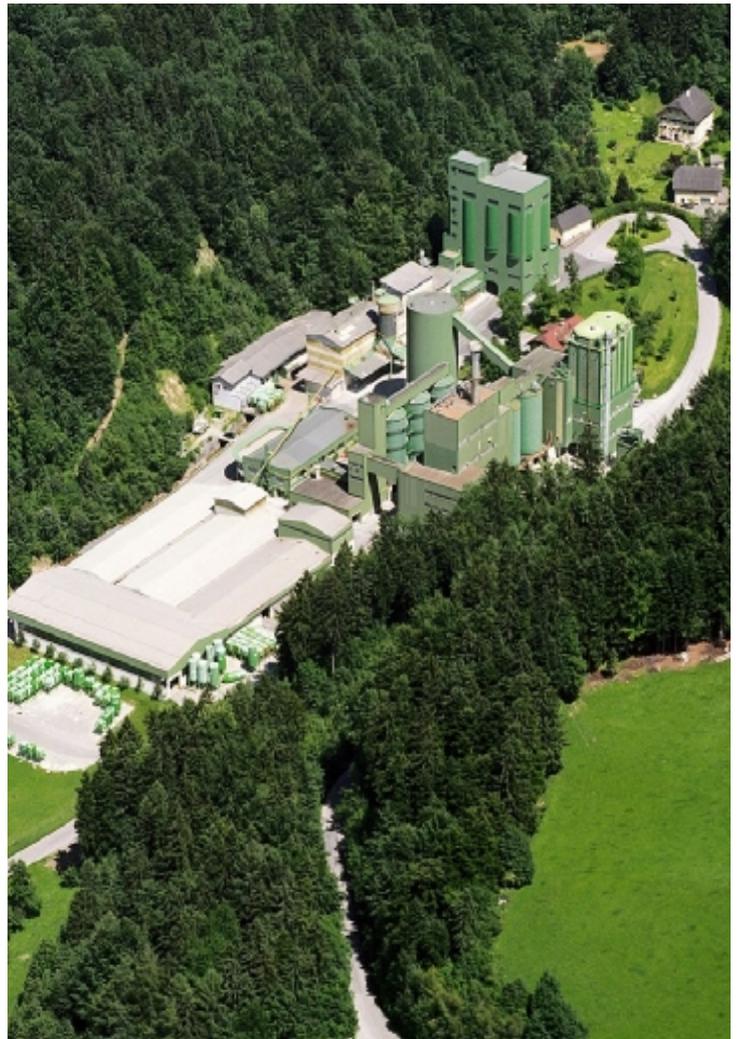


Stand der Technik zur Kalk-, Gips- und Magnesiaherstellung

Beschreibung von Anlagen in Österreich





umweltbundesamt^U

STAND DER TECHNIK ZUR KALK-, GIPS- UND MAGNESIAHERSTELLUNG

Beschreibung von Anlagen in Österreich

Szednyj Ilona
Brandhuber Doris

REPORT
REP-0128
Wien, 2007



Projektleitung

Ilona Szednyj

Autorinnen

Ilona Szednyj
Doris Brandhuber

Übersetzung

Bettina Jakl-Dresel

Lektorat

Maria Deweis

Satz/Layout

Ute Kutschera

Titelbild

Gipswerk Kuchl, mit freundlicher Genehmigung der Firma maxit Baustoffe GmbH & Co KG, Kuchl, 2007

Diese Publikation wurde im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft im Rahmen der Überarbeitung des EU BAT-Dokuments zur Zement- und Kalkherstellung erstellt.

Weitere Informationen zu Umweltbundesamt-Publikationen unter: <http://www.umweltbundesamt.at/>

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH
Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich

Eigenvervielfältigung

Gedruckt auf Recyclingpapier.

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2007

Alle Rechte vorbehalten

ISBN 3-85457-927-6



INHALT

ZUSAMMENFASSUNG	7
SUMMARY	27
1 EINLEITUNG	47
1.1 Aufgabenstellung und Zielsetzung	47
2 KALK	48
2.1 Überblick über die Kalkindustrie weltweit und in Europa	49
2.1.1 Kalkproduktion weltweit.....	49
2.1.2 Kalkproduktion in Europa	49
2.2 Kalkrohstoffe und -produkte	50
2.2.1 Kalkstein.....	50
2.2.2 Branntkalk.....	51
2.2.3 Kalkhydrat.....	52
2.3 Herstellung von Branntkalk	52
2.3.1 Brennaggregate.....	53
2.3.2 Mahlen des Branntkalks	62
2.4 Herstellung von Kalkhydrat	62
2.4.1 Löschaggregate.....	62
2.5 Verwendung der Kalkprodukte	64
2.5.1 Eisen- und Stahlindustrie, Nichteisenmetallindustrie	64
2.5.2 Umwelttechnologie	64
2.5.3 Land und Forstwirtschaft	64
2.5.4 Baugewerbe	64
2.5.5 Baustoffindustrie.....	65
2.5.6 Chemische Industrie.....	65
2.5.7 Sonstige Einsatzgebiete.....	65
2.6 Emissionen, Energieverbrauch und Minderungsmaßnahmen bei der Kalkherstellung	66
2.6.1 Brennstoffe	66
2.6.2 Spezifischer thermischer Energiebedarf	66
2.6.3 Emissionen in die Luft	67
2.6.4 Emissionen in das Wasser	71
2.6.5 Abfälle.....	71
2.7 Gesetzliche Bestimmungen	71
2.7.1 Europäische Union.....	71
2.7.2 Österreich.....	71
2.7.3 Deutschland	73



2.8	Die Kalkindustrie in Österreich	74
2.8.1	Kalkproduktion in Österreich.....	74
2.8.2	Energieverbrauch.....	75
2.8.3	Emissionen der österreichischen Kalkindustrie und deren Minderung.....	76
2.8.4	Emissionsbegrenzungen in Österreich.....	79
2.9	Kalkherstellung am Beispiel des Kalkwerks Wopfing (Wopfinger Baustoffindustrie GmbH) (WOPFING 2005)	80
2.9.1	Kalkbrand.....	81
2.9.2	Emissionen und Minderungsmaßnahmen.....	82
2.10	Kalkherstellung am Beispiel des Kalkwerks Tagger in Golling (Zementwerk Leube GmbH) (LEUBE 2006)	82
2.10.1	Kalkbrand.....	83
2.10.2	Verwendung des Branntkalks, PCC-Herstellung.....	83
2.10.3	Emissionen und Minderungsmaßnahmen.....	83
2.11	Kalkherstellung in anderen Industriesektoren am Beispiel der Zellstoff Pöls AG (UMWELTBUNDESAMT 2004)	84
3	GIPS	86
3.1	Überblick über die Gipsindustrie weltweit und in Europa	86
3.1.1	Gipsproduktion weltweit.....	86
3.1.2	Gipsverbrauch nach Sektoren.....	86
3.1.3	Gipsproduktion in Europa.....	86
3.2	Gipsrohstoffe und -produkte	87
3.2.1	Rohstoffe.....	87
3.2.2	Gipshydratphasen.....	87
3.3	Herstellung von gebrannten Gipsen	88
3.3.1	Herstellung aus Naturgips.....	89
3.3.2	Herstellung von Chemiegips.....	91
3.4	Herstellung von abbindefähigem Anhydrit	95
3.5	Verwendung von Gipsprodukten und ihre Herstellung	96
3.5.1	Bau- und Gipsputze.....	96
3.5.2	Gipskartonplatten.....	96
3.5.3	Gipswandbauplatten.....	97
3.5.4	Anhydrit- und Gipsestriche.....	97
3.5.5	Modell- und Formgipse.....	97
3.5.6	Weitere Einsatzgebiete.....	97
3.6	Emissionen, Energieverbrauch und Minderungsmaßnahmen bei der Gipsherstellung	98
3.6.1	Brennstoffe.....	98
3.6.2	Spezifischer thermischer Energiebedarf.....	98
3.6.3	Emissionen in die Luft.....	99
3.6.4	Emissionen in das Wasser.....	101
3.6.5	Abfälle.....	101

3.7	Gesetzliche Regelungen	101
3.7.1	Europäische Union.....	101
3.7.2	Österreich.....	101
3.7.3	Deutschland.....	103
3.8	Die Gipsindustrie in Österreich	104
3.8.1	Gipsproduktion in Österreich.....	104
3.8.2	Energieverbrauch.....	104
3.8.3	Emissionen der österreichischen Gipsindustrie und deren Minderung.....	105
3.8.4	Luftemissionsbegrenzungen in Österreich.....	108
3.9	Herstellung von Gipskartonplatten am Beispiel des Standorts Weißbach (Knauf GmbH)	108
3.10	Gipsherstellung am Beispiel der Standorte Bad Aussee und Puchberg am Schneeberg (Rigips Austria GmbH)	111
4	MAGNESIA	113
4.1	Überblick über die Magnesit- und Magnesiaindustrie weltweit und in Europa	113
4.1.1	Verwendung von Magnesia.....	114
4.1.2	'Anti-Dumping' für Kauster- und Sintermagnesia in Europa.....	115
4.2	Magnesiarohstoffe und -produkte	116
4.2.1	Rohstoffe.....	116
4.2.2	Kaustermagnesia (Kaustische Magnesia).....	116
4.2.3	Sintermagnesia (Sinter).....	117
4.2.4	Schmelzmagnesia.....	117
4.3	Herstellung von Magnesia	117
4.3.1	Synthetischer Prozess.....	118
4.3.2	Natürlicher Prozess.....	118
4.4	Emissionen, Energieverbrauch und Minderungsmaßnahmen bei der Magnesiaherstellung (natürlicher Prozess)	123
4.4.1	Brennstoffe.....	123
4.4.2	Spezifischer thermischer Energiebedarf.....	123
4.4.3	Emissionen in die Luft.....	124
4.4.4	Emissionen in das Wasser.....	126
4.4.5	Abfälle.....	126
4.5	Gesetzliche Regelungen	127
4.5.1	Europäische Union.....	127
4.5.2	Österreich.....	127
4.5.3	Deutschland.....	128
4.6	Magnesiaherstellung in Österreich	129
4.6.1	Produktion von Magnesit und Magnesia in Österreich.....	129
4.6.2	Rohstoff und Energieverbrauch (natürlicher Prozess).....	131
4.6.3	Emissionen der österreichischen Magnesiaindustrie und deren Minderung (natürlicher Prozess).....	132
4.6.4	Emissionsbegrenzungen in Österreich.....	136



4.7	Magnesitabbau und Magnesiaproduktion am Beispiel ausgewählter Standorte der RHI AG in Österreich	136
4.7.1	Standort Breitenau, Steiermark (RHI AG).....	137
4.7.2	Standort Hochfilzen, Tirol (RHI AG).....	139
5	LITERATUR	143
	Rechtsnormen und Leitlinien	145



ZUSAMMENFASSUNG

Zielsetzung und Inhalt

Ziel dieser Studie ist es, den Stand der Technik von Anlagen zur Herstellung von Kalk, Gips und Magnesia insbesondere im Hinblick auf die Überarbeitung des BAT-Dokuments zur Zement- und Kalkherstellung darzustellen.

Die österreichischen Werke werden beschrieben und ein Überblick über die hergestellten Produkte wird gegeben.

Weiters werden die gesetzlichen Rahmenbedingungen (in Österreich sowie in Deutschland) angegeben.

Die einzelnen Schritte der Kalk-, Gips- und Magnesiaproduktion werden in der vorliegenden Studie detailliert beschrieben. Prozesse mit hohen Umweltauswirkungen sind insbesondere Rohmaterialgewinnung, Brennprozesse, Mahlung sowie Lagerung und Handhabung der (feinkörnigen) Materialien. Die größten Umweltauswirkungen betreffen Luftemissionen sowie den Energieverbrauch.

Kalk

Herstellungsverfahren

Branntkalk besteht zum größten Teil aus Kalziumoxid und wird durch Dekarbonatisierung von Kalkstein (Kalziumkarbonat) bei Temperaturen über 900 °C hergestellt. Kalkstein ist ein natürliches Gestein, das überwiegend im Tagebau gewonnen wird. Unterschiedliche Branntkalke (Weichbranntkalk, Mittelbranntkalk, Hartbranntkalk) werden von der österreichischen Kalkindustrie in derzeit fünf verschiedenen Schachtofentypen hergestellt: Normalschachtofen, Mischfeueröfen, Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativöfen (GGR), Ringschachtofen und Mehrkammerschachtofen. Ein Teil des stückigen Branntkalks wird weiterverarbeitet zu Kalkhydrat (Kalziumhydroxid) durch Umsetzung mit Wasser, ein Teil wird gemahlen. Kalkstein, Branntkalk und Kalkhydrat werden in vielen Industriezweigen für unterschiedlichste Zwecke benötigt. Hauptanwendungsbereiche sind die Eisen- und Stahlindustrie, Umwelttechnik, chemische Industrie, Baustoffindustrie, Baugewerbe, Land- und Forstwirtschaft u. v. a.

Überblick über die österreichischen Kalkwerke

In Österreich wird im Jahr 2007 an sieben Standorten mit insgesamt 14 Öfen Kalk gebrannt. An weiteren sieben Industriestandorten (Papier-, Lebensmittel und chemische Industrie) wird ebenfalls Kalk produziert. Die Produktionsmenge der Kalkindustrie im Jahr 2005 betrug an den sieben Standorten 785.000 t gebrannter Kalk. Der größte österreichische Kalkhersteller ist die voestalpine Stahl GmbH mit vier Öfen und einer Gesamtkapazität von 1.060 t/d.

Angewandte Technologien bei der Kalkherstellung

Brennaggregate

Zur Herstellung von Branntkalk kommen in Abhängigkeit vom Rohstoff und der gewünschten Produktqualität sowie der dafür erforderlichen Temperaturen unterschiedliche Brennaggregate zum Einsatz. Als Brennstoff wird in Österreich überwiegend Erdgas verwendet, weiters Heizöl S und Koks. Bis 2005 wurde in geringen Mengen Holzstaub verbrannt.

In Österreich werden in der Kalkindustrie für den Kalkbrand ausschließlich Schachtofen eingesetzt:

Stückiges Rohmaterial wird in den verschiedenen Schachtofentypen (Normalschachtofen, Mischfeueröfen, Ringschachtofen, Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativofen, Mehrkammerschachtofen) bei Temperaturen von 1.000–1.500 °C gebrannt (14 Öfen mit Kapazitäten von 110–390 t/d).

In anderen Industriezweigen, wie etwa der Papier- und Zellstoffindustrie, werden in Österreich auch Drehrohröfen eingesetzt. In der Lebensmittelindustrie (Zuckerindustrie) werden meist Schachtofen eingesetzt.

Löschaggregate

Zur Herstellung von Kalkhydrat wird der gebrannte Kalk mit Wasser umgesetzt – gelöscht. Dies kann durch Nasslöschen, Trockenlöschen oder Drucklöschen erfolgen.

Löschaggregate sind im Wesentlichen geschlossene Mischanlagen, wobei beim Nasslöschen ein Überschuss an Wasser vorliegt, während beim Trockenlöschen gerade soviel Wasser zugesetzt wird, dass ein trockenes Hydrat entsteht. Drucklöschen ist bei schwer löslichen Kalken erforderlich, bei denen unter Dampfdruck in einem Autoklaven gelöscht wird.

Emissionen und Emissionsminderung

Monitoring

Die Messung der Emissionen erfolgt derzeit diskontinuierlich in Abständen von 1–3 Jahren.

Staubemissionen aus gefassten Quellen

Alle Brennaggregate geben Abgase, die mitgerissene Feststoffpartikel enthalten, in die Atmosphäre ab und sind daher mit Entstaubungseinrichtungen ausgestattet. Bei den österreichischen Kalköfen erfolgt ab 2007 bei allen Anlagen die Staubminderung durch Einsatz von Gewebefiltern. Die gemessenen Staubemissionen liegen bei < 5–20 mg/Nm³ (bei 10 % O₂, diskontinuierliche Messung), wobei zum Zeitpunkt der Messungen in einem Werk noch kein Filter installiert war. Andere relevante Staubquellen, wie Verteilanlagen, Siebanlagen, Mahlanlagen, Hydratanlagen und Verladung sind meist mit Gewebefiltern ausgestattet, Hydratanlagen zum Teil mit Nassentstaubern.

Staubemissionen aus diffusen Quellen

Zur Minderung diffuser Staubemissionen bei Kalkwerken in Österreich werden einzelne Anlagenteile eingehaust oder gekapselt; Beispiele aus österreichischen Werken: Förderbänder mit Material aus dem Steinbruch verlaufen unterirdisch; Brech-Siebanlagen sind gekapselt; Fördereinrichtungen und Mahlanlagen sind gekapselt und an Entstaubungsanlagen angeschlossen (Staubgehalt der Abluft < 5–20 mg/m³), Entstaubung von Verladevorgängen, Anpassen der Abwurfhöhe an die Höhe der Schüttung beim Abwerfen staubender Materialien. Organisatorische Maßnahmen sind z. B. das Befestigen und Sauberhalten von Verkehrswegen, Instandhaltung und Wartung der Anlagen.

Stickoxide NO_x

Beim Kalkbrand entstehen NO_x-Emissionen aufgrund der hohen Temperaturen (thermisches NO_x) sowie aus Brennstoffen, die Stickstoff enthalten (Brennstoff NO_x). Die NO_x-Emissionen liegen bei den Schachtöfen der österreichischen Kalkindustrie ohne Minderungsmaßnahmen bei 20–250 mg/Nm³ (10 % O₂, diskontinuierliche Messung).

Schwefeldioxid SO₂

Beim Kalkbrand im Schachtofen entstehen durch Einsatz schwefelhaltiger Rohstoffe SO₂-Emissionen, beim Kalkbrand im Drehrohrofen werden die SO₂-Emissionen auch durch den S-Gehalt der Brennstoffe beeinflusst. Die SO₂-Emissionen liegen bei den Schachtöfen der österreichischen Kalkindustrie ohne Minderungsmaßnahmen je nach gewünschtem Schwefelgehalt des Produkts und eingesetztem Rohstoff zwischen < NWG (Nachweisgrenze) und 100 mg/Nm³ (10 % O₂, diskontinuierliche Messung).

Gesetzliche Bestimmungen bei der Kalkherstellung

Europäische Union

Anlagen zum Brennen von Kalk mit einer Produktionskapazität von über 50 t pro Tag fallen unter die in Anhang I der IPPC-Richtlinie genannten Tätigkeiten. Die Kalkherstellung wird im BAT-Dokument zur Zement- und Kalkherstellung aus dem Jahr 2001 beschrieben, welches sich gerade in Revision befindet.

Österreich

Für den Kalksteinabbau und die Produktion von Kalkprodukten gelten das Bergrecht (Mineralrohstoffgesetz, MinroG) und die Gewerbeordnung. Für die Kalkanlagen gelten insbesondere die für IPPC-Anlagen gültigen Bestimmungen der Gewerbeordnung (für bestehende Anlagen ab spätestens 31. Oktober 2007): In den Genehmigungsbescheiden sind Emissionsgrenzwerte für die relevanten Schadstoffe nach dem Stand der Technik festzulegen, einschließlich Anforderungen für die Überwachung der Emissionen. IPPC-Anlagen sind mindestens alle zehn Jahre dem Stand der Technik anzupassen. Für die Kalkindustrie gibt es keine Verordnung nach § 82 Abs. 1 der Gewerbeordnung 1994.

Abwasseremissionen aus der Kalkindustrie sind durch die Abwasseremissionsverordnung (AEV) Industriemineralie geregelt.

Kalköfen mit einer Produktionskapazität von mehr als 50 t/d fallen unter die in Anhang I des Emissionszertifikategesetzes (EZG) genannten Tätigkeiten. Für den Betrieb dieser Anlagen ist neben der anlagenrechtlichen Genehmigung zusätzlich eine Genehmigung gemäß § 4 EZG vorzuweisen.

Kalksteinabbau unterliegt ab bestimmten Flächenschwellen dem Umweltverträglichkeitsprüfungsgesetz 2000 (UVP-G 2000), Anlagen zum Kalkbrennen unterliegen derzeit nicht dem UVP-Gesetz.

Werden Abfälle als Brennstoffe eingesetzt, gelten die Bestimmungen der Abfallverbrennungsverordnung (AVV). Aufgrund der eingesetzten Brennstoffe kommen die Regelungen der Abfallverbrennungsverordnung derzeit nicht zum Tragen.

Deutschland

Die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) vom 24. Juli 2002 führt unter der Nummer 5.4.2.4 „Anlagen zum Brennen von Kalkstein, Bauxit, Dolomit, Gips, Kieselgur, Magnesit, Quarzit oder Ton zu Schamotte“ an.

Werden Abfälle als Brennstoffe eingesetzt, gelten die Bestimmungen der 17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (17. BImSchV) vom 23. November 1990.

Stand der Technik bei der Kalkherstellung

Auswahl der Brennstoffe

Die Auswahl des Brennstoffs hat direkten Einfluss auf die Produktqualität, Energieeffizienz sowie die Emission von Schadstoffen in die Luft, insbesondere CO₂, SO₂, NO_x, HCl und (Schwer)metallen. Die Verwendung von trockenen Brennstoffen mit hohem Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis sowie geringem Gehalt an Schwefel, Stickstoff, Chlor und Schwermetallen ist als Stand der Technik anzusehen. Diese Voraussetzungen werden z. B. durch Erdgas erfüllt. Bei Verwendung hoher Anteile schwefelhaltiger Brennstoffe ist bei Drehrohröfen eine effiziente Rauchgasentschwefelung notwendig.

Spezifischer thermischer Energieverbrauch

Der thermische Energiebedarf für die Dekarbonisierung von Kalkstein ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) beträgt 3.154 MJ/t CaO, bei einer Zersetzungstemperatur von 900 °C. Der tatsächliche Energieverbrauch variiert stark mit dem Ofentyp, im Allgemeinen ist der Verbrauch von Schachtöfen deutlich geringer als der von Drehrohröfen. Weitere wesentliche Einflussgrößen sind die Produktqualität (Weichbrand/Hartbrand, Rest-CO₂-Gehalt des Produkts), die Rohstoffzusammensetzung (z. B. Mg-Gehalt), die Feuchte des Rohmaterials, die Korngröße sowie die Art des Brennstoffs (s. o.). Den geringsten spezifischen Energiebedarf weist der GGR-Ofen auf (siehe Tabelle A), der niedrige Energiebedarf wird jedoch auch im GGR-Ofen nur in Zusammenhang mit bestimmten Produktqualitäten erreicht.

Folgende Maßnahmen und Prozessparameter beeinflussen positiv die Energieeffizienz:

- stabiler und gleichmäßiger Ofenbetrieb, nahe an den Prozess-Sollwerten; Prozessoptimierung und Brennersteuerung,
- Thermische Isolierung, Verringerung von Falschlufteinbringung.

Tabelle A: Spezifischer thermischer Energieverbrauch von Kalköfen, Vergleich Österreich mit EU-25. (Quellen: ÖSTERREICHISCHE KALKINDUSTRIE 2006, EULA 2006).

Länder	Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativ-Ofen	Ringschacht-ofen	Andere Schachtöfen	Drehrohröfen
Spezifischer Brennstoffenergieverbrauch [MJ/t Branntkalk]				
Österreich	3.500–3.800	4.200–4.700	3.800–5.100	k. A.
EU-25	3.200*–4.200	3.500–4.600	3.400–7.000	6.000–9.200 (Langdrehrohr) 5.100–7.800 (mit Vorwärmer)

* Werte im unteren Bereich sind nur bei hohem Rest CO₂-Gehalt des Branntkalks erreichbar.

Emissionen in die Luft

Tabelle B: Stand der Technik bei der Kalkherstellung (bezogen auf 10 % O₂).

bezogen auf 10 % O ₂	Ofentyp	Stand der Technik – Emissionswerte [mg/Nm ³]	Minderungsmaßnahmen, die einzeln oder in Kombination eingesetzt werden können, um diese Werte zu erreichen
Kalkbrand			
Staub	alle	< 5–10	Gewebefilter oder Elektrofilter
NO _x	Schachtöfen		primäre Maßnahmen
	Weichbrand	20–100	
	Hartbrand	< 100–250	
	Drehrohröfen	200–500	SNCR bei Drehrohröfen mit Vorwärmer (derzeit eine Anlage bekannt) primäre Maßnahmen bei Langdrehrohröfen
		100–200	SCR (bislang in der Kalkindustrie nicht eingesetzt)
SO ₂	Schachtöfen	< NWG–50	schwefelarme Rohstoffe
	Drehrohröfen		schwefelarme Roh- und Brennstoffe; bei Einsatz schwefelhaltiger Materialien: Rauchgasentschwefelung
Kalklöschchen			
Staub		< 5–10	Gewebefilter, Nassentstauber

NWGNachweisgrenze

Monitoring

Die Messung der Emissionen erfolgt in den österreichischen Kalkwerken diskontinuierlich. Aus Sicht des Umweltbundesamts kann eine kontinuierliche Messung der Parameter Staub, NO_x, SO₂ und CO als Stand der Technik angesehen werden. Bei Einsatz von SNCR-Technologie (nur bei Drehrohröfen möglich) sollte eine kontinuierliche Messung von NH₃ erfolgen. Die Parameter HCl, HF und Schwermetalle sollten durch diskontinuierliche Messungen einmal jährlich überprüft werden.

Staubemissionen aus gefassten Quellen

Stand der Technik zur Reduktion der Staubemissionen ist der Einsatz von Gewebefiltern oder Elektrofiltern. Mit modernen Gewebefiltern sind Staubemissionen von < 5–10 mg/Nm³ im Dauerbetrieb als Halbstundenmittelwerte einhaltbar. Mit leistungsfähigen Gewebefiltern lassen sich bei guter Wartung höchste Abscheidegrade erreichen, die die Einhaltung niedriger Reingaskonzentrationen ermöglichen (< 5 mg/Nm³). Mit modernen Elektrofiltern sind Staubemissionen von 10–15 mg/Nm³ im Dauerbetrieb als Halbstundenmittelwerte einhaltbar. Mit Elektrofiltern erreichbare Staubemissionswerte liegen bei guter Wartung < 10 mg/Nm³. Bei der Verwendung von E-Filtern ist auf die Vermeidung von CO-Peaks zu achten.

Andere relevante Staubquellen, wie Verteilanlagen, Siebanlagen, Mahlanlagen, Hydratanlagen und Verladung sollten ebenfalls mit Gewebefiltern ausgestattet sein.

Staubemissionen aus diffusen Quellen

Folgende Maßnahmen zur Minderung diffuser Staubemissionen können als Stand der Technik angesehen werden:

- Einhausung oder Kapselung einzelner Anlagenteile (z. B. Förderbänder und -einrichtungen, Brech- und Siebanlagen, Mahlanlagen),
- Entstaubung von Verladevorgängen,
- organisatorische Maßnahmen, wie z. B. das Sauberhalten und Befeuchten von Verkehrswegen, Befeuchten von Lagerhalden von grobkörnigem losem Material,
- Lagerung feinkörniger Materialien in Silos,
- Erfassen der Abluft von Förder-, Mahl- und Lagereinrichtungen, Anschluss an Entstaubungsanlagen: Gewebefilter, Staubgehalt der Abluft < 5 mg/m³ bis max. 20 mg/m³ (bei älteren Filtern),
- Anpassung der Abwurfhöhe an die Schütthöhe beim Abwurf von feinkörnigen Materialien im Freien,
- Abdeckung oder Umhausung von Lagerhalden oder Lagerplätzen von losem feinkörnigem Material.

Stickoxide NO_x

Stand der Technik zur Erreichung eines niedrigen NO_x-Emissionsniveaus bei Schachtofen sind Primärmaßnahmen (v. a. Prozesskontrolle). Ausschlaggebend für die NO_x-Emissionen ist der Ofentyp (v. a. Schachtofen oder Drehrohröfen) in Zusammenhang mit der Produktqualität (insbesondere Weich- oder Hartbrand) sowie die Rohsteinqualität und Aufgabekörnung.

Bei modernen Schachtöfen können Emissionswerte von weniger als 100 mg/Nm³ für Weichbrand und weniger als 250 mg/Nm³ für Hartbrand im Dauerbetrieb eingehalten werden. Bei gasbefeuerten GGR-Öfen wurden in Einzelmessungen beim Weichbrand NO_x-Emissionswerte von 20 mg/Nm³ gemessen, bei gasbefeuerten Ringschachtöfen NO_x-Emissionswerte von 50 mg/Nm³.

Aufgrund der höheren Flammen- und Gastemperaturen sind die NO_x-Emissionen von Drehrohröfen im Allgemeinen höher als jene von Schachtöfen. Ein niedriges Emissionsniveau wie bei Schachtöfen ist in der Regel nur durch den Einsatz von Sekundärmaßnahmen (SNCR- oder SCR-Technologie) erreichbar. Bei Langdrehrohröfen kann mittels Primärmaßnahmen ein Emissionsniveau von < 500 mg/Nm³ auch beim Hartbrand erreicht werden. Bei Drehrohröfen mit Vorwärmer sind mittels Einsatz von primären Maßnahmen und SNCR-Technologie NO_x-Emissionen von < 500 mg/Nm³ bei einem NH₃-Schlupf < 30 mg/Nm³ auch beim Hartbrand erreichbar. Die SNCR-Technologie ist bei Langdrehrohröfen nicht anwendbar. Aus der Sicht des Umweltbundesamts sollte der Einsatz der SCR-Technologie in Reingaschaltung, unter der Voraussetzung einer effektiven Entstaubung, möglich sein. In vergleichbaren Sektoren sind mit SCR-Technologie NO_x-Emissionen von 100–200 mg/Nm³ im Dauerbetrieb als Halbstundenmittelwert erreichbar.

Schwefeldioxid SO₂

Stand der Technik zur Minderung dieser Emissionen ist der Einsatz von schwefelarmen Brennstoffen bzw. die Installation von Einrichtungen zur effektiven Rauchgasentschwefelung. Auf diese Weise sind SO₂-Emissionen von < 50 mg/Nm³ im Dauerbetrieb als Halbstundenwerte einhaltbar. Erreichbare SO₂-Emissionswerte liegen bei Einsatz schwefelarmer Brenn- und Rohstoffe unter der Nachweisgrenze.

Emissionen ins Wasser

Kalkstein wird vor der Aufgabe in den Ofen meist gewaschen, um natürliche Verunreinigungen wie Ton und Sand zu entfernen. Stand der Technik ist ein abwasserfreier Waschprozess durch vollständige Kreislaufführung des Waschwassers; die Wiederaufbereitung erfolgt durch Absetzen und/oder Filtration, die abgetrennten Filterkuchen/Schlämme können vollständig recycelt werden.

Abfälle

Nach der Kalksteinwäsche abgetrennte Filterkuchen/Schlämme können vollständig wieder eingesetzt werden, z. B. in der Zementindustrie. Filterstäube, welche nicht mit Schwermetallen oder organischen Stoffen verunreinigt sind, können vollständig in den Brennprozess rückgeführt werden oder dem Produkt zugeführt werden.

Gips

Herstellungsverfahren

Gebrannte Gipse (Stuckgips, Putzgips und Anhydrit) bestehen aus verschiedenen Kalziumsulfat-Hydratphasen und werden durch Dehydratation von Kalziumsulfat Dihydrat (Naturgips, REA-Gips sowie z. B. Gips aus der Phosphorsäureherstellung) bei Temperaturen von 120–900 °C (je nach Entwässerungsgrad) hergestellt. Als Brennaggregate kommen Drehrohröfen, Kocher, Trägergas-Brennanlagen sowie beheizte Mühlen (Walzenschüsselmühlen und Kugelringmühlen) zum Einsatz. Die gebrannten Gipse werden zu folgenden Gipsprodukten weiterverarbeitet: Gipskartonplatten, Baugipse, Putzgipse, Spachtelmasse, Werk trockenmörtel, Fugenfüller, Formen- und Modellgipse, Rohstein für die Zementindustrie.

Überblick über die österreichischen Gipswerke

An fünf Standorten in Österreich wird Gips hergestellt, jährlich werden rd. 590.000 t Zwischenprodukte (Stuckgips, Putzgips, Hochbrandgips) produziert. Drei der fünf österreichischen Gipswerke gehören weltweit tätigen Konzernen an (Knauf, Rigips/Saint Gobain, maxit Group/HeidelbergCement AG).

Angewandte Technologien bei der Gipsherstellung

Brennaggregate

Zur Herstellung von gebrannten Gipsprodukten kommen in Abhängigkeit von der gewünschten Produktqualität sowie den dafür erforderlichen Temperaturen unterschiedliche Brennaggregate zum Einsatz. Als Brennstoff wird überwiegend Erdgas sowie im Einzelfall Heizöl L verwendet. Eingesetzte Brennaggregate:

- Drehrohröfen: Das Rohmaterial wird in verschiedenen Ofentypen bei Temperaturen von 120–180 °C (Stuckgips; 1 Ofen mit einer Kapazität von 380 t/d) gebrannt.
- Kocher: werden zur Herstellung von Stuckgips bei 120–180 °C eingesetzt (4 Kocher mit Kapazitäten von 140–960 t/d).
- Beheizte Mühlen: werden zur Herstellung von Stuckgips bei 120–180 °C eingesetzt (4 Mühlen mit Kapazitäten von 140–800 t/d).
- Trägergas-Brennanlagen: Damit können wechselweise Stuckgips oder Mehrphasengips (Putzgipse) erbrannt werden; beim Mehrphasengips wird der Niederbrand-Gips in der ersten Brennstufe bei etwa 250 °C und der Hochbrand-Gips in der zweiten Brennstufe bei etwa 500 °C erbrannt (zwei Anlagen mit Kapazitäten von 250–600 t/d).

Emissionen und Emissionsminderung

Monitoring

Die Messung der Schadstoffemissionen erfolgt in den österreichischen Gipswerken diskontinuierlich. Gesetzlich vorgeschrieben sind Messungen alle drei Jahre.

Staubemissionen aus gefassten Quellen

Alle Brennaggregate geben Abgase, die mitgerissene Feststoffpartikel enthalten, in die Atmosphäre ab und sind daher mit Entstaubungseinrichtungen ausgestattet. Bei den österreichischen Gipsöfen erfolgt die Staubminderung durch Einsatz von Gewebefiltern, zum Teil werden Zyklone zur Vorabscheidung eingesetzt. Die gemessenen Staubemissionen liegen bei $< 5\text{--}40\text{ mg/Nm}^3$ (bei 18 % O_2 , diskontinuierliche Messung). Andere relevante Staubquellen, wie Mühlen, Mischerei-Putze, Spachtelmassen, Plattenweiterverarbeitung und Gips-Recycling sind ebenfalls mit Gewebefiltern ausgestattet.

Staubemissionen aus diffusen Quellen

Zur Minderung diffuser Staubemissionen durch Förderung, Verladung, Transport in Silos kommende folgende Maßnahmen zur Anwendung: geschlossene Fördermittel, Einhausung der Anlagen, Verladerüssel mit Absaugung, Wartung und Instandhaltung, organisatorische Maßnahmen.

Stickoxide NO_x

Bei der Gipsherstellung entstehen NO_x -Emissionen aufgrund der hohen Temperaturen (thermisches NO_x); die in Österreich gemessenen NO_x -Emissionen liegen bei $11\text{--}200\text{ mg/Nm}^3$ (18 % O_2 , diskontinuierliche Messung). Werte im unteren Bereich ($11\text{--}60\text{ mg/Nm}^3$) werden bei Trärgasanlagen (Stuckgips- und Putzgipsherstellung), Gipskochern (Stuckgipsherstellung) und Kugelmühlmühlen (Stuck- und Hochbrandgipsherstellung) gemessen.

Schwefeloxide SO_x

Bei der Gipsherstellung entstehen SO_x -Emissionen durch den Schwefelgehalt der Brennstoffe und des Rohstoffs (durch sulfidische Einschlüsse). In österreichischen Anlagen werden ausschließlich schwefelarme Brennstoffe (v. a. Erdgas) eingesetzt. Bei der Herstellung von Stuck-, Putz- und Hochbrandgips werden daher zum Teil sehr niedrige SO_x -Emissionen von deutlich $< 50\text{ mg/Nm}^3$ gemessen (Kugelmühlmühlen und Großkocher). Bei der Herstellung von Stuckgips liegen die SO_x -Emissionen jedoch bei bis zu 350 mg/Nm^3 , bei Putzgips bis zu 600 mg/Nm^3 und bei Hochbrandgips bei bis zu 850 mg/Nm^3 , wobei die höheren Emissionen v. a. durch sulfidische Einschlüsse im Rohmaterial bedingt sind. Sekundäre Minderungsmaßnahmen kommen beim Gipsbrand derzeit nicht zum Einsatz.

Gesetzliche Bestimmungen bei der Gipsherstellung

Europäische Union

Anlagen zur Gipserzeugung fallen nicht unter die IPPC-Richtlinie. Der Stand der Technik bei der Gipsherstellung wird daher auch nicht in einem BAT-Dokument beschrieben.

Österreich

Für den Gipsabbau und die Produktion von Gipsprodukten gelten das Bergrecht (Mineralrohstoffgesetz, MinroG) und die Gewerbeordnung. Für Anlagen zur Gips-erzeugung gelten die Anforderungen der Verordnung zur Begrenzung der Emission von luftverunreinigenden Stoffen. Abwasseremissionen aus der Gipsindustrie sind durch die Abwasseremissionsverordnung (AEV) Industriemineralie geregelt.

Anlagen zur Gips-erzeugung unterliegen derzeit nicht dem Emissionszertifikatgesetz (EZG).

Gipsabbau unterliegt ab bestimmten Flächenschwellen dem UVP-Gesetz 2000 (UVP-G 2000), Anlagen zum Gipsbrennen unterliegen derzeit nicht dem UVP-Gesetz.

Deutschland

Die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) vom 24. Juli 2002 führt unter der Nummer 5.4.2.4 „Anlagen zum Brennen von Kalkstein, Bauxit, Dolomit, Gips, Kieselgur, Magnesit, Quarzit oder Ton zu Schamotte“ an.

Stand der Technik beim Gipsbrand

Auswahl der Brennstoffe

Die Auswahl des Brennstoffs hat direkten Einfluss auf die Energieeffizienz sowie die Emission von Schadstoffen in die Luft, insbesondere CO₂, SO₂, NO_x, HCl und (Schwer)metallen. Die Verwendung von trockenen Brennstoffen mit hohem Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis sowie geringem Gehalt an Schwefel, Stickstoff, Chlor und Schwermetallen ist als Stand der Technik anzusehen. Diese Voraussetzungen werden z. B. durch Erdgas erfüllt. Bei Verwendung hoher Anteile schwefelhaltiger Brennstoffe ist eine effiziente Rauchgasentschwefelung notwendig.

Spezifischer thermischer Energiebedarf

Der thermische Energiebedarf für den Gipsbrand hängt in erster Linie vom Grad der Dehydratisierung vom Dihydrat ab – also von der hergestellten Hydratphase und der dafür benötigten Temperatur. Der thermische Energiebedarf beträgt 597 MJ/t Gips für die Herstellung von β -Halbhydrat (Stuckgips, Zersetzungstemperatur 120–180 °C), 583 MJ/t Gips für die Herstellung von α -Halbhydrat (Autoklavengips, Zersetzungstemperatur 80–180 °C) bzw. 798 MJ/t Gips für die Herstellung von Anhydrit II (Hochbrandgips, Zersetzungstemperatur 300–900 °C). Der tatsächliche spezifische Brennstoffenergieverbrauch liegt in Österreich je nach Produkt, Brennaggregat und Feuchte des Rohstoffs bei 712 bis 2.000 MJ/t Gips (siehe Tabelle C).

Folgende Maßnahmen und Prozessparameter beeinflussen positiv die Energieeffizienz:

- stabiler und gleichmäßiger Ofenbetrieb, nahe an den Prozess-Sollwerten; Prozessoptimierung und Brennersteuerung,
- thermische Isolierung, Verringerung von Falschlufteinbringung,
- Rauchgasrückführung vom Kocher zur Mühle für die Trocknung des Rohgipses,
- Nutzung der Kondensationswärme des Wasserdampfes.

Tabelle C: Thermischer Energiebedarf beim Gipsbrand in österreichischen Anlagen.

Produkt	Brennaggregat	spezifischer thermischer Energiebedarf [MJ/t Gips]
Stuckgips	Großkocher	712–900*
	Trägergas-Brennanlage	950–1.050
	Kugelringmühle	865–995
Putzgips	Diverse	1.000–1.200
	Kugelringmühle und nachgeschaltetes Hochbrandaggregat	970–1.120
Hochbrandgips	Diverse	1.800–2.000

* Bei der Herstellung von Spezialprodukten können die Werte höher liegen.

Anm.: Alle Werte beinhalten die Trocknung des Rohmaterials. Der spezifische thermische Energiebedarf ist abhängig vom Feuchtegehalt des Rohstoffs, der Energiebedarf für die Trocknung beträgt ca. 100–200 MJ/t Gips (jahreszeitlich bedingte Schwankungen).

Emissionen in die Luft

Tabelle D: Stand der Technik beim Gipsbrand.

Gipsbrand 18 % O ₂	Stand der Technik – Emissionswerte [mg/Nm ³]	Minderungsmaßnahmen, die einzeln oder in Kombination eingesetzt werden können, um diese Werte zu erreichen
Staub	< 5–10	Gewebefilter, evtl. Zyklon als Vorabscheider
NO _x	11–200	primäre Maßnahmen
SO _x (als SO ₂)	< 50	primäre Maßnahmen (v. a. sulfidarme Rohmaterialien und Brennstoffe); effektive SO _x -Minderung, z. B. Wäscher (in Österreich nicht eingesetzt)

Monitoring

Die Messung der Emissionen erfolgt in den österreichischen Gipswerken diskontinuierlich. Aus Sicht des Umweltbundesamts kann eine kontinuierliche Messung der Parameter Staub, NO_x, SO_x und CO ab folgenden Mengenschwellen als Stand der Technik angesehen werden: 1 kg/h Staub, 10 kg/h NO_x (als NO₂), 10 kg/h SO_x (als SO₂), 5 kg/h CO. Unterhalb dieser Mengenschwellen sollten diese Parameter durch diskontinuierliche Messungen einmal jährlich überprüft werden. Beim Einsatz von REA-Gips als Ersatzrohstoff sollten die Parameter HCl, HF und Schwermetalle durch diskontinuierliche Messungen einmal jährlich überprüft werden.

Staubemissionen aus gefassten Quellen

Stand der Technik zur Reduktion der Staubemissionen ist der Einsatz von Gewebefiltern. Mit modernen Gewebefiltern sind Staubemissionen von < 5–10 mg/Nm³ im Dauerbetrieb als Halbstundenmittelwerte einhaltbar. Mit leistungsfähigen Gewebefiltern lassen sich bei guter Wartung höchste Abscheidegrade erreichen, die die Einhaltung niedriger Reingaskonzentrationen ermöglichen (< 5 mg/Nm³).

Bei manchen Gewebefilteranlagen der österreichischen Gipsindustrie werden abhängig von Alter und Auslegung höhere Werte beobachtet, wobei von Seiten der Anlagenbetreiber Werte $< 15 \text{ mg/Nm}^3$ für Altanlagen als erreichbar angesehen werden.

Andere relevante Staubquellen, wie Verteilanlagen, Siebanlagen, Mahlanlagen und Verladung sollten ebenfalls mit Gewebefiltern ausgestattet sein.

Staubemissionen aus diffusen Quellen im Gipswerk

Folgende Maßnahmen zur Minderung diffuser Staubemissionen im Gipswerk können als Stand der Technik angesehen werden:

- Einhausung oder Kapselung einzelner Anlagenteile (z. B. Förderbänder und -einrichtungen, Brech- und Siebanlagen, Mahlanlagen) und Anschluss an Entstaubungsanlagen (Gewebefilter, Staubgehalt der Abluft $< 5 \text{ mg/m}^3$),
- Entstaubung von Verladevorgängen,
- organisatorische Maßnahmen, wie z. B. das Sauberhalten und Befeuchten von Verkehrswegen, Abbaulogistik,
- Lagerung feinkörniger Materialien in Silos und Anschluss an Entstaubungsanlagen (Gewebefilter, Staubgehalt der Abluft $< 5 \text{ mg/m}^3$),
- Abdeckung bzw. Umhausung von Lagerplätzen von losem Material.

Stickoxide NO_x

Bei der Gipsherstellung kann ein niedriges Emissionsniveau bereits durch Primärmaßnahmen erreicht werden, wodurch Emissionswerte von weniger als 200 mg/Nm^3 eingehalten werden können. Werte im unteren Bereich ($11\text{--}60 \text{ mg/Nm}^3$) werden bei Trägergasanlagen, Gipskochern und Kugelringmühlen bei der Herstellung aller Produkttypen gemessen.

Schwefeloxide SO_x

Stand der Technik zur Minderung dieser Emissionen ist die Installation von Einrichtungen zur effektiven Rauchgasentschwefelung. Auf diese Weise sind SO_x -Emissionen von $< 50 \text{ mg/Nm}^3$ (als SO_2) als Halbstundenwerte im Dauerbetrieb einhaltbar. Beim Gipsbrand (Stuck-, Putz- und Hochbrandgips) in österreichischen Anlagen werden auch ohne Minderungsmaßnahmen bei Verwendung von schwefelarmen Brennstoffen und Rohstoffen mit niedrigem Sulfidgehalt SO_x -Emissionen von $< 50 \text{ mg/Nm}^3$ gemessen (Kugelringmühlen und Großkocher). Sulfidische Einschlüsse im Rohmaterial und höhere Brenntemperaturen führen zu höheren SO_x -Emissionen, welche ohne sekundäre Minderungsmaßnahmen bis zu 350 mg/Nm^3 bei Stuckgips, bei Putzgips bis zu 600 mg/Nm^3 und bei Hochbrandgips bis zu 850 mg/Nm^3 betragen können.

Emissionen in das Wasser

Die Prozesse sind überwiegend abwasserfrei mit Ausnahme der Chemiegipsaufbereitung, welche i. d. R. direkt am Anfallort bei den Chemieanlagen/Rauchgasreinigungsanlagen durchgeführt wird.



Abfälle

Filterstäube, welche nicht mit Schwermetallen oder organischen Stoffen verunreinigt sind, können vollständig in den Brennprozess rückgeführt werden oder dem Produkt zugeführt werden. Gesteinsabfall aus Gipsbergbau wird recycelt oder für Verfüllungsmaßnahmen als bergtechnische Maßnahme verwendet. Recycling von Gips-Baustellenabfällen wird versuchsweise durchgeführt. Recycling betriebsinterner Gipsabfälle wird seit rund 20 Jahren durchgeführt. Abfälle aus der Gipskartonplatten-Herstellung können zum Teil recycelt werden, nicht recycelbare Gipsplatten und verunreinigter Gips werden als Baurestmassen deponiert.

Magnesia

Herstellungsverfahren

Magnesia (Kauster- und Sintermagnesia) besteht zum größten Teil aus Magnesiumoxid. In Österreich wird Magnesia überwiegend über den natürlichen Prozess durch Dekarbonatisierung von Magnesit (Magnesiumcarbonat) bei Temperaturen von 600–800 °C (Kauster) bzw. 1.800–2.200 °C (Sinter) hergestellt. Als Brennaggregate kommen dabei Drehrohröfen (Lepol oder Langdrehrohr), Schachtöfen sowie Wirbelschicht (nur für Kauster) zum Einsatz. Kaustermagnesia wird entweder durch Direktbrand oder begleitend bei der Sinterproduktion im Lepolofen hergestellt. Kaustermagnesia wird zum Teil direkt weiterverkauft (z. B. als Zusatzstoff für die Futter- und Düngemittelindustrie sowie für Anwendungen in der Bau-, Stahl- und Elektronik-Industrie) oder dient als Ausgangsmaterial für die Herstellung von (Spezial)sinter im zweistufigen Prozess. Magnesiasinter wird nach Aufbereitung einerseits als Rohstoff für die Weiterverarbeitung in Steinfabriken und andererseits zur Weiterverarbeitung von ungeformten Massenfinalprodukten verwendet. Sintermagnesia findet ausschließlich Anwendung in der Feuerfest-Industrie (v. a. Zement- und Stahlindustrie).

Der synthetische Prozess (Nassverfahren) kommt in Österreich in Form eines Sonderverfahrens bei der Fa. Magnifin zur Anwendung, dabei dient Serpentin (Magnesiumsilikat) als Ausgangsmaterial. Der Großteil des dabei hergestellten, sehr reinen Magnesiakausters wird zu Magnesiumhydroxidpulver weiterverarbeitet.

Überblick über die österreichischen Magnesiawerke

Österreich gehört neben der Slowakei und Griechenland zu den Hauptproduzentländern von Magnesit und Magnesia in Europa und liegt damit an 5. Stelle in der Weltproduktion. Im Jahr 2004 wurden in Österreich an vier Lagerstätten 715.459 t Rohmagnesit abgebaut und an insgesamt sechs Standorten mit einer Produktionskapazität von 60.000 t Kauster- sowie 325.000 t Sintermagnesia weiterverarbeitet. Der größte Magnesiahersteller in Österreich ist die RHI AG, ein führender globaler Feuerfest-Hersteller (Marktanteil 8–11 %). An einem weiteren Standort erfolgt Magnesiaherstellung über ein synthetisches Verfahren (Serpentin als Rohmaterial).

Angewandte Technologien beim Magnesiabrand (natürlicher Prozess)

Brennaggregate

Zur Herstellung von Magnesiaprodukten (Kauster- und Sintermagnesia) kommen in Abhängigkeit vom Rohstoff und von der gewünschten Produktqualität sowie den dafür erforderlichen Temperaturen unterschiedliche Brennaggregate zum Einsatz. Als Brennstoff wird überwiegend Erdgas verwendet, zur Sintermagnesiaherstellung wird in einem Werk auch Petrolkoks verwendet. Folgende Brennaggregate werden in Österreich eingesetzt:

- Schachtöfen: Stückiges Rohmaterial wird in verschiedenen Schachtofentypen (RCE oder Triebener Schachtofen) bei Temperaturen von 1.750–2.200 °C (Sintermagnesia, Spezialsinter; zwei Öfen mit Kapazitäten von 30–40 t/d) gebrannt.



- Drehrohröfen: stückiges oder pulverförmiges Rohmaterial wird in verschiedenen Ofentypen (Lepol oder Langdrehrohr) bei Temperaturen von 900–1.000 °C (Kaustermagnesia; ein Ofen direkt mit einer Kapazität von 85 t/d) bzw. 1.750–2.200 °C (Sintermagnesia; Kapazitäten 120–280 t/d) gebrannt.
- Wirbelschicht: Kaustermagnesia wird u. a. im Wirbelschichtverfahren bei 790 °C hergestellt (eine Anlage mit einer Kapazität von 60 t/d).

Emissionen und Emissionsminderung

Staubemissionen aus gefassten Quellen

Alle Brennaggregate geben Abgase, die mitgerissene Feststoffpartikel enthalten, in die Atmosphäre ab und sind daher meist mit Entstaubungseinrichtungen ausgestattet. Bei den österreichischen Magnesiaöfen sind überwiegend Elektrofilter installiert, womit Staubemissionen von im Bereich von 50–110 mg/Nm³ gemessen werden. In einem Werk ist ein Wäscher installiert, mit dem Staubemissionen von < 100 mg/Nm³ gemessen werden (jeweils ohne Bezugs O₂-Gehalt, diskontinuierliche Messungen). Zum Teil sind Zyklone zur Vorabscheidung installiert. Andere relevante Staubquellen, wie Verteilanlagen, Siebanlagen, Mahlanlagen und Verladung sind meist mit Gewebefiltern ausgestattet.

Staubemissionen aus diffusen Quellen

Zur Minderung diffuser Staubemissionen werden einzelne Anlagenteile eingehaust oder gekapselt (Brech- und Siebanlagen, Fördereinrichtungen und Mahlanlagen) und zum Teil an Entstaubungsanlagen angeschlossen. In manchen Werken werden stückige bis grobkörnige Rohstoffe zum Teil in großen Mengen im Freien gelagert. Bei Trockenheit gehen von diesen Lagern Staubemissionen aus, teilweise werden die Lager zur Vermeidung von Staubemissionen befeuchtet.

Stickoxide NO_x

Bei der Herstellung von Magnesia entstehen aufgrund der hohen Temperaturen NO_x-Emissionen (thermisches NO_x). Bei der österreichischen **Kaustermagnesia**-Herstellung betragen die durchschnittlichen NO_x-Emissionen 400–600 mg/Nm³ (kein Bezugs O₂-Gehalt) und bei der **Sintermagnesia**-Herstellung 1.000–2.500 mg/Nm³ (kein Bezugs O₂-Gehalt, in einem Werk kontinuierliche Messung). Zur Minderung der relativ hohen NO_x-Emissionen werden derzeit keine Sekundär-Maßnahmen gesetzt. In einem Werk angewandte Primärmaßnahmen (v. a. Prozesskontrolle zur Reduktion der Verbrennungsluft – nah-stöchiometrische Verbrennung) führten zu einer Verringerung der NO_x-Emissionen von 2.000 mg/Nm³ auf 1.000 mg/Nm³, allerdings bei einer gleichzeitigen Erhöhung der CO-Emissionen auf 800–1.000 mg/Nm³.

NO_x-Gesamtfrachten Sintermagnesiaherstellung

Die bei der Herstellung von Sintermagnesia entstehenden NO_x-Emissionen tragen signifikant zu den österreichischen Gesamt-NO_x-Emissionen bei. Die auf Basis der bislang erhaltenen Daten errechneten Stickoxid-Frachten liegen bei etwa **1,8 kt NO_x/a**. Datengrundlage: Rauchgasvolumen rund 3,4 Mio. Nm³/Tag, durchschnittliche NO_x-Emissionen von 1.500 mg/Nm³ und 350 Betriebstage pro Jahr.



Schwefeldioxid SO₂

Beim Einsatz schwefelhaltiger Brennstoffe und Rohstoffe entstehen durch den Brennprozess SO₂-Emissionen. Bei der Magnesiaherstellung liegen die gemessenen SO₂-Emissionen beim Einsatz von Erdgas als Brennstoff in der Regel bei 10–50 mg/Nm³. In einem Werk zur Sintermagnesiaherstellung wurden Werte von 1.000 mg/Nm³ beobachtet, wobei die Ursache für die hohen Emissionen lt. Anlagenbetreiber nicht geklärt ist (Einsatz von Erdgas als Brennstoff, Rohmaterialien mit niedrigem Schwefelgehalt). Zur Minderung der SO₂-Emissionen (aus der Verwendung von Petrolkoks als Brennstoff) werden bei einer Sintermagnesiaanlage Wäscher eingesetzt, wodurch das Emissionsniveau von mehreren 1.000 mg/Nm³ auf 10–50 mg/Nm³ gesenkt wird (alle Werte ohne Bezugs O₂-Gehalt, diskontinuierliche Messung).

Gesetzliche Bestimmungen bei der Magnesiaherstellung

Europäische Union

Anlagen zur Herstellung von Magnesia fallen aus Sicht der europäischen Kommission unter die in Anhang I der IPPC-Richtlinie genannten Tätigkeiten (Absatz 4.2 e). Die Herstellung von Magnesia über den synthetischen Prozess wird im BAT-Dokument Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others behandelt. Im Zuge der Revision des BAT-Dokuments zur Zement- und Kalkherstellung aus dem Jahr 2001 wird die Herstellung von Sintermagnesia über den natürlichen Prozess in das Dokument mit aufgenommen.

Österreich

Für die Produktion von Magnesiaprodukten gelten die Gewerbeordnung und das Bergrecht (Mineralrohstoffgesetz, MinroG). Für die Magnesiaanlagen gelten insbesondere die für IPPC-Anlagen gültigen Bestimmungen der Gewerbeordnung (für bestehende Anlagen ab spätestens 31. Oktober 2007): In den Genehmigungsbescheiden sind Emissionsgrenzwerte für die relevanten Schadstoffe nach dem Stand der Technik festzulegen, einschließlich Anforderungen für die Überwachung der Emissionen. IPPC-Anlagen sind mind. alle zehn Jahre dem Stand der Technik anzupassen. Für die Magnesiaindustrie gibt es keine Verordnungen nach § 82 Abs.1 der Gewerbeordnung 1994. Sämtliche Grenzwerte für Luftemissionen werden daher in Genehmigungsbescheiden durch die zuständigen Behörden festgelegt.

Abwasseremissionen aus der Magnesit- und Magnesiaherstellung (unter Verwendung von Magnesit) sind durch die Abwasseremissionsverordnung (AEV) Industrieminerale geregelt.

Abwasseremissionen aus der Magnesiaherstellung über den synthetischen Prozess sind durch die Abwasseremissionsverordnung (AEV) Anorganische Chemikalien geregelt.

Anlagen zur Herstellung von Magnesia mit einer Produktionskapazität von mehr als 75 t/d fallen unter die in Anhang I des Emissionszertifikatgesetzes (EZG) genannten Tätigkeiten.

Magnesitabbau unterliegt ab bestimmten Flächenschwellen dem Umweltverträglichkeitsprüfungsgesetz 2000 (UVP-G 2000), Anlagen zur Herstellung von Magnesia unterliegen derzeit nicht dem UVP-G.

Deutschland

Die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) vom 24. Juli 2002 führt unter der Nummer 5.4.2.4 „Anlagen zum Brennen von Kalkstein, Bauxit, Dolomit, Gips, Kieselgur, Magnesit, Quarzit oder Ton zu Schamotte“ an.

Stand der Technik bei der Magnesiaherstellung (natürlicher Prozess)

Auswahl der Brennstoffe

Die Auswahl des Brennstoffs hat direkten Einfluss auf die Energieeffizienz sowie die Emission von Schadstoffen in die Luft, insbesondere von CO₂, SO₂, NO_x, HCl und (Schwer)metallen. Die Verwendung von trockenen Brennstoffen mit hohem Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis sowie geringem Gehalt an Schwefel, Stickstoff, Chlor und Schwermetallen ist als Stand der Technik anzusehen. Diese Voraussetzungen werden z. B. durch Erdgas erfüllt. Bei Verwendung hoher Anteile schwefelhaltiger Brennstoffe ist eine effiziente Rauchgasentschwefelung notwendig.

Spezifischer thermischer Energieverbrauch

Der thermische Energiebedarf für die Dekarbonisierung von Magnesit (MgCO₃ → MgO + CO₂) beträgt 2.803 MJ/t MgO. Der Entsäuerungsprozess findet bei ca. 550–800 °C statt, dabei entsteht Kaustermagnesia. Der Sinterbrand findet bei Temperaturen von 1.800–2.200 °C statt – mit einem entsprechend höheren thermischen Energieverbrauch.

In manchen Fällen wird die Verbrennungsluft mit Sauerstoff angereichert, um die hohen Temperaturen für den Sinterbrand zu erreichen. Dadurch verringert sich auch etwas der thermische Energiebedarf. Der Sauerstoffverbrauch liegt in diesem Fall bei 15–150 Nm³/t Sintermagnesia. (RHI 2006b; RHI 2007a, RHI 2007b)

Der tatsächliche Energieverbrauch hängt u. a. vom Ofentyp sowie der Feuchte des Rohmaterials ab. Folgende Maßnahmen und Prozessparameter beeinflussen positiv die Energieeffizienz:

- stabiler und gleichmäßiger Ofenbetrieb, nahe an den Prozess-Sollwerten; Prozessoptimierung und Brennersteuerung,
- thermische Isolierung, Verringerung von Falschlufteinbringung,
- Wärmerückgewinnung aus dem Abgas sowie aus der Strahlungswärme des Drehrohrs. Die heißen Abgase können für Trocknungsprozesse (Brennstofftrocknung, Rohmaterialtrocknung, Palettentrocknung, ...) sowie zur Gewinnung von Warmwasser genutzt werden.
- Bei der Herstellung von Sintermagnesia wird die Verbrennungsluft zum Erreichen der hohen Temperaturen mit Sauerstoff angereichert, wodurch auch der spezifische Energieverbrauch gesenkt wird.

Für die Herstellung von einer Tonne eisenreicher Sintermagnesia im Direktbrand im Drehrohrföfen kann ein Energieverbrauch von etwa 6.000 MJ/t MgO als Stand der Technik angesehen werden (jedoch abhängig von der Sinterqualität). Die beiden größten Werke in Österreich erreichen diesen Wert.

Emissionen in die Luft

Tabelle E: Stand der Technik bei der Magnesiaherstellung (natürlicher Prozess).

Magnesiabrand Betriebs O ₂ -Gehalt	Stand der Technik – Emissionswerte [mg/Nm ³]	Minderungsmaßnahmen, die einzeln oder in Kombination eingesetzt werden können, um diese Werte zu erreichen
Staub	< 5–10	Gewebefilter oder Elektrofilter
NO _x	100–200	bei Einsatz von SCR-Technologie sind Werte von 100–200 mg/Nm ³ erreichbar (wurde in der Magnesiaindustrie bislang nicht eingesetzt); mit Primärmaßnahmen werden beim Sinterbrand derzeit Werte < 1.500 (TMW) und < 1.000 mg/Nm ³ (JMW) erreicht
SO ₂	10–50	primäre Maßnahmen (schwefelarme Brennstoffe); bei Einsatz schwefelhaltiger Brennstoffe: Rauchgasentschwefelung

JMW.....Jahresmittelwert

TMW.....Tagesmittelwert

Monitoring

Die Messung der Emissionen erfolgt überwiegend diskontinuierlich. In einem österreichischen Werk zur Herstellung von Sintermagnesia wird NO_x kontinuierlich gemessen. In einem österreichischen Sintermagnesiawerk, das einen Elektrofilter betreibt, werden die CO-Emissionen zum Schutz des Filters kontinuierlich gemessen. Aus Sicht des Umweltbundesamts kann eine kontinuierliche Messung der Parameter Staub, NO_x, SO_x und CO als Stand der Technik angesehen werden. Die Parameter HCl, HF und Schwermetalle sollten durch diskontinuierliche Messungen einmal jährlich überprüft werden.

Staubemissionen aus gefassten Quellen

Stand der Technik zur Reduktion der Staubemissionen ist der Einsatz von Gewebefiltern oder Elektrofiltern. Wäscher und Zyklone können als Vorabscheider eingesetzt werden, ein alleiniger Einsatz zur Staubminderung ist nicht Stand der Technik. Mit Wäschern werden in einem Werk Staubemissionen von lediglich < 100 mg/Nm³ erreicht. Mit modernen Gewebefiltern sind Staubemissionen von < 5–10 mg/Nm³ im Dauerbetrieb als Halbstundenmittelwerte einhaltbar. Mit leistungsfähigen Gewebefiltern lassen sich bei guter Wartung höchste Abscheidegrade erreichen, die die Einhaltung niedriger Reingaskonzentrationen ermöglichen (< 5 mg/Nm³). Mit modernen Elektrofiltern sind in vergleichbaren Branchen (z. B. Zement-, Kalk- und Glasindustrie) Staubemissionen von 10–15 mg/Nm³ im Dauerbetrieb als Halbstundenmittelwerte einhaltbar. Mit Elektrofiltern erreichbare Staubemissionswerte liegen bei guter Wartung < 10 mg/Nm³. Bei der Magnesiaherstellung werden mit Elektrofiltern derzeit Reingasstaubkonzentrationen von 30–50 mg/Nm³ erreicht. Bei der Verwendung von E-Filtern ist auf die Vermeidung von CO-Peaks zu achten.

Staubminderungsmaßnahmen bei den Brennaggregaten zur Magnesiaherstellung sind hinsichtlich ihrer Abscheideleistung und in Zusammenhang mit anderen zum Einsatz kommenden Rauchgasreinigungstechnologien, insbesondere den dafür erforderlichen Rauchgastemperaturen zu betrachten. Moderne Gewebefilter können

derzeit bei Rauchgastemperaturen bis max. 260 °C eingesetzt werden, bei höheren Rauchgastemperaturen muss das Rauchgas entweder vor der Entstaubung gekühlt werden (z. B. über einen Wärmetauscher) oder direkt über Elektrofilter entstaubt werden. Im Falle der Inbetriebnahme einer SCR-Anlage in Reingasschaltung zur Entstickung des Rauchgases (s. u.) ist zu beachten, dass der Betrieb einer SCR-Anlage Rauchgastemperaturen meist im Bereich von 300–400 °C erfordert. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Staubes kann eine sehr hohe Abscheideleistung des Filters erforderlich sein, um Katalysatorgifte, die die Standzeit des Katalysators reduzieren, in ausreichendem Ausmaß zu entfernen. Bei Verwendung von Gewebefiltern müsste aufgrund der durch das Filtermaterial limitierten Rauchgastemperatur nach der Entstaubung wieder aufgeheizt werden. Beim Einsatz von Elektrofiltern kann das Aufheizen entfallen, wenn das Rauchgas nach dem Ofenausritt entsprechend hohe Temperaturen aufweist, jedoch ist eine ausreichend hohe Abscheideleistung des Elektrofilters zu gewährleisten.

Andere relevante Staubquellen, wie Verteilanlagen, Siebanlagen, Mahlanlagen, Hydratanlagen und Verladung sollten ebenfalls mit Gewebefiltern ausgestattet sein.

Staubemissionen aus diffusen Quellen

Folgende Maßnahmen zur Minderung diffuser Staubemissionen können als Stand der Technik angesehen werden:

- Einhausung oder Kapselung einzelner Anlagenteile (z. B. Förderbänder und -einrichtungen, Brech- und Siebanlagen, Mahlanlagen) und Anschluss an Entstaubungsanlagen (Gewebefilter, Staubgehalt der Abluft < 5 mg/m³),
- Entstaubung von Verladevorgängen,
- organisatorische Maßnahmen, wie z. B. das Sauberhalten und Befeuchten von Verkehrswegen,
- Lagerung feinkörniger Materialien in Silos und Anschluss an Entstaubungsanlagen (Gewebefilter, Staubgehalt der Abluft < 5 mg/m³),
- Abdeckung oder Umhausung von Lagerhalden oder Lagerplätzen von losem Material.

Stickoxide NO_x

Bei der Sintermagnesiaherstellung treten aufgrund der hohen Prozesstemperaturen hohe NO_x-Emissionen von 1.000–2.500 mg/Nm³ mit Spitzen bis zu 5.000 mg/Nm³ auf. Stand der Technik zur Reduktion der Stickoxidemissionen in anderen Sektoren mit hohem NO_x-Emissionslevel (Kraftwerke, Glasindustrie, Zementindustrie, ...) ist der Einsatz des SCR-Verfahrens. Mit der SCR-Technologie sind NO_x-Emissionswerte von 100–200 mg/Nm³ im Dauerbetrieb als Halbstundenwerte einhaltbar. Der Einsatz in der Magnesiaindustrie ist bislang noch nicht getestet worden. Untersuchungen zur SCR-Technologie haben laut Aussage eines Anlagenbetreibers gezeigt, dass Elemente wie Schwermetalle, Natrium, Kalium, Magnesium und Kalzium die Standzeit des Katalysators massiv reduzieren. Eine High-Dust-Schaltung im Bereich der MgO-Sinterproduktion kann aus diesen Gründen nicht zum Einsatz kommen. Aus der Sicht des Umweltbundesamts sollte der Einsatz der SCR-Technologie jedenfalls in Reingasschaltung, unter der Voraussetzung einer effektiven Entstaubung möglich sein.

Schwefeldioxid SO₂

Stand der Technik zur Minderung dieser Emissionen ist der Einsatz von schwefelarmen Brennstoffen oder die Installation von Einrichtungen zur effektiven Rauchgasentschwefelung. Auf diese Weise sind SO₂-Emissionen von < 50 mg/Nm³ als Halbstundenwerte im Dauerbetrieb einhaltbar. In einem österreichischen Werk zur Magnesiaherstellung sind Venturiwäscher installiert, als Sorbens wird Magnesia-kauster eingesetzt. Der entstehende Sulfit-/Sulfatschlamm wird vollständig in den Brennprozess rückgeführt.

Emissionen in das Wasser

Die Prozesse sind überwiegend abwasserfrei. Bei der nassen Rauchgasentschwefelung (ein Werk zur Magnesiaherstellung in Österreich) fällt Abwasser an. Dieses muss durch Absetzen und/oder Filtration behandelt werden um den Sulfit-/Sulfatschlamm abzutrennen. Der dabei anfallende Schlamm kann vollständig über die Brikettieranlage dem Brennprozess wieder zugeführt werden.

Abfälle

Schlämme aus der nassen Rauchgasreinigung, die nicht mit Schwermetallen verunreinigt sind, können vollständig in den Brennprozess rückgeführt werden. Filterstäube, welche nicht mit Schwermetallen oder organischen Stoffen verunreinigt sind, können vollständig in den Brennprozess rückgeführt oder dem Produkt zugeführt werden.



SUMMARY

Targets and Contents

The aim of this study is to describe the state of the art of lime, gypsum and magnesia production plants, in particular with regard to the revision of the BAT Reference Document on Cement and Lime Production.

The study gives a description of the Austrian facilities as well as an overview of the respective products.

It also states the (Austrian as well as German) legal framework.

The present study gives a detailed account of the individual steps of lime, gypsum and magnesia production. High environmental-impact processes are, in particular, raw material exploitation, combustion processes, grinding/milling as well as storage and handling of the (fine-grained) materials. Emissions into air and energy consumption account for the highest impact on the environment.

Lime

Production Processes

Burnt lime (quicklime) consists mainly of calcium oxide and is produced by way of decarbonisation of limestone (calcium carbonate) at temperatures above 900 °C. Limestone is a natural mineral extracted predominantly through open-pit mining. The Austrian lime industry produces various different kinds of burnt lime (soft burnt lime, medium burnt lime and hard burnt lime) in presently five different shaft kiln types: conventional shaft kilns, mixed-firing shaft kilns, parallel-flow regenerative kilns, annular shaft kilns and multi-chamber shaft kilns). Part of the lumpy burnt lime is further processed into calcium hydrate (calcium hydroxide) by reacting with water, another part is milled. Limestone, burnt lime and calcium hydrate are used by a multitude of industries for a wide variety of purposes. Its main areas of application are the iron and steel industries, environmental technologies, chemical industries, building material industries, the building trade, agriculture and forestry, etc.

Overview of the Austrian lime works

In Austria, lime is produced at seven sites with a total of 14 kilns. At another eight industrial sites (paper, food and chemicals industries), lime is produced as well. In 2005, the lime industry's production quantity amounted to 785,000 t of burnt lime at seven sites. Austria's largest lime producer is voestalpine Stahl GmbH with four kilns and an overall capacity of 1,060 t/d.

Technologies Applied in Lime Production

Firing Aggregates

Depending on the raw material, the product quality desired and the temperatures required, different firing aggregates are used. In Austria, the predominantly used fuels are natural gas, heavy fuel oil and coke. Wood dust has been burnt for a minor part until 2005.

The Austrian lime industry uses exclusively shaft kilns for lime firing:

Lumpy raw material is burnt in different types of shaft kilns (conventional shaft kiln, mixed-firing shaft kilns, annular shaft kiln, parallel-flow regenerative kiln – PFR shaft kiln and multi-chamber shaft kilns) at temperatures of 1.000–1.500 °C (14 kilns with capacities of 110–390 t/d).

Other Austrian industries such as the pulp and paper industry also use rotary kilns. The food industry (sugar industry) uses predominantly shaft kilns.

Slaking Aggregates

To produce calcium hydrate, burnt lime is reacted with water, i.e. slaked. This can be achieved by way of wet slaking, dry slaking or high-pressure slaking.

Slaking aggregates are essentially closed mixing facilities. For wet slaking, an excess of water is present, while for dry slaking, the added water is just enough to produce a dry hydrate. High-pressure slaking is required for low-solubility limes, which are slaked in an autoclave under steam pressure.

Emissions and Emissions Reduction

Monitoring

Emissions are measured discontinuously every 1–3 years.

Channelled dust emissions

All firing aggregates release waste gases into the atmosphere containing solid particles transported along and are thus equipped with dust-extraction facilities. In Austrian lime kilns, dust reduction is achieved via fabric filters in all plants since 2007. Measured dust emissions are in the range of < 5–20 mg/Nm³ (at 10% O₂, discontinuous measurement), in which at the time of measurement one plant was still operated without filter. Other relevant sources of dust, such as distribution, sifting, milling/grinding and hydrating facilities as well as loading and discharging are mostly equipped with fabric filters, some hydrating facilities are equipped with wet dedusters.

Fugitive/diffuse dust emissions

To reduce diffuse dust emissions from lime works in Austria, individual parts of the plants are covered or encapsulated. Examples from Austrian lime works: Conveyor-belts transporting material from the quarry are conducted underground; crushing and sifting/screening facilities are encapsulated; Hoisting and milling/grinding facili-



ties are encapsulated and connected to dust-extraction facilities (waste-air dust content < 5–20 mg/m³). Dust-extraction is also carried out for some of the loading and discharging processes. Organisational measures are e.g. paving, road wetting, housekeeping, maintenance and repair of the facilities.

Nitrogen Oxides (NO_x)

Lime burning causes NO_x-Emissions as a result of the high temperatures (thermal NO_x) as well as of fuels containing nitrogen (fuel NO_x). NO_x-Emissions from Austrian lime kilns are, without reduction measures, at 20–250 mg/Nm³ (10% O₂, discontinuous measurement).

Sulphur Dioxide (SO₂)

Lime burning in shaft kilns results in SO₂-Emissions on account of the use of sulphurous raw materials for the burning process, SO₂-Emissions from lime burning in rotary kilns are also caused by the sulfur content of the fuels. Depending on the desired sulphur content of the product and the raw material used, Austrian lime kilns, without reduction measures, release SO₂-Emissions between below detection level and 100 mg/Nm³ (10% O₂, discontinuous measurement).

Legal Provisions Regarding Lime Production

EU

Lime-burning plants with a production capacity over 50 t/d are covered under Annex I of the IPPC Directive of the activities mentioned. Lime production is described in the BAT Reference Document on Cement and Lime Production of 2001, which is currently being revised.

Austria

Limestone extraction and the production of lime products are regulated under the Austrian Mining Law (Federal Mineral Raw Material Act, MinroG) and the Industrial Code. Lime plants fall under the requirements of the Industrial Code for IPPC installations (for existing plants at the latest from 31st of October 2007): in the permit, emission limit values based on best available techniques have to be set for the relevant pollutants, including requirements for emission monitoring. There is no Ordinance according to § 82, Section 1 of the Industrial Code of 1994 pertaining to the lime industry. All threshold values for airborne emissions are thus established by way of permits by the competent authorities.

Waste-water emissions from the lime industry are subject to the Ordinance on Waste Water Emissions for Industrial Minerals (AEV Industriemineralien).

Lime kilns with a production capacity over 50 t/d fall under activities covered by Annex I of the Austrian Emissions Certificate Trading Act (EZG). The operation of such plants requires, along with a permit under the Austrian Facilities Law, an additional permission in accordance with § 4 of the Emissions Certificate Trading Act.



At and beyond certain area thresholds, limestone extraction is regulated under the Environmental Impact Assessment Act of 2000 (UVP-G 2000); lime-burning facilities are currently not subject to the Environmental Impact Assessment Act.

If wastes are co-incinerated, the regulations of the Austrian Waste Incineration Ordinance (AVV) apply. On account of the fuels currently used, the regulations under the Austrian Waste Incineration Ordinance do not yet apply.

Germany

The Technical Instructions on Air Quality Control (TA-Luft) of 24 July 2002 list „*Facilities for Burning Limestone, Bauxite, Dolomite, Gypsum, Datomite, Magnesite, Quarzite or Fire Clay*” under item 5.4.2.4.

If wastes are used as fuels, they are subject to the provisions of the 17th Ordinance on the Implementation of the Federal Emissions Control Act of 23 November 1990.

State of the Art in Lime Production

Choice of Fuels

The choice of fuel has a direct impact upon product quality, energy efficiency as well as the emission of pollutants into the air, in particular of CO₂, SO₂, NO_x, HCl and (heavy) metals. The use of dry fuels with a high hydrogen/carbon ratio and a low content of sulphur, nitrogen, chlorine and heavy metals is to be considered state of the art. Natural gas, for example, meets these prerequisites. If high amounts of sulphurous fuels are used in rotary kilns, efficient flue-gas desulphurisation is necessary.

Specific Thermal Energy Consumption

The thermal energy demand for decarbonising limestone ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) is 3,154 MJ/t CaO, with a decomposition temperature of 900 °C. The actual energy consumption varies greatly with the kiln type: In general, shaft kilns have a lower energy demand than rotary kilns. Further significant factors are the product type (soft burnt/hard burnt), raw material composition (e.g. Mg-content), humidity of the raw material, grain size, remaining CO₂ contents of the product as well as the type of fuel (cf. above). Parallel-flow regenerative kilns (PFR shaft kilns) have the lowest specific energy demand (cf. table A), however, the low energy demand can also for the PFR shaft kiln only be achieved in relation with certain product qualities.

The following measures and process parameters have a positive influence upon energy efficiency:

- stable and constant kiln operation near the process target values; process optimising and burner control;
- thermal insulation, reduction of secondary air infiltration.

Table A: Specific thermal energy consumption of lime kilns, comparison: Austria with EU-25 (Austrian lime industry 2006, EuLA 2006).

Countries	Parallel-flow regenerative kiln	Annular shaft kiln	Other shaft kilns	Rotary kiln
Specific fuel energy consumption [MJ/t of burnt lime]				
Austria	3,500–3,800	4,200–4,700	3,800–5,100	no data
EU-25	3,200*–4,200	3,500–4,600	3,400–7,000	6,000–9,200 (long rotary kiln) 5,100–7,800 (with pre-heater)

* Values in the lower range can only be achieved with high residual CO₂-content of the quicklime.

Emissions into Air

Table B: State of the art in lime production (based on 10% O₂).

based on 10 % O ₂	Kiln type	State of the art of technology – Emission values [mg/Nm ³]	Reduction measures to be used individually or combined to achieve these values
lime burning			
Dust		< 5–10	Fabric filters and electrostatic precipitators
NO _x	Shaft kilns		Primary measures
	soft burnt lime	20–100	
	hard burnt lime	< 100–250	
	Rotary kilns	200–500	SNCR in rotary kilns with pre-heater (one plant currently known) Primary measures in long rotary kilns
		100–200	SCR (so far not used in the lime industry)
SO ₂	Shaft kilns	< LOD–50	raw material with low S-content
	Rotary kilns		raw material and fuels with low S-content; upon use of S-containing materials: flue gas desulfurization
lime slaking			
Dust		< 5–10	Fabric filter

LOD.....limit of detection

Monitoring

Emissions in the Austrian lime plants are measured discontinuously. From the point of view of the Federal Environment Agency, continuous measurements of the parameters of dust, NO_x, SO₂ and CO can be considered state of the art. If SNCR-technology is used (only possible in rotary kilns), continuous NH₃ measurements ought to be made. The parameters HCl, HF and heavy metals should be examined annually via discontinuous measurements.

Channelled Dust Emissions

The use of fabric filters is state of the art to reduce dust emissions. Modern fabric filters allow achieving and maintaining dust emissions of $< 5\text{--}10\text{ mg/Nm}^3$ under constant operation as half-hour mean values. If properly serviced and maintained, efficient fabric filters allow achieving highest degrees of separation and thus low clean gas concentrations ($< 5\text{ mg/Nm}^3$). Modern electrostatic precipitators (ESP) allow achieving and maintaining dust emissions of $10\text{--}15\text{ mg/Nm}^3$ under constant operation as half-hour mean values. If properly serviced and maintained, electrostatic precipitators can achieve dust emission levels $< 10\text{ mg/Nm}^3$. When using ESP, CO peaks have to be avoided.

Other relevant sources of dust, such as distribution as well as grinding/milling, sifting, hydrating and loading/discharging facilities should also be equipped with fabric filters.

Fugitive Dust Emissions

The following measures to reduce diffuse dust emissions can be considered state of the art:

- encasing or encapsulating of individual parts of the plant (e.g. conveyor belts and hoisting facilities, crushing and sifting/screening facilities as well as grinding/milling equipment);
- dust extraction for loading and discharging operations;
- organisational measures such as keeping transport routes clean and moist;
- storage of fine-grained materials in silos;
- ventilation of material transport, milling and storage, connection with dust extraction facilities: fabric filters, dust content of waste air $< 5\text{ mg/m}^3$ up to max. 20 mg/m^3 (for older filter units);
- covering or encasing of storage piles or storage areas and loose material.

Nitrogen Oxides (NO_x)

State of the art to achieve low NO_x-Emission levels in shaft kilns are primary measures (in particular process control). The decisive factor for NO_x-Emission levels is the kiln type (in particular shaft or rotary kiln) together with the type of product (particularly soft or hard burned lime).

With modern shaft kilns, emission levels of less than 100 mg/Nm^3 for soft burned lime and less than 250 mg/Nm^3 for hard burned lime can be achieved under constant operation. NO_x-Emission values at 20 mg/Nm^3 have been measured for gas-fired PFR kilns and 50 mg/Nm^3 for gas-fired annular shaft kilns.

On account of the higher flame and gas temperatures, the NO_x-Emissions of rotary kilns are, in general, higher than those of shaft kilns. A low level of emissions, such as in shaft kilns, can as a rule only be achieved by applying secondary measures (SNCR or SCR technology). In long rotary kilns, an emissions level of $< 500\text{ mg/Nm}^3$ is achievable through primary measures also for hard burning. In rotary kilns with a pre-heater, primary measures and SNCR technology can achieve NO_x-Emissions of $< 500\text{ mg/Nm}^3$, with a NH₃ slip of $< 30\text{ mg/Nm}^3$ also for hard burning. SNCR technology cannot be applied for long rotary kilns. The Federal Environment Agency considers the use of SCR technology in the clean gas cycle possible, given



effective dust extraction. On comparable sectors, NO_x-Emissions of 100–200 mg/Nm³ are achievable via SCR technology under constant operation as half-hour mean values.

Sulphur dioxide (SO₂)

State of the art to reduce these emissions is the use of low-sulphur fuels and/or the installation of effective flue gas desulphurisation equipment. Thus, SO₂-Emissions of < 50 mg/Nm³ are achievable as half-hour mean values under constant operation. If low-sulphur fuels and raw materials are used, the SO₂-Emission values achievable are below the level of detection.

Emissions into Water

Limestone is mostly washed before it is fed into the kiln in order to remove natural impurities such as clay and sand. State of the art is a waste-water-free washing process by way of full recycling of the wash water; it is reprocessed through precipitation and/or filtration; the resulting filter cakes can be fully recycled.

Wastes

Filter cakes/sludges separated after limestone washing can be fully re-used e.g. in the cement industry. Filter dusts not polluted with heavy metals or organic substances can be fully recycled into the burning process or added to the product.

Gypsum

Production Processes

Burnt gypsum (hemihydrate plaster (Plaster of Paris), wall plaster and anhydrite plaster) consist of different calcium sulphate hydrate phases and are produced by way of dehydration of calcium sulphate dihydrate (natural gypsum, gypsum from flue-gas-desulphurisation as well as e.g. gypsum from phosphoric acid production) at temperatures of 120–900 °C (depending on the degree of dehydration). Firing aggregates used are rotary kilns, heaters, carrier-gas furnaces as well as heated mills (roller mills, ring-roller mills). The burnt gypsum is processed into the following gypsum products: gypsum plaster boards, building plaster, wall plaster, knifing filler, ex-factory ready-mix mortar, joint filler, raw mat for the cement industry.

Overview of the Austrian Gypsum Plants

In Austria, gypsum is produced at five sites, with about 590,000 metric tons of intermediate products (hemihydrate plaster (Plaster of Paris), wall plaster, anhydrite plaster) being produced annually. Three of the five Austrian gypsum plants are part of globally active company groups (Knauf, Rigips/Saint Gobain, maxit Group/HeidelbergCement AG).

Technologies Applied in Gypsum Production

Firing Aggregates

To produce burnt gypsum products, various different firing aggregates are used, depending on the desired product quality and the required temperatures. The main fuels used are natural gas and, in some cases, light fuel oil. Firing aggregates used are:

- Rotary kilns: The raw material is burnt in different kiln types at temperatures of 120–180 °C (hemihydrate plaster; 1 kiln with a capacity of 380 t/d).
- Boilers: are used to produce hemihydrate plaster at 120–180 °C (4 boilers with capacities of 140–960 t/d).
- Heated mills: are used to produce hemihydrate-, wall- and anhydrite plaster (4 mills with capacities of 218–800 t/d).
- Carrier-gas furnaces: produce both hemihydrate plaster or multiple-phase gypsum (wall plasters); in the case of multiple-phase gypsum, low-temperature burnt gypsum results from the first burning stage at about 250 °C, and high-temperature burnt gypsum from the second burning stage at about 500 °C (2 plants with capacities of 250–600 t/d).

Emissions and Emissions Reduction

Monitoring

In the Austrian gypsum plants, pollutants emissions are measured discontinuously. Measurements are legally prescribed every 3 years.



Channelled dust emission

All firing aggregates release waste gases containing solid particles carried along into the atmosphere and are thus equipped with dust-extraction facilities. In the Austrian gypsum plants, dust reduction is achieved via fabric filters; in some cases, cyclones are used for pre-separation. Dust emissions measured are at < 5–40 mg/Nm³ (at 18% O₂, discontinuous measurement). Other relevant sources of dust such as mills, blended gypsum, knifing fillers, processing of boards and gypsum recycling are also equipped with fabric filters.

Fugitive Dust Emissions

The following measures are used to reduce diffuse dust emissions resulting from hoisting/extraction, loading and discharging, transport to silos: closed hoisting/extraction facilities, encasing of facilities, loading tubes with suction systems, maintenance and repair.

Nitrogen Oxides (NO_x)

Gypsum production causes NO_x-Emissions on account of the high temperatures (thermal NO_x). NO_x-Emissions measured in Austria are at 11–200 mg/Nm³ (18% O₂, discont. measurement). Values in the lower range (11–60 mg/Nm³) have been measured for carrier-gas furnaces (hemihydrate – and wall plaster production), gypsum boilers (hemihydrate plaster production) and heated mills (hemihydrate – and anhydrite plaster production).

Sulphur Oxides (SO_x)

On account of the sulphur content of the fuels and raw materials (in form of sulfides), gypsum production results in SO_x-Emissions. SO_x-Emissions measured in Austria are, without reduction measures, partly very low < 50 mg/Nm³ (heated mills, gypsum boilers and carrier-gas furnaces). For the production of hemihydrate plaster, SO_x-Emission levels can be as high as 350 mg/Nm³, for wall plaster up to 600 mg/Nm³ and for anhydrite plaster up to 850 mg/Nm³, with the higher emission levels mainly being caused by sulfidic inclusions of the raw material. All values as SO₂, 18% O₂, discont. measurement.

Legal Provisions Regarding Gypsum Production

EU

Gypsum production plants are not subject to the IPPC Directive. The state of the art of technology is thus not described by a BAT Reference Document.

Austria

Gypsum extraction and the production of gypsum products are regulated under the Austrian Mining Law (MinroG) and the Industrial Code. Gypsum production plants are subject to the legal provisions of the Ordinance called: „Begrenzung der Emissionen von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zur Gips-erzeugung.“ Waste water emissions from the gypsum industry are regulated under the Ordinance on Waste Water Emissions for Industrial Minerals (AEV Industriemineralien).

Gypsum production plants are currently not subject to the Austrian Emissions Certificate Trading Act (EZG).

At and above certain thresholds, gypsum extraction is subject to the Environmental Impact Assessment Act of 2000 (UVP-G 2000). Gypsum burning plants are currently not subject to the Environmental Impact Assessment Act.

Germany

The Technical Instructions on Air Quality Control (TA-Luft) of 24 July 2002 list „Facilities for Burning Limestone, Bauxite, Dolomite, Gypsum, Datomite, Magnesite, Quarzite or Fire Clay“ under item 5.4.2.4.

State of the Art for Gypsum Burning

Choice of Fuels

The choice of fuel has a direct impact upon energy efficiency as well as the emission of pollutants into the air, in particular of CO₂, SO₂, NO_x, HCl and (heavy) metals. The use of dry fuels with a high hydrogen/carbon ratio and a low content of sulphur, nitrogen, chlorine and heavy metals is to be considered state of the art. Natural gas, for example, meets these prerequisites. If high amounts of sulphurous fuels are used, efficient flue-gas desulphurisation is necessary.

Specific Thermal Energy Demand

The thermal energy demand for gypsum burning depends first and foremost on the degree of dehydration of the dihydrate, i.e. from the hydrating phase brought about and the temperature thus required. The thermal energy demand is 597 MJ/t of gypsum to produce β -hemihydrate (hemihydrate plaster (Plaster of Paris), disintegration temperature 120–180 °C), 583 MJ/t of gypsum for the production of α -hemihydrate (autoclave gypsum, disintegration temperature 80–180 °C) and 798 MJ/t of gypsum for the production of anhydrite II (high-temperature burnt gypsum, decomposition temperature 300–900 °C). In Austria, the actual specific fuel energy consumption is at 712 to 2,000 MJ/t of gypsum, depending on the product, firing aggregate and moisture content of the raw material, see table C.

The following measures and process parameters have a positive influence upon energy efficiency:

- stable and constant kiln operation near the process target values; process optimising and burner control;
- thermal insulation, reduction of secondary air infiltration;
- off gas re-circulation from the boiler to the mill for means of drying the gypsum;
- utilisation of condensation heat of the steam.

Table C: Specific thermal energy demand for burning gypsum in Austrian plants.

Product	Burning aggregate	specific thermal energy demand [MJ/t gypsum]
Hemihydrate plaster	boiler	712–900*
	carrier-gas furnace	950–1.050
	ring ball mill	865–995
Wall plaster	divers	1.000–1.200
	ring ball mill incl. well burnt gypsum unit	970–1.120
Anhydrite plaster	divers	1.800–2.000

* For special products values can be higher.

Remark: All values include drying of the raw material. The specific thermal energy demand depends on the moisture content of the raw materials, the energy demand for drying amounts to ca. 100–200 MJ/t gypsum (seasonal variations).

Emissions into Air

Table D: State of the art for gypsum burning.

Gypsum burning 18% O ₂	State of the art – emission values [mg/Nm ³]	Reduction measures used individually or combined to achieve these values
Dust	< 5–10	Fabric filter, potentially cyclone as pre-separator
NO _x	11–200	Primary measures
SO _x (als SO ₂)	< 50	Primary measures (low S-content fuels and raw materials); effective SO _x -reduction e. g. scrubber (not used in Austria)

Monitoring

Emissions in the Austrian gypsum plants are measured discontinuously. From the point of view of the Federal Environment Agency, continuous measurements of the parameters of dust, NO_x, SO₂ and CO can be considered state of the art above the following mass flow thresholds: 1 kg/h dust, 10 kg/h NO_x (as NO₂), 10 kg/h SO_x (as SO₂), 5 kg/h CO. Below these thresholds these parameters should be monitored annually via discontinuous measurements. If FGD-gypsum is used as raw material the parameters HCl, HF and heavy metals should be examined annually via discontinuous measurements.

Channelled Dust Emissions

The use of fabric filters is state of the art to reduce dust emissions. Modern fabric filters allow achieving and maintaining dust emissions of < 5–10 mg/Nm³ as half-hour mean values under constant operation. If properly serviced and maintained, efficient fabric filters allow achieving highest degrees of separation and thus low clean gas concentrations (< 5 mg/Nm³).

For some baghouse filters in the Austrian gypsum industry higher values are being monitored depending on the age and dimensioning of the device. The plant operators consider values $< 15 \text{ mg/Nm}^3$ feasible for existing installations.

Other relevant sources of dust, such as distribution, sifting, grinding/milling and loading/discharging facilities should also be equipped with fabric filters.

Fugitive Dust Emissions from the gypsum plant

The following measures to reduce diffuse dust emissions can be considered state of the art:

- encasing or encapsulating of individual parts of the plant (e.g. conveyor belts and hoisting facilities, crushing and sifting/screening facilities as well as grinding/milling equipment) and connection with dust extraction facilities (fabric filters, dust content of waste air $< 5 \text{ mg/m}^3$);
- dust extraction for loading and discharging operations;
- organisational measures such as keeping transport routes clean and moist, mining logistics;
- storage of fine-grained materials in silos and connection with dust extraction equipment (fabric filter, dust content of waste air $< 5 \text{ mg/m}^3$);
- covering or encasing of storage piles or storage areas and loose material.

Nitrogen Oxides (NO_x)

In gypsum production, a low emissions level is achievable already through primary measures; emission values can be maintained at less than 200 mg/Nm^3 . Values in the lower range ($11\text{--}60 \text{ mg/Nm}^3$) have been measured for the production of all product types for carrier-gas furnaces, boilers and ball ring mills.

Sulphur Dioxide (SO_x)

State of the art to reduce these emissions is the installation of effective flue-gas desulphurisation equipment. Thus, SO_x-emissions of $< 50 \text{ mg/Nm}^3$ (as SO₂) can be maintained as half-hour mean values during constant operation. In Austrian plants, low SO_x emission levels $< 50 \text{ mg/Nm}^3$ have been monitored for burning gypsum (hemihydrate-, wall- and anhydrite plaster) using fuels and raw materials with low sulfur content without secondary abatement (carrier-gas furnaces, boilers and ball ring mills). Sulfide-inclusions in the raw material and higher burning temperatures result in higher SO_x-emissions up to 350 mg/Nm^3 for hemihydrate plaster, up to 600 mg/Nm^3 for wall plaster and up to 850 mg/Nm^3 for anhydrite plaster without secondary abatement.

Emissions into Water

The majority of the processes do not produce waste water, with the exception of chemical gypsum processing, which is, as a rule, carried out directly at the chemical facilities/flue-gas cleaning facilities where chemical gypsum is obtained.



Wastes

Filter dusts not polluted with heavy metals or organic substances can be fully recirculated into the burning process or added to the product. Rock waste from gypsum mining is recycled or used as backfilling material in mining. Recycling of gypsum waste from building sites is carried out on a trial basis. Gypsum wastes arising in production companies have been recycled for about 20 years. Wastes from gypsum plaster board production can be partly recycled; non-recyclable gypsum boards and polluted gypsum are deposited in landfills for demolition waste and construction site debris.

Magnesia

Production Processes

Magnesia (caustic calcined – CCM and dead burned or sintered magnesia – DBM) consists mainly of magnesium oxide. In Austria, magnesia is predominantly obtained via the natural process through decarbonisation of magnesite (magnesium carbonate) at temperatures of 600–800 °C (causter) or 1,800–2,200 °C (sinter). Firing aggregates are rotary kilns (Lepol or long rotary kiln), shaft kilns as well as fluidised bed boilers (for causter only). Caustic magnesia is produced either through direct burning or, along with the sinter production, in the Lepol kiln. Causter is partly sold directly (e.g. as an additive for feed and fertiliser industries as well as for application in the construction, steel and electronics industries), or it serves as source material for the production of (special) sinter in a two-grade process. Magnesia sinter is, upon processing, used both as a raw material for further processing in stone factories and for further processing of unformed mass final products. Sintered magnesia is used exclusively in the refractory industry (in particular by the cement and steel industries).

The synthetic process (wet process) is applied in Austria only in form of a special process in the company of Magnifin, using serpentine (magnesium silicate) as raw material. Large part of the obtained, very pure magnesia causter is further processed to magnesium hydroxide powder.

Overview of the Austrian Magnesia Plants

Along with Slovakia and Greece, Austria is one of the main producers of magnesite and magnesia in Europe and ranks 5th in global production. In 2004, 715,459 t of raw magnesite were extracted at 4 Austrian deposits, and further processed at a total of 6 sites with a production capacity of 60,000 t of caustered and 325,000 t of sintered magnesia. The largest magnesia producer in Austria is RHI AG, a leading global refractory producer (market share 8–11%). At a further production site, magnesia is produced via a synthetic process (using serpentine as raw material).

Technologies Applied in Magnesia Production (natural process)

Firing Aggregates

Various different firing aggregates are used to obtain magnesia products (causter and sinter magnesia), depending on the raw material and the desired product quality as well as the required temperatures. The most commonly used fuel is natural gas; for the production of sintered magnesia, one plant also uses petroleum coke (petcoke). The following firing aggregates are used in Austria:

- Shaft kilns: Lumpy raw material is burnt in different types of shaft kilns (RCE shaft kiln or „Trieben“ shaft kiln) at temperatures of 1,750–2,200 °C (sintered magnesia, special; 2 kilns with capacities of 30–40 t/d).



- Rotary kilns: Lumpy or powdery raw material is burnt in different kiln types (Lepol or long rotary kiln) at temperatures of 900–1,000 °C (causter magnesia; 1 kiln with a capacity of 85 t/d) and 1,750–2,200 °C (sintered magnesia; capacities of 120–280 t/d).
- Fluidised bed: Magnesia causter is obtained via the fluidised bed process at 790 C (1 plant with a capacity of ca. 60 t/d), among other processes.

Emissions and Emissions Reduction

Dust Emissions from Covered Sources

All firing aggregates release waste gases into the atmosphere containing solid particles transported along and are thus equipped with dust-extraction facilities. The Austrian magnesia kilns are predominantly equipped with electrostatic precipitators, with dust emissions measured in a range of 50–110 mg/Nm³. One plant is equipped with a scrubber, with dust emissions measured at < 100 mg/Nm³ (each without related O₂ content, discontinuous measurements). Some plants have installed cyclones for pre-separation. Other relevant sources of dust, such as distribution, sifting and milling/grinding facilities as well as loading and discharging are in most cases equipped with fabric filters.

Dust emissions from Diffuse Sources

To reduce diffuse dust emissions, individual parts of plants are encased or encapsulated (crushing, sifting and screening, hoisting as well as grinding facilities) and partly connected to dust extraction facilities. Some plants store large amounts of lumpy as well as coarse-grained raw material in the open. During dry weather conditions, these storage areas emit dust; in some cases, the storage areas are kept moist to prevent dust emissions.

Nitrogen Oxides (NO_x)

On account of the high temperatures, the production of magnesia results in NO_x-emissions (thermal NO_x).

The average emissions from the Austrian **magnesia causter** production are 400–600 mg/Nm³ (no related O₂ content), and 1,000–2,500 mg/Nm³ (no related O₂ content, in one plant discontinuous measurement) from **sintered magnesia** production. At this point, no secondary measures are taken to reduce the relatively high NO_x-emissions. Primary measures (in particular process control to reduce combustion air – near stoichiometric combustion) applied in one plant resulted in a reduction of NO_x-emissions from 2,000 mg/Nm³ to 1,000 mg/Nm³, with, however, a simultaneous increase of CO-emissions to 800–1,000 mg/Nm³.

Overall NO_x loads from sinter magnesia production

The NO_x-emissions arising from magnesia production contribute significantly to the overall Austrian NO_x-emissions. The nitrogen oxide loads calculated on the basis of the available data are around **1.8 kt NO_x/a**. Data basis: flue gas volume 3.4 Mio. Nm³/d, average NO_x-emissions of 1,500 mg/Nm³ and 350 production days per year.

Sulphur Dioxide (SO₂)

The burning of sulphurous fuels and raw materials causes SO₂-emissions. In magnesia production, when natural gas is used as a fuel, the SO₂-emissions measured are as a rule at about 10–50 mg/Nm³. In one sinter magnesia production plant, values of 1,000 mg/Nm³ have been observed. According to the operators, the cause of the high emissions is unclear (use of natural gas as fuel, raw materials with low sulphur content). To reduce SO₂-emissions (from the use of petcoke as fuel), one sinter magnesia plant uses scrubbers, thus lowering the emissions level from several 1,000 mg/Nm³ to 10–50 mg/Nm³ (all values without related O₂ content, discontinuous measurement).

Legal Provisions Regarding Magnesia Production

EU

Magnesia production plants are covered under Annex I of the IPPC Directive of the activities mentioned (section 4.2 e) according to the European Commission. Production of magnesia via the synthetic process is covered in the BAT Reference Document on Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others. In the course of the revision of the BAT Reference Document on Cement and Lime Production of 2001, the production of sintered magnesia (natural process) is being adopted into the document.

Austria

The production of magnesia products is governed by the Austrian Mining Law (MinroG) and the Industrial Code. Magnesia plants fall under the requirements of the Industrial Code for IPPC installations (for existing plants at the latest from 31st of October 2007): in the permit, emission limit values based on best available techniques have to be set for the relevant pollutants, including requirements for emission monitoring. For the magnesia industry, there are no ordinances according to § 82, Section 1 of the Industrial Code of 1994. All threshold values for airborne emissions are thus established by way of notifications of permission (permits) by the competent authorities.

Waste-water emissions from magnesite production and processing are subject to the Ordinance on Waste Water Emissions for Industrial Minerals (AEV Industriemineralien).

Waste-water emissions from magnesia production via the synthetic process are subject to the Ordinance on Waste Water Emissions (AEV Anorganische Chemikalien) for Inorganic Chemicals.

Magnesia production plants with a capacity above 75 t/d are subject to the activities covered by Annex I of the Austrian Emissions Certificate Trading Act (EZG).

At and beyond certain area thresholds, magnesite extraction is regulated under the Environmental Impact Assessment Act of 2000 (UVP-G 2000); magnesia production plants are currently not subject to the Environmental Impact Assessment Act.

Germany

The Technical Instructions on Air Quality Control (TA-Luft) of 24 July 2002 list „Facilities for Burning Limestone, Bauxite, Dolomite, Gypsum, Datomite, Magnesite, Quarzite or Fire Clay” under item 5.4.2.4.

State of the Art in Magnesia Production (natural process)

Choice of Fuels

The choice of fuel has a direct impact upon energy efficiency as well as the emission of pollutants into the air, in particular of CO₂, SO₂, NO_x, HCl and (heavy) metals. The use of dry fuels with a high hydrogen/carbon ratio and a low content of sulphur, nitrogen, chlorine and heavy metals is to be considered state of the art. Natural gas, for example, meets these prerequisites. If high amounts of sulphurous fuels are used, efficient flue-gas desulphurisation is necessary.

Specific Thermal Energy Consumption

The thermal energy need for decarbonising magnesite ($\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$) is 2,803 MJ/t MgO. The decarbonisation process occurs at about 550–800 °C, producing caustic calcined magnesia. Sintering takes place at temperatures of 1,800–2,200 °C with a correspondingly higher thermal energy demand.

The combustion air is sometimes enriched with oxygen in order to achieve the high temperatures required for sintering. The thermal energy demand is thus slightly reduced. In this case, oxygen consumption is at 15–150 Nm³/t of sintered magnesia. (RHI 2006b; RHI 2007a, RHI 2007b)

The actual energy demand depends, among other things, on the kiln type as well as the humidity of the raw material. The following measures and process parameters have a positive influence upon energy efficiency:

- stable and constant kiln operation near process target values; process optimisation and burner control;
- thermal insulation, reduction of secondary air infiltration;
- heat recovery from the waste gas as well as from the radiant heat of the rotary pipe. The hot waste gases can be used for drying processes (fuel drying, raw material drying, pallet drying, ...) as well as for hot-water generation.
- For the production of sintered magnesia, the combustion air is oxygen-enriched to achieve the high temperatures, which lowers the specific energy consumption.

For the production of one metric ton of iron-rich sinter magnesia by direct burning in a rotary kiln, an energy demand of about 6,000 MJ/t MgO can be considered state of the art (the value being dependent on the sinter quality though). The two largest plants in Austria achieve this value.

Emissions into Air

Table E: State of the Art in Magnesia Production (natural process).

Magnesia burning Operational O ₂ -content	State of the art – emission values [mg/Nm ³]	Reduction measures applied individually or in combination to achieve these values
Dust	< 5–10	Fabric filters or electrostatic precipitators
NO _x	100–200	with SCR technology values of 100–200 mg/Nm ³ can be achieved (has so far not been applied in the magnesia industry); with primary measures, values of < 1,500 (DMV) and < 1,000 mg/Nm ³ (YMV) are being achieved for sintering at the moment
SO ₂	10–50	Primary measures (low-sulphur fuels); if sulphurous fuels are used, flue gas desulphurisation

YMVyearly mean value

DMVdaily mean value

Monitoring

Emissions are measured predominantly discontinuously. In one sinter magnesia production plant, NO_x is measured continuously. In one sinter magnesia plant, which applies an electrostatic precipitator, CO-Emissions are measured continuously to protect the precipitator. In the view of the Federal Environment Agency, continuous measurements of the parameters dust, NO_x, SO_x and CO can be considered state of the art. The parameters HCl, HF and heavy metals ought to be examined annually through discontinuous measurements.

Channelled Dust Emissions

State of the art to reduce dust emissions is the use of fabric filters or electrostatic precipitators. Scrubbers and cyclones can be used as pre-separators; using them exclusively for dust separation is not state of the art. If a plant uses scrubbers, dust emissions of merely < 100 mg/Nm³ are achieved. With modern fabric filters, dust emissions of < 5–10 mg/Nm³ can be maintained as half-hour mean values during constant operation. If properly serviced and maintained, efficient fabric filters allow achieving highest degrees of separation and thus low clean gas concentrations (< 5 mg/Nm³). Modern electrostatic precipitators allow maintaining dust emissions of 10–15 mg/Nm³ during constant operation as half-hour mean values in comparable sectors (e.g. cement-, lime- and glass industry). If properly serviced and maintained, electrostatic precipitators can achieve dust emission levels < 10 mg/Nm³. In magnesia production clean gas dust emission levels of 30–50 mg/Nm³ are currently being achieved using electrostatic precipitators.

Measures for reducing dust emissions from the aggregates for burning magnesia have to be considered with respect to their reduction efficiency and in relation with other flue gas abatement technologies applied, in particular with regard to the flue gas temperatures required. Modern fabric filters can be used up to flue gas temperatures of max. 260 °C at the moment, for higher flue gas temperatures, the flue gases have to be either cooled before dedusting (e. g. via heat exchangers) or have to be dedusted directly using ESPs. In case of operation of a SCR-plant in

low dust configuration for NO_x-reduction (see below) it has to be considered that operation of the SCR-plant requires flue gas temperatures mostly in the range 300–400 °C. In dependence of the chemical composition of the dust, a high precipitation efficiency of the filter can be necessary in order to avoid poisoning of the catalyst. When using fabric filters, the flue gas has to be reheated after dedusting due to the limited temperature resistance of the filtering medium. When using ESP the reheating can be avoided if the flue gas after leaving the kiln has the appropriate temperature, however, a sufficiently high dedusting efficiency has to be assured.

Other relevant sources of dust, such as distribution, sifting, milling/grinding and hydrating facilities as well as loading and discharging should be equipped with fabric filters as well.

Dust Emissions from Diffuse Sources

The following measures to reduce diffuse dust emissions can be considered state of the art:

- encasing or encapsulating of individual parts of the plant (e.g. conveyor belts and hoisting facilities, crushing and sifting/screening facilities as well as grinding/milling equipment) and connection with dust extraction facilities (fabric filters, dust content of waste air < 5 mg/m³);
- dust extraction for loading and discharging operations;
- organisational measures such as keeping transport routes clean and moist;
- Storage of fine-grained materials in silos and connection with dust extraction equipment (fabric filter, dust content of waste air < 5 mg/m³);
- covering or encasing of storage piles or storage areas and loose material.

Nitrogen Oxides (NO_x)

From the production of dead burned magnesia high NO_x-Emissions of 1,000–2,500 mg/Nm³ with peaks up to 5,000 mg/Nm³ arise on account of the high process temperatures. State of the art to reduce nitrogen oxide emissions in other sectors with high NO_x-Emission levels (power stations, glass industry, cement industry, ...) is the use of the SCR process. SCR technology allows maintaining NO_x-Emission values of 100–200 mg/Nm³ during constant operation as half-hour mean values. Their use in the magnesia industry has not yet been tested. According to a plant operator, investigations on SCR technology have shown that elements such as heavy metals, sodium, potassium, magnesium and calcium significantly reduce the life time of the catalyst. For this reason, operation of SCR in high dust configuration cannot be applied in the MgO-sinter production. In the view of the Federal Environment Agency, application of SCR technology in low dust configuration should be possible under the prerequisite of efficient dedusting.

Sulphur Dioxide (SO₂)

State of the art to reduce these emissions is the use of low-sulphur fuels or the installation of effective flue-gas desulphurisation equipment. Thus, SO₂-Emission values of < 50 mg/Nm³ as half-hour mean values during constant operation are achievable. One Austrian magnesia production plant has installed Venturi scrubbers, with magnesia causter being used as sorbent. The resulting sulphite/sulphate sludge is fully recirculated into the burning process.



Emissions into Water

A majority of the processes do not produce waste water. Wet flue-gas cleaning (one magnesia production plant in Austria) generates waste water, which goes through precipitation and/or filtration in order to separate the sulphite/sulphate sludge. The sludge thus produced can be fully recirculated into the burning process via the briquetting facility.

Wastes

Sludges from wet flue-gas cleaning not polluted with heavy metals can be fully recirculated into the burning process. Filter dusts not polluted with heavy metals or organic substances can be fully recirculated into the burning process or added to the product.



1 EINLEITUNG

1.1 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Die vorliegende Studie gibt einen Überblick über die Branchen Kalk, Gips und Magnesia in Österreich, mit dem Schwerpunkt auf Herstellungsverfahren, Einsatzstoffen, Produkten, gesetzlichen Rahmenbedingungen, anlagenspezifischen Emissionen und Emissionsminderungsmaßnahmen sowie Abfallaufkommen.

Das Ziel der Studie ist es, den Stand der Technik in der Kalk-, Gips- und Magnesiaindustrie und die österreichische Situation unter Berücksichtigung der Emissionen in alle Umweltmedien und Abfälle zu beschreiben. Die österreichische Kalk- und Magnesiaindustrie unterliegt dem Regime der IPPC-Richtlinie. Diese Studie wurde im Zusammenhang mit der Revision des BAT-Dokuments Zement- und Kalkherstellung erstellt. Im Zuge der Revision wird auch die Sintermagnesiaherstellung über den natürlichen Prozess in das Dokument eingegliedert. Die Gipsindustrie unterliegt derzeit nicht dem Regime der IPPC-Richtlinie.

Diese Studie soll einerseits einen Überblick zum Stand der Technik und zu vorhersehbaren weiteren Entwicklungen insbesondere im Bereich der Abfallmitverbrennung geben sowie andererseits die spezifische Situation in Österreich darstellen.

2 KALK

Unter dem Begriff **Kalk** werden oftmals Produkte wie Kalkstein, Branntkalk oder Kalkhydrat subsummiert, wobei es sich aber um unterschiedliche Produkte für unterschiedliche Anwendungen handelt. Die kennzeichnenden Bestandteile der verschiedenen Kalksorten sind für Kalkstein das Kalziumkarbonat CaCO_3 , für Branntkalk das Kalziumoxid CaO und für Kalkhydrat das Kalziumhydroxid Ca(OH)_2 . Kalkprodukte kommen in unterschiedlichsten Bereichen zur Anwendung, u. a. in der Eisen- und Stahlindustrie, Umwelttechnik (v. a. Rauchgas- und Abwasserreinigung), Forst- und Landwirtschaft, im Bauwesen, in der chemischen Industrie, Nichteisenmetallindustrie, Papierindustrie etc.

Allgemeiner Verfahrensablauf zur Herstellung von Kalkprodukten

Der Verfahrensablauf gliedert sich in:

- Gewinnung, Aufbereitung und Veredelung des Rohsteins,
- Herstellung und Veredelung des Branntkalks,
- Herstellung des Kalkhydrats.

Der Zusammenhang der verschiedenen Kalkprodukte zueinander ist in Abbildung 1 am Beispiel des Kalkwerks der Wopfinger Baustoffindustrie GmbH in Wopfung vereinfacht dargestellt.

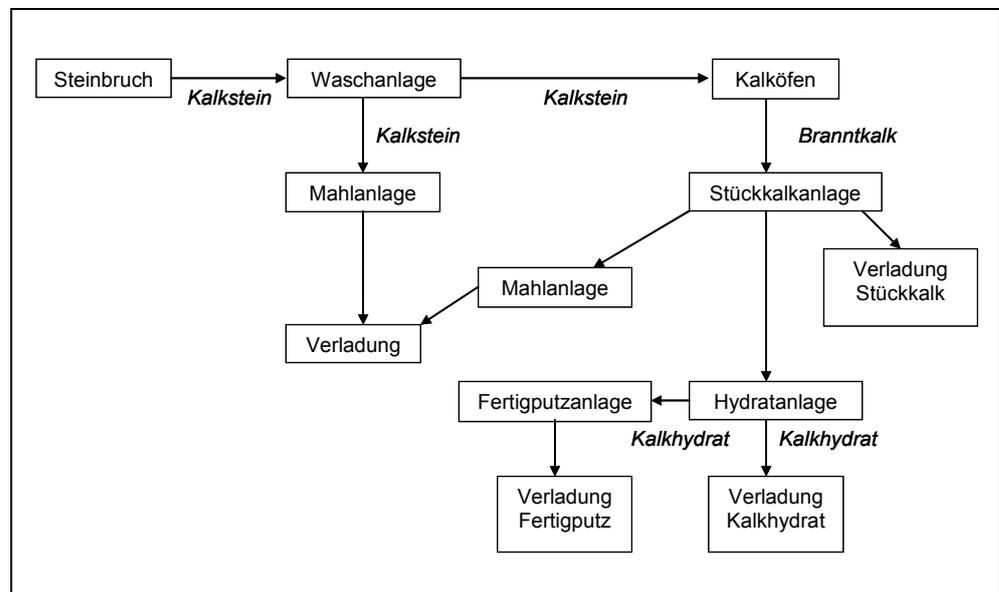


Abbildung 1: Weg des Kalkes am Beispiel des Kalkwerks der Wopfinger Baustoffindustrie GmbH. (Quelle: WOPFINGER 2005, UMWELTBUNDESAMT 2005)

2.1 Überblick über die Kalkindustrie weltweit und in Europa

2.1.1 Kalkproduktion weltweit

Die weltweite Kalkproduktion wuchs kontinuierlich von knapp unter 60 Mio. t im Jahr 1960 bis zu einem Maximum von 140 Mio. t im Jahr 1989. Mitte der 70er und am Beginn der 80er Jahre knickte die Kalkproduktion aufgrund der allgemeinen ökonomischen Rezession in dieser Zeit ein. Im Jahr 1995 führte die weltweite Rezession zu einem Rückgang der Produktion auf 120 Mio. t. Laut Schätzungen des europäischen Kalkverbands EuLA (European Lime Association) betrug die gesamte Kalkproduktion im Jahr 2006 137 Mio. t.

Der wichtigste Sektor für den Kalkverbrauch ist die Eisen- und Stahlindustrie, mit einem Anteil von einem Drittel der Weltproduktion.

2.1.2 Kalkproduktion in Europa

Die europäische Kalkproduktion (EU-25) im Jahr 2002 betrug 24 Mio. t Kalk. Die größten Produzentenländer der EU sind Deutschland, Frankreich, Polen, Belgien und Italien, welche gemeinsam 6% des weltweiten Gesamtvolumens produzieren. Die Struktur der Kalkindustrie variiert in den unterschiedlichen Ländern, ist aber meist geprägt von kleinen bis mittelgroßen Unternehmen. Es gab jedoch in den letzten Jahren einen steigenden Trend zur Konsolidierung, wobei eine kleine Anzahl großer internationaler Unternehmen einen beträchtlichen Marktanteil erlangt hat. Insgesamt gibt es in der EU über 100 Unternehmen, viele davon sind kleine Produzenten mit oft nur einer Anlage.

Die Kalkproduktion in den EU-Ländern ging Ende der 80er Jahre zurück, seit 1994 nimmt sie wieder zu. Dies war die Folge von Änderungen im Kalkbedarf der unterschiedlichen Sektoren.

Einer der Hauptverbraucher von Kalk – die Eisen- und Stahlindustrie – reduzierte den spezifischen Kalkverbrauch pro Tonne Stahl von 100 kg auf 40 kg. Jedoch führte der seit Mitte der 90er Jahre zunehmende Kalkverbrauch für Umweltschutzmaßnahmen zu einer gewissen Kompensation des sinkenden Kalkverbrauchs der Eisen- und Stahlindustrie. Inzwischen stagniert die Kalkproduktion in der EU, da Sektoren mit zunehmendem Bedarf – wie etwa die Abwasserbehandlung und die Rauchgasreinigung – den sinkenden Verbrauch der traditionellen Sektoren Stahl und Metallurgie nur mehr teilweise kompensieren.

Tabelle 1: Marktanteil verschiedener Sektoren in den EU-Ländern 2004 (EuLA 2006).

Sektor	Anteil [%]
Stahlherstellung und Nichteisenmetallverarbeitung	30–40
Umwelttechnik, Forst- und Landwirtschaft	30
Bauwesen und Lehmbodenstabilisierung	15–20
Andere: chemische Industrie, Nichteisenmetallraffination, PCC (precipitated calcium carbonate) für Papier-, Lebensmittel-, Futtermittel- und Pharmaindustrie	10–15

2.2 Kalkrohstoffe und -produkte

2.2.1 Kalkstein

Kalkstein, dessen kennzeichnender Bestandteil reines Kalziumkarbonat ist, tritt in der Natur in zahlreichen Formen auf. Seine Kristallform und -größe ist von den Entstehungsbedingungen – also Druck, Temperatur, Lösungsverhältnis und Lösungsgenossen abhängig. CaCO_3 ist in kohlesäurefreiem Wasser unlöslich; in kohlesauerm Wasser bildet es Kalziumhydrogencarbonat und verursacht neben Magnesiumhydrogencarbonat die Härte des Wassers.

Kalkstein sind alle natürlichen Gesteine, die zum überwiegenden Teil aus Kalziumkarbonat, das fast ausschließlich als stabiles kristallines Kalzit auftritt, bestehen. Er tritt in fast allen geologischen Formationen auf und gehört zu den Sedimentgesteinen mit überwiegend organogenem Ursprung. Je nach Entstehungsbedingungen ist die Zusammensetzung von Kalkstein Schwankungen unterworfen. Einerseits sind – aufgrund des Sedimentationsprozesses von Kalziumkarbonat, Ton und Quarzsand – alle Übergänge vom hochreinen Kalkstein bis zum Tonschiefer bzw. hochreinen Sandstein möglich und andererseits können Kalksteine durch den Stoffaustausch von Kalzium und Magnesium unterschiedlich dolomitisiert sein (WINNACKER & KÜCHLER 1983).

Kalkstein wird vorwiegend im Tagebau gewonnen. Die Art des Abbaus richtet sich nach der vorgesehenen Verwendung des abgebauten Kalksteins und der Art des Kalksteins. Für die meisten technischen Einsatzgebiete ist eine schonende Gewinnung nicht erforderlich; das Gestein wird im Allgemeinen durch Großbohrlochsprengungen gelöst. Das gewonnene Haufwerk enthält i. d. R. Gesteinsstücke der verschiedensten Größen und ist mit Ton, Lehm, Sand, Quarz o. Ä. verunreinigt. Das abgebaute Material wird meist in einer Brechanlage weiter zerkleinert und durch Waschung von Verunreinigungen befreit. Pro Tonne Kalkstein werden dafür 0,8–1,3 m³ Wasser (ULLMANN 1977), das im Kreislauf geführt wird, benötigt. Das gebrochene und gewaschene Material wird in einzelne Kornfraktionen für den nachgeschalteten Ofen und den Verkauf klassiert. Ein großer Anteil von Kalkstein wird zu Branntkalk weiterverarbeitet.

Tabelle 2: Zusammenfassung einiger wesentlicher Eigenschaften von Kalkstein (SCHIELE & BERENTS 1972).

Dichte	durchschnittlich 2,71 g/cm ³
Porosität	Karbonatgestein: 0,1–30 Vol.-%; die Porosität ist besonders für die Verwendung im Straßenbau von Bedeutung
Härte	2–4 nach Mohs; Kalkstein lässt sich mit dem Messer ritzen
Festigkeit	abhängig von der Porosität. Für dichte Kalkgesteine 1.500–2.400 kP/cm ² ; schwach porige Kalksteine 1.200–1.500 kP/cm ² ; porige Kalksteine 700–1.200 kP/cm ²
Farbe	Kalzit: durchsichtig und farblos; überwiegend ist Kalkstein aber undurchsichtig und die Farbe wird von den Einschlüssen bestimmt
Temperaturbeständigkeit	vom absoluten Nullpunkt bis ca. 900 °C
Säurebeständigkeit	reagiert mit nahezu allen starken Säuren unter Bildung des entsprechenden Kalziumsalzes und Entwicklung von CO ₂

2.2.2 Branntkalk

Der Hauptbestandteil von Branntkalk ist Kalziumoxid, das in der Natur als Seltenheit in Kalkeinschlüssen von Laven anzutreffen ist. Kalziumoxid ist gegenüber Wasser und CO₂ nicht beständig.

Branntkalk wird technisch durch thermische Dissoziation (Dekarbonatisierung) hergestellt, welche bei etwa 900 °C beginnt. Als Folge der Zersetzung der Karbonatkristalle entstehen zunächst stark fehlgeordnete Oxid-Kristalle in der Größe von 1 µm, die sich bei anhaltender und ausreichend hoher Temperatureinwirkung immer mehr zum idealen Oxid-Gitter ordnen und an Größe zunehmen. Das entweichende Kohlendioxid hinterlässt feinste Poren, die im günstigsten Fall (Brenn- und Dissoziationstemperatur annähernd gleich hoch) im gebrannten Kalzit einen Volumenanteil von 53,3 % einnehmen (ULLMANN 2002).

Eine der wichtigsten Eigenschaften von Branntkalk – die Reaktivität gegenüber Wasser – ist vom Fehl Ordnungsgrad und der Reaktionsoberfläche abhängig. Diese ist unmittelbar nach der Zersetzung der Karbonate am höchsten und geht mit zunehmender Brenndauer und Brenntemperatur zurück. In Abhängigkeit vom Reaktionsverhalten wird (mit abnehmender Reaktivität) zwischen **Weich-, Mittel- und Hartbranntkalk** unterschieden. Der Brenngrad wird durch die Geschwindigkeit der Reaktion von CaO und MgO mit Wasser gekennzeichnet. Bei der europäischen Standardmethode zur Bestimmung der Reaktivität des Kalks dient die pro Zeiteinheit beim Ablöschen frei werdende Wärmemenge als Kriterium. Die Methode besteht darin, die Zeit t_{60} , zu messen, in der die Temperatur einer Kalk-Wasser-Mischung unter standardisierten Bedingungen von 20 auf 60 °C steigt (EuLA 2006).

Je nach Reinheit des eingesetzten Kalksteins enthält der Branntkalk verschiedene Bestandteile, die seine Eigenschaften beeinflussen, weshalb im Bauwesen Kalksorten nach der chemischen Zusammensetzung und dem Erhärtungsverhalten unterschieden werden. Die Unterschiede zwischen den Kalksorten liegen im Anteil an angebundenem, löslichem Kalziumoxid, der vom Weißkalk mit fast 100 % auf 0 % im hochhydraulischen Kalk abnimmt; womit auch die Fähigkeit zur Karbonat-Erhärtung zurückgeht, während die Fähigkeit zur hydraulischen Erhärtung wächst.

Weitere Parameter, die die Verwendung des Branntkalks bestimmen, sind der CO₂-Restgehalt sowie die Farbe und Stückigkeit des Branntkalks.

Tabelle 3: Zusammenfassung einiger wesentlicher Eigenschaften von Branntkalk (SCHIELE & BERENTS 1972).

Dichte	3,35 g/cm ³ (reines Kalziumoxid) Rohdichten: Weichbranntkalk 1,51–1,8 g/cm ³ ; Mittelbranntkalk: 1,8–2,2 g/cm ³ ; Hartbranntkalk > 2,2 g/cm ³
Porosität	Weichbranntkalk 46–55 %; Mittelbranntkalk 34–46 %; Hartbranntkalk < 34 %
Härte	abhängig vom Brenngrad; 2–4 nach Mohs
Festigkeit	von der Höhe der Brenntemperatur und -grad abhängig
Farbe	weiß, wobei Verunreinigungen (Metalloxide) schwache Färbung geben
Wasserbeständigkeit	reagiert mit Wasser zu Kalkhydrat

2.2.3 Kalkhydrat

Kalziumhydroxid – das Kalkhydrat – tritt in der Natur als Verwitterungsprodukt von vulkanischem CaO auf. Unter Einwirkung von Wärme (300–400 °C) zersetzt sich Kalziumhydroxid zu CaO und Wasser, mit Kohlendioxid reagiert es zu Kalziumkarbonat. Technisch wird Kalkhydrat durch Löschen von Branntkalk hergestellt, wobei unterschiedliche Verfahren zum Einsatz kommen (Nasslöschen, Trockenlöschen und Drucklöschen).

Tabelle 4: Zusammenfassung einiger wesentlicher Eigenschaften von Kalkhydrat (SCHIELE & BERENTS 1972).

Dichte	durchschnittlich 2,244 g/cm ³ Schüttdichte 0,4–0,5 g/cm ³
Härte	2–3 nach Mohs
Farbe	rein weiß wenn keine Verunreinigungen enthalten sind

2.3 Herstellung von Branntkalk

Kalk wird hergestellt durch Brennen von Kalzium- oder Kalzium-Magnesium-Karbonaten bei Temperaturen von 1.000–1.500 °C (der untere Bereich entspricht Weichbrand, der obere Hartbrand) und bis zu 1.800 °C um Sinter herzustellen (ULLMANN 2002, EULA 2006). Während des Brennvorgangs kommt es in erster Linie zur thermischen Dissoziation des Kalziumkarbonates in Kalziumoxid und Kohlendioxid. Die Zersetzungstemperatur ist vom Partialdruck des Kohlendioxids abhängig, welche bei 1,013 bar rund 900 °C beträgt (ULLMANN 1977), wofür theoretisch 3.154 kJ/kg CaO erforderlich sind (WINNACKER & KÜCHLER 1983). Der oft im Kalkstein enthaltene Dolomit CaMg(CO₃)₂ dissoziiert in zwei Stufen; die erforderliche Temperatur liegt für Magnesiumkarbonat bei 650–750 °C, für Kalziumkarbonat bei 800–900 °C.

Beim technischen Brennprozess werden die Kalksteinkörner in einem Brennaggregat mit bestimmter Temperatursteigerungsgeschwindigkeit von außen aufgeheizt. Dadurch bildet sich im Korn ein Temperaturgefälle, das umso größer ist, je höher die Aufheizgeschwindigkeit und der Korndurchmesser sind. Ist die Verweilzeit kurz und das Korn groß, so bleibt das Temperaturgefälle auch in der heißesten Ofenzone erhalten. Das gebrannte Korn besteht dann aus Schalen mit unterschiedlichen Brenngraden und unterschiedlicher Reaktionsfähigkeit. Zu unterschiedlichen Brenngraden können auch die neben dem Kalzit im Rohstein enthaltenen Bestandteile, insbesondere der Dolomit, beitragen. Durch die Zerkleinerung und Homogenisierung des ofenfallenden Kalks können die Unterschiede der verschiedenen Brenngrade in gewissem Umfang ausgeglichen werden. Der Feinkalk zeigt dann ein Reaktionsverhalten, das sich durch Integration aus dem anteiligen Reaktionsverhalten der verschiedenen Brennstufen ergibt.



2.3.1 Brennaggregate

Eine gezielte Herstellung von Branntkalk ist bereits aus dem Jahr 2000 v. Chr. belegt und aus der Römerzeit sind Kalköfen und Löschruben in Deutschland nachgewiesen. Der häufigste Ofentyp für den Kalkbrand ist der Schachtofen. Der für das Brennen gewählte Ofen wird durch das Rohmaterial – insbesondere dessen Körnung – sowie durch die Anforderungen an den fertigen Kalk bestimmt. Das Streben nach einer Leistungssteigerung beim Schachtofen sowie die steigende Nachfrage an Kalk von gleichmäßiger und hoher Reaktionsfähigkeit und die Notwendigkeit, auch kleinere Korngrößen von Kalkstein zu verarbeiten, führten zur Entwicklung neuer Schachtofentypen und auch zur Anwendung des Drehrohrs in der Kalkindustrie. In der EU kommen folgende Ofentypen zum Einsatz:

- Mischfeueröfen
- Ringschachtofen
- Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativöfen (GGR)
- Langdrehrohröfen
- Drehrohröfen mit Vorwärmer
- andere Öfen (z. B. Mehrkammerschachtofen, konventioneller Schachtofen, Doppelschrägöfen etc.)

Der weltweit immer noch häufigste Ofentyp ist der konventionelle Schachtofen, die in der EU am weitesten verbreiteten Ofentypen sind der Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativöfen (GGR) sowie der Ringschachtofen. In der europäischen Papierindustrie werden ausschließlich Drehrohröfen, meist Langdrehrohröfen, mit Kapazitäten von 30–400 t/d eingesetzt; in der europäischen Zuckerindustrie kommen überwiegend Mischfeueröfen zum Einsatz (BREF 2001).

In der österreichischen Kalkindustrie sind derzeit ausschließlich Schachtofen im Einsatz (GGR-Ofen, Ringschachtofen, Mischfeueröfen, Mehrkammerschachtofen, Normalschachtofen). In anderen Branchen sind in Österreich sowohl Schacht- als auch Drehrohröfen (v. a. Papierindustrie – Kraft-Prozess) installiert.

Brennstoffe

Als Brennstoffe kommen beim Kalkbrand hauptsächlich konventionelle Energieträger wie Erdgas, Kohle und Heizöl zum Einsatz. In geringem Ausmaß wird der thermische Energiebedarf durch biogene Energieträger gedeckt. In manchen Kalköfen wird der thermische Energiebedarf zu 100 % durch biogene Energieträger (z. B. Holzstaub) gedeckt. In einigen Ländern in der EU (Deutschland, Schweden, Frankreich, Großbritannien, Finnland, Tschechien und in kleinem Ausmaß Dänemark) werden auch Abfälle als Ersatzbrennstoffe eingesetzt. Insgesamt wurden im Jahr 2003 in der EU 4 % des thermischen Energieverbrauchs beim Kalkbrand durch Ersatzbrennstoffe wie Altholz, Altreifen, Kunststoffe, flüssige Abfälle, Tierfett und Tiermehl gedeckt. Ersatzbrennstoffe können in Drehrohröfen, Ringschachtofen, GGR-Öfen und anderen Schachtofen eingesetzt werden.

Nachfolgend werden die wichtigsten Schachtofentypen sowie Drehrohröfen beschrieben:

2.3.1.1 Normalschachtofen

Der weltweit verbreitetste Typ ist der konventionelle Schachtofen (siehe Abbildung 2). Der vertikale Ofenschacht mit rechteckigem oder rundem Querschnitt besteht aus stabilem Eisenblech mit feuerfester Ausmauerung und hat einen lichten Durchmesser von 3 bis zu 6,2 m und eine Höhe von 16 bis zu 28 m (ULLMANN 2002). Die übliche Produktionskapazität des Schachtofens liegt bei 100–200 t/d.

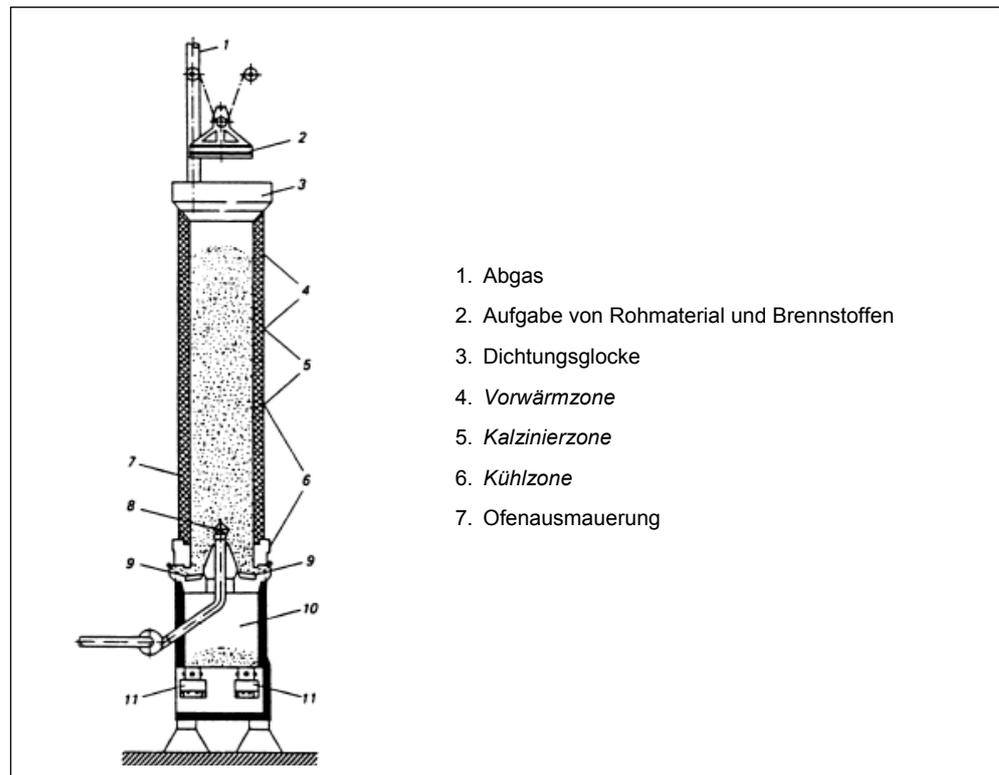


Abbildung 2: Vertikaler Schachtofen (BREF 2001).

Funktionsweise

Wenn feste Brennstoffe (z. B. Koks) eingesetzt werden, erfolgt die Beschickung mit Brennstoff und stückigem Kalkstein von oben, z. B. über einen Schrägaufzug mit einem Kübel in eine am Ofenkopf befindliche Drehschüssel und von dort über eine Gichtglocke in den Ofenraum. Bei gasbefeuerten Normalschachtofen werden zentrale Brenner oder Lanzen eingesetzt. In der Vorwärmzone (oberer Teil des Ofens) werden die Steine durch die aus der Brennzone stammenden Verbrennungsgase auf 900 °C vorgewärmt, die danach mit etwa 100 °C den Ofen verlassen. In der Brennzone finden die Verbrennung der Brennstoffe und die thermische Zersetzung des CaCO_3 zu $\text{CaO} + \text{CO}_2$ statt. Dabei haben Kalkstücke oftmals innen noch einen CaCO_3 -Kern, wobei die Außenschichten schon beginnende Sinterung zeigen. Weitgehende CO_2 -Abspaltung (Entsäuerung) führt bei diesem Ofentyp immer zu härter gebranntem Kalk. In der Kühlzone (unterer Teil des Schachtes) kühlt die von unten eintretende Luft den fertig gebrannten Kalk ab und wird selbst auf etwa 900 °C vorgewärmt. Der gebrannte Kalk wird mit mechanischen Austragsvorrichtungen aus dem Ofenschacht abgezogen und über Luftschleusen in darunter liegende Bunker befördert.



Die Luft wird von unten zugeführt. Die Strömung der Luft und der Verbrennungsgase durch den Ofen wird entweder durch ein Gebläse am unteren Ende des Ofenschachts oder durch einen Ventilator an der Ofengicht bewirkt. Der Betrieb des Ofens kann mit Über- oder Unterdruck arbeiten, woraus sich die Bezeichnungen Druck- oder Saugzugofen ergeben. Für eine gute Ofenführung ist eine gleichmäßige Verteilung des Brennstoffs und Kalksteins wichtig.

Energieverbrauch

Der Wärmeverbrauch liegt bei 3.500–4.500 kJ/kg Branntkalk (ULLMANN 2002) (3.600–7.000 MJ/t Kalk; EuLA 2006), wobei der wärmetechnische Wirkungsgrad des Schachtofens bis zu 80 % betragen kann (SCHIELE & BERENTS 1972).

Kalksteinkörnung

Übliche Korngrößenbereiche für die Aufgabe des Kalksteins und des Koks liegen zwischen 60 und 120 mm (Ullmann 2002). Das Verhältnis Koks- und Kalksteinkörnung sollte möglichst gut aufeinander abgestimmt sein (Verhältnis 0,5–0,75). Mit diesen Körnungen kann der erforderliche Ofenzug aufrechterhalten werden. Kalksteinkörnungen < 40 mm lassen sich im Schachtofen wegen des hohen Druckverlustes nicht mehr brennen. Nach oben hin ist die Körnung durch die zunehmende Entsäuerungsdauer begrenzt. Infolge der groben Korngrößenabgrenzung lassen sich unregelmäßige Temperaturverteilungen in der Brennzone nicht vermeiden, wodurch der Kalk Körner mit unterschiedlichem Brenngrad und unterschiedlicher Reaktionsfähigkeit aufweist.

Brennstoffe

Der Schachtofen wurde ursprünglich mit Koks bzw. Anthrazitkohle beheizt. Dabei ist zu beachten, dass durch den Einsatz von Kohle z. B. ein höherer Rest CO₂-Gehalt im Branntkalk zu erwarten ist, während die Reaktionsfähigkeit verbessert und die Streuung dieser Qualitätsmerkmale deutlich vergrößert wird (WINNACKER & KÜCHLER 1983). Durch den Anstieg des Kokspreises und dem Bedürfnis, auch kleinstückigen Kalk einsetzen zu können, wurde zunehmend Heizöl und Gas als Brennstoff verwendet (SCHIELE & BERENTS 1972). Dabei gab es auch Zwischenlösungen, bei denen die Verbrennung von Heizöl erst in der zweiten Brennzone unterhalb der Kokszone erfolgte. Das Verhältnis des Koks-Heizöleinsatzes lag dabei bei 25:75 %. Auch eine Zufeuerung von Ersatzbrennstoffen erfolgt bei manchen Anlagen.

2.3.1.2 Mischfeuerofen

Mischfeueröfen arbeiten ähnlich dem Schachtofen, wobei die Stein- und Brennstoffaufgabe (zumeist Kohle) nicht gleichzeitig sondern hintereinander und direkt in die Schüttung erfolgt. Der Energieverbrauch dieses Ofens liegt bei 3.400–4.700 MJ/t Kalk (EuLA 2006).

2.3.1.3 Ringschachtofen

Beim Ringschachtofen (siehe Abbildung 3) wird durch einen in der Ofenmitte stehenden oder hängenden Zylinder eine ringförmige Brennzone gebildet. Im Ringschachtofen kann ein relativ weich gebrannter Kalk mit niedrigem Rest-CO₂-Gehalt erzeugt werden, er ist auch für die Herstellung von hart gebranntem Kalk geeignet.

Funktionsweise

Die Beschickung erfolgt mit Kübeln oder einem Band durch ein Schleusensystem (Gichtglocke), der Austrag durch hydraulische Antriebsstößel. Die Brennkammern sind in zwei übereinander liegenden Ebenen radial am Außenmantel des Ringschachtes angeordnet und gegeneinander versetzt, wodurch eine gleichmäßige Gasverteilung erreicht wird. In der Fortsetzung der Brennkammern (bei der Einmündung ins Ofeninnere) befinden sich zwischen äußerem und innerem Zylinder feste Brücken, die den Materialstrom zerteilen und die Bildung eines Hohlraumes in der Materialsäule, über den die Verbrennungsgase dem Brenngut zugeführt werden, ermöglichen. Durch die zwei Brennebenen wird der Ofen in drei Brennzonen unterteilt, von denen die obere und mittlere im Gegenstrom, die untere im Gleichstrom betrieben wird (SCHIELE & BERENTS 1972).

Das Brennen erfolgt im Ringschacht, der auch eine Gleichstromzone aufweist, wodurch ein relativ weich gebrannter Kalk mit niedrigem Rest-CO₂-Gehalt erzeugt werden kann.

Brennstoffe

Der Ringschachtofen wird vorzugsweise mit Gas betrieben, Ölfeuerung ist möglich. Auch eine Zufeuerung von Ersatzbrennstoffen erfolgt bei manchen Anlagen. Eine zumindest teilweise Befuerung mit festen Brennstoffen bedingt Probleme mit der Kalkqualität.

Energieeinsatz

Der Wärmebedarf liegt bei 3.500–4.500 kJ/kg Branntkalk (WINNACKER & KÜCHLER 1983) (3.500–4.600 kJ/kg Branntkalk (EULA 2006)). Der Energieverbrauch bei den österreichischen Anlagen liegt bei 4.200–4.700 kJ/kg Branntkalk.

Kalksteinkörnung

Der im Ringschachtofen gebrannte Kalkstein weist Körnungen von 16–150 mm auf (EULA 2006, LEUBE 2006).

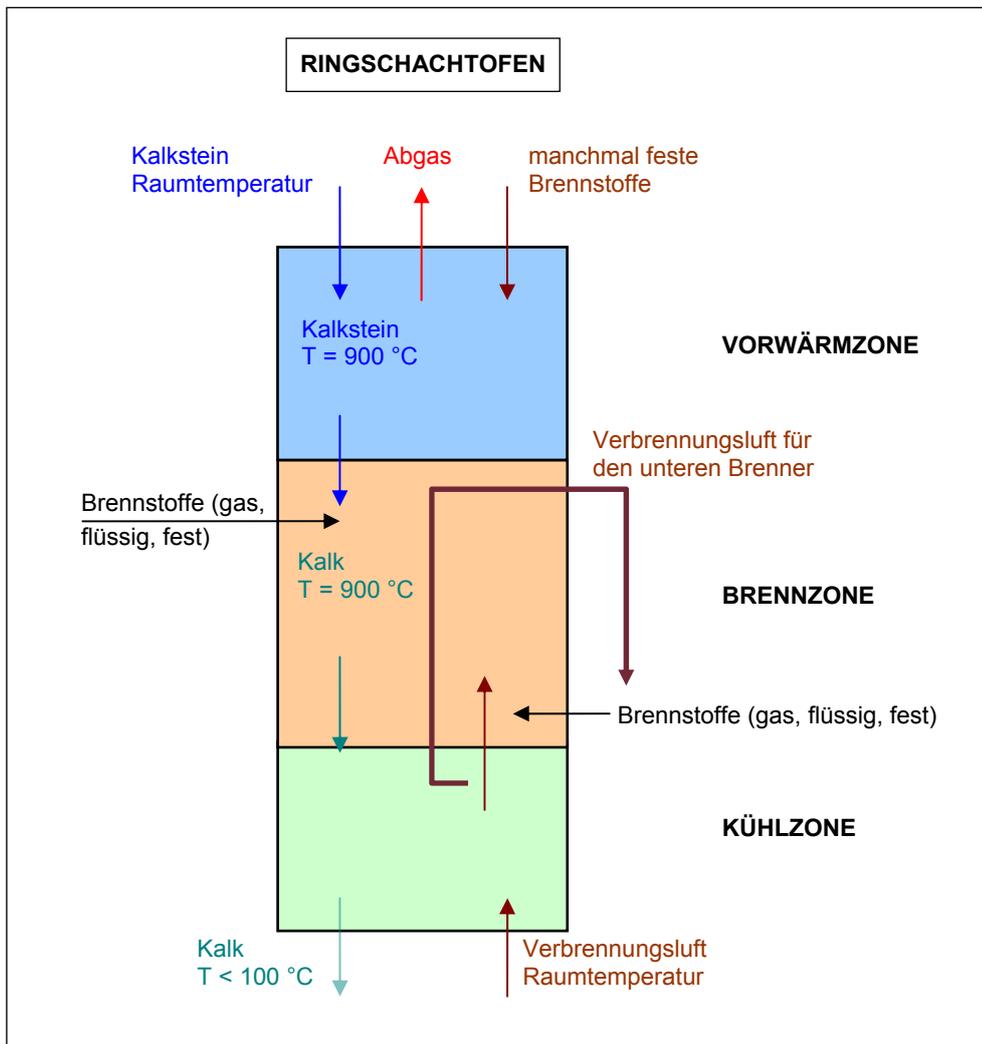


Abbildung 3: Schema des Ringschachtofens (EuLA 2006).

2.3.1.4 Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativofen (GGR)

Der GGR-Ofen (Maerz Ofen, Schmid-Hofer Ofen, Wopfinger Ofen; siehe Abbildung 4) wurde in Wopfing entwickelt und besteht aus zwei oder drei Schächten, die oberhalb der Kühlzone durch Überstromkanäle miteinander verbunden sind. Diese Anordnung erlaubt das Brennen im Gleichstrom, d. h. das parallele Fließen von Kalkstein und Verbrennungsgasen in einem Schacht und die regenerative Vorwärmung des Kalksteins durch das Gemisch aus Verbrennungsgasen und Kühlluft im zweiten/dritten Schacht.

Der GGR-Ofen ist das Brennaggregat für den Kalkbrand mit dem niedrigsten spezifischen thermischen Energieverbrauch und sehr gut zur Herstellung von Weichbranntkalk mit hoher Reaktivität geeignet. Einschränkungen für den Einsatz des GGR-Ofens ergeben sich durch die geringe Flexibilität in Bezug auf den Durchsatz, Einschränkungen in Bezug auf die Korngröße, den Bedarf an schwefelarmen Brennstoffen und den Einsatz von relativ reinem Kalkstein, um Ablagerungen in den Überstromkanälen zu verhindern. Bei der Herstellung von PCC (precipitated calcium carbonate) ist der Einsatz des GGR-Ofens aufgrund der durch den Umschalt-

vorgang schwankenden CO₂-Emissionen nicht üblich. Es ist auch möglich, Hartbranntkalk im GGR-Ofen herzustellen, wobei die Verweilzeit bis zu 40 Stunden betragen kann, jedoch ist der Schachtofen mit einer Befeuerung von unten besser geeignet. Die gängigste Größe für GGR-Öfen liegt bei einem Durchsatz von maximal 400 t/d, vereinzelt sind Öfen bis 600 t/d im Einsatz.

Funktionsweise

In einen der beiden Schächte wird von oben Kalkstein aufgegeben, der durch den Schacht nach unten wandert. Die Durchlaufzeit des Gesteins im Ofen beträgt durchschnittlich 24 Stunden (bei Hartbranntkalk bis zu 36 Stunden). In der Brennzone durchströmt das Abgas im Gleichstrom den Stein. Über Überstromkanäle, die sich unterhalb der Brennzone befinden, strömt das Abgas in den zweiten Schacht, wärmt im Gegenstrom das Gestein vor und verlässt mit 70–110 °C den Ofen. Der gebrannte Kalkstein verlässt mit 60–70 °C den Ofen (SCHIELE & BERENTS 1972).

Nach einer von der Kalksteinkörnung abhängigen Brennzeit – etwa 12–20 Minuten – wird die Befeuerung auf den anderen Schacht umgestellt, wodurch es gelingt, die qualitativen Vorteile des Gleichstombrennens mit den wärmetechnischen Vorteilen des Gegenstombrennens zu kombinieren. Die Beschickung der beiden Schächte erfolgt in der Umstellphase, in der der Ofen drucklos ist; der Abzug des fertigen Produkts erfolgt kontinuierlich. Jeweils einer der beiden Schächte wird im Gleichstrom mit dem Reaktionsgut von oben befeuert. Dadurch wirkt die Flammentemperatur auf den Rohstein ein, der viel Wärme aufnehmen kann, wodurch ein milder Brand stattfindet. Die Brenngase gelangen durch den Überstromkanal zusammen mit der vorgewärmten Kühlluft aus den Kühlzonen der beiden Schächte in den nicht befeuerten Schacht, wo sie im Gegenstrom ihren Wärmeinhalt auf das Brenngut abgeben.

Energieverbrauch

Der GGR-Ofen hat den höchsten thermischen Wirkungsgrad aller modernen Kalköfen. Wirkungsgrade von 85 % und darüber werden erreicht. Der typische Wärmeverbrauch liegt bei etwa 3.600 kJ/kg Branntkalk (MAERZ 2007). In Europa beträgt der spezifische Energieverbrauch 3.200–4.200 MJ/t Branntkalk (EULA 2006), abhängig von der chemischen Analyse und der Korngröße des Steins, der Produktqualität, insbesondere des Rest-CO₂-Gehalts sowie der Art des Brennstoffs. Der Energiebedarf der österreichischen Öfen liegt bei 3.500–3.800 MJ/t Kalk (ÖSTERREICHISCHE KALKINDUSTRIE 2006).

Brennstoff

Die Befeuerung erfolgt mit Gas durch von oben eingeführte Lanzen oder mit Öl unter der Verwendung von Spezialbrennern. Auch eine Zuführung von festen Brennstoffen wie Kohle oder auch Ersatzbrennstoffen erfolgt bei manchen Anlagen.

Kalksteinkörnung

Die Aufgabekörnung liegt meist zwischen 20 und 120 mm. Für kleinere Körnungen gibt es eigens entwickelte Aggregate (Maerz Kleinsteinofen), mit denen Kalksteinkörnungen zwischen 10 und 40 mm gebrannt werden können (MAERZ 2007).

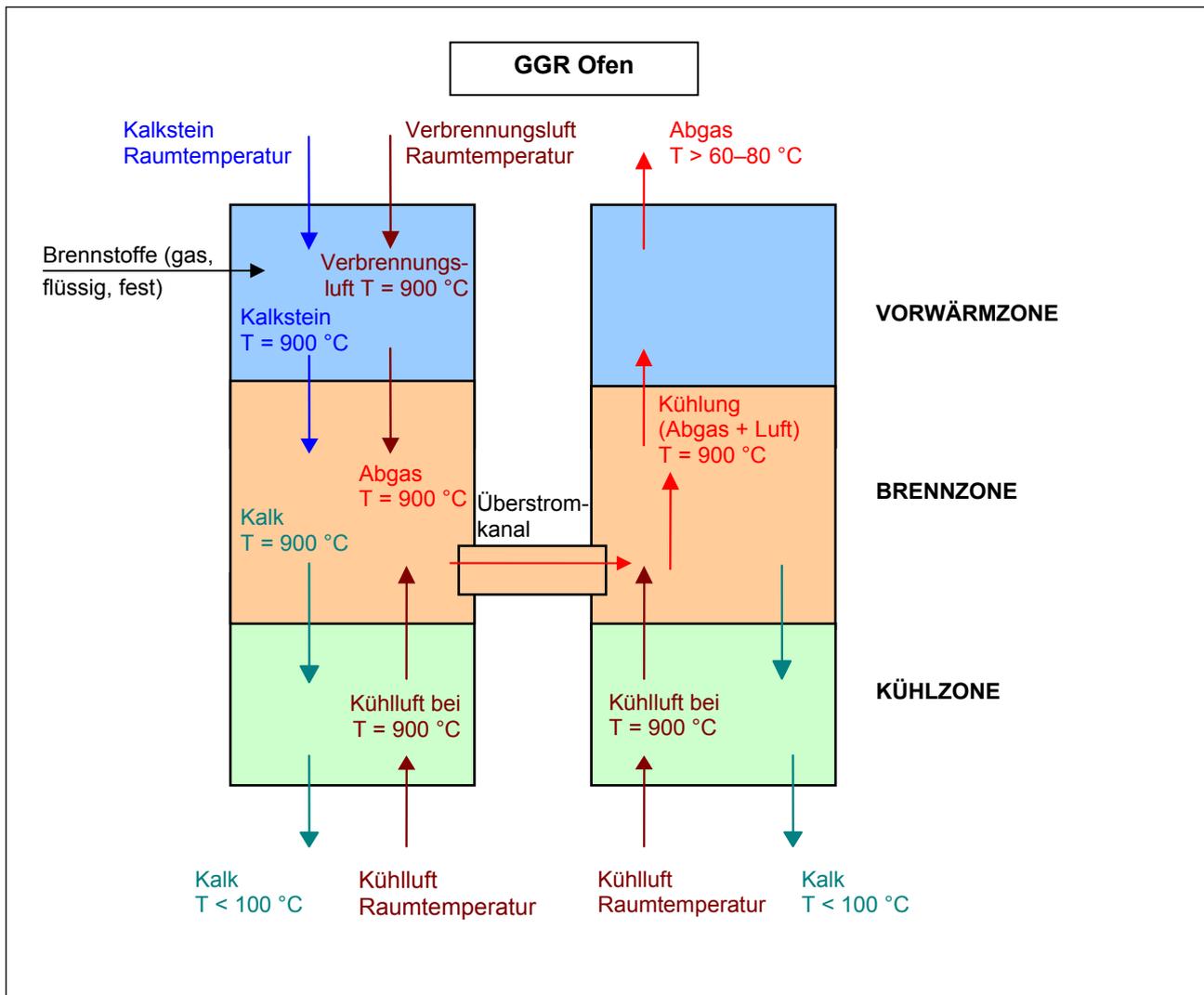


Abbildung 4: Schema des GGR-Ofens (EuLA 2006).

2.3.1.5 Drehrohrofen

In der Kalkindustrie sowie in der Papierindustrie werden sowohl Langdrehrohröfen als auch Drehrohröfen mit Vorwärmer eingesetzt (siehe Abbildung 5 und Abbildung 6). Sie erlauben im Vergleich zu Schachtofen eine höhere Flexibilität in Bezug auf Durchsatz, Produkttyp (Weich- bis Hartbrand sowie Herstellung von Sinterdolomit), Brennstoff sowie Kalksteinkörnung, jedoch mit dem Nachteil eines höheren Energieverbrauchs und höheren NO_x -Emissionen. Mit Drehrohröfen lässt sich Kalk mit einem sehr niedrigen Rest- CO_2 -Gehalt herstellen. Der Durchsatz von Drehrohröfen liegt im Bereich von 100–1.500 t/d Kalk.

Moderne Drehrohröfen sind meist mit Vorwärmer ausgestattet und beträchtlich kürzer als konventionelle (Lang)drehrohröfen. Dadurch sinkt der spezifische Wärmeverbrauch aufgrund geringerer Strahlungs- und Konvektionsverluste sowie aufgrund der besseren Wärmerückgewinnung aus dem Abgas.

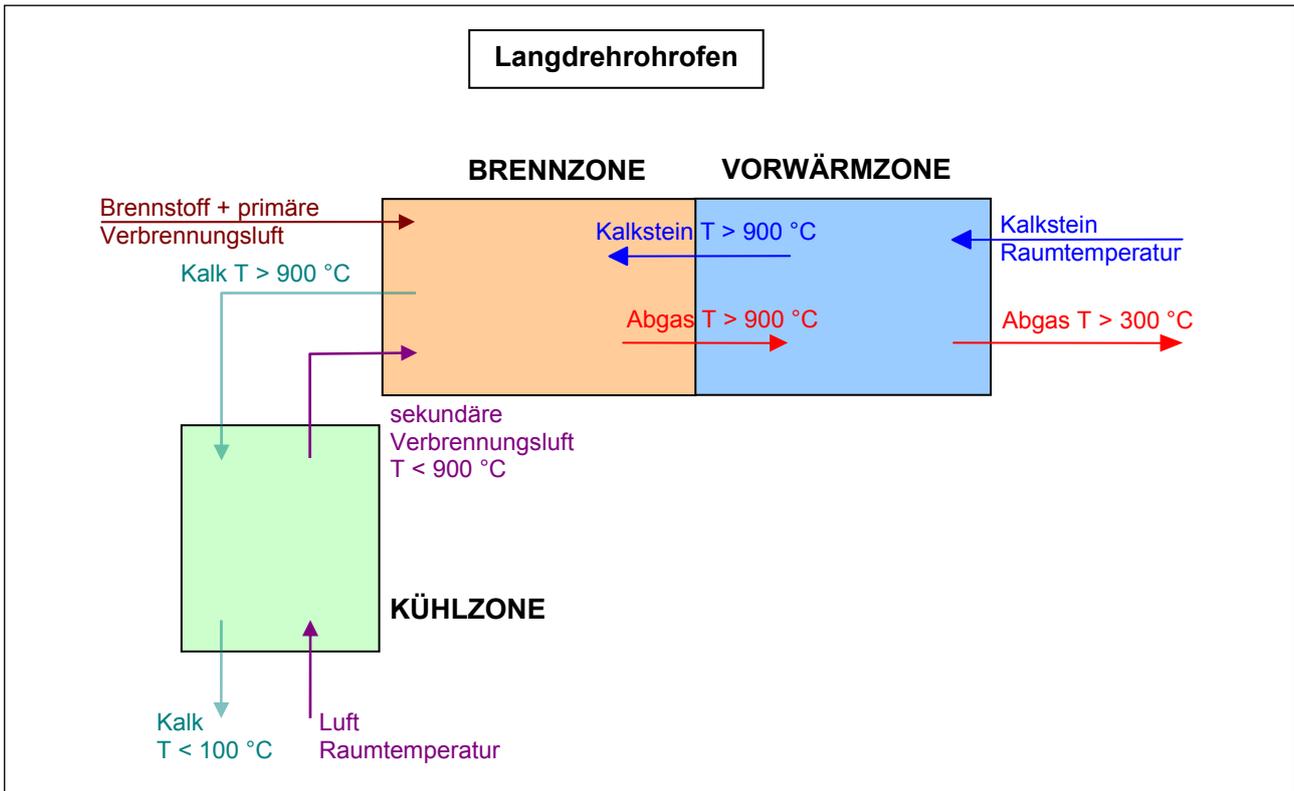


Abbildung 5: Schema des Langdrehrohrofens (EuLA 2006).

Funktionsweise

In Drehrohröfen mit Vorwärmer wird das Rohmaterial auf einen Rost oder über einen vertikalen Schacht aufgegeben, auf dem das Material durch die heißen Abgase im Gegenstrom aus dem Drehrohr vorgewärmt und vorentsäuert wird. Von dort gelangt das Material ins Drehrohr, wo die Entsäuerung vervollständigt wird und der Sinterprozess (bei Hartbrand und Sinterdolomitherstellung) stattfindet.

Im Langdrehrohr finden Vorwärmung, Entsäuerung (und Sinterprozess) im Drehrohr statt.

Am unteren Ende des Drehrohrs fällt der Branntkalk in den Kühler, wo gleichzeitig die Verbrennungsluft vorgewärmt wird. Als Kühlerarten werden u. a. Satellitenkühler, Rostkühler aber auch Gegenstromschachtkühler eingesetzt.

Energieverbrauch

Der thermische Energieverbrauch liegt beim Langdrehrohr bei 6.000–9.200 MJ/t Kalk und beim Drehrohr mit Vorwärmer etwas niedriger bei 5.100–7.800 MJ/t Kalk (EuLA 2006).

Brennstoff

Die Befuerung erfolgt am unteren Ende des Drehrohrs mit gasförmigen, flüssigen und/oder festen Brennstoffen. Auch eine Zuführung von Ersatzbrennstoffen erfolgt bei manchen Anlagen.

Kalksteinkörnung

Die Aufgabekörnung liegt meist zwischen 2 und 60 mm beim Langdrehrohrfen sowie zwischen 10 und 60 mm beim Drehrohrfen mit Vorwärmer.

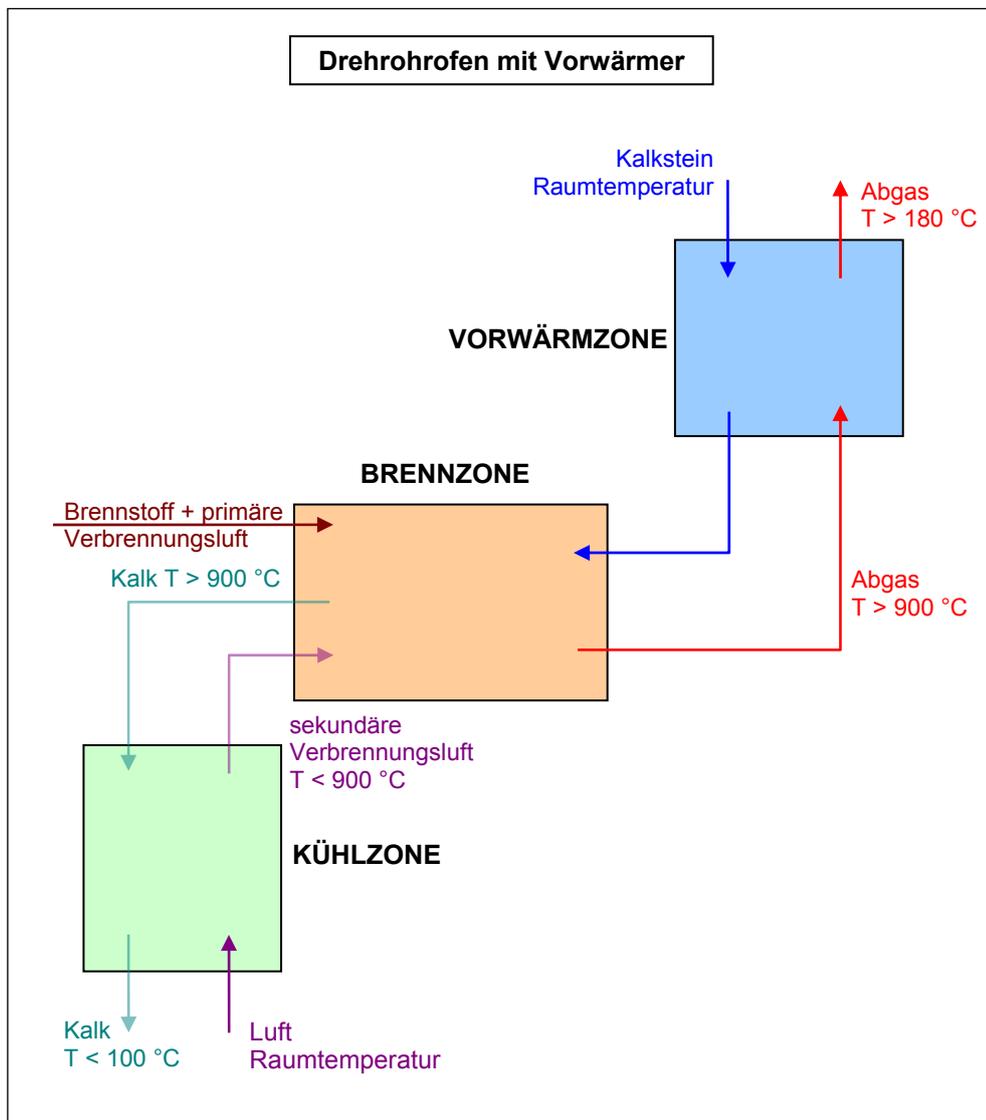


Abbildung 6: Schema des Drehrohrfens mit Vorwärmer (EuLA 2006).

2.3.2 Mahlen des Branntkalks

Branntkalk gehört zu den schwer mahlbaren spröde-elastischen Stoffen, wobei weichgebrannter Kalk schwerer zu mahlen ist als hartgebrannter. Die Grobzerkleinerung erfolgt mit Prall- und/oder Hammermühlen, während die Feinzerkleinerung in Rohr- oder Rollenmühlen in Kombination mit Sichtern vorgenommen wird.

2.4 Herstellung von Kalkhydrat

Die Hauptkomponente von gebranntem Kalk, das Kalziumoxid ist gegenüber Wasser unbeständig und setzt sich zu Kalziumhydroxid um. Dieser Umsatz wird als Löschen bezeichnet und findet unter beträchtlicher Wärmeentwicklung (1.159 kJ/kg CaO bei 20 °C) statt (ULLMANN 2002). Beim Löschen wird zwischen Nasslöschung, wobei mit Überschusswasser zu einem Brei oder einer Kalkmilch gelöscht wird, und der Trockenlöschung, bei der gerade so viel Wasser zugegeben wird, dass die Reaktionswärme durch Wasserverdampfung abgeführt wird und ein trockenes Hydratpulver entsteht, unterschieden.

Von besonderem technischem Interesse ist die Teilchengröße des entstehenden Hydrats. Dieses fällt umso feiner an, je höher die Reaktionsfähigkeit des Branntkalks ist. Der Trockenlöschprozess liefert im Vergleich zum Nasslöschprozess feinere, jedoch mehr agglomerierte Hydratteilchen. Die Neigung zur Agglomeration nimmt mit steigendem Brenngrad und mit zunehmendem Wasser/Branntkalk-Verhältnis ab und wird weiters durch die Temperatur beim Löschen beeinflusst.

2.4.1 Löschaggregate

Nasslöschen

Nasslöschen erfolgte mitunter auf Baustellen in Löschpfannen, in denen Stückkalk oder Feinkalk mit Wasser übergossen und gerührt wurde. Heute wird für derartige Anwendungen üblicherweise in Kalkwerken trocken gelöst und der Verbraucher kann durch Zugabe von Wasser jede gewünschte Konsistenz einstellen. Industriell nassgelöst wird v. a. in der Mörtel- und der chemischen Industrie.

Eine Nasslöschmaschine besteht im Wesentlichen aus einem mit einer Rührvorrichtung versehenen Behälter, in den der Branntkalk über ein Vorratssilo und eine Aufgabevorrichtung gelangt. Das zum Löschen benötigte Wasser wird mittels Düsen eingespritzt. Um eine übermäßige Wärmeabstrahlung zu verhindern sind Löschmaschinengehäuse häufig isoliert.

Größere oder unlösliche Kalziumverbindungen werden am Boden des Behälters durch eine besondere Austragsvorrichtung ausgetragen; Staub und Wasserdampf werden über eine Sammelhaube abgezogen.

Löschmaschinen arbeiten in Korngrößenbereichen bis zu 50 mm, wobei aber zu meist Branntkalk mit einer Körnung < 3 mm gelöst wird (SCHIELE & BERENTS 1972).



Trockenlöschen

Bei der industriellen Kalkhydratherstellung, die nach dem Trockenlöschverfahren arbeitet, wird der Branntkalk in nach dem Überlaufprinzip kontinuierlich arbeitenden Löscharparaturen mit gerade so viel Wasser gelöscht, dass ein trockenes Hydrat entsteht.

Bei diesem Verfahren wird der Stückkalk zunächst auf Korngrößen < 15 mm zerkleinert und in einem Vorratssilo zwischengelagert, um von dort in eine Mischschnecke zu gelangen. Hier wird Wasser aus der Entstaubungsanlage zugegeben.

Aus der Vormischschnecke fällt das feuchte Gut in einen Löschtrug, in dem unter Rühren die eigentliche Reaktion stattfindet. Die spezifisch leichteren gelöschten Partikel werden über eine Überlaufeinrichtung ausgetragen, während ungelöschte Teilchen länger im Löschtrug verbleiben und grobe Rückstände mittels Schnecke entfernt werden.

Zum Löschen muss die doppelt stöchiometrische Menge an Wasser zugegeben werden, da ein Teil des Wassers durch die Reaktionswärme verdampft. Der Dampf gelangt über ein Brüdenrohr und einen Nassventilator in eine Sprühkammer, in der mitgerissenes Hydrat durch Einspritzen von Wasser ausgewaschen wird. Das sich dabei erwärmende Wasser wird dann der Vorwärmerschnecke zugeleitet.

Der Durchsatz von Hydratanlagen beträgt bis zu 15 t/h.

Bedingungen, um einen einwandfreien Löschvorgang zu erhalten (SCHIELE & BERENTS 1972):

- Der eingebrachte Kalk muss schnell mit dem Löschwasser vermischt werden, wobei ausreichend Wasser zur Verfügung stehen muss, damit sich die Teilchen vollsaugen können.
- Das Löschwasser sollte vor Eintritt in die Maschine durch Ausnützung der Abwärme vorgewärmt werden, da damit die Löschgeschwindigkeit erhöht wird.
- Die Wassermenge muss so dosiert werden, dass der gesamte Branntkalk gelöscht werden kann und der Überschuss nahezu restlos verdampft.
- Der Anteil freier Feuchtigkeit im Hydrat sollte nicht über 1 % liegen.
- Wasserdämpfe müssen restlos und staubfrei abgeführt werden.
- Bei Löschmaschinen, die ohne Nachlöschsilo arbeiten, dürfen nur fertig gelöschte Kalkteilchen ausgetragen werden.

Drucklöschen

Bei schwerlöslichen Branntkalken muss zur Erreichung eines raumbeständigen Hydrates unter Dampfdruck in einem Autoklaven gelöscht werden. Der Branntkalk wird mit der doppelten als zur Hydratation benötigten Wassermenge in ein zylindrisches Druckgefäß gegeben. Als Folge der beim Löschen frei werdenden Wärme stellt sich ein Dampfdruck von 2–8 bar ein, unter dem auch schwerlösliche Bestandteile hydratisieren. Dem nassen Hydrat wird das überschüssige Wasser entzogen, indem es durch schnelles Öffnen der Austragsvorrichtung mit hoher Geschwindigkeit in eine Expansionskammer einströmt. Dort verdampft infolge der Druckentlastung das überschüssige Wasser, das trockene Hydrat sammelt sich am Boden und wird mit geeigneten Vorrichtungen ausgetragen (SCHIELE & BERENTS 1972).

2.5 Verwendung der Kalkprodukte

Kalkstein, Branntkalk und Kalkhydrat werden in vielen Industriezweigen für unterschiedlichste Zwecke benötigt (SCHIELE & BERENTS 1972, ULLMANN 1976, EULA 2006).

2.5.1 Eisen- und Stahlindustrie, Nichteisenmetallindustrie

In der Hüttenindustrie findet Kalkstein als Träger von Kalziumoxid für den Hochofen, zur Entschwefelung und am Sinterband zum Stückigmachen der Feinerze Verwendung. In Gießereien wird Kalkstein ebenfalls als Kalziumoxidträger bei der Schmelze im Kupolofen eingesetzt. Branntkalk wird zur Entschwefelung, Entphosphorierung und Entsilifizierung bei der Stahlherstellung sowie zur Nachbehandlung des Roheisens und von Stahl eingesetzt und in Gießereien in Ausnahmefällen zur Entschwefelung in Induktionsöfen.

Bei der Roheisenherstellung sind die Anforderungen an den Kalkstein geringer als bei der Stahlproduktion, weshalb neben dem Rohstein auch Absiebekalke und Filterstäube schwankender Zusammensetzung eingesetzt werden. Bei der Stahlherstellung hingegen muss der Kalk hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung und der physikalischen Eigenschaften eng umgrenzten Anforderungen genügen. Dabei werden der CaO-Gehalt, MgO-Gehalt, S-Gehalt, CO₂-Gehalt, H₂O-Gehalt, Kornaufbau und das Reaktionsverhalten überwacht; vereinzelt wird auch der SiO₂-Gehalt ermittelt.

2.5.2 Umwelttechnologie

Ein wachsender Markt für Kalkprodukte ist der Einsatz im Bereich von Umwelttechnologien. Kalkprodukte werden für Umweltschutzmaßnahmen wie die Aufbereitung von Frisch- und Abwässern, Teilenthärtung von Wasser, die Neutralisation bzw. pH-Wert-Änderung von Abwässern und die Rauchgasentschwefelung genutzt.

Wird der Kalk zur Wasseraufbereitung verwendet, muss zusätzlich zu den unter Punkt 2.2.2 genannten Kennwerten die Wasserlöslichkeit bestimmt werden.

2.5.3 Land und Forstwirtschaft

In der Land- und Forstwirtschaft wird Kalk u. a. zur Pflanzendüngung, zur Beeinflussung der Bodenstruktur und des Boden pH-Werts, zur Förderung von Kleinlebewesen, aber auch als Desinfektions- und Schutzmittel für Stallungen und Kellerräume eingesetzt.

Beim Einsatz des Kalks als Dünger müssen bestimmte Gehalts- und Mahlfineheitsgarantien gegeben werden, wobei der CaO- und MgO-Gehalt sowie der Kornaufbau festzustellen sind. Ebenso bei Futterkalk, wobei zusätzlich auch der SiO₂-Anteil ermittelt werden muss.

2.5.4 Baugewerbe

Im Baugewerbe findet Kalk in der Putz- und Mörtelproduktion, bei der Herstellung von Terrazzo oder Baubeton Anwendung.



Im Straßenbau ist die Anwendung von Kalkstein in allen Schichten des Straßenoberbaus möglich. Im Asphalt wird aufgrund haftverbessernder Maßnahmen zwischen Bitumen und Kalkstein die Lebensdauer der Straße wesentlich erhöht. Der Einsatz im Straßenbau ist vorwiegend von seiner physikalischen Beschaffenheit abhängig, wobei die durchzuführenden Untersuchungen genormt sind bzw. bestimmten technischen Lieferbedingungen entsprechen müssen.

Bei der Verwendung von Kalk als Betonzuschlag muss dieser bestimmten Normen entsprechen, wobei er bei allen Festigkeitsklassen und Konstruktionsbereichen eingesetzt wird.

Kalk wird weiters zur Bodenverbesserung und -verfestigung des Untergrunds beim Wege- und Straßenbau sowie bei der Errichtung anderer Verkehrsflächen, zur Baugrundstabilisierung unter Bauwerken, bei Böschungen etc. eingesetzt.

2.5.5 Baustoffindustrie

Die Haupteinsatzgebiete des Kalks in der Baustoffindustrie sind die Kalksandsteinindustrie und die Herstellung von Gasbeton oder Kalksilikatbeton, wobei in diesen Bereichen nahezu ausschließlich Feinkalk eingesetzt wird.

In der Baustoffindustrie wird großes Augenmerk auf die Reaktionsfähigkeit des Kalksteins gelegt, wodurch eine genaue Überwachung und Steuerung dieser Eigenschaften unerlässlich ist. Auch die Raumbeständigkeit muss gewährleistet sein und ständig überprüft werden.

2.5.6 Chemische Industrie

In der Chemischen Industrie findet Kalkstein oftmals als Reaktionshilfsmittel, zur Veränderung des pH-Werts oder als Fällungsmittel Verwendung. Konkrete Einsatzbereiche sind beispielsweise: Herstellung von Kalziumkarbid (CaC_2) als Ausgangsprodukt zur Kalkstickstoff und Azetylenproduktion, Sodaherstellung, Herstellung von Ätznatron, Pottasche, Kalziumchlorid, Kalziumsalzen, Glycerin, Propylenoxid, Pentaerythrit.

Die Anforderungen an den Kalk werden durch den jeweiligen Verwendungszweck bestimmt, wobei i. d. R. bei Branntkalk folgende Kennwerte überwacht werden: CaO-Gehalt, CO_2 -Gehalt, H_2O -Gehalt, MgO-Gehalt, SiO_2 -Gehalt, Kornaufbau und Reaktionsfähigkeit.

2.5.7 Sonstige Einsatzgebiete

Kalk hat viele weitere Einsatzgebiete, unter ihnen z. B.:

- Zuckerindustrie: Zur Entfernung der Nichtzuckerstoffe aus dem Rohsaft der Zuckerrüben und auch zum Umkristallisieren des Zuckers,
- Papierindustrie: beim Kraft-Prozess; PCC (precipitated calcium carbonate) wird als Füllstoff verwendet.
- Kunststoff- und Kautschukindustrie: bei der Herstellung der Grundstoffe für die Kunststoff- und Farbstoffproduktion,

- Glasherstellung: als basischer Bestandteil, durch den erst die Verfestigung des Glases erreicht wird,
- Keramische Industrie: Keramische Werkstoffe können bis zu 35 % aus Kalk bestehen; bei der Herstellung von Steinwolle dient Kalk als Flussmittel.
- Pharmazeutische Industrie: als Füllstoff für Pasten, Salben oder Tabletten,
- Sodaherstellung: zur Rückgewinnung des eingesetzten Ammoniaks,
- Lederherstellung: zur Lockerung der Haare vor dem eigentlichen Gerben,
- Bergbau: zum Einstauben von Grubenbauten und Errichtung von Gesteinsstaubsperrern für den Explosionsschutz,
- Weiters: Produktion von Holzfasern; als Grundstoff für die Zementherstellung; Herstellung von Feuerfestzustellung, als Bestandteil in Kalkfarben und -lacken; in Beizereien; Wallastonherstellung; als Löschmittel im Feuerschutz, als Isoliermaterial in der Elektrotechnik etc.

Die Anforderungen an die Kalkprodukte richten sich nach dem Einsatzgebiet. Beispiele:

Beim Einsatz von Kalkstein oder Branntkalk in der Glas- und Papierindustrie ist häufig eine Überwachung von Schwermetalloxiden erforderlich, da diese färbenden Bestandteile unerwünscht sind. Beim Einsatz im Bergbau zum Einstauben von Grubenbauten und Gesteinsstaubsperrern zur Bekämpfung von Schlagwetterexplosionen gibt es einzuhaltende Qualitätsvorschriften.

2.6 Emissionen, Energieverbrauch und Minderungsmaßnahmen bei der Kalkherstellung

2.6.1 Brennstoffe

Die Auswahl des Brennstoffs hat direkten Einfluss auf die Energieeffizienz sowie die Emission von Schadstoffen in die Luft, insbesondere von CO₂, SO₂, NO_x, HCl und (Schwer)metallen. Die Verwendung von trockenen Brennstoffen mit hohem Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis sowie geringem Gehalt an Schwefel, Stickstoff, Chlor und Schwermetallen ist als Stand der Technik anzusehen. Diese Voraussetzungen werden z. B. durch Erdgas erfüllt. In Europa werden neben konventionellen Brennstoffen (Erdgas, Kohle und Heizöl) derzeit etwa 4–5 % des thermischen Energiebedarfs durch Ersatzbrennstoffe gedeckt. In Österreich wird für das Kalkbrennen überwiegend Erdgas verwendet, weiters sowie Heizöl S und Koks, in geringen Mengen wurde bis 2005 auch Holzstaub verbrannt.

2.6.2 Spezifischer thermischer Energiebedarf

Der thermische Energiebedarf für die Dekarbonisierung von Kalkstein ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) beträgt 3.154 MJ/t CaO, bei einer Zersetzungstemperatur von 900 °C. Der tatsächliche Energieverbrauch variiert stark mit dem Ofentyp, im Allgemeinen ist der Verbrauch von Schachttöfen deutlich geringer als der von Drehröhren. Die Korrelation zwischen Ofengröße und Energieverbrauch ist bei Schachttöfen nicht so ausgeprägt wie bei Drehröhren, da die Strahlungsverluste kleiner sind. Weitere wesentliche Einflussgrößen sind der Produkttyp (Weichbrand/Hartbrand), die

Feuchte des Rohmaterials, die Korngröße, der Rest-CO₂-Gehalt des Produkts sowie der Brennstofftyp. Den geringsten spezifischen Energiebedarf weist der GGR-Ofen auf (siehe Tabelle 5), der niedrige Energiebedarf wird jedoch auch im GGR-Ofen nur in Zusammenhang mit bestimmten Produktqualitäten erreicht.

Tabelle 5: Spezifischer thermischer Energieverbrauch von Kalköfen, Vergleich Österreich mit EU-25 (Quellen: ÖSTERREICHISCHE KALKINDUSTRIE 2006, EULA 2006).

Spezifischer Brennstoffenergieverbrauch (MJ/t Branntkalk)	Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativ-Ofen	Ringschachtofen	Andere Schachttöfen	Drehrohröfen
Österreich	3.500–3.800	4.200–4.700	3.800–5.100	k. A.
EU-25	3.200*–4.200	3.500–4.600	3.400–7.000	6.000–9.200 (Langdrehrohr) 5.100–7.800 (mit Vorwärmer)

* Werte im unteren Bereich sind nur bei hohem Rest-CO₂-Gehalt des Branntkalks erreichbar.

Folgende Maßnahmen und Prozessparameter beeinflussen positiv die Energieeffizienz:

- stabiler und gleichmäßiger Ofenbetrieb, nahe an den Prozess-Sollwerten; Prozessoptimierung und Brennersteuerung,
- thermische Isolierung, Verringerung von Falschlufteinbringung.

2.6.3 Emissionen in die Luft

Monitoring

Aus Sicht des Umweltbundesamts kann eine kontinuierliche Messung der Parameter Staub, NO_x, SO₂ und CO als Stand der Technik angesehen werden, wie sie etwa zukünftig im Kalkwerk Peggau vorgesehen sind (siehe Kapitel 2.8.4). Bei Einsatz von SNCR-Technologie (nur in Drehrohröfen möglich) sollte eine kontinuierliche Messung von NH₃ erfolgen. Die Parameter HCl, HF und Schwermetalle sollten durch diskontinuierliche Messungen einmal jährlich überprüft werden.

Die Messung der Emissionen erfolgt in den österreichischen Kalkwerken derzeit diskontinuierlich.

Staubemissionen aus gefassten Quellen

Ofenaggregate

Alle Brennaggregate geben Abgase, die mitgerissene Feststoffpartikel – in Abhängigkeit vom Ofentyp und der Abriebfestigkeit des Kalksteins – enthalten, in die Atmosphäre ab und müssen daher mit Entstaubungseinrichtungen ausgestattet sein. Stand der Technik zur Reduktion der Staubemissionen bei der Kalkherstellung ist der Einsatz von Gewebefiltern. Mit modernen Gewebefiltern sind Staubemissionen von < 5–10 mg/Nm³ im Dauerbetrieb als Halbstundenmittelwerte einhaltbar. Mit leistungsfähigen Gewebefiltern lassen sich bei guter Wartung höchste Abscheidegrade erreichen, die die Einhaltung niedriger Reingaskonzentrationen ermöglichen (< 5 mg/Nm³).

In Österreich sind in allen Werken Gewebefilter installiert, die gemessenen Staubemissionen liegen bei $< 5\text{--}20 \text{ mg/Nm}^3$ (bei 10 % O_2 , diskontinuierliche Messung). (ÖSTERREICHISCHE KALKINDUSTRIE 2006, BESCHEIDE STEYRLING)

Hydratanlagen

Die Abgasvolumenströme aus dem Kalklöschfen sind relativ klein (im Bereich von $800 \text{ m}^3/\text{t}$ Kalkhydrat), enthalten jedoch bis zu 2 g/m^3 Staub vor dem Filter. Stand der Technik zur Reduktion der Staubemissionen aus Hydratanlagen ist der Einsatz von Gewebefiltern oder Nassentstaubern, womit ein Emissionsniveau von $< 5\text{--}10 \text{ mg/Nm}^3$ Staub erreicht werden kann. In Österreich kommen Gewebefilter und Nassentstauber zum Einsatz.

Andere gefasste Quellen

Andere gefasste Staubquellen, wie Verteilanlagen, Siebanlagen, Mahlanlagen und Verladung sollten ebenfalls mit Gewebefiltern ausgestattet sein. In Österreich kommen zur Entstaubung bei den Nebenaggregaten Gewebefilter zum Einsatz.

Staubemissionen aus diffusen Quellen

Folgende Maßnahmen zur Minderung diffuser Staubemissionen können als Stand der Technik angesehen werden:

- Einhausung oder Kapselung einzelner Anlagenteile (z. B. Förderbänder und -einrichtungen, Brech- und Siebanlagen, Mahlanlagen),
- Entstaubung von Verladevorgängen,
- Organisatorische Maßnahmen, wie z. B. das Sauberhalten und Befeuchten von Verkehrswegen, Befeuchten von Lagerhalden von grobkörnigem losem Material,
- Lagerung feinkörniger Materialien in Silos,
- Erfassen der Abluft von Förder-, Mahl- und Lagereinrichtungen, Anschluss an Entstaubungsanlagen: Gewebefilter Staubgehalt der Abluft $< 5 \text{ mg/m}^3$ bis max. 20 mg/m^3 (bei älteren Filtern),
- Anpassung der Abwurfhöhe an die Schütthöhe beim Abwurf von feinkörnigen Materialien im Freien,
- Abdeckung oder Umhausung von Lagerhalden oder Lagerplätzen von losem feinkörnigem Material.

Zur Minderung diffuser Staubemissionen bei Kalkwerken in Österreich werden einzelne Anlagenteile eingehaust oder gekapselt, Fördereinrichtungen und Mahlanlagen sind gekapselt und an Entstaubungsanlagen angeschlossen (Staubgehalt der Abluft $< 5\text{--}20 \text{ mg/m}^3$), Entstaubung von Verladevorgängen, Anpassen der Abwurfhöhe an die Höhe der Schüttung beim Abwerfen staubender Materialien. Organisatorische Maßnahmen sind z. B. das Befestigen und Sauberhalten von Verkehrswegen, Instandhaltung und Wartung der Anlagen.

Stickoxide NO_x

Bei Brennprozessen entstehen NO_x-Emissionen aufgrund der hohen Temperaturen (thermisches NO_x). Mit steigender Temperatur und steigendem Sauerstoffgehalt nimmt das NO_x-Emissionsniveau zu. Ausschlaggebend für die NO_x-Emissionen ist der Ofentyp (v. a. Schachtofen oder Drehrohröfen) in Zusammenhang mit der Produktqualität (insbesondere Weich- oder Hartbrand). Beim Hartbrand und bei der Sinterherstellung liegen die NO_x-Emissionen generell höher als bei der Herstellung von Weichbranntkalk mit hoher Reaktivität.

Schachtofen

Stand der Technik zur Erreichung eines niedrigen NO_x-Emissionsniveaus bei der Kalkherstellung im Schachtofen sind Primärmaßnahmen (v. a. Prozesskontrolle), wodurch Emissionswerte von < 100 mg/Nm³ beim Weichbrand und von < 250 mg/Nm³ beim Hartbrand im Dauerbetrieb eingehalten werden können. Niedrige NO_x-Emissionen können jedoch, insbesondere beim Hartbrand, in Zusammenhang mit hohen CO-Emissionen stehen. Bei gasbefeuerten GGR-Öfen wurden in Einzelmessungen NO_x-Emissionswerte von 20 mg/Nm³ gemessen, bei gasbefeuerten Ringschachtofen NO_x-Emissionswerte von 50 mg/Nm³ (Weichbrand). (EULA 2006, LEUBE 2006 und WOPFING 2005).

In Österreich liegen die NO_x-Emissionen ohne Minderungsmaßnahmen im Bereich von 20–250 mg/Nm³ (10 % O₂, diskontinuierliche Messungen) (ÖSTERREICHISCHE KALKINDUSTRIE 2006).

Drehrohröfen

Aufgrund der höheren Flammen- und Gastemperaturen sind die NO_x-Emissionen von Drehrohröfen im Allgemeinen höher als jene von Schachtofen und liegen im Bereich von 300–2.000 mg/Nm³, abhängig von Produkttyp, Ofentyp, Stickstoffgehalt der Brennstoffe, Prozesstemperaturen und Luftüberschuss (EULA 2006).

Bei Langdrehrohröfen in Deutschland liegen die NO_x-Emissionen unter 500 mg/Nm³, bei Drehrohröfen mit Vorwärmer unter 1.500 mg/Nm³ (Weich- und Hartbrand) (UMWELTBUNDESAMT DEUTSCHLAND 2006). Ein niedriges Emissionsniveau wie bei Schachtofen ist in der Regel nur durch den Einsatz von Sekundärmaßnahmen (SNCR- oder SCR-Technologie) erreichbar.

Mögliche Maßnahmen zur NO_x-Reduktion bei Drehrohröfen:

- **gestufte Verbrennung;**
- **NO_x-arme Brenner** – bei allen Drehrohrtypen: In Deutschland sind einige Drehrohröfen mit Low-NO_x-Brennern ausgestattet;
- **SNCR-Verfahren** (selektive nicht katalytische NO_x-Reduktion) – Drehrohröfen mit Rostvorwärmer: beruht auf der Umsetzung von eingedüstem Ammoniak oder Ammoniakträgern (z. B. Harnstoff) mit Stickoxiden im Rauchgas ohne Katalysator zu Stickstoff und Wasser in einem Temperaturfenster von etwa 850–1.100 °C. Bei Langdrehrohröfen gibt es keinen Zugang zum entsprechenden Temperaturfenster (befindet sich im Drehrohr), bei Drehrohröfen mit Vorwärmer findet sich ein geeignetes Temperaturfenster im Bereich des Vorwärmers. Die optimale Reaktion erfolgt in einem Temperaturfenster von 850–950 °C. Mit diesem Ver-

fahren können Wirkungsgrade von 60–70 % bei einem Ammoniakverlust von $< 30 \text{ mg/Nm}^3$ erreicht werden. Ein geringer Anteil des Ammoniaks durchströmt als Verlust die Reaktionszone und findet sich im Rohgasstaub und in den Abgasen wieder. Der Verlust ist umso höher, je überstöchiometrischer die NH_3 -Zudosierung erfolgt. Mit steigender Eindüsung nimmt aber wiederum die Effektivität der NO_x -Reduktion zu. Das SNCR-Verfahren wird aktuell in einem deutschen Werk der Firma Rheinkalk (Wülfrath, Werk Flandersbach) angewandt. In diesem Werk werden vier Lepolöfen unter Einsatz von Ersatzbrennstoffen betrieben, mit einem NO_x -Grenzwert gemäß 17. BImSchV von 500 mg/Nm^3 (Tagesmittelwert). Zur Erreichung des Grenzwerts wird neben Primärmaßnahmen erstmals in der Kalkindustrie das SNCR-Verfahren eingesetzt. Die Eindüsung von Ammoniakwasser erfolgt im Bereich des Vorwärmrosts (Lepolofen). In dieser Anlage können die NO_x -Emissionen, ausgehend von einem Niveau von $1.300\text{--}1.800 \text{ mg/Nm}^3$ (Halbstundenmittelwert, Primärmaßnahmen), auf unter 500 mg/Nm^3 (Tagesmittelwert, entspricht dem Grenzwert) reduziert werden (RHEINKALK 2007).

- **SCR-Verfahren** (selektive katalytische NO_x -Reduktion) – bei allen Drehrohrtypen: Bei Einsatz eines Katalysators läuft die Reduktionsreaktion auf niedrigerem Temperaturniveau ab. Je nach Katalysatormaterial sind Temperaturen von $180\text{--}400 \text{ °C}$ erforderlich. Erreichbare Wirkungsgrade bei diesem Verfahren liegen bei $> 90 \%$. In Abhängigkeit von der Position der Entstickungsanlage unterscheidet man zwischen High-Dust- und Low-Dust-Schaltung. Dieses Verfahren wird derzeit in der Kalkindustrie nicht angewandt. Aus der Sicht des Umweltbundesamts sollte der Einsatz der SCR-Technologie in Reingasschaltung unter der Voraussetzung einer effektiven Entstaubung durch Gewebefilter oder Elektrofilter möglich sein. In vergleichbaren Sektoren sind mit SCR-Technologie NO_x -Emissionen von $100\text{--}200 \text{ mg/Nm}^3$ im Dauerbetrieb als Halbstundenmittelwert erreichbar.

Schwefeldioxid SO_2

Beim Kalkbrand im Schachtofen entstehen durch Einsatz schwefelhaltiger Rohstoffe SO_2 -Emissionen, beim Kalkbrand im Drehrohrföfen werden die SO_2 -Emissionen auch durch den S-Gehalt der Brennstoffe beeinflusst.

Stand der Technik zur Minderung dieser Emissionen ist der Einsatz von schwefelarmen Brennstoffen bzw. die Installation von Einrichtungen zur effektiven Rauchgasentschwefelung.

Auf diese Weise sind SO_2 -Emissionen von $< 50 \text{ mg/Nm}^3$ als Halbstundenwerte einhaltbar. Erreichbare SO_2 -Emissionswerte liegen bei Einsatz schwefelarmer Brennstoffe und Rohstoffe unter der Nachweisgrenze.

In Österreich liegen die durchschnittlichen SO_2 -Emissionen ohne Minderungsmaßnahmen je nach gewünschtem Schwefelgehalt des Produkts und eingesetztem Brennstoff zwischen $< \text{NWG}$ (Nachweisgrenze) und 100 mg/Nm^3 (10 % O_2 , diskontinuierliche Messung).



2.6.4 Emissionen in das Wasser

Kalkstein wird vor der Aufgabe in den Ofen meist gewaschen, um natürliche Verunreinigungen wie Ton und Sand zu entfernen. Stand der Technik ist ein abwasserfreier Waschprozess durch vollständige Kreislaufführung des Waschwassers, die Wiederaufbereitung erfolgt durch Absetzen und/oder Filtration, die entstehenden Filterkuchen können vollständig recycelt werden.

2.6.5 Abfälle

Nach der Kalksteinwäsche abgetrennte Filterkuchen/Schlämme können vollständig wieder eingesetzt werden – z. B. in der Zementindustrie. Filterstäube, welche nicht mit Schwermetallen oder organischen Stoffen verunreinigt sind, können vollständig in den Brennprozess rückgeführt oder dem Produkt zugeführt werden.

2.7 Gesetzliche Bestimmungen

2.7.1 Europäische Union

Anlagen zur Kalkherstellung mit einer Produktionskapazität von über 50 t pro Tag fallen unter die in Anhang I der IPPC-Richtlinie genannten Tätigkeiten. Die IPPC-Richtlinie bezweckt nach Artikel 1 die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung infolge der im Anhang I genannten Tätigkeiten. Kalkherstellung wird im BAT-Dokument zur Zement- und Kalkherstellung aus dem Jahr 2001 beschrieben, welches sich gerade in Revision befindet.

2.7.2 Österreich

Für den Kalksteinabbau und die Produktion von Kalkprodukten gelten das Bergrecht (Mineralrohstoffgesetz, MinroG) sowie die Gewerbeordnung. Für die Kalkanlagen gelten insbesondere die für IPPC-Anlagen gültigen Bestimmungen der Gewerbeordnung (für bestehende Anlagen ab spätestens 31. Oktober 2007): in den Genehmigungsbescheiden sind Emissionsgrenzwerte für die relevanten Schadstoffe nach dem Stand der Technik festzulegen, einschließlich Anforderungen für die Überwachung der Emissionen. IPPC-Anlagen sind mind. alle zehn Jahre dem Stand der Technik anzupassen. Es gibt keine Verordnung zu § 82 Abs.1 der Gewerbeordnung. Sämtliche Grenzwerte für Luftemissionen werden daher in Genehmigungsbescheiden durch die zuständigen Behörden festgelegt (siehe Kapitel 2.8.4).

Abwasseremissionen aus der Kalkherstellung (Aufbereiten von Kalkstein, Herstellen von gebranntem oder gelöschtem Kalk, nasse Reinigung der Abluft aus diesen Tätigkeiten) sind durch die Abwasseremissionsverordnung (AEV) Industriemineralie geregelt (siehe Tabelle 6).

Kalköfen mit einer Produktionskapazität von mehr als 50 t/d fallen unter die in Anhang I des Emissionszertifikatgesetzes (EZG) genannten Tätigkeiten. Für den Betrieb dieser Anlagen ist neben der anlagenrechtlichen Genehmigung zusätzlich eine Genehmigung gemäß § 4 EZG vorzuweisen.

Kalksteinabbau unterliegt ab bestimmten Flächenschwellen dem Umweltverträglichkeitsprüfungsgesetz 2000 (UVP-G 2000), Anlagen zum Kalkbrennen unterliegen derzeit nicht dem UVP-Gesetz.

Tabelle 6: Emissionsbegrenzungen in das Wasser gemäß § 1 Abs. 1 (Aufbereiten, Veredeln, Weiterverarbeiten) der AEV Industriemineralie.

	Anforderungen an Einleitungen in ein Fließgewässer	Anforderungen an Einleitungen in eine öffentliche Kanalisation
Allgemeine Parameter		
Temperatur	30 °C	35 °C
abfiltrierbare Stoffe	100 mg/l	100 mg/l
pH-Wert	6,5–9,5	6,5–10,0
Anorganische Parameter		
Al	2,0 mg/l	durch abfiltr. Stoffe begrenzt
Fe	2,0 mg/l	durch abfiltr. Stoffe begrenzt
F	20 mg/l	20 mg/l
SO ₄	–	600 mg/l ¹⁾
Organische Parameter		
CSB	75 mg/l	–
Σ KW	5,0 mg/l	5,0 mg/l

¹⁾ Im Einzelfall ist ein höherer Emissionswert zulässig, wenn sichergestellt ist, dass keine Korrosionsgefahr für zementgebundene Werkstoffe im Bereich der öffentlichen Kanalisations- und Kläranlage besteht.

Werden Abfälle als Brennstoffe eingesetzt, gelten die Bestimmungen der Abfallverbrennungsverordnung (AVV). Neben Regelbrennstoffen wie Erdgas, Heizöl S oder Koks wurde in Österreich bis 2005 Holzstaub zugefeuert, welcher nicht den Regelungen der Abfallverbrennungsverordnung unterliegt. Bestimmungen der Verordnung kamen und kommen daher nicht zum Tragen.

Emissionsbegrenzende Anforderungen der AVV werden wie folgt angegeben:

Tabelle 7: Emissionsbegrenzende Anforderungen der AVV.

Parameter	Emissionsgrenzwerte gemäß AVV [mg/Nm ³]		Anmerkungen
	TMW	HMW	
kontinuierlich			
	TMW	HMW	
Gesamtstaub	10	10	
HCl	10	10	
HF	0,5	0,7	
NO _x (als NO ₂)	200 150 70 ¹⁾ /100 ²⁾	300 200 100*	Abfalleinsatz < 2 t/h Abfalleinsatz > 2–6 t/h Abfalleinsatz > 6 t/h
SO _x (als SO ₂)	50	50	
C _{org}	10	10	
Hg	0,05	0,05	
CO	50	100	

Parameter	Emissionsgrenzwerte gemäß AVV [mg/Nm ³]	Anmerkungen
diskontinuierlich		
∑ Cd + Tl	0,05	0,5–8 h MW
∑ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn	0,5	0,5–8 h MW
NH ₃	5	bei Einsatz von NH ₃ oder – Vorstufen zur Entstickung
PCCD/F [ng/Nm ³ (I-TEQ)]	0,1	6–8 h MW

* Der Gesamtemissionsgrenzwert ist für Staub, C_{org}, HCl, HF, SO₂, NO₂, CO, NH₃ und die Summe der Elemente Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn und ihrer Verbindungen durch eine Mischungsregel, abhängig vom Anteil des Abfalleinsatzes auf Basis des zuletzt bescheidmäßig vorgeschriebenen Grenzwerts, zu ermitteln. Ist in der Genehmigung kein Grenzwert festgelegt, so gilt der in der Verordnung genannte Grenzwert, von der Behörde können abweichende Grenzwerte auf Basis des Standes der Technik festgelegt werden.

¹⁾ für Neuanlagen

²⁾ für bestehende Anlagen

2.7.3 Deutschland

Die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) vom 24. Juli 2002 führt unter der Nummer 5.4.2.4 „Anlagen zum Brennen von Kalkstein, Bauxit, Dolomit, Gips, Kieselgur, Magnesit, Quarzit oder Ton zu Schamotte“ an.

Emissionsbegrenzende Anforderungen der TA-Luft werden wie folgt angegeben:

Tabelle 8: Emissionsbegrenzende Anforderungen der TA-Luft.

Luftschadstoff kein Bezugs-O ₂ -Gehalt, tr. Abgas ¹⁾	Emissionswert nach TA Luft vom 24.7.2002	Bemerkungen
Staub	20 mg/Nm ³ ^{2),3)}	kontin. Messung Staub ab 3 kg/h (qualitativ ab 1 kg/h)
NO _x	500 mg/Nm ³	kontin. Messung NO _x ab 30 kg/h
	1.500 mg/Nm ³	Herstellung von Hartbranntkalk (oder Sinterdolomit) im Drehrohrofen
SO ₂	350 mg/Nm ³ ⁴⁾	kontin. Messung SO ₂ ab 30 kg/h
Einhaltung der Grenzwerte: sämtliche Tagesmittelwerte dürfen die festgelegte Konzentration und sämtliche Halbstundenmittelwerte dürfen das 2fache der festgelegten Konzentration nicht überschreiten		

¹⁾ Die Emissionswerte beziehen sich bei Anlagen zur Herstellung von Kalkhydrat auf feuchtes Abgas.

²⁾ bei einem Massenstrom von mehr als 0,20 kg/h

³⁾ Beim Einsatz von elektrischen Abscheidern gilt, dass sämtliche Halbstundenmittelwerte das 2,5fache der Massenkonzentration 20 mg/Nm³ nicht überschreiten dürfen.

⁴⁾ bei einem Massenstrom von mehr als 1,8 kg/h

Werden Abfälle als Brennstoffe eingesetzt, gelten die Bestimmungen der 17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (17. BImSchV) vom 23. November 1990. Dabei sind die in der Tabelle 9 zusammengefassten Emissionsgrenzwerte, bezogen auf 10 % Sauerstoff, 0 °C und 1.013 mbar (trockenes Abgas) einzuhalten.

Tabelle 9: Emissionsbegrenzende Anforderungen der 17. BImSchV.

Parameter	Emissionsgrenzwerte gemäß 17. BImSchV [mg/Nm ³]		Anmerkungen
	TMW	HMW	
kontinuierlich			
	TMW	HMW	
Gesamtstaub	20 10–20*	40 30–40*	Abfalleinsatz < 60 % Abfalleinsatz > 60 %
HCl	10	60	
HF	1	4	
NO _x (als NO ₂)	500 200–500*	1.000 400–1.000*	Abfalleinsatz < 60 % Abfalleinsatz > 60 %
SO _x (als SO ₂)	50	200	
TOC	10	20	
Hg	0,03	0,05	
CO	von der Behörde festzulegen (auf Basis 50 mg/Nm ³)		
diskontinuierlich			
∑ Cd + Tl	0,05		
∑ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn	0,5		
∑ As, Benzo(a)pyren, Cd, Co, Cr	0,05		
PCCD/F [ng/Nm ³ (I-TEQ)]	0,1		

* es ist ein anteiliger Grenzwert zu berechnen.

2.8 Die Kalkindustrie in Österreich

2.8.1 Kalkproduktion in Österreich

In Österreich wird an folgenden sieben Standorten Kalk produziert:

Tabelle 10: Kalkproduktion in Österreich. (Quelle: ÖSTERREICHISCHE KALKINDUSTRIE, 2007).

Standort	Betreiber
Ernstbrunn, Niederösterreich	Ernstbrunner Kalktechnik GmbH
Bad Ischl, Oberösterreich	Baumit Baustoffe GmbH
Steyrling, Oberösterreich	voestalpine Stahl GmbH
Wopfing, Niederösterreich	Wopfinger Baustoffindustrie GmbH
Peggau, Steiermark	Wietersdorfer & Peggauer Zementwerke GmbH
Vils, Tirol	Schretter & Cie
Golling, Salzburg	Zementwerk Leube GmbH

An den oben gelisteten sieben Standorten sind im Jahr 2007 14 Öfen – Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativ-Öfen (7 Stück), Ringschachtofen (3 Stück), Schachtofen und Mischfeueröfen (gemeinsam 4 Stück) – in Betrieb. Zusätzlich haben zwei weitere Öfen an diesen Standorten eine aufrechte Genehmigung. Die Produktionsmenge im Jahr 2005 betrug 785.000 t gebrannten Kalk. Kapazitäten der Öfen, deren Brennstoffenergiebedarf und eingesetzte Brennstoffe sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

An weiteren sieben Industriestandorten der Papier-, Lebensmittel- und chemischen Industrie wird ebenfalls Kalk produziert (Lebensmittel: Agrana Beteiligungs-AG – Tulln und Leopoldsdorf; Papier- und Zellstoff: Mondi Packaging Frantschach GmbH, Nettingsdorfer Papierfabrik AG & Co KG, Zellstoff Pöls AG; chemische Industrie: Solvay Österreich GmbH – Ebensee; Donau Chemie AG – Landeck). In der Papierindustrie werden Drehrohröfen, in der Zuckerindustrie meist Schachtofen eingesetzt. Diese Öfen sind in den nachfolgenden Betriebs- und Emissionsdaten nicht erfasst, Emissionsdaten des Drehrohröfens in Pöls siehe Kapitel 2.11.

Kalköfen der österreichischen Kalkindustrie (Ofenkapazitäten im Jahr 2007): (Österreichische Kalkindustrie 2007)

Ernstbrunn2 Schachtofen mit Erdgas (je 110 t/d)
 Bad IschlRingschachtofen mit Heizöl S 1 % S (180 t/d)
 Steyrling4 GGR-Öfen mit Erdgas (270, 200, 200, 390 t/d)
 Wopfing2 GGR-Öfen mit Erdgas (150, 350 t/d)
 PeggauRingschachtofen mit Erdgas (125 t/d) und Normalschachtofen mit Erdgas oder Koks (140 t/d)
 VilsGGR Ofen mit Heizöl S, 1 % S (150 t/d)
 GollingRingschacht- (265 t/d) und Mehrkammerschachtofen (200 t/d) mit Erdgas.

2.8.2 Energieverbrauch

Tabelle 11: Betriebsdaten der österreichischen Kalköfen 2004 (Quelle: ÖSTERREICHISCHE KALKINDUSTRIE 2006).

	Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativ-Ofen	Ringschachtofen	Andere Schachtofen
Kapazität der einzelnen Öfen [t/d]	150–390	140–220	100–200
Spezifischer Brennstoffenergieverbrauch [MJ/t Branntkalk]	3.500–3.800	4.200–4.700	3.800–5.100
Eingesetzte Brennstoffe	Erdgas, Heizöl S	Erdgas, Heizöl S	Erdgas, Koks
Jährliche Brennstoffmenge; Summe in allen Öfen	Erdgas: 46 Mio. m ³ Heizöl S: 4.000 t	Erdgas: 12 Mio. m ³ Heizöl S: 4.500 t	Erdgas: 13 Mio. m ³ Koks: 1.000 t Holzstaub: 700 t

Der spezifische thermische Energieverbrauch variiert stark mit dem Ofentyp, den geringsten spezifischen Energiebedarf weisen die GGR-Ofen auf. Weitere wesentliche Einflussgrößen auf den Energieverbrauch neben dem Ofentyp sind der Produkttyp (Weich-/Mittel-/Hartbrand), die Feuchte des Rohmaterials, Korngröße, Rest-CO₂-Gehalt des Produkts sowie der Brennstofftyp.

Der durchschnittliche Energieverbrauch für das Kalkbrennen lag in Österreich 2004 bei etwa 3.760 MJ/t Kalk.

Einsatz von biogenen Brennstoffen und Ersatzbrennstoffen

In einem Schachtofen wurden jährlich bis 2005 etwa 700 t Holzstaub zugefeuert. Derzeit werden in österreichischen Kalkwerken keine Abfälle mitverbrannt. Für das Kalkwerk Wopfung wurde um eine AWG-Genehmigung zum Einsatz von Holzabfällen und Braunkohlestaub angesucht. In einigen europäischen Ländern werden bereits Abfälle in Kalkwerken mitverbrannt. Derzeit liegt der Substitutionsgrad primärer Brennstoffe in der Kalkindustrie europaweit im Schnitt bei 4–5 %, wobei bei einzelnen Produkten kein Ersatzbrennstoffeinsatz möglich ist.

2.8.3 Emissionen der österreichischen Kalkindustrie und deren Minderung

Von den österreichischen Kalkwerken wurden dem Umweltbundesamt aggregierte Ergebnisse von Emissionseinzelmessungen, gruppiert nach Ofentypen zur Verfügung gestellt, diese sind in nachfolgender Tabelle gemeinsam mit den Messergebnissen der behördlichen Kontrollen sowie den im Rahmen von Anlagenbesichtigungen zur Verfügung gestellten Messergebnissen zusammengefasst.

Der Bezugszeitraum für die angegebenen Konzentrationen differiert zwischen 30 Minuten und einem Tag, die Werte wurden in Einzelmessungen ermittelt.

Tabelle 12: Emissionsbereiche von Kalköfen in Österreich (Einzelmessungen), alle angegebenen Messwerte sind auf 10 % Sauerstoff bezogen (Quellen: ÖSTERREICHISCHE KALKINDUSTRIE 2006, LEUBE 2006, WOPFING 2005, PRÜFBERICHTE STEYRLING 2003–2005).

Parameter	Einheit	Konzentrationsmesswerte		
		Gleichstrom-Gegenstrom-Regnerativofen	Ringschacht-ofen	Andere Schachttöfen
Abgasmenge	Nm ³ /h	15.000–45.000	11.000–20.000	7.500–22.000
Sauerstoffgehalt	Vol.- %	8–12 %	6–15 %	6–17, 5 %
Staub	mg/Nm ³	< 5–20		
HCl	mg/Nm ³	0,6–3,6		
HF	mg/Nm ³	0,01–0,14		
NO _x als NO ₂	mg/Nm ³	20–150	50–250	50–< 250
SO _x als SO ₂ *	mg/Nm ³	< NWG–100	< NWG–10	< 20
CO	mg/Nm ³	7–220 (Weichbrand) –5.000 (Hartbrand)	100–3.000	10–5.000
Gesamt-C*	mg/Nm ³	< 100	< 10	< 10

Parameter	Einheit	Konzentrationsmesswerte		
		Gleichstrom- Gegenstrom- Regenerativofen	Ringschacht- ofen	Andere Schachtofen
Σ Cd/Tl	mg/Nm ³	0,0001–0,002		
Hg	mg/Nm ³	0,0001–0,003		
Σ Sb/As/Pb/Cr/Co /Cu/Mn/Ni/V/Sn	mg/Nm ³	0,0001–0,0052		
PCDD/F	ng _{TE} /Nm ³	< 0,05	< 0,03	< 0,03
Benzol	mg/Nm ³	< 0,04		
Benzo-a-pyren	mg/Nm ³	< 0,0003		

NWG Nachweisgrenze

* stark vom Rohstoff abhängig

Monitoring

Die Messung der Emissionen erfolgt diskontinuierlich in Abständen von 1–3 Jahren. Nach der Neuerrichtung des GGR-Ofens im Kalkwerk Peggau müssen folgende Luftschadstoffe kontinuierlich gemessen werden: Staub, NO_x, SO₂ und CO.

Emissionen in die Luft

Bei der Kalkproduktion – auch von Hartbranntkalk – mit einem gasbefeueren GGR-Ofen sind NO_x-Emissionen < 100 mg/Nm³ üblich. Im Kalkwerk Wopfung, das zwei GGR-Öfen betreibt, wurden in Einzelmessungen Emissionswerte von 20 mg/Nm³ gemessen. Für dieses Kalkwerk wurde um eine Genehmigung zum Einsatz von Abfällen (u. a. Holz, Sägespäne, Braunkohlestaub) angesucht, die geplante Substitution liegt bei 60 % (17.000 t Abfälle/a). Durch den Einsatz stickstoffhaltiger Abfälle (z. B. Holz) wird von einem Anstieg der NO_x-Emissionen auf max. 200–500 mg/Nm³ ausgegangen (WOPFING 2005).

Im Kalkwerk Tagger in Golling, wo ein Ringschachtofen und ein Mehrkammer-schachtofen in Betrieb sind, wurde in einem mehrtägigen Versuchsbetrieb mit Holzstaub (Substitution 10 %) kein signifikanter Einfluss des Holzstaubeinsatzes auf die (NO_x-)Emissionen festgestellt. Im Normalbetrieb werden folgende Emissionswerte gemessen (diskontinuierlich, extern alle drei Jahre, intern jährlich): NO_x 50–200 mg/Nm³ (der niedrigere Wert wird beim Ringschachtofen erreicht; Grenzwert lt. Bescheid 500 mg/Nm³), Staub 5–10 mg/Nm³, Werte für SO₂ liegen unter der Nachweisgrenze (LEUBE 2006).

Laut Prüfberichten des Kalkwerks Steyrling werden Staubemissionen aus den Ofenanlagen von 1,4–6,8 mg/Nm³ (HMW), NO_x-Emissionen < 100 mg/Nm³ sowie CO-Emissionen < 50 mg/Nm³ erreicht. Die Herstellergarantie für die Filteranlagen beträgt < 10 mg/Nm³ (BESCHIED STEYRLING, PRÜFBERICHTE STEYRLING 2003–2005).

Die SO₂-Emissionen sind in der Regel niedrig, teilweise liegen die Emissionen sogar unter der Nachweisgrenze. Bei der Verwendung schwefelhaltiger Rohstoffe kommt es zu höheren SO₂-Emissionen bis zu 100 mg/Nm³.

Alle Werte sind bezogen auf einen O₂-Gehalt von 10 %.

Minderung der Staubemissionen aus gefassten Quellen

Zur Entstaubung der Öfen werden in Österreich Gewebefilter mit einer Abscheideleistung von durchwegs 99,9 % eingesetzt. Diese Entstaubungstechnologie ist unabhängig vom Ofentyp. Die Investkosten, ohne die Filterkosten und ohne Peripherie, lagen in den österreichischen Werken zwischen 350.000 und 500.000 €. Die Betriebskosten liegen bei 0,5–1 €/t Produkt. Die Standzeit der Filterschläuche liegt dzt. im Schnitt bei etwa 15.000 Betriebsstunden.

Andere relevante Staubquellen, wie Hydratanlagen, Verteilanlagen, Siebanlagen, Mahlanlagen und Verladung sind größtenteils mit Gewebefiltern ausgestattet. In einigen Werken werden die Abgase aus der Hydratanlage über Nassentstauber gereinigt.

Bei den abgeschiedenen Filterstäuben handelt es sich um gebrannten Kalk, der entweder dem Produkt zugesetzt wird, oder in angeschlossenen Zementwerken (an einigen Standorten befinden sich auch Zementanlagen) weiterverwendet wird.

Minderung der Staubemissionen aus diffusen Quellen

Zur Minderung diffuser Staubemissionen werden einzelne Anlagenteile eingehaust oder gekapselt; Beispiele aus österreichischen Werken: Förderbänder mit Material aus dem Steinbruch verlaufen unterirdisch; Brech- und Siebanlagen sind gekapselt; Fördereinrichtungen und Mahlanlagen sind gekapselt und an Entstaubungsanlagen angeschlossen (Staubgehalt der Abluft < 5–20 mg/m³).

Die Verladung von gebranntem Kalkstein auf Lkws erfolgt in mehreren Werken mit Rüsseln, die auf die Höhe der Lkw-Ladefläche eingestellt werden. Die Rüssel bewegen sich während des Materialabwurfs von der Ladefläche beginnend nach oben. Nach Erreichen der gewünschten Ladehöhe bewegt sich der Lkw etwa 30 cm nach vorne und es wird ein weiterer Haufen aufgeladen. Die Rüssel sind mit Absaugvorrichtungen ausgestattet, wodurch eine staubfreie Verladung erfolgt. Organisatorische Maßnahmen sind z. B. das Sauberhalten und Befeuchten von Verkehrswegen. Eine Herausforderung stellen lt. Auskunft zum Teil der Werksverkehr sowie die Lagerung einzelner Stoffe dar.

Minderung der NO_x-Emissionen

In Österreich liegen die NO_x-Emissionen ohne Minderungsmaßnahmen im Bereich von 20–250 mg/Nm³ (10 % O₂, diskontinuierliche Messungen).

Sekundärmaßnahmen zur Minderung der NO_x-Emissionen werden in österreichischen Werken aufgrund des niedrigen Emissionslevels daher nicht gesetzt. Primärmaßnahmen neben Brennstoffauswahl und Prozesssteuerung sind – da bei den meisten Ofentypen der Brennstoff direkt in der Schüttung verbrannt wird – nach Auskunft der österreichischen Kalkindustrie (2006) nicht möglich. Ebenso verhält es sich mit der SNCR-Anlage.

Die niedrigsten NO_x-Emissionen sind beim Kalkbrand im Schachtofen erreichbar.

Abwasser

Vor der Aufgabe des Kalksteins in den Ofen wird dieser meist gewaschen, um natürliche Verunreinigungen wie Ton und Sand zu entfernen. In einem österreichischen Werk wurde gezeigt, dass das Waschwasser durch Absetzen und Filtration



wieder aufbereitet und vollständig dem Waschprozess rückgeführt werden kann, der daher abwasserfrei ist. Pro Tag werden dem Waschkreislauf 10 m³ Frischwasser zugeführt, der abgetrennte Filterkuchen wird im angeschlossenen Zementwerk als Rohmaterial eingesetzt. In einem anderen Werk wird das Waschwasser durch Sedimentation gereinigt.

Abfälle

Nach der Kalksteinwäsche abgetrennte Filterkuchen/Schlämme werden wieder eingesetzt, z. B. in der Zementindustrie. Filterstäube werden meist vollständig in den Brennprozess rückgeführt oder dem Produkt direkt zugeführt.

2.8.4 Emissionsbegrenzungen in Österreich

Bestehende Genehmigungen

In Genehmigungsbescheiden für österreichische Kalkwerke finden sich zum Teil Grenzwerte für Staubemissionen – festgelegt für die verschiedenen Quellen – und für NO_x-Emissionen aus dem Ofenbetrieb. Die Einhaltung der Werte ist in Abständen von 1–3 Jahren zu überprüfen (Ofenanlage und Nebenaggregate), z. T. nur Erstabnahme (Nebenaggregate):

Staub

- Trocknungs-, Sieb-, Kalkbrech- und Förderanlage, Kalkaufbereitung, Becherwerke, Übergabestellen der Fördereinrichtungen, Mischer, Brecher etc.: 50 mg/Nm³;
- Hydratanlage: 20–100 mg/Nm³;
- Ofenabluft 20–50mg/Nm³HMW (bezogen auf 10 % O₂).

NO_x

- 500 mg/Nm³, bei Einsatz von Heizöl S 750 mg/Nm³ (bezogen auf 10 % O₂).

Gesetzliche Regelungen

Der Betrieb der österreichischen Kalköfen erfolgt mit Regelbrennstoffen wie Erdgas, Heizöl S oder Koks. Einzig in den Schachtöfen bzw. Mischfeueröfen wurden bis 2005 in Summe jährlich etwa 700 t Holzstaub zugefeuert. Dieser unterliegt nicht den Regelungen der Abfallverbrennungsverordnung, weshalb Bestimmungen dieser Verordnung nicht zum Tragen kommen.

Zukünftiger Bescheid Kalkwerk Peggau

Im Kalkwerk Peggau wurde um Genehmigung zum Neubau eines GGR-Ofens mit einer Kapazität von 330 t/d Kalk angesucht. Neben dem neuen Ofen soll auch die Genehmigung für den Betrieb des Ringschachtofens aufrecht bleiben, der Betrieb des konventionellen Schachtofens soll eingestellt werden. Die im neuen Bescheid festgelegten Emissionsbegrenzungen sind in Tabelle 13 angeführt. Für HCl, HF und Schwermetalle sind ebenfalls Grenzwerte vorgesehen (diskontinuierliche Messung einmal jährlich).

Tabelle 13: Zukünftige Emissionsbegrenzungen im Kalkwerk Peggau; alle Werte sind auf 11 % Sauerstoff bezogen (Quelle: PEGGAU 2007).

Parameter	Grenzwert [mg/Nm ³]
kontinuierlich (Halbstundenmittelwerte)	
Staub	10
NO _x	250
SO ₂	50
CO	Messverpflichtung
diskontinuierlich (einmal jährlich)	
Hg	0,05

2.9 Kalkherstellung am Beispiel des Kalkwerks Wopfing (Wopfing Baustoffindustrie GmbH) (WOPFING 2005)

Im Steinbruch Dürnbach werden jährlich etwa 1,1 Mio. t Kalk im Etagenbau abgebaut. In diesem Steinbruch befinden sich Lagerstätten an Dachsteinkalk, einem Kalk mit sehr hohem Kalksteinreinheitsgrad und Opponiter Kalk, einem Kalkstein mit höherem Tongehalt. Der Kalkstein wird mittels Lkw zu einer semimobilen Brecheranlage transportiert. Dort wird das lehmige Material durch Vorabsiebung entfernt, der Kalkstein gebrochen und in Abhängigkeit von der Korngröße in einen von zwei Förderschächten aufgegeben. Nach dem untertägigen Nachbrechen wird der Kalkstein durch einen unterirdischen Stollen (Gesamtlänge 1 km) mittels Förderband zur Straße befördert. Beim Bremsen des Förderbandes wird durch einen Generator Strom gewonnen, dieser wiederum wird zum Betrieb des Förderbandes eingesetzt. Die Investkosten zur Errichtung der beiden Förderschächte und des Förderstollens in der Länge von 750 m sowie die Anschaffung der semimobilen Brecheranlage und des unterirdischen Nachbrechers beliefen sich auf etwa 7,23 Mio. €. (WOPFING 2005)

Ein Teil des gewonnenen Kalksteins wird gewaschen, vermahlen und verladen; ungebrannter Kalk wird u. a. in der Zuckerindustrie, Dünger- und Futtermittelindustrie eingesetzt. Ein anderer Teil wird in einen der beiden GGR-Öfen aufgegeben; der Teil des Kalksteins, der durch das Brechen bzw. die Förderung eine zu kleine Körnung für den Einsatz in den Kalköfen aufweist (< 20 mm), wird – ebenso wie der tonhaltige Kalk – in das Zementdrehrohr des ebenfalls am Standort befindlichen Zementwerks der Wopfing Baustoffindustrie GmbH eingebracht.

Kalkstein, der in den beiden GGR-Öfen gebrannt wird, verlässt nach dem Brand mit etwa 60–70 °C den Ofen und wird in die Stückkalkanlage gefördert. Diese besteht aus einer Sieb-Verteil-Brech-Siloanlage und befindet sich in einem Gebäude. Die einzelnen Arbeitsschritte sowie der Transport des Materials zwischen den Aggregaten erfolgen ebenfalls eingehaust, die Abluft der Absaugungen wird über Gewebefilter abgeführt. Nach der Stückgutanlage wird ein Teil des Materials direkt verladen, ein Teil nach der Vermahlung verladen und ein Teil zu Kalkhydrat gelöscht.

Der Transport der Fertigprodukte und der Rohstoffe erfolgt am Standort Wopfing fast ausschließlich per Lkw; der Anteil des Bahntransports ist sehr gering, da einerseits direkt zu Baustellen geliefert wird und andererseits die Bahn lt. Angaben der Wopfing Baustoffindustrie für kurzfristige Lieferung nicht flexibel genug ist.

2.9.1 Kalkbrand

Historische Entwicklung:

- 1904: Ringofen
- 1940: 2 Kalkschachtöfen
- 1957: weltweit erster Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativ-Ofen (GGR-Ofen) mit 2 Schächten
- 1963: weltweit erster GGR-Ofen mit 3 Schächten und rechteckigem Querschnitt, gasbefeuert, 150 t/d
- 1970: Inbetriebnahme eines 350 t/d GGR-Ofens (3 Schächte mit rundem Querschnitt), gasbefeuert.

Der **GGR-Ofen** (Maerz Ofen, Schmid-Hofer Ofen, Wopfinger Ofen) wurde in Wopfing entwickelt und besteht i. d. R. aus zwei Schächten. In einen der beiden Schächte wird von oben Kalkstein aufgegeben, der durch den Schacht nach unten wandert. Die Aufgabekörnung in einem Ofen liegt bei 60–110 mm, im anderen bei 20–60 mm; das Brennen von kleineren Körnungen ist im normalen GGR-Ofen aufgrund des hohen Druckverlustes nur bis 16 mm möglich, darunter sind spezielle Kleinsteinoefen notwendig.

Die Durchlaufzeit des Kalksteins durch den Ofen beträgt durchschnittlich 24 Stunden (bei Hartbranntkalk bis zu 36 Stunden). In der Brennzone des Ofens durchströmt das Abgas im Gleichstrom den Stein. Über Überströmkanäle, die sich unterhalb der Brennzone befinden, strömt das Abgas in den/die anderen Schacht/Schächte, wärmt im Gegenstrom das Gestein vor und verlässt mit 70–110 °C den Ofen. Der gebrannte Kalkstein verlässt am unteren Ende des Schachts mit etwa 60–70 °C den Ofen. Die Umschaltzeit zwischen den Schächten erfolgt nach etwa 15 Minuten. Nach dem Umschalten wird in den dem Brennprozess vorgeschalteten Schacht Material aufgegeben.

Die Ofenbefeuerung (mit Erdgas) erfolgt in einem Ofen über 19 Lanzen pro Schacht. Es werden etwa 100 m³ Erdgas/t Branntkalk (entsprechend 3.600 MJ/t Branntkalk) bzw. 1.600 m³ Erdgas/h (350 t Kalk/Tag bzw. 16 t/h) eingesetzt; der Abgasvolumenstrom beträgt rd. 30.000 Nm³/h. Strom wird zur Überwindung des Druckverlustes, der max. 0,5 bar betragen kann, und zum Umschalten der Brenner benötigt.

Die Brenntemperaturen sind vom gewünschten Produkt abhängig und liegen bei 1.200–1.300 °C für Weichbranntkalk und bei 1.400–1.500 °C bei Hartbranntkalk. 910 °C werden zum Austreiben des CO₂ aus dem Kalkstein benötigt. Temperaturen bis zu 1.500 °C sind nötig, um bei Körnungen bis 110 mm das Brennen des Kerns sicherzustellen.

Der GGR-Ofen ist sehr gut zur Herstellung von Weichbranntkalk geeignet; zur Herstellung von Hartbranntkalk ist der Schachtofen mit einer Beheizung von unten besser geeignet, wobei die Verweilzeit bis zu 40 Stunden betragen kann.

Der Wirkungsgrad des GGR-Ofens liegt bei 80 %; Verluste werden durch die Abstrahlung des Ofens und durch den Steinaustrag bzw. das Abgas verursacht.

Derzeit werden die Öfen in Wopfing mit Erdgas betrieben. Aufgrund des steigenden Erdgaspreises soll in Zukunft auch Holz als Brennstoff eingesetzt werden. Es wurde bereits um eine Genehmigung zum Einsatz von Abfällen (u. a. Holz, Sägespäne) angesucht, die geplante Substitution liegt bei 60 % (17.000 t Abfälle pro Jahr).

2.9.2 Emissionen und Minderungsmaßnahmen

Staub

Die beiden GGR-Öfen in Wopfing sind seit 1990 mit je einem Gewebefilter ausgestattet. Diese werden derzeit im Überdruckbereich betrieben, wodurch vor dem Kamin kein Gebläse mehr erforderlich ist. Hierbei ergibt sich das Problem des Abdichtens der Austragsschnecke. Im Zuge von Modernisierungen sollen Unterdruckfilter eingesetzt werden. Die Standzeit der Filterschläuche liegt dzt. im Schnitt bei etwa 15.000 Betriebsstunden. Der Filterstaubanfall im Kalkwerk Wopfing beträgt bei einer Produktion von 16 t/h etwa 100 kg/h. Dabei handelt es sich um gebrannten Kalk, der aufgrund der Gasfeuerung rein ist und wieder in der Produktion eingesetzt werden kann.

Zur Beladung der Lkws mit gebranntem Kalkstein werden Rüssel, die auf die Höhe der Ladefläche eingestellt werden eingesetzt. Die Rüssel bewegen sich während des Materialabwurfs von der Ladefläche beginnend nach oben. Nach Erreichen der gewünschten Ladehöhe bewegt sich der Lkw 30 cm nach vorne und es wird ein weiterer Haufen aufgeladen. Die Rüssel sind mit Absaugvorrichtungen ausgestattet, wodurch eine staubfreie Verladung erfolgt.

Die Stückkalkanlage, bestehend aus einer Sieb-Verteil-Brech-Siloanlage, befindet sich in einem Gebäude. Die einzelnen Arbeitsschritte sowie der Transport des Materials zwischen den Aggregaten erfolgen ebenfalls eingehaust, die Abluft der Absaugungen wird über Gewebefilter abgeführt. Der durch den Werksverkehr verursachte diffuse Staub ist laut Anlagenbetreiber schwer in den Griff zu bekommen.

Am gesamten Werksgelände (Zement- und Kalkproduktion) sind an die 250 Gewebefilter in Betrieb, wobei das letzte Kiesbettfilter – Klinkerkühlerfilter der Zementproduktion – im nächsten Jahr ebenfalls durch ein Gewebefilter ersetzt werden soll (Kosten ~ 1,8 Mio. €).

Stickoxide – NO_x

Bei der Kalkproduktion, auch von Hartbranntkalk, mit einem gasgefeuerten GGR-Ofen sind laut Auskunft des Anlagenbetreibers NO_x-Emissionen < 100 mg/Nm³ üblich; die Emissionen aus den beiden Öfen am Standort Wopfing liegen bei 20 mg/Nm³.

Für das Kalkwerk Wopfing wurde um eine AWG-Genehmigung zum Einsatz von Abfällen (u. a. Holz, Sägespäne, Braunkohlestaub) angesucht, durch den Einsatz stickstoffhaltiger Abfälle (z. B. Holz) wird von einem Anstieg der NO_x-Emissionen auf max. 200–500 mg/Nm³ ausgegangen.

2.10 Kalkherstellung am Beispiel des Kalkwerks Tagger in Golling (Zementwerk Leube GmbH) (LEUBE 2006)

Der Kalkstein wird vom Steinbruch über einen vertikalen Schacht (220 m Höhe) und ein Förderband (380 m) ins Werk transportiert. Dort wird der Rohstoff in drei Fraktionen geteilt. Die Feinfraktion (Korngröße 0–16 mm) wird abgetrennt und im nahe gelegenen Zementwerk Leube als Rohstoff bei der Klinkerherstellung einge-

setzt. Die beiden anderen Fraktionen (16–50 mm und 50–120 mm) werden für die Branntkalkherstellung verwendet. Vor der Aufgabe in den Ofen wird der Kalkstein gewaschen. Der Kalksteinsand im Waschwasser wird nach dem Absetzen durch Filtration abgetrennt und entwässert. Das Waschwasser wird zur Gänze recirkuliert, wobei täglich 10 m³ Frischwasser zugegeben werden. Der Waschprozess ist somit abwasserfrei. (LEUBE 2006)

2.10.1 Kalkbrand

Die mittlere Kalksteinfraktion (16–50 mm Korngröße) wird in einem Ringschacht-ofen (Kapazität 265 t/d), die Grobfraktion (50–120 mm Korngröße) in einem Mehrkammerschacht-ofen (Kapazität 200 t/d) im Temperaturbereich von 1.180–1.280 °C gebrannt. Die Verweilzeit des Kalksteins in den Öfen liegt zwischen 36 und 48 Stunden, je nach hergestellter Produktqualität.

Die Öfen werden zurzeit ausschließlich mit Erdgas befeuert. In den Jahren 2002 bis 2005 wurde zusätzlich Holzstaub als Ersatzbrennstoff eingesetzt. Die eingesetzten Brennstoffwärmeleistungen betragen 2002 0,3 %, 2003 2,0 %, 2004 2,0 % und 2005 0,5 % der Gesamt-Brennstoffwärmeleistung. In einem Abnahmeversuch gemeinsam mit der Salzburger Landesregierung wurden 400 kg/h über mehrere Tage aufgegeben. Dies entsprach einer Brennstoffwärmeleistung von 10 %. Im Zuge dieser Zuführung von Holzstaub wurden keine Veränderungen bei den Emissionen festgestellt (auch nicht NO_x).

2.10.2 Verwendung des Branntkalks, PCC-Herstellung

Ein Teil des Branntkalks wird an das angeschlossene PCC- (precipitated calcium carbonate) -Werk verkauft, der Rest wird gemahlen und ein Teil davon gelöscht (siehe Abbildung 7). Das angeschlossene PCC-Werk (Unikristall GmbH) übernimmt auch einen Teil der Ofenabgase, welche durch eine Kalksuspension zur Rekarbonatisierung geleitet werden. Dadurch werden CO₂-Emissionen aus dem Kalkbrand wieder chemisch gebunden.

2.10.3 Emissionen und Minderungsmaßnahmen

Die Emissionen aus den Schachtöfen (NO_x und Staub) werden diskontinuierlich gemessen (extern alle drei Jahre, intern jährlich). Die gemessenen Werte betragen für NO_x 50–200 mg/Nm³ (Grenzwert 500 mg/Nm³) und für Staub 5–10 mg/Nm³ (10 % O₂). Die SO₂-Emissionen liegen unter der Nachweisgrenze. Kontinuierlich gemessen werden die Parameter CO, O₂ und CO₂ (für die PCC-Produktion) sowie Ofen- und Prozessbedingungen (z. B. Temperaturen, Flussraten, ...).

Staub

Die heißen Ofenabgase werden von Temperaturen von 250–280 °C (Ringschacht-ofen) bzw. 330–350 °C (Mehrkammerschacht-ofen) auf 120 °C abgekühlt, bevor sie über separate Gewebefilter auf einen Reststaubgehalt der Abluft von 5–10 mg/Nm³ (10 % O₂) entstaubt werden. Für die Kühlung ist ein Wärmetauscher installiert, die entstehende Wärme wird wintertypisch genutzt (z. B. in den Bürogebäuden). Eine weitere Nutzung wäre möglich, jedoch gibt es keine Abnehmer im Umkreis des Werks.

Abgase aus der Hydratanlage werden über einen Nassentstauber entstaubt. Beim Kalklöschten verdampft ein Teil des zugegebenen Wassers. Der entstehende Dampf wird von einem Ventilator in ein Brüdenrohr gesaugt und anschließend in die Sprühkammer geleitet. In dieser Kammer wird Wasser fein zerstäubt, im entstehenden Sprühnebel wird mitgerissenes Hydrat ausgewaschen. Der gereinigte Wasserdampf verlässt über einen Kamin die Anlage, die Brüden gelangen wieder in den Kalklöschtrog. Eine Prinzipskizze der Hydratanlage inkl. Nassentstauber ist in Abbildung 7 dargestellt.

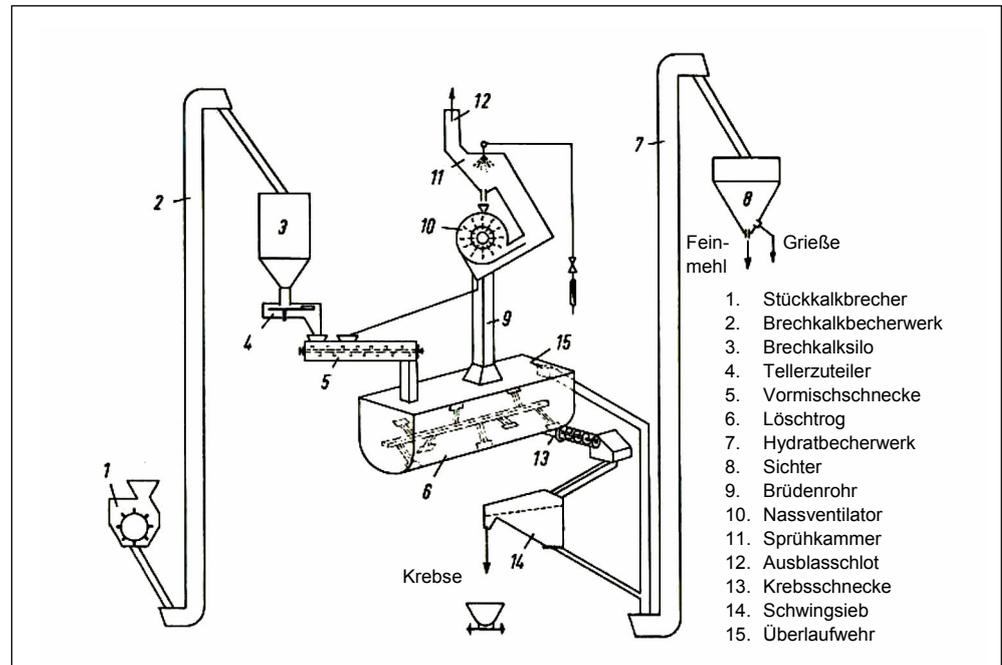


Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer Trockenlöschanlage (Quelle: SCHIELE & BERENTS 1972)

2.11 Kalkherstellung in anderen Industriesektoren am Beispiel der Zellstoff Pöls AG (UMWELTBUNDESAMT 2004)

Im Papier- und Zellstoffwerk Pöls wird nach dem Kraft-Prozess (Sulfat-Prozess) Zellstoff produziert. Jährlich werden 320.000 t Zellstoff und 12.000 t Papier hergestellt.

Der im Prozess anfallende Kalkschlamm wird in einem erdgasbefeuerten Drehrohrföfen zu CaO zurückgebrannt, welches wieder in den Prozess rückgeführt wird. Der Drehrohrföfen ist zur Staubabscheidung mit einem Elektrofilter ausgestattet. Zur Minderung der NO_x-Emissionen ist der Brenner in Low-NO_x-Bauweise ausgeführt. In nachfolgender Tabelle sind die Emissionen aus dem Jahr 2002 dargestellt:



Tabelle 14: Emissionen und Emissionsgrenzwerte des Kalkdrehrohrofens der Zellstoff Pöls AG für das Jahr 2002 (Werte bezogen auf 5 % O₂). (Quelle: UMWELTBUNDESAMT 2004)

Parameter	Einheit	Messung	Grenzwert
Rauchgasvolumen	Nm ³ /h _{tr0}	25.430	
SO ₂	mg/Nm ³	11,3	250 ¹⁾ /150
NO _x	mg/Nm ³	649,2	800
Staub	mg/Nm ³	47,6	50
CO	mg/Nm ³	47,6	250
VOC	mg/Nm ³	3,6	50
TRS ²⁾	mg/Nm ³	3,92	10

¹⁾ mit Starkgasverbrennung; ²⁾ TRS = total reduced sulfur, angegeben als S

3 GIPS

3.1 Überblick über die Gipsindustrie weltweit und in Europa

3.1.1 Gipsproduktion weltweit

Der weltweite Verbrauch an Gipsrohstoffen in allen Formen im Jahr 2003 wird auf 149 Mio. t geschätzt (ROSKILL 2004).

Im Jahr 2006 wurden weltweit 119 Mio. t Naturgips abgebaut. Der größte Produzent weltweit sind die USA mit einem Anteil von 18 %% an der weltweiten Gesamtproduktion (21,2 Mio. t Naturgips), der zweitgrößte Produzent ist der Iran mit einem Anteil von 11 % (13 Mio. t). Weitere wichtige Produzentenländer sind Spanien, Kanada, China, Mexiko und Thailand (MINERAL COMMODITY 2007).

Naturgips ist die häufigste Form von Gips, die weltweit als Rohmaterial verwendet wird, jedoch zeigte der Verbrauch von synthetischen Chemiegipsen in den letzten Jahren einen scharfen Anstieg, insbesondere in Europa und Nordamerika. Mehr als 200 Mio. t Chemiegips, der Großteil davon Phosphogips, fallen jährlich weltweit an. Der am häufigsten verwendete Chemiegips fällt bei der Rauchgasentschwefelung von Kohlekraftwerken an, der so genannte REA-Gips. Andere Arten von Chemiegips, wie z. B. Titanogips, Fluorogips und Phosphogips können verwendet werden, der Verunreinigungsgrad sowie die Verfügbarkeit von Naturgips beeinflussen die Nachfrage jedoch stark. Die Verwendung von REA-Gips in den Industrieländern begann in den 90er Jahren zu steigen und es wird ein weiterer Anstieg erwartet. Dieser Anstieg wurde von zwei Hauptfaktoren verursacht, die die Stromerzeuger betrafen: die Einführung von Umweltgesetzgebung in den 80er Jahren und die zunehmenden Kosten für die Entsorgung der Abfälle aus den Kraftwerksanlagen (ROSKILL 2004).

3.1.2 Gipsverbrauch nach Sektoren

Der größte Gipsverbraucher ist die Zement- und Betonherstellung (51 %), gefolgt von der Herstellung von Putz- und Stuckgips (inkl. Gipswandbauplatten) mit einem Anteil von 39 %. Der dritte Hauptanwender von Gips ist die Landwirtschaft. Die Zementindustrie wird weiterhin der größte Markt für Gips bleiben, trotz der steigenden Stuck- und Putzgipsproduktion in Nordamerika, Europa und Asien. In den nächsten Jahren wird der Verbrauch an REA-Gips stärker steigen als alle anderen Formen von Gipsrohstoffen (ROSKILL 2004).

3.1.3 Gipsproduktion in Europa

Die europäische Gipsindustrie betreibt etwa 160 Abbaubetriebe sowie 200 Anlagen zur Gipsherstellung. Der Anteil der EU an der weltweiten Gipsproduktion beträgt 18 % (21,6 Mio. t Naturgips).

3.2 Gipsrohstoffe und -produkte

3.2.1 Rohstoffe

Mit **Gips** werden sowohl das in der Natur vorkommende Gipsgestein (Kalziumsulfat-Dihydrat und die kristallwasserfreie Form, das Anhydrit) und diesem entsprechende Nebenprodukte und Abfälle aus industriellen Prozessen, als auch die Produkte, die beim Brennen dieser Ausgangsstoffe entstehen, bezeichnet.

Naturgips und Naturanhydrit kommen gesteinsbildend in der Natur in großen und leicht zugänglichen Lagerstellen vor. Sie können von der Lagerstätte her mit weniger wasserlöslichen Verbindungen wie Kalkstein, Dolomit oder Tonen verunreinigt sein, die jedoch in geringen Mengen die Brauchbarkeit des Rohstoffs nicht beeinträchtigen. Die vorkommenden Gesteine haben sehr unterschiedliche Gefüge, von feinkörniger Struktur über spätigen, blättrigen Gips (Mariengips) bis zu Faser-gips oder durchscheinende, kompakte Gipse (Alabaster).

Bei der Herstellung von Nassphosphorsäure, Fluorwasserstoff und anderen Säuren sowie bei der Rauchgasentschwefelung (**REA-Gips**) und der Abwasseraufbereitung fallen **Chemiegips/Chemieanhydrit** in großen Mengen als feuchte, feinteilige Abfallstoffe an. Die darin enthaltenen Gipskristalle werden durch Abtrennung, Waschen und Filtration gezielt gewonnen. Chemiegipse enthalten anorganische und organische Verunreinigungen, welche durch Flotation, Waschen und Umkristallisieren beseitigt werden müssen und sind nicht in jedem Fall für die Baustoffherstellung geeignet. Phosphogipse weisen meist eine leicht erhöhte Radioaktivität auf – bedingt durch das Rohmaterial bei der Phosphorsäureherstellung.

Eine bedeutende Rolle als Ersatzrohstoff spielt REA-Gips, welcher in gleicher Weise wie Naturgips zur Herstellung der verschiedenen Gipsprodukte geeignet ist. REA-Gips ist in der Regel sehr rein, während Naturgips Fremdstoffe (Calcit, Dolomit, Ton etc.) enthalten kann. Unterschiede zwischen Naturgips und REA-Gips im Gehalt an Spurenelementen sind meist gering.

3.2.2 Gipshydratphasen

Im $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -System existieren fünf verschiedene Phasen: Kalziumsulfat Dihydrat, Kalziumsulfat Halbhhydrat, Anhydrit III, Anhydrit II, Anhydrit I. Dihydrat und Anhydrit II kommen in der Natur vor oder fallen bei chemischen Prozessen an; die metastabilen Phasen Halbhhydrat und Anhydrit III sowie das erbrannte Anhydrit II werden durch Dehydration aus dem Dihydrat erhalten und sind technisch von Bedeutung. Anhydrit I ist nur bei Temperaturen $> 1.180\text{ °C}$ beständig und hat keine technische Bedeutung (WINNACKER & KÜCHLER 1983).

Die Dehydration in der Technik erfolgt unter hohen Temperaturen, um die Verweilzeit in den Brennaggregaten möglichst gering zu halten. Eine Reindarstellung der einzelnen Phasen ist durch die kurze Zeit zur Einstellung der Gleichgewichte praktisch nicht möglich, so dass technische Gipse fast immer Gemische aus verschiedenen Phasen des $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Systems sind.

Als Besonderheit des technisch gebrannten Anhydrit II (Hochbrandgips) haben sich drei verschiedene Reaktionsstufen in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und -zeit herausgestellt. Die Reaktionsstufen unterscheiden sich in ihrer unterschiedlichen Reaktionsfreudigkeit mit Wasser.

- Anhydrit II-s (schwerlöslich) bis etwa 500 °C,
- Anhydrit II u (unlöslicher) zwischen 500 und 700 °C,
- Anhydrit II E (Estrichgips) über etwa 700 °C.

Die Grundlage zur Verwendung von Gips als Bau- und Mörtelstoff bildet die Fähigkeit des Kalziumsulfat Dihydrats zur Dehydratation und die des Halbhydrats und des Anhydrits zur Rehydratation zum Dihydrat. Beim Erhitzen verliert Gips Kristallwasser, das entstehende Kalziumsulfat (gebrannter Gips) bildet mit Wasser bei Raumtemperatur wieder das ursprüngliche Dihydrat, den abge bundenen Gips.

Tabelle 15: Phasen im System $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (WINNACKER & KÜCHLER 1983, ULLMANN 2002).

Phase	Bezeichnungen	Kristallwasser- gehalt [%]	Dichte [g/cm ³]	Spez. therm. Energiebe- darf für die Dehydratation aus Dihydrat [MJ/t Produkt]	Entstehungs- temp. in der Technik [°C]
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kalziumsulfat Dihydrat	Gips, Gipsstein, Rohgips, Chemiegips, abge bundener Gips	20,92	2,31	–	< 40
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ β Kalziumsulfat Halb- hydrat	β Halbhydrat; β Gips; Stuckgips, Niederbrandgips	6,21	2,619– 2,637	597	120–180 (trocken)
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ α Kalziumsulfat Halb- hydrat	α Halbhydrat, α Gips, Au- toklavengips	6,21	2,757	583	80–180 (nass)
CaSO_4 III Anhydrit III, lösliches An- hydrit	β Anhydrit III β Anhydrit III' α Anhydrit III	0	2,58	896 863	290 (trocken) 290 (trocken) 110 (nass)
CaSO_4 II Anhydrit II, unlösliches Anhydrit	Anhydrit, Anhydritstein, Ro- hanhydrit, Chemieanhydrit, erbrannter Anhydrit, Hoch- brandgips	0	2,93–2,97	798	300–900
CaSO_4 I Anhydrit I	Hochtemperaturanhydrit	0	n.b.		–

3.3 Herstellung von gebrannten Gipsen

Gebrannte Gipse (Stuckgips, Putzgips und Hochbrandgips) bestehen aus verschiedenen Kalziumsulfat Hydratphasen und werden durch Dehydratation von Kalziumsulfat Dihydrat (Naturgips, REA-Gips sowie Gips aus der Phosphorsäureherstellung) bei Temperaturen von 120–900 °C (je nach Entwässerungsgrad) hergestellt. Als Brennaggregate kommen in Abhängigkeit von der gewünschten Produktqualität sowie der dafür erforderlichen Temperaturen unterschiedliche Brennaggregate zum Einsatz, die im Folgenden beschrieben werden.

3.3.1 Herstellung aus Naturgips

Gewinnung, Zerkleinerung, Homogenisierung

Naturgips und Naturanhydrit werden in Steinbrüchen über Tage und in Gruben unter Tage gewonnen. Das geschossene Gestein enthält im Schnitt 0–3 % Bergfeuchte. Das grobe Gestein wird mittels Prallbrechern, Backenbrechern oder Einwalzenbrechern mit Sieb und Rücklauf zerkleinert. Für die Mittelzerkleinerung kommen Prallmühlen oder Walzenbrecher, für die Feinzerkleinerung Hammer-, Walzenschüssel-, Kugel- oder Pendelmühlen zum Einsatz. Der Zerkleinerungsgrad richtet sich nach dem Brennaggregat oder dem Verwendungszweck des Gipses.

Herstellung von β Halbhydratgips aus Naturgips (Stuckgips)

β Halbhydratgipse werden in trockenen Brennverfahren bei Temperaturen zwischen 120 und 180 °C in indirekt (außen) befeuerten Großkochern, direkt befeuerten Drehrohröfen und Mühlen oder bei 240–260 °C in direkt befeuerten Trägergasanlagen hergestellt.

Drehrohröfen (direkt)

Der Drehrohröfen, bis zu 500 t/d, eignet sich zum Brennen von körnigem Gipsstein bis zu einer Korngröße von 25 mm, der ohne Vortrocknung im Gleichstrom mit den Heißgasen kontinuierlich über eine Dosierbandwaage und Zellenschleuse in den Drehofen aufgegeben wird. Der Ofen ist als drehender Teil nicht ausgemauert und besteht aus dicken Stahlblechen mit Einbauten, die für die gleichmäßige Materialverteilung sorgen.

Trägergas-Brennanlage (direkt)

Ein weiteres eingesetztes Brennaggregat ist die Trägergas-Brennanlage, welche von der Firma maxit in Kuchl/Österreich eingesetzt wird (zwei Aggregate). Der Brand von Gips in einer Trägergas-Brennanlage wurde in der Gipsindustrie erstmals vor 30 Jahren am Standort Kuchl (damals Fa. Moldan) realisiert. Bei diesem Gipsbrennverfahren muss der Gips vor der thermischen Behandlung bereits auf Endfeinheit zerkleinert werden, da die Verweilzeit im Brennaggregat sehr kurz ist. Der Gips wird anschließend an die Mahltrocknung in einem Trägergasstrom, welcher in einem Heißgaserzeuger hergestellt wird, gebrannt. Die Abwärme aus dem Brenn- und Kühlprozess kann zum Großteil im Kreislauf geführt werden, wodurch sich eine günstige Energiebilanz ergibt. Das Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Flexibilität und Gleichmäßigkeit aus. Es sind Gipsprodukte unterschiedlicher Phasenzusammensetzung in konstanter Produktqualität herstellbar. Damit kann wechselweise Stuckgips oder Mehrphasengips erbrannt werden; beim Mehrphasengips wird der Niederbrand-Gips in der ersten Brennstufe bei etwa 250 °C und der Hochbrand-Gips in der zweiten Brennstufe bei etwa 500 °C erbrannt; soll nur Niederbrand-Gips (Stuckgips) hergestellt werden, durchläuft der Materialstrom ungeteilt die Niederbrand-Brennstufe. Es gibt auch Trägergas-Brennanlagen zur Erzeugung von reinem Anhydrit II.

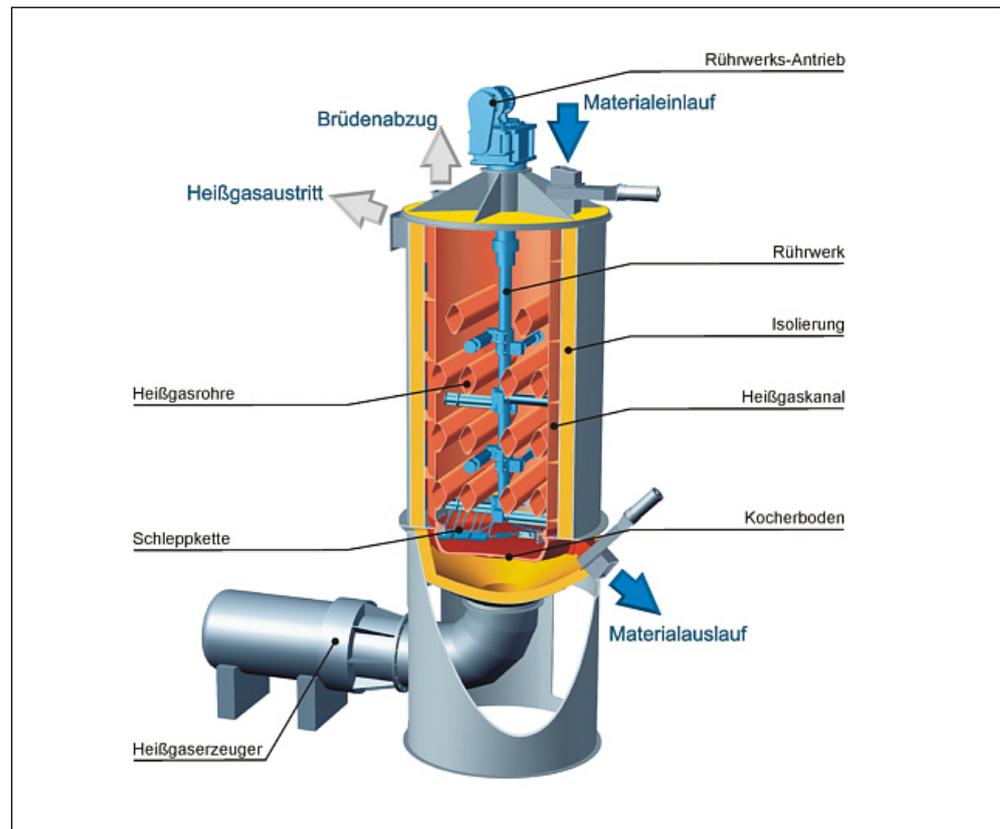


Abbildung 8: Konstruktionsprinzip der Gipskocher der Geb. Pfeiffer AG (Quelle: PFEIFFER 2007).

Großkocher (indirekt)

Ein weiteres Brennaggregat ist der Großkocher (siehe Abbildung 8).

Hierbei wird der Gips vor dem Brand auf eine Korngröße < 2 mm, in modernen Anlagen auf $< 0,2$ mm gemahlen und vorgetrocknet, wodurch die Feinmahlung nach dem Brand entfallen kann. Der vorgetrocknete und bereits gemahlene Gipsstein wird von oben auf den schon im Kocher befindlichen Gipsstein aufgegeben. Mit zunehmendem Brenngrad sinkt der Gips nach unten und der frei werdende Wasserdampf hält die Gipssäule in Bewegung. Der fertig gebrannte Gips wird durch seitlich angesetzte Steigleitungen ähnlich dem Prinzip kommunizierender Röhren kontinuierlich nach oben ausgetragen.

Bei der Herstellung von Stuckgips kommen **beheizte Mühlen** ebenfalls zum Einsatz (z. B. Kugelringmühlen oder Walzenschüsselmühlen) (BUNDESVERBAND DER GIPSINDUSTRIE 2003, ULLMANN 2002, MAXIT 2007).

Herstellung von anhydritisch gebrannten Gipsen und Mehrphasengipsen (Putzgips und Hochbrandgips)

Anhydritisch gebrannte Gipse werden in trockenen Brennverfahren bei Temperaturen zwischen 300 und 900 °C hergestellt (Hochbrandgipse). Der dabei entstehende Anhydrit enthält nebeneinander die drei bereits erwähnten Reaktionsstufen, welche für Putz- und Hochbrandgips in einem bestimmten, vom Rohstein und Brennverfahren abhängigen, konstanten Verhältnis stehen müssen.

Rostbandofen

Ein mögliches Brennaggregat für Hochbrandgips ist der von Knauf entwickelte Rostbandofen mit einer Größe bis zu 1.200 t/d. Vor Aufgabe in den Ofen wird der Gips auf Korngrößen zwischen 4 und 60 mm gebrochen und in vier Siebfraktionen getrennt (z. B. 4–11 mm, 11–25 mm, 24–40 mm, 40–60 mm) und in dieser Reihenfolge von unten nach oben auf das Rostband aufgeschickt. Das so belegte Rostband wird mit 20–35 km/h kontinuierlich unter der Brennhaube hindurchbewegt, wo die Heißgase mit Saugzugventilatoren durch das Gipsbett gesaugt werden. Dabei kann die Temperatur auf 700 °C in der obersten Gipsschicht und 300 °C in der untersten ansteigen; die Platten des Rostes erreichen höchstens 270 °C. Der Gipsstein wird während des Brandes nicht bewegt, wodurch sich nur ein geringer Staubanfall ergibt. Der thermische Wirkungsgrad eines derartigen Ofens liegt bei etwa 70 % (ULLMANN 2002).

Ebenfalls zum Einsatz bei der Herstellung von Putz- und Hochbrandgips kommen **beheizte Mühlen** (z. B. Kugelringmühlen) und **Trägergas-Brennanlagen** (s. o.).

Herstellung von α -Halbhydratgips

α Halbhydratgipse können in nassen Brennverfahren unter Druck in Autoklaven oder drucklos in Säuren oder wässrigen Salzlösungen bei Temperaturen zwischen 80 und 150 °C hergestellt werden. In technischen Anwendungen werden fast ausschließlich Autoklavenanlagen eingesetzt. Dazu wird der Gipsstein mit einer Korngröße von 150–300 mm in Körben in Autoklaven mit einem Inhalt von $\frac{1}{2}$ bis 10 m³ eingebracht. Nach etwa vier Stunden hat sich durch die indirekte oder direkte Beheizung mit Dampf ein Druck von 4–5 bar aufgebaut. Bei diesem Druck wird der Autoklav entleert und der entstandene α -Halbhydratgips sofort in einer Trockenkammer bei 105 °C und normalem Druck getrocknet (ULLMANN 2002).

3.3.2 Herstellung von Chemiegips

Reinigung von Chemiegipsen

Phosphogips

Chemiegips, wie er z. B. bei der Herstellung von Nassphosphorsäure anfällt, enthält als Filterkuchen etwa 20–30 % Feuchtigkeit und enthält beträchtliche Mengen an Verunreinigungen, deren exakte Zusammensetzung und Menge abhängig vom Phosphatgestein sowie vom spezifischen Herstellungsprozess sind. Die radioaktiven Verbindungen, die in geringen Mengen in sedimentärem Phosphatgestein enthalten sind, werden zum Teil in den Gips übergeführt als ²²⁶Ra, was zu einer leicht erhöhten Radioaktivität solcher Gipse führt. Pro Tonne Rohphosphat werden 1,7 t

Gips erhalten, was 5 t Gips pro Tonne Phosphorpentoxid entspricht. Phosphogips wird als Abfall eingestuft und lediglich < 2 % dieses Gipses werden weiterverwendet. Der grundsätzliche Unterschied bei der Verwendung von Phosphogips im Vergleich zum REA-Gips liegt darin, dass Phosphogips durch Flotation, Waschen und Umkristallisieren aufgearbeitet werden muss, um Verunreinigungen zu entfernen und ungeeignete Partikelformen zu verändern.

Investitionen und Aufwendungen für die Reinigung unterscheiden sich beträchtlich und sind abhängig von der Qualität des Chemierohgipses und den Anforderungen an den Reinigungseffekt, der im Hinblick auf die spätere Verwendung des Gipses unterschiedlich ist. Grundsätzlich ist nicht jeder Chemiegips in einen brauchbaren Baugips überführbar (ULLMANN 2002).

REA-Gips

Eine bedeutende Rolle als Ausgangsmaterial für die Baustoffherstellung spielt REA-Gips. REA-Gips entsteht bei der Entschwefelung der Verbrennungsgase fossiler Brennstoffe (Steinkohle, Braunkohle, Heizöl) aus Kraftwerken. Gips aus der Rauchgasentschwefelung ist feuchtes, fein verteiltes, kristallines hochreines $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, der vor der Weiterverarbeitung gewaschen wird, um wasserlösliche Verunreinigungen (Chloride sowie Natrium- und Magnesiumsalze) zu entfernen (ULLMANN 2002).

Die typische chemische Zusammensetzung von REA-Gips wird in Tabelle 16 und Tabelle 17 dargestellt:

Tabelle 16: Typische chemische Zusammensetzung von REA-Gips (CARRC 2003).

Zusammensetzung REA Gips [w %]	
SiO ₂	0,1–6,3
Al ₂ O ₃	0,1–5,1
Fe ₂ O ₃	0,1–5,7
CaO	27–32
MgO	1–4,9
Na ₂ O	0–0,6
K ₂ O	0–0,6
SO ₃	44–46
typ. Feststoffgehalt	5–10

Tabelle 17: Spurenelementkonzentrationen in REA-Gips und Naturgips (CARRC 2003; UMWELTBUNDESAMT 2005).

Element	REA-Gips				Naturgips
	Österreich ¹⁾	Europa ²⁾	Japan	USA ³⁾	
[mg/kg]					
As	n. n.–< 5	< 1–1	2	1	< 1
B	–	< 5–29	< 5	11–21	9
Ba	3–4	< 1–200	13	< 1–6.400	4
Cd	n. n.–< 0,3	< 1–1	2	< 1	< 1
Co	< 0,5–1	–	–	–	–
Cr	< 10–43	3–10	5	9–24	1
Cu	3,2–16	< 1–64	7	< 3–3	7
Hg	< 0,01–< 0,5	< 1–3	< 3	< 1	< 3
Mn	3–< 20	3–49	94	10–35	4
Mo	–	< 1–3	< 1	< 3	2
Ni	1,1–25	< 3–19	17	< 3	2
Pb	0,8–2	1–28	3	1–47	< 1
Sb	n. n.–< 0,2	–	–	–	–
Se	6,8–< 10	< 1–15	< 1	4–6	< 1
Sn	< 1–4	–	–	–	–
Tl	n. n.–< 1	–	–	–	–
V	3,1–59	8–16	21	10–12	27
Zn	< 5–49	< 1–10	16	5–20	5

n. n. nicht nachweisbar

¹⁾ Werte von vier Werken in Österreich

²⁾ Werte von neun Werken in Deutschland und einem Werk in Großbritannien

³⁾ Werte von zwei Werken in den USA

Für die Weiterverarbeitung in der Baustoffindustrie gibt es Spezifikationen und Qualitätsstandards (siehe Tabelle 18). REA-Gips ist in der Regel sehr rein und – wie Naturgips – zur Herstellung der verschiedenen Gipsprodukte geeignet. Es konnte festgestellt werden, dass die Unterschiede zwischen Naturgips und REA-Gips im Gehalt an Spurenelementen meist gering sind (BUNDESVERBAND DER GIPS-INDUSTRIE 2003).

Tabelle 18: Qualitätsstandards für REA-Gips (ULLMANN 2002).

Qualitätsparameter	Qualitätsstandard
Freier Feuchtegehalt, Gew.- %	< 10
CaSO ₄ *2H ₂ O, Gew.- %	> 95,0*
MgO, wasserlösl., Gew.- %	< 0,10
Na ₂ O, wasserlösl., Gew.- %	< 0,06
Cl, Gew.- %	< 0,01
SO ₂ , Gew.- %	< 0,25
pH-Wert	5–9
Farbe	weiß
Geruch	neutral
Toxizität	nicht toxisch

* Die Reduktion des CaSO₄*2H₂O-Gehalts durch inerte Elemente ist nicht diametral.

Herstellung von β Halbhydratgips und Mehrphasengips

Ursprünglich wurden zur Herstellung von β- und Mehrphasengipsen dieselben Brennverfahren eingesetzt wie sie bei Naturgipsen angewandt wurden. Dabei stellten sich aber Unterschiede bei den erhaltenen Produkten (Stuck- und Putzgips) heraus, so dass neue Verfahren für Chemiegipse entwickelt werden mussten. Folgende Änderungen waren nötig (ULLMANN 2002):

- Die Nassreinigung der Chemiegipse musste umgestellt werden.
- Zusätzlich zum Brennaggregat wird ein Trockenaggregat benötigt, da Chemiegipse viel Feuchtigkeit enthalten. Zudem müssen die Aggregate für sehr feinteilige Gipse geeignet sein.
- Zusätzlich ist eine Feinstmahlung oder Umkristallisation erforderlich. Der Grund liegt in der Teilchenform (rhombenförmige dünne bis 300 µm lange Blättchen) des Chemierohgipses, die Verarbeitungsschwierigkeiten verursacht. Diese äußern sich im hohen Anmachwasserbedarf, schlechten Fließfähigkeit und mangelhaften Geschmeidigkeit.

Auf Basis dieser Erkenntnisse wurden spezielle Chemiegipsverfahren entwickelt, deren Investitions- und Produktionskosten höher sind als für vergleichbare Naturgipsverfahren.

Ein Beispiel für ein Chemiegipsverfahren ist das Knauf Chemiegipsverfahren, bei dem nach der Nassreinigung eine Vortrocknung mit einer Teil-Dehydratation verbunden ist. Das Produkt wird unter Zusatz von Kalkhydrat und stöchiometrischen Mengen Wasser umkristallisiert und in eine stückige Form z. B. durch Pelletisieren übergeführt. Anschließend erfolgt in Drehrohröfen mit nachheriger Feinstmahlung oder in Kochern mit vorheriger Feinstmahlung der Brand zu β Halbhydratgips oder auf dem Rostband zu Hochbrandgips. Auf diesem Weg werden β Gipse mit stuckgipsähnlichem Kornaufbau sowie Mehrphasengipse mit größerem, putzgipsähnlichem Kornaufbau hergestellt, wodurch die ungünstige Kristallform und die damit verbundenen Nachteile beseitigt werden (ULLMANN 2002).

Herstellung von α Hydratgips

Ein Verfahren, das eine Verarbeitung ohne Zwischentrocknung ermöglicht, ist das kontinuierlich arbeitende Autoklavenverfahren. Der Filterkuchen aus Chemierohgips wird mit Wasser angemischt und in einer Flotationsanlage von organischen Verunreinigungen befreit. Anschließend werden in einem Waschturm die wasserlöslichen und entfernbaren wasserunlöslichen Verunreinigungen durch Gegenstromwäsche abgetrennt. Die Gipswasserschlämme werden kontinuierlich in den Autoklaven gepumpt und bei Temperaturen $< 150\text{ °C}$ zu α Gips umkristallisiert. (ULLMANN 2002). Durch die Zudosierung von Zusätzen zur Änderung des pH-Werts und zur Veränderung der Kristalltracht in den Autoklaven können α Gipse mit unterschiedlichen Eigenschaften erzeugt werden (ULLMANN 2002).

Der α Gips in wässriger Suspension wird kontinuierlich aus dem Autoklaven abgezogen und in einer Zentrifuge von der wässrigen Phase abgetrennt. Das feuchte Produkt kann direkt zur Herstellung von Gipsbauplatten oder durch Trocknen in pulverförmigen α Gips, der als Fugengips oder ebenfalls für Gipsbauplatten eingesetzt wird, übergeführt werden.

3.4 Herstellung von abbindefähigem Anhydrit

Abbindefähiger Anhydrit kann sowohl aus natürlichem Anhydritstein, aber auch aus Chemieanhydrit hergestellt werden. Die Unterschiede liegen im kristallinen Aufbau der beiden Ausgangsmaterialien. Chemieanhydrit besteht aus sehr kleinen, zu Sekundärteilchen agglomerierten Primärkristallen mit hoher spezifischer Oberfläche und hoher Reaktionsfähigkeit. Naturanhydrit besteht aus großen Primärteilchen, die durch Feinstmahlung in reaktionsfreudigen Zustand gebracht werden.

Bei der Herstellung aus natürlichem Anhydritstein wird dieser in Rohrmühlen oder Prallmühlen feinst gemahlen (Korngrößen $< 0,2\text{ mm}$). Zum Abbinden des fein gemahlene Anhydritpulvers müssen dann neben Anmachwasser noch „Anreger“ – eine Kombination aus Alkali- oder Schwermetallsulfaten und Kalziumhydroxid (etwa 2 m % bezogen auf das Anhydrit) – zugesetzt werden. Ohne diesen Zusatz und ohne die Feinstmahlung würde das Anhydrit so langsam abbinden, dass es bautechnisch nicht einsetzbar wäre.

Chemieanhydrit aus der Flusssäure-Herstellung fällt bereits trocken und in feinsten Form an und wird zur Verwendung als abbindefähiger Anhydrit mit Kalziumhydroxid neutralisiert und ebenfalls durch Feinstmahlung aufbereitet. Als Anreger für die Abbindung werden Sulfate, z. B. Kaliumsulfat und Zinksulfat, zusammen mit Kalziumhydroxid oder Portlandzement verwendet.

3.5 Verwendung von Gipsprodukten und ihre Herstellung

3.5.1 Bau- und Gipsputze

Das traditionelle Verwendungsgebiet gebrannter Gipse ist der Putz. Hierfür sind am besten Mehrphasengipse geeignet, da sie die erforderlichen Eigenschaften haben, wie: kurzer Versteifungsbeginn, langes Versteifungsende; Erhärtungsverlauf entsprechend dem durchschnittlichen Arbeitstempo eines Gipsers; Geschmeidigkeit; Plastizität und Ergiebigkeit; einlagige Verarbeitbarkeit durch bestimmten Kornaufbau, jedoch ohne Zusatz von Chemikalien und körnigen Stoffen (ULLMANN 2002).

Bau- und Putzgipse sind nach DIN 1168, in der die einzelnen Baugipssorten beschrieben und die an sie gestellten Anforderungen sowie zugehörigen Prüfverfahren genannt sind, genormt.

Baugipse, die ohne werkseitig beigegebene Zusätze verwendet werden, sind Stuck- und Putzgipse. Stuckgipse bestehen aus Dehydrationsprodukten des Kalziumsulfats im Niedertemperaturbereich und werden zur Erzeugung von Gipskarton-Bauplatten, Gipsbauplatten, als Innenputz (z. B. Gipsputz, Gipskalkputz, Kalkgipsputz) sowie für Stuck-, Form- und Rabitzarbeiten verwendet. Putzgipse bestehen aus Dehydrationsprodukten des Kalziumsulfat Dihydrates im Hoch- und Niedertemperaturbereich und werden zur Herstellung von Innenputzen oder Rabitzarbeiten verwendet. Putzgips beginnt im Allgemeinen früher zu versteifen, aber ist länger zu bearbeiten als Stuckgips (BUNDESVERBAND DER GIPSINDUSTRIE 2003).

Baugipse mit werkseitig beigegebenen Zusätzen bestehen überwiegend aus Stuck- oder Putzgipsen mit zugesetzten Stellmitteln zur Erzielung bestimmter Eigenschaften. Zudem dürfen Füllstoffe wie Perlite, Kalksteinmehl oder Kalksand in Abhängigkeit von der Baugipssorte zugesetzt werden. Baugipse mit Zusätzen sind Maschinenputz-, Haftputz-, Fertigputzgipse, Ansetz-, Fugen- und Spachtelgips.

3.5.2 Gipskartonplatten

Gipskartonplatten sind werkmäßig gefertigte, im Wesentlichen aus Gips bestehende Bauplatten, deren Flächen und Längskanten mit einem fest haftenden, dem Verwendungszweck entsprechenden Karton ummantelt sind. Wesentliche Platteneigenschaften resultieren aus der Verbundwirkung von Gipskern und Kartonummantelung, wobei der Karton als Armierung der Zugzone wirkt und in Verbindung mit dem Gipskern den Gipskartonplatten die erforderliche Festigkeit und Biegesteifigkeit verleiht. Die Arten, Anforderungen, Verarbeitung und Prüfung von Gipskartonplatten sind genormt. Ausgangsgips dieser Bauteile ist meist β Halbhydrat, weil dieses bei kurzer Versteifungszeit die von der Bauindustrie geforderten Eigenschaften des Fertigprodukts erzielt.

Zur Herstellung der Gipskartonplatten wird Stuckgips mit Wasser und Zusätzen (z. B. Klebstoffe) über Dosiereinrichtungen kontinuierlich in einem Durchlaufmischer zu einem fließfähigen homogenen, schnell versteifenden Brei angerührt. Dieser Brei wird auf eine fortlaufende Kartonbahn aufgetragen, mit einer zweiten Kartonbahn zugedeckt und zu einem voll ummantelten Band geformt. Das zunächst weiche Gipskartonband wird nach kurzer Zeit hart und kann mit der Schere in einzelne Plattenstücke zerschnitten und in einem Etagentrockner getrocknet werden.

3.5.3 Gipswandbauplatten

Gipswandbauplatten sind aus Stuckgips und Wasser hergestellte Bauelemente für nicht tragende Bauteile. Sie können Fasern, Füll- und Zuschlagstoffe sowie andere Zusätze enthalten und mit Pigmenten zur optischen Unterscheidung gefärbt sein. Sie besitzen ebene Sichtflächen und sind an den Stoß- und Lagerflächen wechselseitig mit Nut und Feder ausgebildet. Die Abmessungen und Ausführungen der Gipsbauplatten sind genormt.

Zur Herstellung der Gipswandbauplatten wird der Wasser-/Gipsbrei in Formen gegossen, die nach 8–10 Minuten entformt und anschließend getrocknet werden.

3.5.4 Anhydrit- und Gipsestriche

Anhydrit- und Gipsestriche werden im Wohnungs- und Objektbau sowie bei der Althausanierung im Inneren von Gebäuden eingesetzt. Die Herstellung der Estriche sowie die technischen Informationen sind genormt. Der Einbau von Estrichen kann als Mörtel, in erdfeuchter Konsistenz oder in Form von Fließestrichen erfolgen.

3.5.5 Modell- und Formgipse

Modell- und Formgipse sind Produkte aus Kalziumsulfat Halbhydrat, denen werkseitig Zusätze beigegeben werden können. Zur Herstellung wird sehr reiner, heller Rohgips aus Naturlagerstätten oder aus technischen Prozessen verwendet. In Abhängigkeit vom Einsatz von Modell- und Formgipsen werden verschiedene Sorten unterschieden: Modellgips/Alabastermodellgips, Gießformgips, Drehformgips, Hartgips, Hartformgips, Pressformgips, Druckgussgips und Einrichtungsgips. Zur Prüfung dieser Gipssorten existieren Normen.

Einsatzgebiete für Modell- und Formgipse: Formen für die fein- und grobkeramische Industrie (z. B. Sanitär- und Geschirrkemik, Dachziegel), Metallgießereien, Karosserieformgebung in der Automobilindustrie, Dentaltechnik, Stuckprofile, in der chirurgischen Medizin als Gipsmaterial, Füllstoff (Papier und Anstrichmittelindustrie), Wasseraufbereitung (Bierbrauereien) u. v. m.

3.5.6 Weitere Einsatzgebiete

Im Bergbau wird Gips zur Errichtung von Strebstreckendämmen eingesetzt. Hierzu wird der Bergbauanhydrit mit Anregern trocken in Steinkohlegruben, die nach dem Strebbauverfahren abgebaut werden, eingebracht, von hier mit Blasmuschinen durch Schlauchleitungen vor Ort geblasen, dort mit Wasser benetzt und zu einem Damm aufgeschichtet.

In der **Zementindustrie** wird natürliches Kalziumsulfat in Form von Dihydrat und Anhydrit II in großen Mengen als Verzögerer für Portland- und Hochofenzemente benötigt; der Sulfatgehalt im Zement ist genormt.

Gips wird weiters in der **Landwirtschaft** zur Verbesserung der Bodenstruktur und als Düngemittel ausgebracht sowie zur Herstellung z. B. von Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat verwendet.

3.6 Emissionen, Energieverbrauch und Minderungsmaßnahmen bei der Gipsherstellung

3.6.1 Brennstoffe

Die Auswahl des Brennstoffs hat direkten Einfluss auf die Energieeffizienz sowie die Emission von Schadstoffen in die Luft, insbesondere CO₂, SO₂, NO_x, HCl und (Schwer)metallen. Die Verwendung von trockenen Brennstoffen mit hohem Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis sowie geringem Gehalt an Schwefel, Stickstoff, Chlor und Schwermetallen ist als Stand der Technik anzusehen. Diese Voraussetzungen werden z. B. durch Erdgas erfüllt. In Österreich wird für den Gipsbrand überwiegend Erdgas eingesetzt sowie im Einzelfall Heizöl L.

3.6.2 Spezifischer thermischer Energiebedarf

Der thermische Energiebedarf für den Gipsbrand hängt in erster Linie vom Grad der Dehydratisierung des Dihydrats ab – also der Hydratphase und der dafür benötigten Temperatur. Der theoretische thermische Energiebedarf beträgt 597 MJ/t Gips für die Herstellung von β-Halbhydrat (Stuckgips, Zersetzungstemperatur 120–180 °C), 583 MJ/t Gips für die Herstellung von α-Halbhydrat (Autoklavengips, Zersetzungstemperatur 80–180 °C) bzw. 798 MJ/t Gips für die Herstellung von Anhydrit II (Hochbrandgips, Zersetzungstemperatur 300–900 °C). Der tatsächliche spezifische Brennstoffenergieverbrauch ist abhängig vom Produkttyp und vom Brennaggregat (siehe Tabelle 19).

In Österreich liegt der spezifische thermische Energiebedarf abhängig vom Produkttyp bei 712 (Stuckgipsherstellung in einem Kocher, trockenes Rohmaterial) bis 2.000 MJ/t Gips (Herstellung von Hochbrandgips).

Tabelle 19: Spezifischer thermischer Energiebedarf für den Gipsbrand in österr. Anlagen (Quellen: ÖSTERREICHISCHE GIPSINDUSTRIE 2007, RIGIPS 2007).

Produkt	Brennaggregat	spezifischer thermischer Energiebedarf [MJ/t Gips]	Kommentar
Stuckgips	Großkocher inkl. Mühle	710–900 (1.300)	in manchen Anlagen werden Werte bis zu 1.300 MJ/t Gips erreicht
		1.440	aridierter Feingips
	Kugelringmühle	865–995	eine Anlage, jahreszeitl. bedingte Schwankungen
	Trärgas-Brennanlage	950–1.050	
Putzgips	diverse	1.000–1.200	–
	Kugelringmühle inkl. nachgeschaltetes Hochbrandaggregat	970–1.120	eine Anlage, jahreszeitl. bedingte Schwankungen
Hochbrandgips	diverse	1.800–2.000	–

Alle Werte inkl. Trocknung des Rohmaterials. Der spezifische thermische Energiebedarf ist abhängig von der Feuchte des Rohmaterials, der Energiebedarf für die Trocknung beträgt ca. 100–200 MJ/t Gips.

Folgende Maßnahmen und Prozessparameter haben einen positiven Einfluss auf die Energieeffizienz des Brennprozesses:

- stabiler und gleichmäßiger Ofenbetrieb, nahe an den Prozess-Sollwerten; Prozessoptimierung und Brennersteuerung,
- thermische Isolierung, Verringerung von Falschlufteinbringung,
- Rauchgasrückführung vom Kocher zur Mühle für die Trocknung des Rohgipses,
- Nutzung der Kondensationswärme des Wasserdampfes.

3.6.3 Emissionen in die Luft

Monitoring

Aus Sicht des Umweltbundesamts kann eine kontinuierliche Messung der Parameter Staub, NO_x, SO_x und CO ab folgenden Mengenschwellen als Stand der Technik angesehen werden: 1 kg/h Staub, 10 kg/h NO_x (als NO₂), 10 kg/h SO_x (als SO₂), 5 kg/h CO. Unterhalb dieser Mengenschwellen sollten diese Parameter durch diskontinuierliche Messungen einmal jährlich überprüft werden. Beim Einsatz von REA-Gips als Ersatzrohstoff sollten die Parameter HCl, HF und Schwermetalle durch diskontinuierliche Messungen einmal jährlich überprüft werden.

Die Messung der Emissionen erfolgt in den österreichischen Gipswerken derzeit diskontinuierlich (alle drei Jahre entsprechend der Gipsanlagenverordnung).

Staubemissionen aus gefassten Quellen

Alle Brennaggregate geben Abgase, die mitgerissene Feststoffpartikel enthalten, in die Atmosphäre ab und sollten daher mit Entstaubungseinrichtungen ausgestattet sein. Stand der Technik zur Reduktion der Staubemissionen ist der Einsatz von Gewebefiltern. Mit modernen Gewebefiltern sind Staubemissionen von 5–10 mg/Nm³ im Dauerbetrieb als Halbstundenmittelwerte einhaltbar. Mit leistungsfähigen Gewebefiltern lassen sich bei guter Wartung höchste Abscheidegrade erreichen, die die Einhaltung niedriger Reingaskonzentrationen ermöglichen (< 5 mg/Nm³).

In Österreich sind in allen Werken Gewebefilter installiert, die gemessenen Staubemissionen liegen bei mehreren Anlagen < 5 mg/Nm³. Bei manchen Gewebefilteranlagen der österreichischen Gipsindustrie werden in Abhängigkeit von Alter und Auslegung auch Werte bis zu 40 mg/Nm³ beobachtet, wobei von Seiten der österreichischen Gipsindustrie Werte < 15 mg/Nm³ für Altanlagen als erreichbar angesehen werden (Werte bei 18 % O₂, diskontinuierliche Messung).

Andere gefasste Staubquellen, wie Verteilanlagen, Siebanlagen, Mahlanlagen und Verladung sollten ebenfalls mit Gewebefiltern ausgestattet sein. In Österreich kommen zur Entstaubung bei den Nebenaggregaten Gewebefilter zum Einsatz, von einem Werk ist bekannt, dass bei den Siloanlagen Emissionswerte < 20 mg/m³ eingehalten werden.

Staubemissionen aus diffusen Quellen

Folgende Maßnahmen zur Minderung diffuser Staubemissionen können als Stand der Technik angesehen werden:

- Einhausung oder Kapselung einzelne Anlagenteile (z. B. Förderbänder und -einrichtungen, Brech- und Siebanlagen, Mahlanlagen) und Anschluss an Entstaubungsanlagen (Gewebefilter, Staubgehalt der Abluft $< 5 \text{ mg/m}^3$),
- Entstaubung von Verladevorgängen,
- organisatorische Maßnahmen, wie z. B. das Sauberhalten und Befeuchten von Verkehrswegen, Abbaulogistik,
- Lagerung feinkörniger Materialien in Silos und Anschluss an Entstaubungsanlagen (Gewebefilter, Staubgehalt der Abluft $< 5 \text{ mg/m}^3$),
- Abdeckung oder Umhausung von Lagerhalden oder Lagerplätzen von loseem staubendem Material.

In Österreich kommen zur Minderung diffuser Staubemissionen durch Förderung, Verladung, Transport in Silos folgende Maßnahmen zur Anwendung: geschlossene Fördermittel, Einhausung der Anlagen, Verladerüssel mit Absaugung, Wartung und Instandhaltung.

Stickoxide NO_x

Bei Brennprozessen entstehen NO_x -Emissionen aufgrund der hohen Temperaturen (thermisches NO_x). Bei der Gipsherstellung kann ein niedriges Emissionsniveau bereits durch Primärmaßnahmen erreicht werden, wodurch Emissionswerte von weniger als 200 mg/Nm^3 eingehalten werden können.

In Österreich liegen die NO_x -Emissionen bei $11\text{--}200 \text{ mg/Nm}^3$ (18 % O_2 , diskontinuierliche Messung). Werte im unteren Bereich ($11\text{--}60 \text{ mg/Nm}^3$) werden bei Trägergasanlagen (Stuckgips- und Putzgipsherstellung), Gipskochern (Stuckgipsherstellung) und Kugelringmühlen (Stuckgips- und Hochbrandgipsherstellung) erreicht (Werte bei 18 % O_2 , diskontinuierliche Messung).

Schwefeloxide SO_x

Bei der Gipsherstellung entstehen SO_x -Emissionen durch den Schwefelgehalt der Brennstoffe und des Rohstoffs (in Form von Kalziumsulfat selbst, aber insbesondere durch sulfidische Einschlüsse). Stand der Technik zur Minderung dieser Emissionen ist die Installation von Einrichtungen zur effektiven Rauchgasentschwefelung. Auf diese Weise sind SO_x -Emissionen von $< 50 \text{ mg/Nm}^3$ (als SO_2) als Halbstundenwerte im Dauerbetrieb einhaltbar. In österreichischen Anlagen werden ausschließlich schwefelarme Brennstoffe (v. a. Erdgas) eingesetzt. Bei der Herstellung von Stuck-, Putz- und Hochbrandgips werden daher zum Teil sehr niedrige SO_x -Emissionen von deutlich $< 50 \text{ mg/Nm}^3$ gemessen (Kugelringmühlen, Großkocher und Trägergasanlagen). Sulfidische Einschlüsse im Rohmaterial und höhere Brenntemperaturen führen zu höheren SO_x -Emissionen, welche ohne sekundäre Minderungsmaßnahmen bis zu 350 mg/Nm^3 bei Stuckgips, bei Putzgips bis zu 600 mg/Nm^3 und bei Hochbrandgips bis zu 850 mg/Nm^3 betragen können. Sekundäre Minderungsmaßnahmen kommen beim Gipsbrand derzeit nicht zum Einsatz. (ÖSTERREICHISCHE GIPSINDUSTRIE 2007).

3.6.4 Emissionen in das Wasser

Die Prozesse sind überwiegend abwasserfrei mit Ausnahme von der Chemiegipsaufbereitung, welche in i. d. R. direkt am Anfallsort bei den Chemieanlagen/Rauchgasreinigungsanlagen durchgeführt wird.

3.6.5 Abfälle

Filterstäube, welche nicht mit Schwermetallen oder organischen Stoffen verunreinigt sind, können vollständig in den Brennprozess rückgeführt oder dem Produkt zugeführt werden. Gesteinsabfall aus Gipsbergbau wird recycelt oder für Verfüllungsmaßnahmen als bergtechnische Maßnahme verwendet. Recycling von Gips-Baustellenabfällen wird versuchsweise durchgeführt. Stand der Technik ist das weitestgehende Recycling betriebsinterner Gipsabfälle. Abfälle aus der Gipskartonplattenherstellung können ebenfalls zum Teil recycelt werden, nicht recycelbare Gipsplatten und verunreinigter Gips werden auf Baurestmassendeponien abgelagert.

3.7 Gesetzliche Regelungen

3.7.1 Europäische Union

Anlagen zur Gipsherzeugung fallen nicht unter die IPPC-Richtlinie. Der Stand der Technik bei der Gipsherstellung wird daher auch nicht in einem BAT-Dokument beschrieben.

3.7.2 Österreich

Für den Gipsabbau und die Produktion von Gipsprodukten gelten das Bergrecht (Mineralrohstoffgesetz, MinroG) sowie die Gewerbeordnung. Für Anlagen zur Gipsherzeugung gelten die Anforderungen der Verordnung über die Begrenzung der Emission von luftverunreinigenden Stoffen. Diese Verordnung ist gültig für Anlagen, in denen zumindest eine der Gipsherzeugung dienenden Tätigkeiten durchgeführt wird:

- Transport und Zerkleinern des Rohmaterials, der Zuschlagstoffe und des Brennmaterials,
- Herstellung von Rohsteinmehl in Trocknern,
- Brennen von Rohgips zu Stuckgips, Baugips, Alabastergips, Putzgips, Estrichgips und Mischgipsen
 - indirekt (z. B. in Kocheranlagen),
 - direkt (z. B. in Etagenöfen, Trägergasanlagen, Rostbändern und in direkt beheizten Drehrohröfen),
- Herstellung von abgebundenen Gipsteilen, Gipskartonplatten oder Zwischenwandplatten,
- Weiterverarbeitung des Gipsrohsteins,
- Lagern und Fertigmachen des Gipses zum Direktverkauf oder Versand.

Dabei sind die in Tabelle 20 zusammengefassten Emissionsgrenzwerte – bezogen auf 18 % Sauerstoff, 0 °C und 1.013 mbar – einzuhalten. Bei Abgasen mit einem Brüdenanteil größer 50 % ist der Staubemissionsgrenzwert auf das gemessene Abgas zu beziehen. Die Emissionen sind mindestens alle drei Jahre zu messen.

Abwasseremissionen aus der Gipsindustrie (Aufbereiten von natürlichem Gips, Gipsbrand, Herstellung von abgebundenen Gipsteilen, nasse Reinigung der Abluft aus diesen Tätigkeiten) sind durch die Abwasseremissionsverordnung (AEV) Industrieminerale geregelt, dabei sind die in Tabelle 21 angeführten Emissionsgrenzwerte einzuhalten. Abwasseremissionen bei der Gewinnung von REA-Gips sind durch die AEV Verbrennungsgas, bei der Gewinnung von Phosphogips durch die AEV Anorganische Düngemittel geregelt.

Tabelle 20: Emissionsgrenzwerte der Verordnung über die Begrenzung der Emission von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zur Gipszeugung.

Emission	Grenzwert	Bemerkung
Staub	50 mg/Nm ³ **	
SO ₂	500 mg/Nm ³	Für Anlagen zum indirekten Brennen (z. B. Kocheranlagen) von Rohgips zu Stuckgips, Baugips, Alabastergips, Putzgips, Estrichgips und Mischgipsen
	550 mg/Nm ³ *	Für Anlagen zum direkten Brennen (z. B. in Etagenöfen, Trägergasanlagen, Rostbändern und in direkt beheizten Drehrohröfen) von Rohgips zu Stuckgips, Baugips, Alabastergips, Putzgips, Estrichgips und Mischgipsen
NO _x	250 mg/Nm ³	Ausnahme: 500 mg/Nm ³ bei Kocheranlagen, wenn diese Anlagen feuerungstechnisch so ausgestattet sind (z. B. NO _x -arme Brenner, Rauchgasrückführung, Stufenverbrennung) dass die NO _x -Emissionen möglichst gering sind

* Eine Überschreitung dieses Wertes um 300 mg/Nm³ ist zulässig, wenn diese nachweislich durch sulfidhaltige Einschlüsse im Rohmaterial verursacht wird (in diesem Fall ist eine jährliche Messung erforderlich). Der Nachweis der Rohsteinanalysen auf Sulfid und freien Schwefel ist monatlich zu erbringen; maßgeblich ist der Jahresmittelwert.

** Entstaubungsanlagen mit einem Massenstrom > 2 kg/h sind mit einem kontinuierlich registrierenden Abgastrübungsmessgerät zu überwachen; Entstaubungsanlagen mit einem Massenstrom < 0,5 kg/h sind einer einmaligen Messung bei Inbetriebnahme zu unterziehen.

Tabelle 21: Emissionsbegrenzungen in das Wasser gemäß § 1 Abs. 1 (Aufbereiten, Veredeln, Weiterverarbeiten) der AEV Industriemineralerale.

	Anforderungen an Einleitungen in ein Fließgewässer	Anforderungen an Einleitungen in eine öffentliche Kanalisation
Allgemeine Parameter		
Temperatur	30 °C	35 °C
abfiltrierbare Stoffe	100 mg/l	100 mg/l
pH-Wert	6,5–9,5	6,5–10,0
Anorganische Parameter		
Al	2,0 mg/l	durch abfiltr. Stoffe begrenzt
Fe	2,0 mg/l	durch abfiltr. Stoffe begrenzt
F	20 mg/l	20 mg/l
SO ₄	–	600 mg/l ¹⁾
Organische Parameter		
CSB	75 mg/l	–
Σ KW	5,0 mg/l	5,0 mg/l

¹⁾ Im Einzelfall ist ein höherer Emissionswert zulässig, wenn sichergestellt ist, dass keine Korrosionsgefahr für zementgebundene Werkstoffe im Bereich der öffentlichen Kanalisations- und Kläranlage besteht.

3.7.3 Deutschland

Die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) vom 24. Juli 2002 führt unter der Nummer 5.4.2.4 „Anlagen zum Brennen von Kalkstein, Bauxit, Dolomit, Gips, Kieselgur, Magnesit, Quarzit oder Ton zu Schamotte“ an. Emissionsbegrenzende Anforderungen der TA-Luft werden wie folgt angegeben:

Tabelle 22: Emissionsbegrenzende Anforderungen der TA-Luft vom 24. Juli 2002.

Parameter	Emissionswert nach TA Luft	Bemerkungen
kein Bezugs-O ₂ Gehalt, trockenes Abgas		
Staub	20 mg/Nm ³	Massenstrom mehr als 0,20 kg/h Einsatz von Elektrofilter: sämtliche HMW dürfen das 2,5fache von 20 mg/Nm ³ nicht überschreiten
NO _x	500 mg/Nm ³	bei Drehrohröfen zum Brennen von Gips ist bei Betrieb mit Abgasrückführung die ermittelte Massenkonzentration an SO _x sowie an NO _x auf den Abgasvolumenstrom bei Betrieb ohne Abgasrückführung umzurechnen. SO _x : Massenstrom mehr als 1,8 kg/h
SO _x	350 mg/Nm ³	
Einhaltung der Grenzwerte: Sämtliche Tagesmittelwerte dürfen die festgelegte Konzentration und sämtliche Halbstundenmittelwerte dürfen das 2fache der festgelegten Konzentration nicht überschreiten		

3.8 Die Gipsindustrie in Österreich

3.8.1 Gipsproduktion in Österreich

Betreiber und Standorte der Betriebe zur Gipsherstellung in Österreich

Tabelle 23: Gipsproduktion in Österreich. (Quelle: FACHVERBAND STEINE/ERDEN 2007).

Standort	Betreiber	
Bad Aussee Steiermark	Rigips Austria GmbH	Gipskartonplatten
Puchberg am Schneeberg Niederösterreich		Putze, Spachtelmassen
Weißbach/Liezen Steiermark	Knauf GmbH	Gipskartonplatten, Putze und Spachtelmassen
Kuchl Salzburg	maxit Baustoffe GmbH & Co KG	Putze, Maschinenputzgips, Fertigmörtel
Weißbach am Lech Tirol	Gipswerk Schretter & Cie	Stuck- und Baugips

An diesen fünf Standorten waren im Jahr 2006 folgende Ofenaggregate in Betrieb: 1 Drehrohrföfen (380 t/d), 4 Kocher (140–960 t/d), 2 Trägergas-Brennanlagen (250–600 t/d, Fa. maxit), 2 Walzenschüsselmöhlen und 4 Kugelmöhlen (140–800 t/d). Das Vorkalziniieren kann auch im Zuge der Mahlstufen in den beheizbaren Möhlen erfolgen. Die Brennstoffwärmeleistung (MW) beträgt je nach Aggregat 0,75–12 MW.

In den österreichischen Gipswerken werden folgende Produkte hergestellt: Gipskartonplatten, Baugipse, Putzgipse, Spachtelmassen, Werk trockenmörtel, Fugenfüller und Rohstein für Zementindustrie. Die dafür hergestellten Zwischenprodukte Stuckgips, Putzgips und Anhydrit werden aus den Ausgangsmaterialien Naturgips, REA-Gips und Gips aus Phosphorsäureherstellung hergestellt. Jährlich werden rd. 590.000 t Zwischenprodukte produziert (ÖSTERREICHISCHE GIPSINDUSTRIE 2006).

Prozesse vor und nach dem Brennen

Vor dem Brennen erfolgt an allen Produktionsstandorten Abbau, Brechen und Homogenisieren des Naturrohstoffs Gips. Art und Anzahl der vorhandenen Zerkleinerungsaggregate: 1 Prall-, 1 Schlagleisten-, 4 Walzenbrecher und 5 Backenbrecher, 1 Stiftmöhle, 1 Kugelmöhle, 4 Walzenschüsselmöhlen.

Nach dem Brennen erfolgen Köhlen, Homogenisieren, Sichten, Filtern und Sieben.

3.8.2 Energieverbrauch

Der spezifische Bennstoffenergieverbrauch liegt je nach Produkt, Brennaggregat und Rohmaterialfeuchte bei 712–2.000 MJ/t Gips. Der untere Wert entspricht der Herstellung von Stuckgips im Kocher bei Verwendung von trockenem Rohmaterial, der obere Wert der Herstellung von Hochbrandgips. In einem Werk beträgt der spezifische thermische Energieverbrauch für die Herstellung von Stuckgips in einer Kugelmöhle 865–995 MJ/t Gips, für die Herstellung von Putzgips in einer Kugelmöhle inkl. nachgeschaltetem Hochbrandaggregat 970–1.120 MJ/t Gips

(jahreszeitl. bedingte Schwankungen). Für die Herstellung von aridisiertem Feingips über eine Walzenschüsselmühle mit nachgeschaltetem Großkocher beträgt der thermische Energieverbrauch 1.440–1.655 MJ/t Gips. In einer österreichischen Kocheranlage inkl. Walzenschüsselmühle beträgt der thermische Energiebedarf für die Stuckgipsherstellung ca. 1.300 MJ/t Gips. Für die Herstellung von Stuckgips in Trägergas-Brennanlagen wurde von einem Anlagenbetreiber ein Wertebereich von 950–1.050 MJ/t Gips genannt. Der spezifische thermische Energieverbrauch für die Herstellung von Putzgips liegt laut Angabe der österreichischen Gipsindustrie im Bereich von 1.000–1.200 MJ/t Gips, für die Herstellung von Hochbrandgips im Bereich von 1.800–2.000 MJ/t Gips.

Als Brennstoff wird überwiegend Erdgas eingesetzt (ca. 15 Mio. m³), im Einzelfall auch Heizöl leicht. Es erfolgt kein Einsatz von Ersatzbrennstoffen und ist auch nicht in Planung.

Der Bedarf an elektrischer Energie für Prozesse vor dem Brennen liegt bei 11,5 bis 65,9 kWh/t Gips (ÖSTERREICHISCHE GIPSINDUSTRIE 2006 und 2007, RIGIPS 2007).

Maßnahmen zur Energieeinsparung

Elektrische Energie

Es kommen diverse Optimierungsmaßnahmen im produktionstechnischen Bereich zur Anwendung, wie z. B. Ersatz alter Motoren durch neue mit Effizienzklasse 1. Es erfolgt eine Reduktion der Stromspitzen durch Vermeidung des Parallelbetriebs von Großverbrauchern. Weitere Maßnahmen sind tageszeitoptimierte, gleichmäßige Fahrweisen sowie Gebläseregelung und Druckluftoptimierung.

Brennstoffe

Maßnahmen und Einrichtungen zur Reduktion des Brennstoffverbrauchs sind: Wärmetauscher, thermische Isolierung, Optimierung der Fertigtguttemperatur, Prozessoptimierung und Brennersteuerung.

3.8.3 Emissionen der österreichischen Gipsindustrie und deren Minderung

Vom zuständigen Fachverband wurden dem Umweltbundesamt aggregierte Ergebnisse von Emissionsmessungen bei der Herstellung von Stuckgips in den österreichischen Gipswerken zur Verfügung gestellt. Diese sind gemeinsam mit den Messergebnissen der behördlichen Kontrollen von drei Einzelwerken in Tabelle 24 zusammengefasst.

Monitoring

Die Messung der Schadstoffemissionen erfolgt in den österreichischen Gipswerken diskontinuierlich. Gesetzlich vorgeschrieben sind Messungen alle drei Jahre.

Tabelle 24: Emissionsbereiche von Gipsöfen in Österreich (Halbstundenmittelwerte, Einzelmessungen; 18 % O₂). Gipsproduktion: 8–35 t/h (Quellen: ÖSTERREICHISCHE GIPSINDUSTRIE 2006, ÖSTERREICHISCHE GIPSINDUSTRIE 2007, BESCHEID KNAUF 1993, MESSBERICHT MOLDAK 1995, RIGIPS 2007).

Parameter	Grenzwert gem. GewO	Konzentrationsmesswerte [mg/Nm ³]	
Abgasmenge		13.000–48.000 Nm ³ /h	
O ₂ -Gehalt	–	18,0 Vol.-%	
Staub	50 mg/Nm ³	< 5–40	
		Stuckgips (Datenaggregat Gipsindustrie, Einzeldaten von drei Werken)	Putzgips/Hochbrandgips (Einzeldaten von zwei Werken)
NO _x als NO ₂	250 mg/Nm ³	11–200	23–60
SO _x als SO ₂	500 mg/Nm ³ (Indirektbrand) 550 mg/Nm ³ (Direktbrand) ¹⁾	2,9–350/500	3–476 ²⁾
CO	–	6–16 ³⁾ (Großkocher)	52

¹⁾ In einem Werk gilt die Ausnahmeregelung bis 850 mg/Nm³ SO₂ wegen lagerstättenbedingter sulfidischer Einschlüsse im Rohmaterial.

²⁾ Der obere Wert wurde bei Einsatz von Rohmaterial mit sulfidischen Einschlüssen (Pyrit) im Rohmaterial gemessen.

³⁾ oberer Wert: kein O₂-Bezug

Emissionen in die Luft

Bei der Produktion von Stuckgips in einer Gipskocheranlage wurden im Gipswerk Knauf in Weißenbach in einem Prüfgutachten im Jahr 1992 folgende Emissionswerte festgehalten: NO_x 18 mg/Nm³, Staub 0,8 mg/Nm³ (Gewebefilter) und CO 16 mg/Nm³ (BESCHEID KNAUF 1993).

Laut Messergebnissen der behördlichen Kontrollen im Jahr 1995 im Gipswerk Moldan (heute maxit), das zwei Trägergasanlagen betreibt, wurden folgende Emissionswerte (Einzelmessungen, Halbstundenmittelwerte) gemessen: Staubemissionen aus den Ofenanlagen von 1–2 mg/Nm³, NO_x-Emissionen von 11–43 mg/Nm³ (Stuckgips) bzw. 60 mg/Nm³ (Putzgips) und SO_x als SO₂-Emissionen von 22–135 mg/Nm³ (Stuckgips) bzw. 476 mg/Nm³ (Putzgips, Pyrit im Rohmaterial). Alle Werte sind bezogen auf einen O₂-Gehalt von 18 % (MESSBERICHT MOLDAK 1995). Laut Befund für einen Genehmigungsbescheid aus dem Jahr 2004 werden bei den Siloanlagen Emissionen < 20 mg/m³ (Gewebefilter) erreicht (VERHANDLUNGSSCHRIFT MOLDAK 2004).

In den Gipswerken der Fa. Rigips (Bad Aussee und Puchberg am Schneeberg), in denen zwei Kugelringmühlen und ein Großkocher mit vorgeschalteter Walzenschüsselmühle betrieben werden (Herstellung von Stuck-, Putz- und Hochbrandgips), wurden folgende Emissionswerte (Einzelmessungen, Halbstundenmittelwerte) gemessen: Staub 1,4–33,5 mg/Nm³, NO_x 23–43 mg/Nm³, SO_x als SO₂ 2,9–15 mg/Nm³ und CO 6–52 mg/Nm³. Im Plattenwerk (Herstellung von Gipskartonplatten) wurden folgende Emissionen gemessen: NO_x 18 mg/Nm³ und SO_x als SO₂ 3,1 mg/Nm³. Alle Werte sind bezogen auf einen O₂-Gehalt von 18 % (RIGIPS 2007).

Minderung von Staubemissionen aus gefassten Quellen

Die Entstaubung der oben angeführten Gipsbrennaggregate (Öfen, Kocher, ...) erfolgt mittels Gewebefilter, vereinzelt werden Zyklone zur Vorabscheidung eingesetzt; Baujahr: 1973 bis 2000, mehrheitlich in den 80er- und 90er-Jahren. Es erfolgt eine Filterstaubverwertung zu 100 % durch Rückführung in den Produktkreislauf. Die Abscheideleistung der Filteraggregate beträgt bis > 99,98 %. Die Kosten für Entstaubungsanlagen betragen 65.000 bis 115.000 € pro Investment.

Weitere relevante Staubquellen wie Mühlen, Putze-, Spachtelmassen-, Plattenweiterverarbeitung und Gips-Recycling sind ebenfalls mit Gewebefiltern ausgestattet.

Minderung von Staubemissionen aus diffusen Quellen

Zur Reduktion von Staubemissionen durch Förderung, Verladung und Transport in Silos kommende folgende Maßnahmen zur Anwendung: geschlossene Fördermittel, Umhausung, Verloaderüssel mit Absaugung, Wartung und Instandhaltung.

Minderung von NO_x-Emissionen

Es werden keine Minderungsmaßnahmen getroffen, die Werte der Gipsanlagen-VO werden großteils deutlich unterschritten.

Minderung von SO_x-Emissionen

Es werden in Österreich keine Minderungsmaßnahmen getroffen, die vorliegenden gemessenen Emissionswerte liegen im Bereich von 2,9–350/500 mg/Nm³ SO_x (als SO₂) bei der Herstellung von Stuckgips (siehe Tabelle 24). Bei der Herstellung von Putzgips und Hochbrandgips liegen die bekannten Messwerte im Bereich von 3–476 mg/Nm³, wobei der obere Wert bei Verwendung von Rohmaterial mit sulfidischen Einschlüssen beobachtet wurde. Laut Angabe der österreichischen Gipsindustrie können die SO_x-Emissionen bei der Putzgipsherstellung bis zu 600 und bei der Hochbrandgipsherstellung bis zu 850 mg/Nm³ betragen, wobei die höheren Emissionen v. a. durch sulfidische Einschlüsse im Rohmaterial bedingt sind.

Abwasser

Die Prozesse sind überwiegend abwasserfrei mit Ausnahme der Chemiegipsaufbereitung, welche direkt am Anfallsort bei den Chemieanlagen bzw. Rauchgasreinigungsanlagen durchgeführt wird.

Abfälle

Beim Brennbetrieb entstehen keine Abfälle. Gesteinsabfall aus Gipsbergbau wird recycelt oder für Verfüllungsmaßnahmen als bergtechnische Maßnahme verwendet. Recycling von Baustellenabfällen wird seit einem knappen Jahr versuchsweise durchgeführt (ca. 100 t, steigend). Recycling betriebsinterner Gipsabfälle wird seit rund 20 Jahren durchgeführt. Abfälle aus der Gipskartonplatten-Herstellung werden zum Teil recycelt, nicht recycelbare Gipsplatten und verunreinigter Gips (SN 31.409, ca. 1.600 t/a) werden auf Baurestmassendeponien abgelagert.

3.8.4 Luftemissionsbegrenzungen in Österreich

Gesetzliche Regelungen

Der Betrieb der österreichischen Gipsöfen unterliegt den Anforderungen der Verordnung über die Begrenzung der Emission von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen der Gips- und Magnesiasinterherstellung (siehe Kapitel 3.7.2).

Bestehende Genehmigungen

Die dem Umweltbundesamt vorliegenden Genehmigungsbescheide weisen sehr unterschiedliche Qualität und Detaillierungsgrade auf. In den Bescheiden für das Werk der Fa. Knauf in Weißenbach/Liezen finden sich Grenzwerte für Staubemissionen, festgelegt für die verschiedenen Quellen, und für NO_x- und CO-Emissionen aus dem Kocherbetrieb (siehe Kapitel 3.9). In den Bescheiden für das Werk der Fa. Moldan (heute maxit) finden sich Vorschriften für die Staubfilter bei den Siloanlagen – die Einhaltung des Grenzwerts von 50 mg/m³ ist alle drei Jahre zu überprüfen. Für alle anderen Anlagen gelten die Emissionsbegrenzungen gemäß der Verordnung über die Begrenzung der Emission von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zur Gips- und Magnesiasinterherstellung.

3.9 Herstellung von Gipskartonplatten am Beispiel des Standorts Weißenbach (Knauf GmbH)

Einige der ursprünglich genehmigten Anlagen sind zwischenzeitlich nicht mehr in Betrieb (Kohlenfeuerung – Drehrohrofen). Die Herstellung von Stuckgips erfolgt mittels eines Gipskochers mit Mahltrocknung. Die angegebenen Daten wurden den von der Bezirkshauptmannschaft Liezen übermittelten Genehmigungsbescheiden entnommen.

Gipskocheranlage zur Herstellung von Stuckgips

1991 wurde die Errichtung einer Gipskocheranlage mit Vortrocknung zur Herstellung von Stuckgips genehmigt. Diese Gipskocheranlage besteht aus einer Walzenschüsselmühle mit Heißgaserzeuger, Abscheidefilter und eigenem Abgaskamin, einem Feingutsilo (50 t) als Zwischenlager und einem Durchlaufkocher mit Heißgaserzeuger. Die Abluft von diesem Heißgaserzeuger wird über einen Abgaskamin von 32 m Höhe emittiert. Die Produktionskapazität beträgt 35–40 t/h Fertiggips.

Der auf eine Körnung von 0–20 mm bergfeucht gebrochene Rohgips wird aus einem Rohsteinlager über eine vorhandene Bandförderanlage in ein Aufgabesilo gebracht und von dort über Bandwaage und Förderband über eine Zellenkammer einer Walzenschüsselmühle zugeführt. Die Befeuerung erfolgt durch eine Brennkammer mit einem Mehrstoffbrenner, mit dem wahlweise Erdgas oder Heizöl S verbrannt werden kann. Der Brenner ist mit Rauchgasrückführung für NO_x-arme Verbrennung ausgerüstet. Die Beheizung über die Brennkammer erfolgt nur als Zusatzheizung für den Fall, dass die Kocheranlage nicht für die Trocknung ausreicht (Bergfeuchte > 2,5 %).

Die Rauchgase mit den rückgeführten Verbrennungsgasen bespülen den Mahlraum, trocknen das Mahlgut, tragen das getrocknete Feingut aus der Mühle aus und gelangen in einen Gewebefilter, wo der feine, trockene Rohgips abgeschieden und über Förderschnecken einem Puffersilo zugeführt wird. Der trockene feine Rohgips wird aus dem Silo wieder über eine geregelte Dosierzellenschleuse, eine Förderschnecke und ein Becherwerk angehoben und über die Aufgabeschnecke dem Gipskocher zugeführt.

Der Gipskocher ist ein geschlossenes Gefäß mit einem Rührwerk, in welchem der Rohgips indirekt beheizt und auf eine Entwässerungstemperatur von ca. 180 °C gebracht wird. Da bei dem Erhitzungsvorgang Wasserdampf aus dem ursprünglich vorhandenen Dihydrat austritt, ‚kocht‘ der fluidisierte Inhalt des Gefäßes, was durch das Rührwerk noch verstärkt wird. Hierbei tritt noch eine Trennung nach dem spezifischen Gewicht ein. Das leichtere Dihydratkorn steigt auf und das kompaktere entwässerte Halbhydrat sinkt ab.

Die Beheizung des Kochers erfolgt indirekt. Es ist ein Brenner als 2-Stoffbrenner (Erdgas, Heizöl S) eingesetzt und befeuert einen Brennraum unter dem Kocherboden. Die Rauchgase werden in verschiedenen Zügen am Kochermantel hochgeführt und auch in Rohrzügen durch den Kochkessel horizontal durchgeführt.

Die Rauchgase der Kocherheizung werden nach dem Durchgang durch die Heizzüge des Kochers über Wärmetauscher geführt und hier auf eine Temperatur von 290 °C abgekühlt. Ein Teil der Rauchgase wird anschließend als Rauchgas-Rückführung in der Sekundärluft für den Brenner des Kochers und für den Brenner der Mahltrockner rückgeführt, um die NO_x-Bildung zu minimieren. Der Rest der Kocherabgase geht über einen Tuchfilter und den Ventilator in den Abgaskamin. Die Abgasmenge beträgt 22.400 Nm³ bei 100 °C.

Der aus dem Kocher entnommene fertig gebrannte Gips hat eine Temperatur von knapp 180 °C. Vom Überlauf des Kochers wird der fertige Gips in einen indirekt übertragenden Gipskühler eingebracht. Das im Filter abgeschiedene Material wird in ein Silo transportiert, wo es zwischengelagert wird, um weiter zu Gipskartonplatten verarbeitet zu werden.

Die Rauchgase des Kochers werden z. T. im Wärmetauscher abgekühlt und als Inertgas den Brennern zugeführt. Die hierfür nicht benötigte Rauchgasmenge wird als Spülstrom über den Kocher eingebracht und damit die Brüden aufgeheizt und gemeinsam mit diesen unter weiterer Zugabe von rückgewonnener Wärmeluft über den Gewebefilter gereinigt.

Die Anlage ist für den Einsatz von Erdgas und Heizöl S voll ausgerüstet, der Betrieb erfolgt zurzeit mit Erdgas.

Zu den Emissionswerten und -begrenzungen siehe Tabelle 25.

Recycling-Anlage zur Wiederaufbereitung von Gipskartonplattenabfällen

Der Zweck dieser Anlage ist es, in der Produktion und Weiterverarbeitung anfallende Ausschuss- und Verschnittplatten wieder aufzubereiten und möglichst weitgehend das anfallende Material – einerseits abgebundener Gips und andererseits Karton – einer Wiederverwendung zuzuführen. Nach der Aufbereitung und Trennung dieser Bestandteile wird der Gipsanteil wieder gebrannt und als Stuckgips verwendet. Der anfallende Karton wird über eine Nasszerkleinerung zu Pülpe aufbereitet und bei der Plattenerzeugung dem Anmachwasser für den Gipsbrei zugeetzt, so dass keinerlei Abfälle übrig bleiben.

Die Anlage ist für einen Durchsatz von max. 7 t Gipsplattenbruch/h ausgelegt. Der Plattenabfall wird mittels eines Hydraulikstempels gegen eine Zerkleinerungswalze gedrückt und zerquetscht. Über Schnecken und Becherwerk wird dieses vorzerkleinerte Material einer Prallmühle aufgegeben und auf einer Siebmaschine grob getrennt. Das Überkorn besteht aus Karton, welcher ins Plattenwerk transportiert wird.

Der anfallende Feinanteil wird nochmals einer Prallmühle aufgegeben und eine weitere Auftrennung des Verbundes von Gips und Karton erreicht. Dieses Material wird nochmals gesiebt. Das Feingut (hauptsächlich Gips) wird dem Rohstein der Brecheranlage zugesetzt.

Die Maschinen und Transporteinrichtungen werden abgesaugt und in einem Tuchfilter gereinigt.

Tabelle 25: Emissionsdaten des österreichischen Gipskartonplattenherstellers Knauf GmbH (BESCHEIDE KNAUF 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995).

Parameter	Walzenschüsselmühle und Kocher	Recyclinganlage (Maschinen und Transporteinrichtungen) Bescheid 1990	Bandstraße Bescheid 1994	Siloanlagen Bescheid 1992
Genehmigungsbescheide				
Staub	Bescheid 1991 10* mg/Nm ³ (Erdgas) 110* mg/Nm ³ (Heizöl S)	50 mg/m ³	30 mg/Nm ³	20 mg/m ³
	Bescheid 1995 20 mg/Nm ³			
NO _x	Bescheid 1991 200* mg/Nm ³ (Erdgas) 450* mg/Nm ³ (Heizöl S)	–	–	–
CO	Bescheid 1991 100* mg/Nm ³ (Erdgas) 175* mg/Nm ³ (Heizöl S)	–	–	–
Herstellergarantie				
Staub	Bescheid 1995 < 20 mg/m ³	50 mg/m ³	< 20–30, Silos 10 mg/Nm ³	20 mg/Nm ³
Einzelmessungen				
	Bescheid 1993			
Staub	0,8 mg/Nm ³ (Gewebefilter)	20 mg/Nm ³	–	–
NO _x	18 mg/Nm ³	–	–	–
CO	16 mg/Nm ³	–	–	–

* Die Emissionsgrenzwerte beziehen sich auf 17 % Sauerstoff, die Betriebswerte der Verbrennungsgase sind jährlich zu überprüfen.

3.10 Gipsherstellung am Beispiel der Standorte Bad Aussee und Puchberg am Schneeberg (Rigips Austria GmbH)

Standort Bad Aussee

Am Standort Bad Aussee (in der Steiermark) wird der für die Produktion von Gipskartonplatten benötigte Stuckgips mittels einer CP-Mühle (Kugelringmühle) durch kombinierte Zerkleinerung und Kalzinierung hergestellt.

Der verarbeitete Gips-Rohstein wird im Tagebau Wienern am Grundlsee gewonnen. Nach der Grobzerkleinerung in der Brecherstation gelangt der Gips über eine ca. 8 km lange Seilbahn zur Produktionsanlage nach Bad Aussee. Diese Art des Transportes ist eine wesentliche Umweltschutzmaßnahme.

Der im Gipswerk erzeugte Stuckgips gelangt durch eine Blaseleitung (pneumatische Förderung) zum Plattenwerk. Bei der Herstellung von Gipskartonplatten erfolgt zunächst eine Vermischung des reaktiven Stuckgipses mit Wasser. Auf einer Bandstraße wird der Gipsbrei auf einen geeigneten Karton aufgetragen und mit einer weiteren Kartonlage bedeckt. Nach dem Erhärten bzw. Abbinden erhält man die gewünschte Länge der Gipskartonplatte durch eine Schneidevorrichtung. Die noch feuchte Platte wird in einem Mehrzonentrockner entwässert. Brenner mit Erdgasbefuerung erzeugen die hierfür benötigte Heißluft. Die Trocknerabluft dient zur Vorwärmung der Verbrennungsluft, wodurch eine Energierückgewinnung mittels eines Wärmetauschersystems erfolgt. Für die Wiederverwertung von rückgeführtem Ausschuss aus dem Plattenwerk ist eine Recyclinganlage installiert.

Standort Puchberg am Schneeberg

In Puchberg am Schneeberg (Niederösterreich) werden Putze, Spachtelmassen, Fugenfüller und Ansetzbinder produziert. Der Bergbau befindet sich in unmittelbarer Nähe der Produktionsanlage und beinhaltet neben dem Abbau eine Brecherstation und ein Mischbett zur Vergleichmäßigung der Qualität. Der Rohsteintransport erfolgt durch Lkw.

Die in Puchberg zur Weiterverarbeitung benötigten Gipse (Stuckgips, Putzgips, Hochbrandgips) werden mittels unterschiedlicher Brennaggregate hergestellt (Großkocher, Kugelringmühle und Walzenschüsselmühle). Die einzelnen Produkte werden in Mischern unter Zugabe bestimmter Zuschlagstoffe bzw. Additive fertig gestellt und je nach Kundenwunsch abgepackt.

Tabelle 26: Brennaggregate der Fa. Rigips Austria GmbH. (Quelle: RIGIPS 2007)

Brennaggregat	Kapazität [t/d]	Spez. Energieverbrauch [MJ/t]
Brennstoff Erdgas		
CP-Mühlen (Kugelringmühlen)	je 800	865–995 ¹⁾ (Stuckgips) 970–1.120 ¹⁾ (Putzgips)
Pfeiffer Mühle (Walzenschüsselmühle)	140	1.440–1.655 ¹⁾ (Mühle und Kocher; für die Erzeugung von aridisiertem Feingips)
Großkocher	140	

¹⁾ Jahreszeitlich bedingte Schwankungen möglich

Tabelle 27: Emissionsmessungen der Fa. Rigips Austria GmbH (Einzelwerte aus Halbstundenmittelwert-Messungen, O₂-Bezug 18 %). (Quelle: RIGIPS 2007)

Parameter	Grenzwert (Gipsanlagen- verordnung)	CP-Mühle Bad Aussee	CP-Mühle Puchberg	Großkocher Puchberg	Plattenwerk Bad Aussee
	[mg/Nm³]				
NO _x	250	34,4	23	43	18
SO _x als SO ₂	500 ¹⁾	2,9 ²⁾	3 ²⁾	15 ²⁾	3,1
CO	–	–	52	6	–
Staub	50	3,4	1,4	33,5	–

¹⁾ Überschreitung um 300 mg/Nm³ zulässig, wenn rohstoffbedingt

²⁾ Lagerstättenbedingte Zunahme kann in Zukunft nicht ausgeschlossen werden.

4 MAGNESIA

Magnesia wird überwiegend als Feuerfest-Erzeugnis eingesetzt, worunter man vorwiegend grobkeramisch hergestellte, nicht metallische Werkstoffe mit einer Feuerfestigkeit von mindestens 1.500 °C versteht. Die meisten feuerfesten Baustoffe bestehen aus oxidischen Verbindungen. Magnesia ist chemisch reines MgO, auch Periklas genannt. Der Schmelzpunkt von Magnesia (MgO) liegt bei 2.800 °C (ULLMANN 2003) – dadurch wird sie bevorzugt im Hochtemperaturbereich der Feuerfest-Industrie eingesetzt (z. B. Stahlkonverterauskleidung); im Vergleich dazu liegt jener von Magnesium bei 651 °C. Die größten Verbraucher von Magnesia-Produkten sind die Stahl- (63 %) und Zement- (13 %) -Industrie.

Die Eigenschaften von Feuerfest-Produkten werden im Wesentlichen durch ihre Mikrostruktur bestimmt. Diese setzt sich aus der Art und Anordnung der das Feuerfest-Produkt aufbauenden Phasen und der Poren zusammen. Die Hersteller von Feuerfest-Produkten sind bemüht, die Mikrostruktur eines Produkts dem jeweiligen Verwendungszweck optimal anzupassen. Hierzu müssen oft Kompromisse geschlossen werden, denn zum Beispiel eine Verbesserung der Schlackenbeständigkeit kann die Temperaturwechselbeständigkeit verringern. Magnesia besitzt folgende Modifikationen: Sintermagnesia, Schmelzmagnesia und Kauster.

4.1 Überblick über die Magnesit- und Magnesiaindustrie weltweit und in Europa

Magnesia wird weltweit produziert und auch international gehandelt. Weltweit wurden 2003 6,7 Mio. t Magnesia produziert, davon 69 % Sintermagnesia, 22 % Kaustermagnesia und 9 % Schmelzmagnesia. Über 90 % der Magnesiaherstellung erfolgte über den natürlichen Prozess (ROSKILL 2005).

Tabelle 28: Produktion von Magnesia weltweit (ROSKILL 2005).

Magnesiaproduktion weltweit 2003	
Sinter	4,6 Mio. t
Kauster	1,5 Mio. t
Schmelz	0,6 Mio. t
Gesamt	6,7 Mio. t

Die Magnesitproduktion betrug 2003 weltweit 12,5 Mio. t, der Anteil der EU betrug etwa 19 % oder 2,4 Mio. t, der Anteil Österreichs beträgt etwa 6,1 % oder 0,77 Mio. t. Die Hauptproduzenten von Magnesit in der EU sind die Slowakei, Österreich und Griechenland, wichtige Produktionsländer weltweit sind China, Türkei, Russland (Satka) und Brasilien (Magnesita).

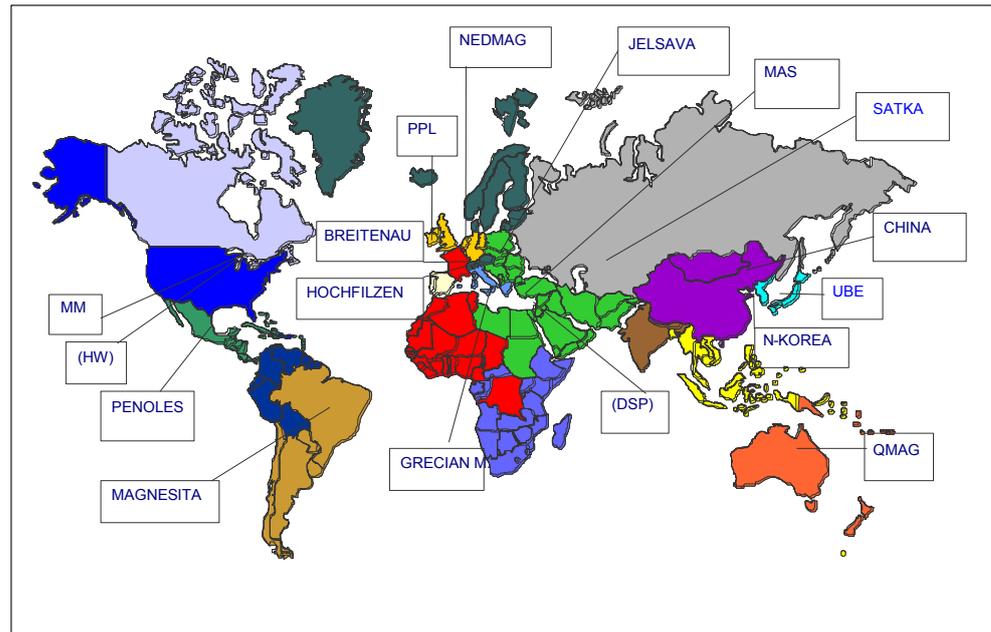


Abbildung 9: Hauptproduzenten von Sintermagnesia weltweit. (Quellen: RHI 2006a, RHI 2006b).

Tabelle 29: Produktion von Magnesit in Europa (BMW 2006).

Magnesitproduktion in Europa 2004		
Land	Hersteller	Produktion
Österreich	Veitsch-Radex GmbH/RHI, Styromag	715.459 t
Griechenland	Grecian Magnesite	499.474 t
Polen	nicht bekannt	35.000 t
Slowakei	Jelsava, Slovomag, Hamag	965.900 t
Spanien	Magnesitas Navarras, Magnesitas de Rubián	130.000 t
EU-27		2.345.833 t
Türkei	MAS/RHI, KUMAS, Calmag u. a.	1.300.000 t
Russland	SATKA u. a.	900.000 t

4.1.1 Verwendung von Magnesia

Magnesia wird überwiegend in der Feuerfest-Industrie eingesetzt, die folgende Grafik zeigt die Verwendungsgebiete von Magnesia (natürlich und synthetisch):

65 % der gesamten Magnesiaproduktion weltweit gehen als Feuerfest-Produkte in die Stahlindustrie, 15 % werden für Feuerfest-Anwendungen in der Zementindustrie verwendet, 13 % für andere Feuerfest-Anwendungen (v. a. Nischeisen-Metallindustrie, Glasindustrie). Der spezifische Verbrauch an MgO in der Stahlindustrie ist in den letzten Jahren weltweit kontinuierlich gesunken (um –24 % zwischen 1994 und 2004) und betrug im Jahr 2004 4,2 kg/t Stahl. Aufgrund der stark zunehmenden Stahlproduktion (46 %) über denselben Zeitraum, stieg auch die Nachfrage an MgO von 4,0 (1994) auf 4,5 (2004) Mio. t/a, wie in der folgenden Grafik gezeigt (ROSKILL 2005, RHI 2006a).

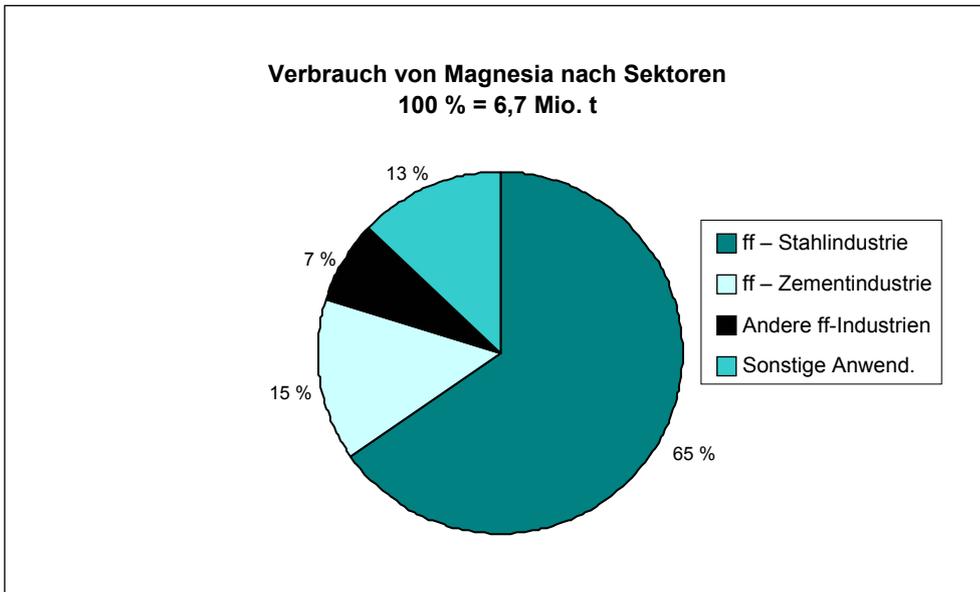


Abbildung 10: Verbrauch von Magnesiaprodukten nach Sektoren. (Quellen: RHI 2006a, RHI 2006b).

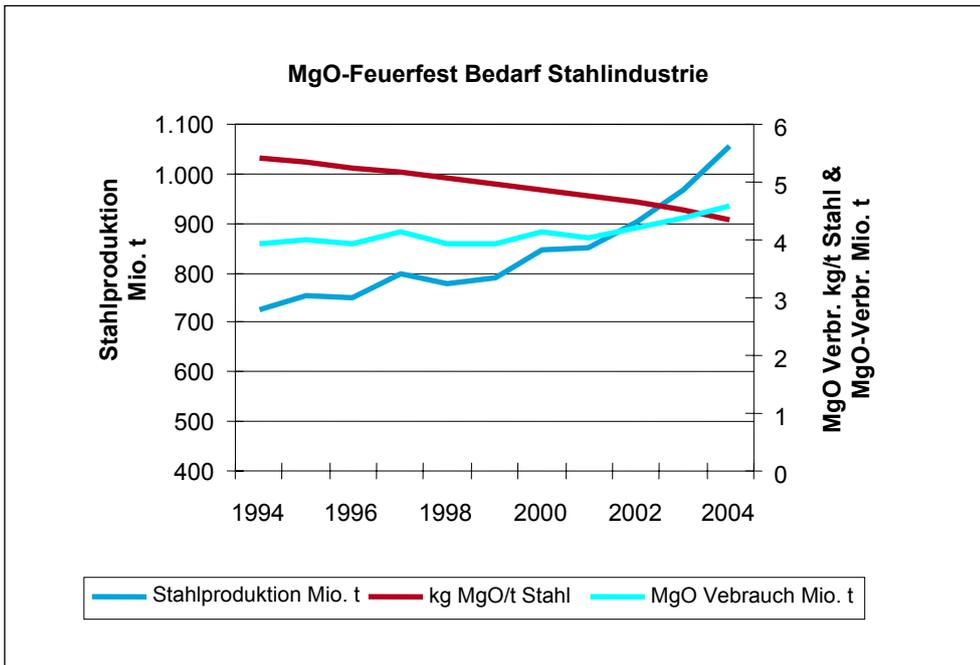


Abbildung 11: Sintermagnesiaverbrauch – Stahlindustrie. (Quellen: RHI 2006a, RHI 2006b).

4.1.2 'Anti-Dumping' für Kauster- und Sintermagnesia in Europa

Für Europa gibt es folgende Untergrenzen für die Importpreise für Kauster- und Sintermagnesia (Verordnung der EG zur Einführung eines endgültigen Antidumpingzolls auf die Einfuhren von Magnesiumoxid mit Ursprung in der Volksrepublik

China und Verordnung der EG zur Einführung eines endgültigen Antidumpingzolls auf die Einfuhren von totgebranntem (gesintertem) Magnesit mit Ursprung in der Volksrepublik China):

- Minimum Importpreis für Kaustermagnesia: 112 €/t,
- Minimum Importpreis für Sintermagnesia: 120 €/t,
- 95 % an Schmelzmagnesia wird in China produziert.

4.2 Magnesiumrohstoffe und -produkte

4.2.1 Rohstoffe

Die wichtigsten Rohstoffe zur Herstellung von Sintermagnesia sind Magnesiumcarbonat (MgCO_3 ; Magnesiterz), welches wasserunlöslich ist und wasserlösliches Magnesiumchlorid ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Bischofit). Der Rohstoff Periklas (MgO) kommt nicht in der Natur vor, da sich das Magnesiumoxid mit Wasser zu Magnesiumhydrat ($\text{Mg}(\text{OH})_2$; Brucit) umsetzt. Periklas kann durch Erhitzen des zerkleinerten Magnesiterzes, aber auch aus im Seewasser gelösten Magnesiumsalzen oder aus dem Laugenabbau von Salzlagernstätten gewonnen werden. Für Sonderverfahren wird auch Serpentin (ein Magnesiumsilikat) als Rohstoff eingesetzt.

Magnesit

Als Magnesit wird natürliches Magnesiumcarbonat (MgCO_3) bezeichnet. Magnesit tritt meist gemeinsam mit Dolomit auf und bildet Lagerstätten, die im Allgemeinen sehr alt sind (> 400 Mio. Jahre); in Europa findet man diese z. B. in der Grauwacken-Zone. Abhängig vom Fe-Gehalt werden zwei Typen unterschieden: Typ Veitsch (Fe-reich, 4–6 %, Spatmagnesit), der in Österreich am Standort Breitenau (RHI) abgebaut wird und Typ Kraubath (niedriger Fe-Gehalt, < 0,5 %, Gelmagnesit).

Große Lagerstätten befinden sich in Österreich, Tschechien, Polen, Griechenland, Spanien, Slowakei, China, Nord Korea, Brasilien und im asiatischen Teil der GUS (ULLMANN 1976, RHI 2006a).

4.2.2 Kaustermagnesia (Kaustische Magnesia)

Kaustermagnesia (MgO) ist bei 600–800 °C entsäuerter Magnesit oder calciniertes $\text{Mg}(\text{OH})_2$, wobei die ursprüngliche Kristallmodifikation beibehalten wird, d. h. das Kristallgitter der Ursprungssubstanz bleibt erhalten, die CO_2 - bzw. H_2O - Stellen sind frei (Lücken im Kristallgitter). In Sonderverfahren wird Kauster auch durch Pyrohydrolyse von Magnesiumchloridsole hergestellt. Kauster hat eine große spezifische Oberfläche, worin das sehr reaktive Verhalten des Kausters im Gegensatz zu Sinter- oder Schmelzmagnesia begründet ist. Kauster besitzt keine Festigkeit – er liegt meist in Form von Pulver oder stückig in sehr lockeren Brocken vor. Kaustermagnesia findet in vielen Bereichen Anwendung: ~ 80 Anwendungen, viele davon in der Baustoffindustrie (z. B. Wärmedämmplatten, Dämmplatten für Holz- und Innenausbau, Fassaden-Dämmplatten, Schallschutzplatten, Industriefußböden etc.), Stahlindustrie (z. B. als Schlackenbildner), aber auch in der Dünge- und Futtermittelindustrie, für Schleifsteine, Bremsbeläge, chemische und pharmazeutische Indus-

trie und Abfallwirtschaft, Zellstoffindustrie, Rauchgasreinigung, Wasserbehandlung, Elektronikindustrie (dort z. B. als Oberflächenbeschichtung für Transformatoren) u. v. m. (RHI 2006a, RHI 2006b).

4.2.3 Sintermagnesia (Sinter)

Sintermagnesia (MgO) wird durch einen Sinterbrand bei rund 1.500–2.000 °C hergestellt. Sie zeichnet sich durch ein kubisches Kristallgitter aus, deren Rohdichte $> 3,10 \text{ g/cm}^3$ liegt und deren Kristallgröße zwischen 50–200 μm beträgt.

Sintermagnesia findet fast ausschließlich in der Feuerfest-Industrie (v. a. Stahl- und Zementindustrie) Anwendung. Die Raumbeständigkeit des Feuerfest-Materials wird durch die Qualität des Sintervorgangs und damit die physikalischen Parameter (Dichte, Kristallgröße) wesentlich beeinflusst. Ebenfalls entscheidend für die Feuerfestigkeit ist die chemische Zusammensetzung: so führen Verunreinigungen wie Bor oder Silizium zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes. Durch Dotierung (z. B. mit Cr oder Zr) können die Sintereigenschaften gezielt beeinflusst werden (RHI 2006a, RHI 2007a, RHI 2007b).

4.2.4 Schmelzmagnesia

MgO wird im Elektrolichtbogenofen erschmolzen (mp 2.800 °C). Material wird als Körner erhalten, die Materialeigenschaften sind ähnlich wie Sintermagnesia, jedoch mit höherer Kristallgröße ($> 500 \mu\text{m}$) und Dichte ($> 3,50 \text{ g/cm}^3$). Schmelzmagnesia hat eine schlechtere Temperaturwechselbeständigkeit aber eine bessere Schlackenbeständigkeit als Sintermagnesia. Die Anwendung liegt ebenfalls im Bereich Feuerfest, aber auch in Spezialanwendungen (z. B. für Kernreaktoren). Schmelzmagnesia wird in Europa nur in geringen Mengen hergestellt.

4.3 Herstellung von Magnesia

Generell gibt es zwei Verfahren zur Herstellung von Magnesia (MgO): natürliche (oder trockene) Verfahren und synthetische (oder nasse) Verfahren.

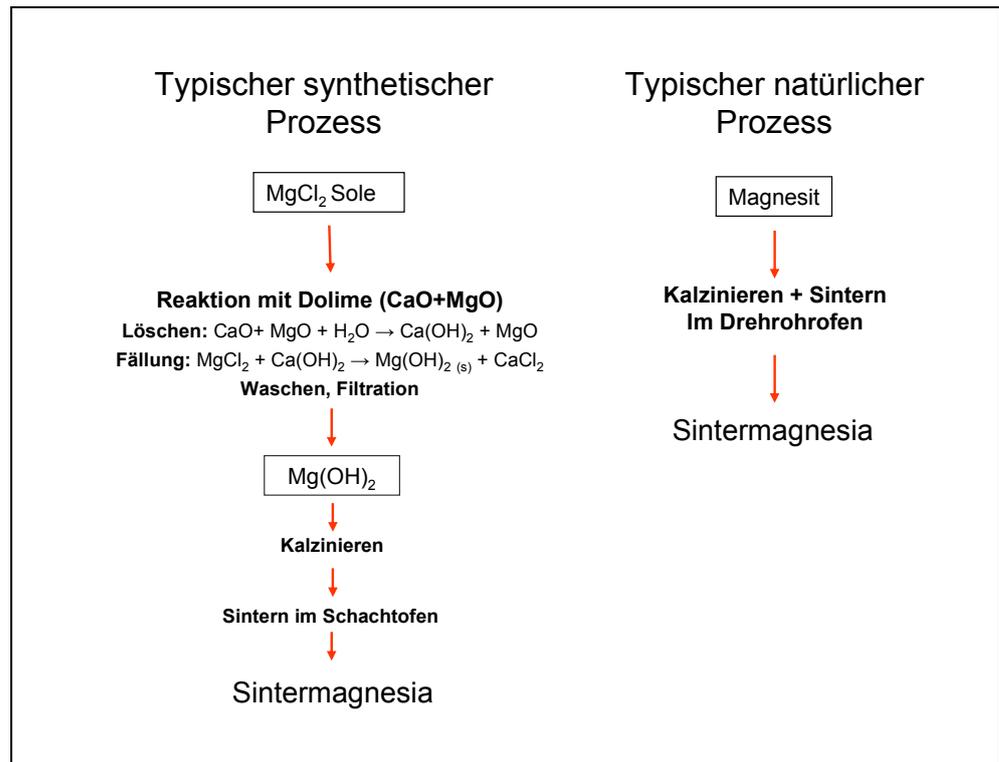


Abbildung 12: Vergleich der Prozesse zur Herstellung von Sintermagnesia. (Quelle: nach ULLMANN).

4.3.1 Synthetischer Prozess

Im typischen synthetischen Verfahren wird Magnesiumhydroxid (Mg(OH)₂) aus Lösungen von MgCl₂ (Meerwasser oder Solen) durch Zugabe von Ca(OH)₂ in der Form von Branntkalk oder Dolime (gebrannter Dolomit) gefällt (z. B. NEDMAG-Prozess). Das Magnesiumhydroxid wird anschließend kalziniert (Kausterherstellung) und zur Sinterherstellung in einem weiteren Schritt z. B. im Schachtofen gebrannt.

Der synthetische Prozess kommt in Österreich nur in Form eines Sonderverfahrens bei der Fa. Magnifin zur Anwendung, dabei dient Serpentin (Magnesiumsilikat) als Ausgangsmaterial. Der Serpentin wird mit Salzsäure gelaugt und die entstehende Magnesiumchloridlösung pyrohydrolysiert. Der dabei entstehende Magnesiakauster wird zum größten Teil zu hochreinem Magnesiumhydroxid weiterverarbeitet.

4.3.2 Natürlicher Prozess

In Österreich wird fast ausschließlich das natürliche Verfahren angewandt, welches daher im Folgenden ausführlicher beschrieben wird. Bei diesem Verfahren wird Magnesia durch thermische Dekarbonatisierung von Magnesit erzeugt. Der verwendete Magnesitstein hat eine Korngröße von 0–3 oder 3–40 mm.

Verfahrensschema des natürlichen Prozesses: $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$

Magnesit → Kaustermagnesia → Sintermagnesia → Schmelzmagnesia



Die endotherme Reaktion hat einen hohen Energiebedarf von 2.803 MJ/t MgO. Der Entsäuerungsprozess beginnt bei ca. 550–800 °C, dabei entsteht Kaustermagnesia. Um Sintermagnesia zu erhalten, wird dieser Kauster in einer oder zwei Phasen bei 1.800–2.200 °C weiter thermisch behandelt, wobei die Brenndauer ein entscheidender Kontrollfaktor für die Produkteigenschaften ist. Das Kristallsystem von Magnesit (trigonal) wandelt sich während des Prozesses in eine kubische Struktur um, wobei die Dichte stark zunimmt. Die Produktionskapazitäten hängen stark von der Ofenart ab, die Ofenart wiederum ist zum Teil spezifisch für das Rohmaterial selbst. Auch die Kausterqualität hängt stark vom Verfahren und dem Ofen ab. Drehrohröfen oder Schachtofen sind die am häufigsten eingesetzten Ofentypen.

4.3.2.1 Einstufiger Brennprozess

Der Rohmagnesit wird in nur einem Zyklus im Schacht- oder Drehrohrföfen zu Sintermagnesia gebrannt. Der Vorteil dieses Prozesses im Vergleich zum zweistufigen Prozess liegt im geringeren Energieverbrauch. Die Sinterqualitäten hängen jedoch vom Rohmaterial ab und können nicht durch Zusatz verschiedener Materialien wie z. B. Zirkonoxid oder Chromoxid verändert werden.

Die Aufbereitung von eisenreicher Sintermagnesia, wie er in Österreich z. B. am Standort Breitenau (RHI AG) produziert wird, erfolgt in zwei Schritten:

- Aufbereitung vor dem Brand (Auftrennung in Qualitätsklassen),
- Aufbereitung nach dem Brand (magnetisch – Fraktionen mit niedrigem Kalkgehalt sind Fe-reich).

Der erste Prozess erfolgt im Allgemeinen durch Batch-Analyse des Rohsteins und Auftrennung und Lagerung in verschiedenen Qualitätsklassen.

Der gebrannte, abgekühlte Sinter kann magnetisch weiterbehandelt werden, wobei der Kalkgehalt die entscheidende Charakteristik ist. Ein niedriger Kalkgehalt ist für die Herstellung geformter Feuerfest-Produkte erforderlich.

Magnetscheidung erfolgt entweder über Permanent-Magnetscheider oder elektromagnetische Scheider. Magnesia-Ferrit (MgFe_2O_4) ist die für die Magnetscheidung entscheidende Mineralphase, welche sich beim Abkühlen im Temperaturbereich von 900–1.200 °C bildet. Je schneller der Abkühlprozess, umso mehr Magnesiaferrit wird gebildet und eine bessere Magnetscheidung dadurch ermöglicht. In kalkreichem Material wird weniger Magnesiaferrit gebildet.

4.3.2.2 Zweistufiger Brennprozess

Der Rohmagnesit wird zuerst zu Kauster gebrannt und anschließend gemahlen. Danach wird der Kauster zu Briketts geformt und diese werden im Drehrohr- oder Schachtofen zu Sintermagnesia gebrannt. Im Gegensatz zum einstufigen Prozess können die Sintereigenschaften (Kristallitgröße und Rohdichte) bei diesem Prozess durch Dotierung mit verschiedenen Materialien (z. B. Zirkonoxid, Chromoxid) wesentlich beeinflusst werden.

4.3.2.3 Ofentypen und Prozesse

Die verschiedenen Arten von Lagerstätten und Produkten sowie Produktionsmengen haben zur Entwicklung unterschiedlicher Produktionsmethoden geführt. Es werden Drehrohrofen mit und ohne Vorwärmer sowie Schachtöfen verschiedener Bauarten für die Herstellung von Magnesia aus Magnesit eingesetzt.

Drehrohrofen

Es werden Lepolöfen sowie Langdrehrohrofen eingesetzt.

In Drehrohrofen mit Vorwärmrost (Lepolöfen) wird das Rohmaterial auf einen Rost aufgegeben, auf dem das Material durch die heißen Abgase im Gegenstrom aus dem Drehrohr vorgewärmt und vorentsäuert wird. Von dort gelangt das Material ins Drehrohr, wo die Entsäuerung vervollständigt wird und der Sinterprozess stattfindet. Ein Teil des Materials fällt durch den Lepolrost in Form von feinkörnigem MgO-Kauster, welcher nach Brikettierung dem Brennprozess rückgeführt werden kann.

Im Langdrehrohrofen finden Vorwärmung, Entsäuerung und Sinterprozess im Drehrohr statt.

Der Sinterprozess selbst findet bei beiden Ofentypen bei 1.500–2.000 °C, manchmal bei bis zu 2.200 °C statt wo der MgO-Sinter die nötige Korngröße und Dichte erhält. Nach Durchlaufen des Drehrohrs fällt das Produkt in das Kühlrohr. Die Kühlung erfolgt durch einen Sekundärluftstrom, die dabei vorgewärmte Luft wird als Verbrennungsluft eingesetzt.

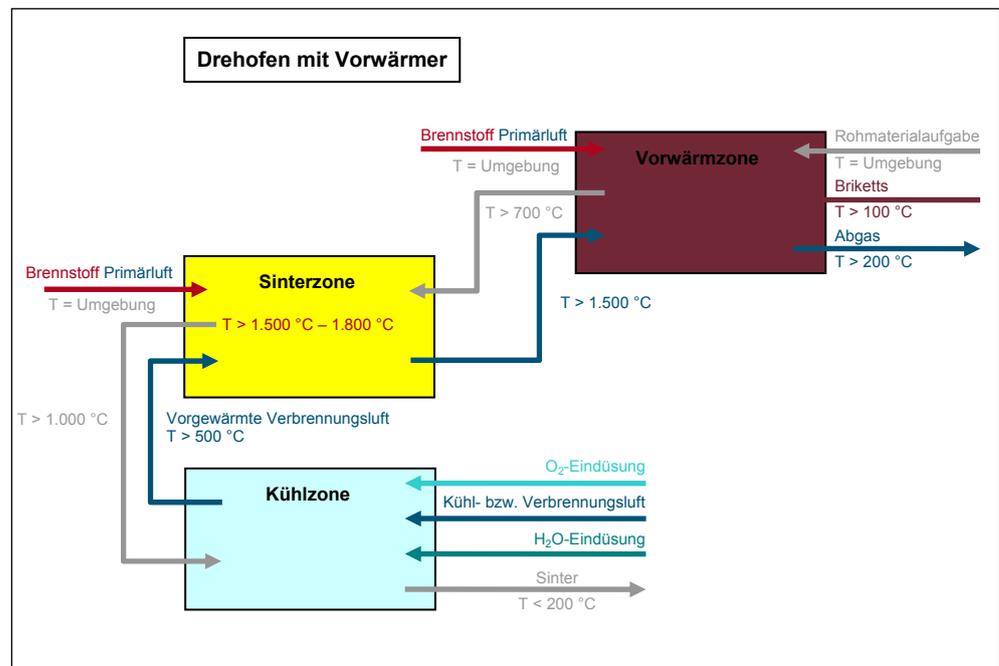


Abbildung 13: Drehrohrofen mit Vorwärmrost (Lepolofen), Schema. (Quelle: RHI AG/ EUROMINES 2006).

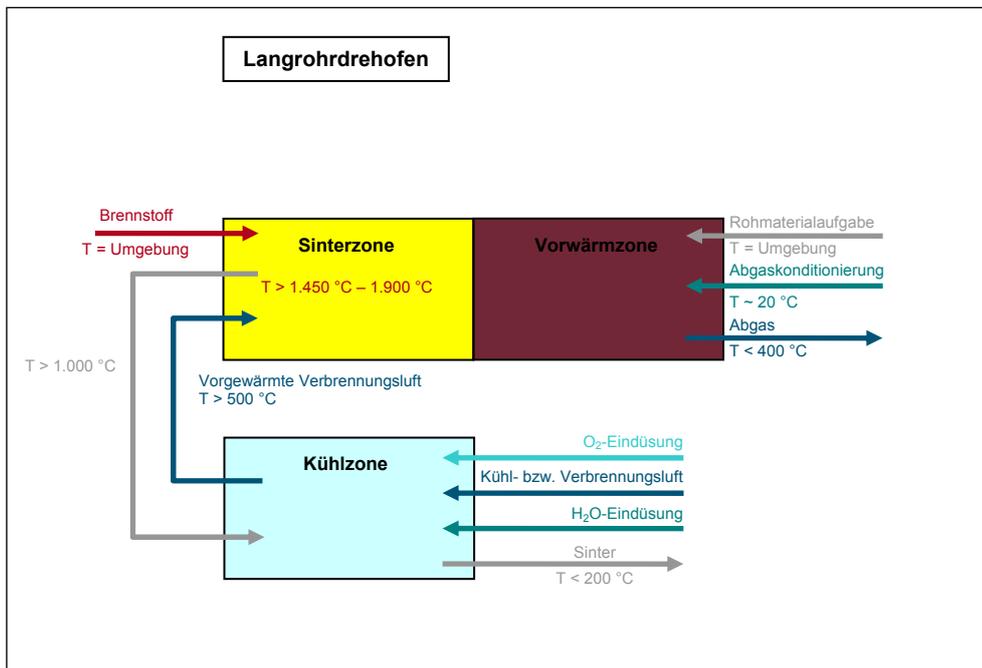


Abbildung 14: Langrohrehofen, Schema. (Quelle: RHI AG/EUROMINES 2006).

Schachtöfen

Verwendete Ofentypen sind RCE-Schachtöfen, der Triebener Schachtöfen (zur Herstellung von Magnesia-Chromit), Doppelschachtöfen (Vorwärm-schacht, zwei Sinterschächte). In Österreich kommen der RCE- sowie der Triebener Schachtöfen zum Einsatz.

RCE-Schachtöfen

Die fein gemahlene Rohmaterialien werden unter Wasserzugabe pelletiert und anschließend getrocknet, bevor sie im Schachtöfen bei $\sim 1.750\text{ °C}$ gebrannt werden. Der fertige Sinter wird über einen Drehteller ausgebracht.

Triebener Schachtöfen

In diesem Ofen wird eine spezielle Art von Briketts gebrannt. Die Briketts bestehen aus einer Mischung von Magnesiakaustere und Chromerz und werden unter Zugabe von Wasser als Binder über Rollen brikettiert. Um die gewünschte Sinterqualität zu erhalten, werden Temperaturen von 2.200 °C für den Brand benötigt. Zu diesem Zweck wird die Verbrennungsluft mit Sauerstoff angereichert. Der fertige Magnesia-Chromit-Sinter wird über einen Drehteller ausgebracht. Dieser Sinter wird für die Weiterverarbeitung zu Feuerfest-Produkten fein gebrochen und gesiebt.

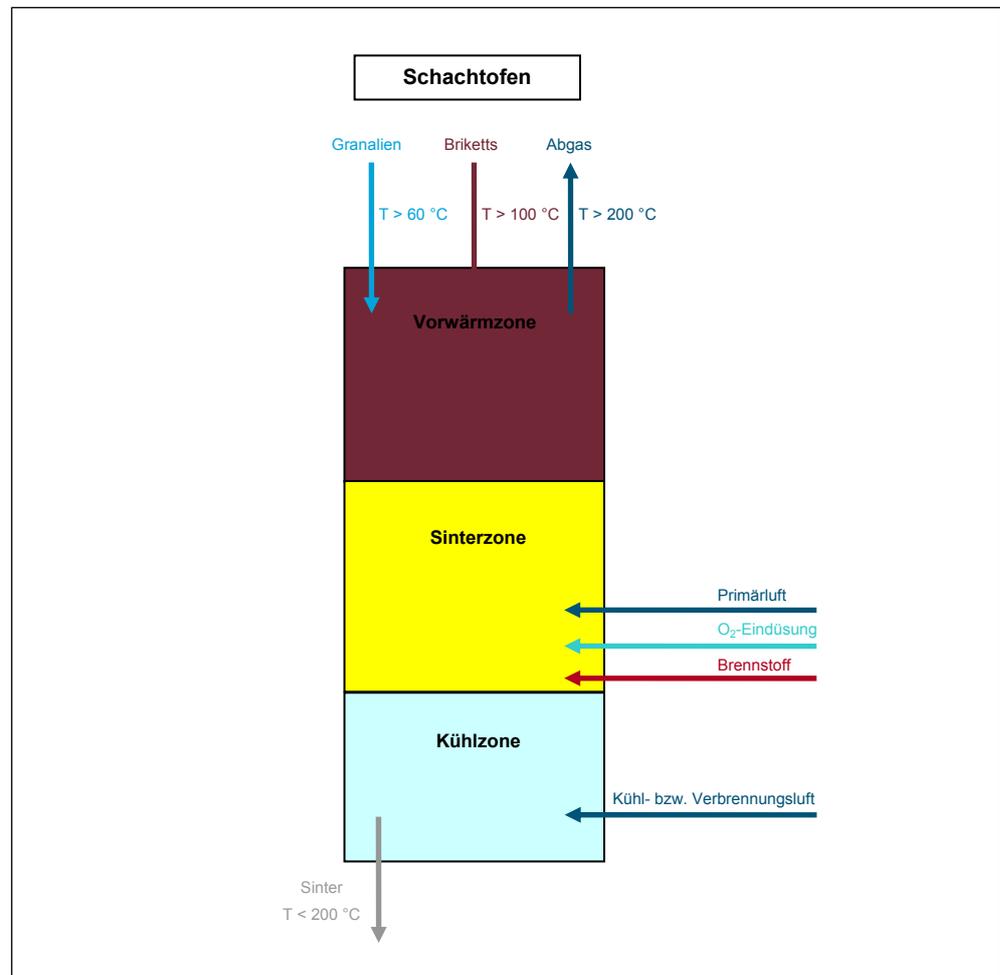


Abbildung 15: Schachtofen, Schema. (Quelle: RHI AG/EUROMINES 2006).

4.3.2.4 Nebenaggregate

Zur Aufbereitung des Magnesits kommen Brecher, Mühlen, Siebanlagen etc. zum Einsatz. Sintermagnesia wird üblicherweise gebrochen, gemahlen und magnetisch aufbereitet. Kaustermagnesia wird nach dem Brand gemahlen und in dieser Form verkauft.

Es kommen verschiedene Mühlen zum Einsatz: Kugelrohmühlen, Rollenmühlen, Schwingmühlen und Mahlwalzen.

Für die Herstellung von Kausterbriketts (für den zweistufigen Brennprozess) werden Brikettpressen verwendet.

4.4 Emissionen, Energieverbrauch und Minderungsmaßnahmen bei der Magnesiaherstellung (natürlicher Prozess)

4.4.1 Brennstoffe

Die Auswahl des Brennstoffs hat direkten Einfluss auf die Energieeffizienz sowie die Emission von Schadstoffen in die Luft, insbesondere CO₂, SO₂, NO_x, HCl und (Schwer)metallen. Die Verwendung von trockenen Brennstoffen mit hohem Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis sowie geringem Gehalt an Schwefel, Stickstoff, Chlor und Schwermetallen ist als Stand der Technik anzusehen. Diese Voraussetzungen werden z. B. durch Erdgas erfüllt.

Bei der Magnesiaherstellung kommen Erdgas, Petrolkoks und Heizöl S zum Einsatz. In Österreich wird überwiegend Erdgas verwendet, das keine für die Sinterqualität oder den Brennprozess relevanten Verunreinigungen enthält, in einem Werk wird neben Erdgas Petrolkoks eingesetzt. Die Verwendung von Abfällen als Brennstoff wie z. B. in der Zementindustrie praktiziert, ist nicht üblich, da mögliche Verunreinigungen des Produkts (z. B. durch die Asche) dessen Feuerfest-Eigenschaften verschlechtern können.

Normalerweise wird dem Brennprozess Luft zugeführt, sind besonders hohe Temperaturen erforderlich, wird die Verbrennungsluft mit Sauerstoff angereichert. Der Sauerstoffverbrauch liegt in diesem Fall bei 15–150 Nm³/t Sintermagnesia. (RHI 2006b; RHI 2007a, RHI 2007b)

4.4.2 Spezifischer thermischer Energiebedarf

Der thermische Energiebedarf für die Magnesiaherstellung hängt in erster Linie vom Produkt (Kauster oder Sinter) und der dafür benötigten Temperatur, sowie vom Prozesstyp (einstufig oder zweistufig) ab. Der thermische Energiebedarf für die Dekarbonatisierung von Magnesit beträgt 2.803 MJ/t MgO (Zersetzungstemperatur 550–800 °C), wobei Kauster entsteht. Über den tatsächlich benötigten thermischen Energiebedarf für die Kausterherstellung liegen keine Daten vor. Der Sinterbrand findet bei Temperaturen von 1.600–2.200 °C statt – mit einem entsprechend höheren thermischen Energieverbrauch von 6.000–11.000 MJ/t MgO.

Der tatsächliche Energieverbrauch hängt u. a. vom Ofentyp sowie der Feuchte des Rohmaterials ab. Folgende Maßnahmen und Prozessparameter beeinflussen positiv die Energieeffizienz:

- stabiler und gleichmäßiger Ofenbetrieb, nahe an den Prozess-Sollwerten; Prozessoptimierung und Brennersteuerung;
- thermische Isolierung, Verringerung von Falschlufteinbringung;
- Wärmerückgewinnung aus dem Abgas sowie aus der Strahlungswärme des Drehrohrs. Die heißen Abgase können für Trocknungsprozesse (Brennstofftrocknung, Rohmaterialtrocknung, ...) sowie zur Gewinnung von Warmwasser genutzt werden.
- Bei der Herstellung von Sintermagnesia wird die Verbrennungsluft zum Erreichen der hohen Temperaturen mit Sauerstoff angereichert, wodurch auch der spezifische Energieverbrauch gesenkt wird.

Für die Herstellung von einer Tonne eisenreicher Sintermagnesia im Direktbrand im Drehrohrföfen kann ein Energieverbrauch von 6.000 MJ/t MgO als Stand der Technik angesehen werden (jedoch abhängig von der Sinterqualität). Die beiden größten Werke in Österreich erreichen diesen Wert.

4.4.3 Emissionen in die Luft

Monitoring

Aus Sicht des Umweltbundesamts kann eine kontinuierliche Messung der Parameter Staub, NO_x, SO₂ und CO als Stand der Technik angesehen werden. Die Messung der Emissionen erfolgt in den österreichischen Magnesiawerken größtenteils diskontinuierlich.

Staub

Staubemissionen aus gefassten Quellen

Alle Brennaggregate geben Abgase, die mitgerissene Feststoffpartikel enthalten, in die Atmosphäre ab und sind daher meist mit Entstaubungseinrichtungen wie Elektrofilter, Wäscher oder Gewebefilter ausgestattet. Zum Teil sind Zykclone zur Vorabscheidung installiert. Andere relevante Staubquellen, wie Verteilanlagen, Siebanlagen, Mahlanlagen und Verladung sind meist mit Gewebefiltern ausgestattet.

Stand der Technik zur Reduktion der Staubemissionen aus den Brennaggregaten ist der Einsatz von Gewebefiltern oder Elektrofiltern. Wäscher und Zykclone können als Vorabscheider eingesetzt werden, ein alleiniger Einsatz zur Staubminderung ist nicht Stand der Technik. Mit Wäschern werden in einem österreichischen Werk Staubemissionen von lediglich < 100 mg/Nm³ erreicht. Mit modernen Gewebefiltern sind Staubemissionen von 5–10 mg/Nm³ im Dauerbetrieb als Halbstundenmittelwerte einhaltbar. Mit Gewebefiltern erreichbare Staubemissionswerte liegen bei guter Wartung < 5 mg/Nm³. In Österreich sind bei den Ofenanlagen keine Gewebefilter installiert. Mit modernen Elektrofiltern sind in vergleichbaren Branchen (z. B. Zement-, Kalk-, Glasindustrie, ...) Staubemissionen von 10–15 mg/Nm³ im Dauerbetrieb als Halbstundenmittelwerte einhaltbar. Mit Elektrofiltern erreichbare Staubemissionswerte liegen bei guter Wartung < 10 mg/Nm³. Bei der Magnesiaherstellung werden mit Elektrofiltern derzeit Reingasstaubkonzentrationen von 30–50 mg/Nm³ erreicht. Bei der Verwendung von E-Filtern ist auf die Vermeidung von CO-Peaks zu achten.

Staubminderungsmaßnahmen bei den Brennaggregaten zur Magnesiaherstellung sind hinsichtlich ihrer Abscheideleistung und in Zusammenhang mit anderen zum Einsatz kommenden Rauchgasreinigungstechnologien – insbesondere den dafür erforderlichen Rauchgastemperaturen zu betrachten. Moderne Gewebefilter können derzeit bei Rauchgastemperaturen bis max. 260 °C eingesetzt werden, bei höheren Rauchgastemperaturen muss das Rauchgas entweder vor der Entstaubung gekühlt werden (z. B. über einen Wärmetauscher) oder direkt über Elektrofilter entstaubt werden. Im Falle der Inbetriebnahme einer SCR-Anlage in Reingaschaltung zur Entstickung des Rauchgases (s. u.) ist zu beachten, dass der Betrieb einer SCR-Anlage Rauchgastemperaturen meist im Bereich von 300–400 °C erfordert. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Staubes kann eine sehr hohe Abscheideleistung des Filters erforderlich sein, um Katalysatorgifte, die die Standzeit des Katalysators reduzieren, in ausreichendem Ausmaß zu entfernen.

Bei Verwendung von Gewebefiltern müsste aufgrund der durch das Filtermaterial limitierten Rauchgastemperatur nach der Entstaubung wieder aufgeheizt werden. Beim Einsatz von Elektrofiltern kann das Aufheizen entfallen, wenn das Rauchgas nach dem Ofenaustritt entsprechend hohe Temperaturen aufweist, jedoch ist eine ausreichend hohe Abscheideleistung des Elektrofilters zu gewährleisten.

Andere gefasste Staubquellen sollten ebenfalls mit Gewebefiltern ausgestattet sein. In Österreich kommen zur Entstaubung bei den Nebenaggregaten Gewebefilter zum Einsatz.

Staubemissionen aus diffusen Quellen

Zur Minderung diffuser Staubemissionen werden einzelne Anlagenteile eingehaust oder gekapselt (Brech- und Siebanlagen, Fördereinrichtungen und Lager) und zum Teil an Entstaubungsanlagen angeschlossen. In manchen Werken werden stückige bis grobkörnige Rohstoffe zum Teil in großen Mengen im Freien gelagert. Bei Trockenheit gehen von diesen Lagern Staubemissionen aus, teilweise werden die Lager zur Vermeidung von Staubemissionen befeuchtet.

Folgende Maßnahmen zur Minderung diffuser Staubemissionen können als Stand der Technik angesehen werden:

- Einhausung oder Kapselung einzelner Anlagenteile (z. B. Förderbänder und -einrichtungen, Brech- und Siebanlagen, Mahlanlagen) und Anschluss an Entstaubungsanlagen (Gewebefilter, Staubgehalt der Abluft < 5 mg/m³),
- Entstaubung von Verladevorgängen,
- Organisatorische Maßnahmen, wie z. B. das Sauberhalten und Befeuchten von Verkehrswegen,
- Lagerung feinkörniger Materialien in Silos und Anschluss an Entstaubungsanlagen (Gewebefilter, Staubgehalt der Abluft < 5 mg/m³),
- Abdeckung oder Umhausung von Lagerhalden oder Lagerplätzen von losem Material.

Stickoxide NO_x

Aufgrund der hohen Prozesstemperaturen entstehen NO_x-Emissionen. Zur Minderung der NO_x-Emissionen, die aus österreichischen Werken zwischen 1.000 und 2.500 mg/Nm³ (Durchschnitt ca. 1.500 mg/Nm³; Spitzen bis 5.000 mg/Nm³) betragen, werden derzeit keine Sekundär-Maßnahmen gesetzt. Stand der Technik zur Reduktion der Stickoxidemissionen in anderen Sektoren mit hohem NO_x-Emissionslevel (Kraftwerke, Glasindustrie, Zementindustrie, ...) ist der Einsatz des SCR-Verfahrens. Mit der SCR-Technologie sind NO_x-Emissionswerte von 100–200 mg/Nm³ im Dauerbetrieb als Halbstundenwerte einhaltbar. Der Einsatz in der Magnesiaindustrie ist bislang noch nicht getestet worden. Untersuchungen zur SCR-Technologie haben laut Aussage eines Anlagenbetreibers gezeigt, dass Elemente wie Schwermetalle, Natrium, Kalium, Magnesium und Kalzium die Standzeit des Katalysators massiv reduzieren. Eine High-Dust-Schaltung im Bereich der MgO-Sinterproduktion kann aus diesen Gründen nicht zum Einsatz kommen (RH 2007a, RH 2007b). Aus der Sicht des Umweltbundesamts sollte der Einsatz der SCR-Technologie jedenfalls in Reingasschaltung, unter der Voraussetzung einer effektiven Entstaubung möglich sein. Die Verwendung der SNCR-Technologie ist nach Auskunft eines österreichischen Anlagenbetreibers bei den verwendeten Ofentypen und den Temperaturen bzw. Temperaturprofilen nicht möglich. (RH 2007c)

Durch Primärmaßnahmen wie Schaffung von reduzierenden Bedingungen in der Flammenzone können die NO_x -Emissionen auf etwa 1.000 mg/Nm^3 gesenkt werden, jedoch steigen dadurch die CO-Emissionen.

Derzeit wird von der RHI intensiv an neuen Verfahren (Luftstufung) gearbeitet, die eine Reduktion von NO_x -Emissionen im Prozess ermöglichen. Bei der Luftstufung wird an der Hauptfeuerung eine unterstöchiometrische Verbrennung eingestellt, so dass durch die Verbrennung unter Luftmangel CO entsteht, das als Reduktionsmittel für NO_x wirkt. Kohlenmonoxid kann in einem Temperaturbereich von $800\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ durch Lufterdüsung quantitativ nachverbrannt werden. Diese Technologie kann in der Zementindustrie nicht eingesetzt werden, da eine reduzierende Ofenatmosphäre zur Verminderung der Klinkerqualitäten führen würde. Die Versuchsergebnisse sind laut Auskunft der Betreiber vielversprechend, müssen allerdings noch großtechnisch umgesetzt werden und der Produktionsprozess auf die Qualitätsanforderungen hin optimiert werden.

Schwefeloxide SO_x

Beim Einsatz von schwefelhaltigen Brennstoffen wie Heizöl S oder Petrolkoks entstehen SO_2 -Emissionen. Stand der Technik zur Minderung dieser Emissionen ist der Einsatz von schwefelarmen Brennstoffen oder die Installation von Einrichtungen zur effektiven Rauchgasentschwefelung. Auf diese Weise sind SO_2 -Emissionen von $< 50 \text{ mg/Nm}^3$ als Halbstundenwerte einhaltbar. Zur Rauchgasentschwefelung werden Nasswäscher, z. B. Venturiwäscher, eingesetzt. Als Sorptionsmittel wird Magnesiakauster eingesetzt, das entstandene Magnesiumsulfat kann als Binder für die Herstellung von Kausterbriketts wieder eingesetzt werden. Dieses Verfahren kommt in einem österreichischen Werk zum Einsatz, bei dem Petrolkoks als Brennstoff verwendet wird. In den anderen Werken kommt ausschließlich Erdgas als Brennstoff zum Einsatz.

4.4.4 Emissionen in das Wasser

Die Prozesse sind überwiegend abwasserfrei. Bei der nassen Rauchgasentschwefelung (ein Werk zur Magnesiaherstellung in Österreich) fällt Abwasser an. Dieses muss durch Absetzen und/oder Filtration behandelt werden um den Sulfid-/Sulfatschlamm abzutrennen. Der dabei anfallende Schlamm kann vollständig über die Brikettieranlage dem Brennprozess wieder zugeführt werden.

4.4.5 Abfälle

Schlämme aus der nassen Rauchgasreinigung, die nicht mit Schwermetallen verunreinigt sind, können vollständig in den Brennprozess rückgeführt werden. Filterstäube, welche nicht mit Schwermetallen oder organischen Stoffen verunreinigt sind, können vollständig in den Brennprozess rückgeführt oder dem Produkt zugeführt werden.



4.5 Gesetzliche Regelungen

4.5.1 Europäische Union

Anlagen zur Magnesiaherstellung fallen aus Sicht der europäischen Kommission unter die in Anhang I der IPPC-Richtlinie genannten Tätigkeiten (Absatz 4.2 e; Chemieanlagen zur Herstellung von anorganischen Grundchemikalien). Die IPPC-Richtlinie bezweckt nach Artikel 1 die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung infolge der im Anhang I genannten Tätigkeiten. Die Herstellung von Magnesia über den synthetischen Prozess wird im BAT-Dokument Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others behandelt. Im Zuge der Revision des BAT-Dokuments zur Zement- und Kalkherstellung aus dem Jahr 2001 wird die Herstellung von Sintermagnesia über den natürlichen Prozess in das Dokument mit aufgenommen.

4.5.2 Österreich

Für die Produktion von Magnesiaprodukten gilt die Gewerbeordnung und – bei Einsatz des natürlichen Verfahrens – das Bergrecht (Mineralrohstoffgesetz, MinroG). Für die Magnesiaanlagen gelten insbesondere die für IPPC-Anlagen gültigen Bestimmungen der Gewerbeordnung (für bestehende Anlagen ab spätestens 31. Oktober 2007): in den Genehmigungsbescheiden sind Emissionsgrenzwerte für die relevanten Schadstoffe nach dem Stand der Technik festzulegen, einschließlich Anforderungen für die Überwachung der Emissionen. IPPC-Anlagen sind mind. alle zehn Jahre dem Stand der Technik anzupassen. Es gibt keine Verordnung zu § 82 Abs. 1 der Gewerbeordnung. Sämtliche Grenzwerte für Luftemissionen werden daher in Genehmigungsbescheiden durch die zuständigen Behörden festgelegt.

Abwasseremissionen aus der Magnesit- und Magnesiaherstellung (Aufbereiten von Magnesit, Herstellen von mineralischen Bau- oder Rohstoffen unter Verwendung von Magnesit, nasse Reinigung der Abluft aus diesen Tätigkeiten) sind durch die Abwasseremissionsverordnung (AEV) Industrieminerale geregelt (siehe Tabelle 30).

Abwasseremissionen aus der Magnesiaherstellung über den synthetischen Prozess sind durch die Abwasseremissionsverordnung (AEV) Anorganische Chemikalien geregelt.

Tabelle 30: Emissionsbegrenzungen in das Wasser gemäß § 1 Abs. 1 (Aufbereiten, Veredeln, Weiterverarbeiten) der AEV Industriemineralie.

	Anforderungen an Einleitungen in ein Fließgewässer	Anforderungen an Einleitungen in eine öffentliche Kanalisation
Allgemeine Parameter		
Temperatur	30 °C	35 °C
abfiltrierbare Stoffe	100 mg/l	100 mg/l
pH-Wert	6,5–9,5	6,5–10,0
Anorganische Parameter		
Al	2,0 mg/l	durch abfiltr. Stoffe begrenzt
Fe	2,0 mg/l	durch abfiltr. Stoffe begrenzt
F	20 mg/l	20 mg/l
SO ₄	–	600 mg/l ¹⁾
Organische Parameter		
CSB	75 mg/l	–
Σ KW	5,0 mg/l	5,0 mg/l

¹⁾ Im Einzelfall ist ein höherer Emissionswert zulässig, wenn sichergestellt ist, dass keine Korrosionsgefahr für zementgebundene Werkstoffe im Bereich der öffentlichen Kanalisations- und Kläranlage besteht.

Anlagen zur Herstellung von Magnesia mit einer Produktionskapazität von mehr als 75 t/d fallen unter die in Anhang I des Emissionszertifikatgesetzes (EZG) genannten Tätigkeiten. Für den Betrieb dieser Anlagen ist neben der anlagenrechtlichen Genehmigung zusätzlich eine Genehmigung gemäß § 4 EZG vorzuweisen.

4.5.3 Deutschland

Die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) vom 24. Juli 2002 führt unter der Nummer 5.4.2.4 „Anlagen zum Brennen von Kalkstein, Bauxit, Dolomit, Gips, Kieselgur, Magnesit, Quarzit oder Ton zu Schamotte“ an (siehe Tabelle 31).

Tabelle 31: Emissionsbegrenzende Anforderungen der TA-Luft vom 24.7.2002.

Parameter	Grenzwert TA-Luft	Bemerkungen
kein Bezugs-O₂ Gehalt, trockenes Abgas		
Staub	20 mg/Nm ³	Massenstrom mehr als 0,20 kg/h Einsatz von elektrischen Abscheidern: sämtliche HMW dürfen das 2,5fache von 20 mg/Nm ³ nicht überschreiten
NO _x	500 mg/Nm ³	
SO _x	350 mg/Nm ³	Massenstrom mehr als 1,8 kg/h
sämtliche TMW dürfen die festgelegte Konzentration und sämtliche HMW dürfen das 2fache der festgelegten Konzentration nicht überschreiten		

HMW Halbstundenmittelwert

TMW Tagesmittelwert

4.6 Magnesiaherstellung in Österreich

Österreich gehört neben der Slowakei zu den Hauptproduzentenländern von Magnesit und Magnesia in Europa und liegt damit an 5. Stelle in der Weltproduktion. Rohmagnesit wird in Österreich durch einen großen sowie einen kleinen Produzenten mit Betriebsstandorten in der Steiermark, Kärnten und Tirol sowohl obertägig als auch untertägig gewonnen. In den angeschlossenen Hüttenwerken werden aus dem Rohstoff Sintermagnesia, Magnesiasteine, kaustische Magnesia und feuerfeste Massen hergestellt. Im Jahr 2004 wurden in Österreich 715.459 t Rohmagnesit abgebaut, hiervon 228.467 t im Tagbau (BMWA 2005). An den in Tabelle 32 aufgelisteten vier Lagerstätten wird Magnesit abgebaut und an insgesamt sechs Standorten mit einer Produktionskapazität von ca. 60.000 t Kauster- sowie 325.000 t Sintermagnesia (weiter)verarbeitet:

Tabelle 32: Magnesitabbau und Magnesiaproduktion in Österreich. (Quelle: UMWELTBUNDESAMT 2007).

Standort	Betreiber	Rohstoff	Abbau	Weiterverarbeitung
Radenthein/ Kärnten	Veitsch-Radex GmbH&Co, RHI AG	Magnesit	Untertage- bau	gebrannte Magnesiasteine, Spinell, Kaustermagnesia
Breitenau/ Steiermark	Veitsch-Radex GmbH&Co, RHI AG	Magnesit	Tag-/Unter- tagebau	Sinter- und Kauster- magnesia
	Magnifin Mag- nesiaproducte GmbH & Co KG	Serpentin	–	Magnesiumoxid- (Kauster) und Magnesiumhydroxid- pulver (über Sonderverfah- ren/synthet. Verfahren)
Hochfilzen/ Tirol	Veitsch-Radex GmbH&Co, RHI AG	Magnesit	Tagbau	Sintermagnesia
Trieben/ Steiermark	Veitsch-Radex GmbH&Co, RHI AG	Magnesit	–	gebrannte Magnesiasteine (Rohstoff wird z. T. zuge- kauft), Sintermagnesia
Veitsch/ Steiermark	Veitsch-Radex GmbH&Co, RHI AG	Magnesit	–	gebrannte Magnesiasteine (Rohstoff wird z. T. zuge- kauft)
Oberdorf an der Laming/ Steiermark	Styromagnesit Stei- rische Magnesit- industrie GmbH (Styromag)	Magnesit	Tag-/Unter- tagebau	Kaustermagnesia

4.6.1 Produktion von Magnesit und Magnesia in Österreich

Rohmagnesit

Magnesitabbau erfolgt an den Standorten Radenthein, Breitenau, Hochfilzen (alle RHI AG) und Oberdorf an der Laming (Styromag). Magnesit findet Verwendung als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Kauster- und Sintermagnesia sowie zur Erzeugung von Schweißpulver, Gießpulver, Schmiermitteln und findet Anwendung als Abdeck- und Entschwefelungsmittel.

Kaustermagnesia

Radenthein (RHI): Brennen von Magnesit bei 900–1.000 °C mit Erdgas im Drehrohrföfen (Kapazität 30.000 t/a). Für Baustoffindustrie (Wärmedämmplatten, Dämmplatten für Holz- und Innenausbau, Fassaden-Dämmplatten, Schallschutzplatten etc.), als Schlackenbildner und Futtermittel.

Breitenau (RHI): Brennen von Magnesit bei 900–1.000 °C mit Erdgas im Lepolöfen (Nebenprodukt, Kapazität ca. 10.000 t/a). Für Futtermittelindustrie und interne Weiterverwendung (Sinterbrand).

Breitenau (Magnifin): Herstellung über synthetischen Prozess aus Serpentin, Kapazität ca. 14.000 t/a. Für die chemische und pharmazeutische Industrie, zum Großteil (90 %) direkte Weiterverarbeitung am Standort zu Magnesiumhydroxid (Flammenschutzmittel).

Oberdorf an der Laming (Styromag): Brennen von Magnesit bei 790 °C im Wirbelschichtöfen, Kapazität ca. 20.000 t/a. Für Schleifsteine, Industriefußböden, Bremsbeläge, chemische Industrie und Abfallwirtschaft, Dünge- und Futtermittel, Zellstoffindustrie.

Sintermagnesia

Breitenau (RHI): Brand bei 1.800–2.200 °C mit Erdgas im Langdrehrohrföfen sowie zwei Lepolöfen (zusammen Kapazität 180.000 t/a).

Hochfilzen (RHI): Brand bei bis zu 1.750 °C mit Erdgas/Petrolkoks im Lepolöfen (Kapazität 100.000 t/a).

Trieben (RHI): Brand erfolgt bei 2.200 °C mit Erdgas im Triebener Schachtoföfen (Kapazität 15.000 t/a, Herstellung von Mg-Cr Sinter).

Sintermagnesia wird u. a. für feuerfeste Produkte, die Medizintechnik, die Wasseraufbereitung und die Umwelttechnik verwendet.

Spinell

Radenthein (RHI): Im RCE Schachtoföfen (Kapazität 10.000 t/a) wird Al-Mg Spinell bei ~ 1.750 °C mit Erdgas gebrannt.

Gebrannte Magnesiasteine

Für die Herstellung von Magnesiasteinen wird zu einem großen Teil zugekaufter Sinter (> 50 %) eingesetzt. Die Herstellung erfolgt in Tunnelöfen bei 1.650–1.850 °C an den RHI-Standorten Radenthein (2 Tunnelöfen, Kapazität 60.000 t/a), Trieben (2 Tunnelöfen, Kapazität 70.000 t/a) und Veitsch (Kapazität 70.000 t/a, 1 Tunnelöfen) (BMLFUW 2003; RHI 2006a, RHI 2006b, RHI 2007a, RHI 2007b).



4.6.2 Rohstoff und Energieverbrauch (natürlicher Prozess)

Magnesitverbrauch

Beim Brennprozess entstehen aus 1 kg Magnesit rund 522 g Kohlendioxid sowie 478 g Magnesia. Das bedeutet, dass für die Produktion von einer Tonne Magnesia (MgO) 1,092 t Kohlendioxid aus dem Entsäuerungsprozess entstehen. Dies ist jedoch ein theoretischer Wert, da Magnesit normalerweise durch SiO₂, CaO und Fe₂O₃ verunreinigt ist. Für die Produktion von einer Tonne Magnesia werden in der Praxis etwa 2,1–2,4 t Magnesit benötigt (RHI 2006).

Brennstoffverbrauch

In den österreichischen Werken wird Erdgas als Brennstoff eingesetzt, im Werk Hochfilzen zusätzlich Petrolkoks (Verhältnis Erdgas/Petrolkoks ist 30/70).

Für die Herstellung von einer Tonne Sintermagnesia im Direktbrand im Drehrohr-ofen werden folgende Mengen an Erdgas benötigt: 176–299 Nm³/t MgO. Diese Menge entspricht einem Energieverbrauch von 6.000–11.000 MJ/t MgO. Die Werte können jedoch auch außerhalb dieses Bereichs liegen, z. B. wenn das Rohmaterial besonders feucht oder sehr trocken ist. Die beiden größten Werke in Österreich (Breitenau und Hochfilzen) liegen im Bereich von 6.000 MJ/t MgO.

In manchen Fällen wird die Verbrennungsluft mit Sauerstoff angereichert, um sehr hohe Temperaturen zu erreichen. Der Sauerstoffverbrauch liegt in diesem Fall bei 15–150 Nm³/t Sintermagnesia (RHI 2006b, RHI 2007a, RHI 2007b).

Wasserverbrauch

Der Wasserverbrauch ist sehr gering und ist überwiegend Kühlwasser. Die Anlage in Hochfilzen verfügt über eine nasse Rauchgasreinigung, dabei liegt der Wasserverbrauch bei 5–10 m³/t Sintermagnesia. Das Abwasser aus der Rauchgasreinigung wird über mehrere Klärbecken in einen Vorfluter entsorgt (RHI 2006b, RHI 2007a, RHI 2007b).

Elektrische Energie

Elektrische Energie wird für den Antrieb mechanischer Anlagen verwendet. Der Energieverbrauch liegt typischerweise im Bereich von 75–180 kWh/t Sintermagnesia. Keine Daten liegen für den Verbrauch bei der Herstellung von Kaustermagnesia vor (RHI 2006b).

Minderungstechniken

Folgende Maßnahmen werden bei der Magnesiaherstellung in Österreich getroffen, um den Energieverbrauch zu vermindern:

- Reduktion von Wärmeverlusten,
- Anreicherung der Verbrennungsluft mit Sauerstoff,
- optimierte Prozesskontrolle,
- Verwendung von Erdgas anstelle von Kohle.

4.6.3 Emissionen der österreichischen Magnesiaindustrie und deren Minderung (natürlicher Prozess)

In nachstehender Tabelle sind die durchschnittlichen Emissionen bei der Herstellung von Magnesiasinter aufgeführt.

Tabelle 33: Emissionswerte (aus jährlichen Einzelmessungen) für den Sinterbrand (RHI 2006b, RHI 2007b).

Parameter	mittlere Konzentration*	maximale Konzentration*
Rauchgasvolumen	4.000–10.000 Nm ³ /t Sintermagnesia	
CO ₂	165–350 g/Nm ³	360 g/Nm ³
SO ₂	10–50 (1.000 ^{**}) mg/Nm ³	1.100 mg/Nm ³
CO	33–1.000 mg/Nm ³	1.100 mg/Nm ³
NO _x	1.000–2.500 mg/Nm ³	5.000 mg/Nm ³
Staub	50–110 mg/Nm ³	400 mg/Nm ³

(0 °C, 1.013 hPa, kein Bezugs O₂-Gehalt)

* Die mittleren Konzentrationen werden im Durchschnitt über längere Beobachtungszeiträume erreicht, die maximalen Konzentrationen sind einmalige Höchstwerte.

** Der hohe Wert wird in einem Werk gemessen (Brennstoff Erdgas, kein Wäscher).

Monitoring

Die Messung der Emissionen erfolgt überwiegend diskontinuierlich. In einem Werk zur Herstellung von Sintermagnesia wird NO_x kontinuierlich gemessen. Von einem Sintermagnesiawerk, das einen Elektrofilter betreibt, ist bekannt, dass die CO-Emissionen zum Schutz des Filters kontinuierlich gemessen werden.

Folgende Parameter werden kontinuierlich gemessen: Temperatur, Druck, O₂, CO, NO_x (ein Werk).

Folgende Parameter werden diskontinuierlich gemessen: NO_x, Staub, SO₂, HCl. Die Messungen werden bei den Werken der RHI AG meist jährlich durchgeführt.

Minderung von Staubemissionen aus gefassten Quellen

Die Brennaggregate der österreichischen Werke sind mit Entstaubungseinrichtungen ausgestattet. Andere relevante Staubquellen, wie Verteilanlagen, Siebanlagen, Mahlanlagen und Verladung sind meist mit Gewebefiltern ausgestattet. Bei den Magnesiaöfen sind überwiegend Elektrofilter installiert, womit Staubemissionen von im Bereich von 50–110 mg/Nm³ erreicht werden. In einem Werk ist ein Wäscher installiert, mit dem Staubemissionen von < 100 mg/Nm³ erreicht werden. Die angegebenen Werte sind ohne Bezugs O₂-Gehalt und aus diskontinuierlichen Messungen. Zum Teil sind Zyklone zur Vorabscheidung installiert.

Bei den Nebenaggregaten (z. B. Brech- und Siebanlagen) sind Gewebefilter installiert.

Minderung der Staubemissionen aus diffusen Quellen

Zur Minderung diffuser Staubemissionen werden einzelne Anlagenteile eingehaust oder gekapselt (Brech- und Siebanlagen, Fördereinrichtungen und Mahlanlagen) und zum Teil an Entstaubungsanlagen angeschlossen. In manchen Werken werden stückige bis grobkörnige Rohstoffe zum Teil in großen Mengen im Freien gelagert. Bei Trockenheit gehen von diesen Lagern Staubemissionen aus, teilweise werden die Lager zur Vermeidung von Staubemissionen befeuchtet.

Minderung von NO_x-Emissionen

Bei der **Kaustermagnesia**-Herstellung betragen die durchschnittlichen NO_x-Emissionen 400–600 mg/Nm³ (kein Bezugs O₂-Gehalt) und bei der **Sintermagnesia**-Herstellung 1.000–2.500 mg/Nm³ (kein Bezugs O₂-Gehalt). Zur Minderung der relativ hohen NO_x-Emissionen (Gesamtfrachten s. u.) werden derzeit keine Sekundärmaßnahmen gesetzt. In einem Werk angewandte Primärmaßnahmen (v. a. Prozesskontrolle zur Reduktion der Verbrennungsluft) führten zu einer Verringerung der NO_x-Emissionen von 2.000 mg/Nm³ auf 1.000 mg/Nm³, allerdings bei einer gleichzeitigen Erhöhung der CO-Emissionen auf 800–1.000 mg/Nm³. Laut Auskunft eines österreichischen Anlagenbetreibers wird an der Reduktion der NO_x-Emissionen insbesondere durch Primärmaßnahmen gearbeitet. Hierfür, wie auch für die etwaige Entwicklung von Sekundärmaßnahmen (z. B. SCR-Technologie) seien Forschungsprojekte erforderlich (RHI 2007a, RHI 2007b).

NO_x– Gesamtfrachten Sintermagnesiaherstellung

Die bei der Herstellung von Magnesia entstehenden NO_x-Emissionen tragen signifikant zu den österreichischen Gesamt-NO_x-Emissionen bei. Die auf Basis der bislang erhaltenen Daten errechneten Stickoxid Frachten liegen bei ca. **1,8 kt NO_x/a** (siehe Tabelle 34).

Tabelle 34: Datengrundlage für die Stickoxid-Frachten aus der Sintermagnesiaherstellung in Österreich. (Quelle: UMWELTBUNDESAMT 2007, RHI 2007b)

durchschnittliche NO _x -Konzentration	1.500 mg/Nm ³
Abgasmenge pro Tag	3.430.000 Nm ³ /Tag
Betriebstage pro Jahr	350 Tage/Jahr
Emissionen absolut	1.801 t/Jahr
NO _x -Messungen	diskontinuierlich, in einem Werk kontinuierlich

Minderung von SO₂-Emissionen

Bei der Magnesiaherstellung liegen die durchschnittlichen SO₂-Emissionen beim Einsatz von Erdgas als Brennstoff bei 10–50 mg/Nm³. In einem Werk zur Sintermagnesiaherstellung wurden Werte von 1.000 mg/Nm³ beobachtet, wobei die Ursache für die hohen Emissionen nicht geklärt ist (Einsatz von Erdgas als Brennstoff, Rohmaterialien mit niedrigem Schwefelgehalt). Zur Minderung der SO₂-Emissionen (aus der Verwendung von Petrolkoks als Brennstoff) werden bei einem Sintermagnesiaofen Wäscher eingesetzt, wodurch das Emissionsniveau von mehreren 1.000 mg/Nm³ auf 10–50 mg/Nm³ gesenkt wird.

Spezifische CO₂-Emissionen (DRNEK & MAIER 2003)

Die spezifischen Kohlendioxid-Bilanzen werden anhand von vier Beispielen untersucht (siehe Tabelle 35). Es handelt sich dabei um zwei Betriebe der RHI AG. Das Werk Breitenau/Österreich stellt eisenreiche natürliche Sintermagnesia her. Der Betrieb MAS in der Türkei hingegen produziert eisenarme natürliche Sintermagnesia. Bei den beiden Werken der RHI AG handelt es sich um Betriebe, die die Direktbrandtechnologie im Schachtofen bzw. Drehrohrföfen anwenden. Der Brand der Fe-armen Sintermagnesia weist eine höhere CO₂-Bilanz auf als der Brand der Fe-reichen Sintermagnesia, da die für den Sinterprozess von Fe-armer Sintermagnesia notwendige Brenntemperatur höher liegt.

Tabelle 35: Vergleich der Kohlendioxid-Bilanzen verschiedener Sinterbrand-Technologien.
(Quelle: nach DRNEK & MAIER 2003)

Spezifische CO ₂ -Emissionen t CO ₂ /t MgO	RHI-AG (Breitenau, Österreich)	RHI-AG (MAS, Türkei)	OECD	Vergleichsbetrieb Abschätzung Steinkohle-gefeuerter Schachtofen ohne Prozesssteuerung, Annahme Energieverbrauch: 150 % der RHI-AG
Verfahren	natürlich	natürlich	synthetisch	natürlich
Rohstoff	Magnesit Fe-reich	Magnesit Fe-arm	Sole	Magnesit Fe-arm
Ofentyp	Drehrohr	Schachtofen	Schachtofen	Schachtofen
Brennstoff	Erdgas	Erdgas	Erdgas	Steinkohle
Dekarbonatisierung (Mg/CaCO₃ → Mg/CaO + CO₂)				
Magnesit	0,996	1,064	–	1,014
Dolomit	–	–	1,114	–
Verbrennung				
Direkte Kalz.	0,349	0,591	–	1,499
Dolomit Kalz.	–	–	0,244	–
Kauster Kalz.	–	–	0,429	–
Sintern	–	–	0,140	–
Zwischensumme	0,349	0,591	0,813	1,499
Gesamtsumme	1,344	1,655	1,927	2,512

Als Beispiel für einen synthetischen Sintermagnesia-Produzenten wird ein Betrieb aus einem OECD-Land herangezogen. Alle drei genannten Betriebe verwenden als Brennstoff Erdgas; sie haben ihre Anlagen mit modernen Steueranlagen versehen und den Energieverbrauch systematisch über die vergangenen Jahre reduziert. Die zugrunde liegenden Daten wurden exakt erhoben; zudem können die drei Betriebe als branchentypisch und somit als repräsentativ beurteilt werden.

Beim vierten Produzenten handelt es sich um eine Abschätzung eines Betriebes z. B. in China. Aus den chinesischen Betrieben ist bislang nur bekannt, dass sie Steinkohle als Brennstoff verwenden und die Schachtföfen (es existieren fast keine Drehröfen für die Sintermagnesiaerzeugung) in der Regel nur durch wechselweises Gichten von Magnesit mit Steinkohle gefahren werden. Es gibt weder Prozesssteuerung noch Regelkreise sowie Filteranlagen. Demzufolge wurde der geschätzte Energiebedarf mit 150 % des Energiebedarfes der Betriebe der RHI-AG angenommen.



Produktionstechnologien von natürlicher Sintermagnesia im Direktbrand mit Erdgas als Brennstoff und westlicher Technologie weisen die spezifisch niedrigsten Kohlendioxid-Emissionen auf. Daran anschließend folgt die Technologie von synthetischer Sintermagnesia, wobei ebenfalls Erdgas als Brennstoff verwendet wird. Als Technologieprozess, der am meisten Kohlendioxid freisetzt, wird die Produktion von Sintermagnesia mittels Steinkohlefeuerung ausgewiesen. Die Werte liegen im günstigsten Fall bei rund 1,34 t CO₂/t MgO für die Herstellung natürlicher Fe-reicher Sintermagnesia mit Erdgas im Drehrohr, für die Herstellung natürlicher Fe-armer Sintermagnesia im Schachtofen mit Erdgas bei 1,65 t CO₂/t MgO, für die Herstellung synthetischer Sintermagnesia unter Einsatz von Erdgas-befeuerten Schachtofen bei 1,93 t CO₂/t MgO und steigen bei Einsatz von Steinkohle-befeuerten Schachtofen ohne Prozesssteuerung auf 2,51 t CO₂/t MgO.

Kosten für Minderungsmaßnahmen

Die Kosten für Emissionsminderungstechnologien bei Errichtung einer Neuanlage, deren Emissionen im Maximalbereich (siehe Tabelle 33) liegen, werden von der RHI gemäß folgender Tabelle eingeschätzt:

Tabelle 36: Kosten von Emissionsminderungstechnologien (nach DRNEK & MAIER 2007).

Parameter	Betriebskosten	Investitionskosten	Reduktionspotenzial	Minderungstechnologie
CO ₂	hoch	gering	gering–mittel	Energieeffizienz Brennstoffauswahl
NO _x	mittel	mittel–hoch	hoch	derzeit keine Technologie im Einsatz; SCR, (gestufte Verbrennung – Forschung erforderlich)
SO _x	gering	gering–mittel	hoch	Filter oder Wäscher, Brennstoffauswahl
Staub	gering	mittel	hoch	Filter

Die Werte für die einzelnen Kategorien sind wie folgt spezifiziert:

Betriebskosten: gering ... 0–1 %, mittel ... 1–5 %, hoch ... > 5 % der Gesamtproduktionskosten

Investitionskosten: gering ... 0–0,1 Mio. €, mittel ... 0,1–3 Mio. €, hoch ... > 3 Mio. €

Weiteres Reduktionspotenzial: gering ... kein Einfluss, mittel ... 0–20 %, hoch ... > 20 % Reduktion

Abwasser

Die Prozesse sind überwiegend abwasserfrei. Bei der nassen Rauchgasentschwefelung (ein Werk zur Magnesiaherstellung in Österreich) fällt Abwasser an. Dieses Wasser aus der nassen Rauchgasreinigung wird via Sedimentation behandelt und zum Teil in den Prozess rückgeführt. Das zu entsorgende Abwasser wird über mehrere Absetzbecken geführt und in einen Vorfluter eingeleitet. Der bei der Sedimentation anfallende Sulfit-Sulfatschlamm wird vollständig über die Brikettieranlage dem Brennprozess wieder zugeführt.

4.6.4 Emissionsbegrenzungen in Österreich

In Genehmigungsbescheiden für österreichische Magnesiawerke finden sich zum Teil Grenzwerte für Staubemissionen sowie NO_x-Emissionen aus der Ofenlinie:

- Staub: 150 mg/Nm³ (Breitenau und Hochfilzen, RHI AG),
- NO_x: 1.500 mg/Nm³ (nur Hochfilzen, RHI AG, für andere Werke kein Grenzwert festgelegt).

Die Einhaltung der Grenzwerte ist laut Bescheiden alle fünf Jahre zu überprüfen. Es sind keine Bezugssauerstoffgehalte festgelegt.

Bewertung durch das Umweltbundesamt

Diese Emissionsbeschränkungen entsprechen nicht mehr dem aktuellen Stand der Technik (siehe Kapitel 4.4.3). Jedenfalls sollten für die Parameter Staub, NO_x und SO₂-Emissionsgrenzwerte festgelegt werden.

4.7 Magnesitabbau und Magnesiaproduktion am Beispiel ausgewählter Standorte der RHI AG in Österreich

Die RHI AG ist ein führender globaler Feuerfest-Hersteller (Marktanteil 8–11 %) mit Sitz in Österreich und der größte Hersteller von Magnesia und Magnesiaprodukten in Österreich. Der Umsatz weltweit betrug 2006 1.336 Mio. €/a und die Feuerfest-Produktion 1,83 Mio. t/a in 30 Werken weltweit. Der Magnesiaverbrauch für Feuerfest-Produkte der RHI-AG beträgt weltweit 1 Mio. t/a, davon stammen 50 % aus eigenen Lagerstätten und Magnesiaherstellung (0,5 Mio. t/a). Hierfür wird jährlich ca. 1 Mio. t Magnesit in vier Lagerstätten der RHI AG abgebaut, davon 0,6 Mio. t in den drei österreichischen Lagerstätten (Breitenau, Hochfilzen und Radenthein) (RHI 2006a, RHI 2007a).

Die Werke in Breitenau und Hochfilzen sind die größten Anlagen in Österreich zur Herstellung von Magnesiasinter (Gesamtkapazität ca. 300.000 t/a) und werden im Folgenden ausführlich beschrieben.

4.7.1 Standort Breitenau, Steiermark (RHI AG)

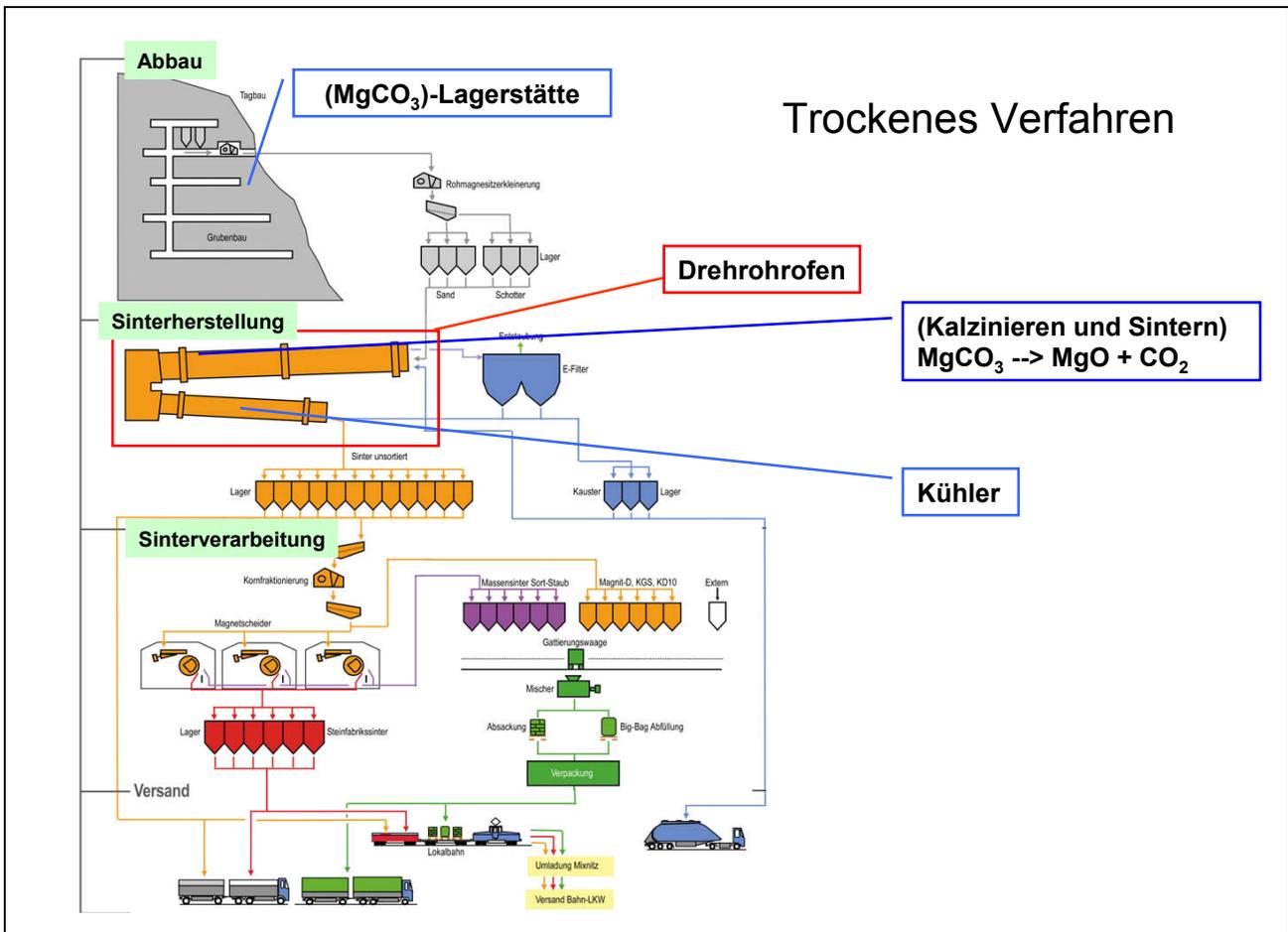


Abbildung 16: Schema Magnesitabbau und Magnesiaherstellung Breitenau. (Quelle: RHI AG/EUROMINES 2006)

Der in Breitenau, dem größten österreichischen Werk hergestellte Sinter weist einen niedrigen Gehalt an Kalk und Siliziumdioxid auf und ist aufgrund des Eisengehalts schwarz gefärbt. In Breitenau werden mehrere Arten an Sinter bzw. Kauser produziert. Verschiedene Sintertypen werden chargenweise mit fließendem Übergang hergestellt.

Magnesitabbau und Magnesiaherstellung am Standort Breitenau

Insgesamt werden 350.000 t/a Magnesit im Tag- und Untertagebau abgebaut, die Entsäuerung und Sinterung werden in zwei Lepolöfen und einem Langdrehrohröfen durchgeführt. Kauser wird durch Entsäuerung des Rohsteins bei Temperaturen von 900–1.000 °C gewonnen, Sintermagnesia bei Temperaturen von 1.800–2.000 °C. In den Öfen werden Schamotte und Magnesia als Feuerfest-Auskleidung verwendet. Alle Ofen werden unter Vollast betrieben, wobei ausschließlich Erdgas als Brennstoff zum Einsatz kommt einerseits, um die für den Sinterprozess benötigten hohen Temperaturen (1.800 °C) zu erreichen, andererseits wird durch die Vermeidung von Ascheneintrag, welcher die Feuerfestigkeit erniedrigt, die Qualität des Produkts erhöht. Abfälle wie z. B. Kunststoffe können aufgrund des geforderten niedrigen Sulfatgehalts des MgO nicht als Brennstoffe verwendet werden.

Der Sinter fällt vom Brennrohr in ein Kühlrohr. Zur Steigerung der Energieeffizienz wird die Verbrennungsluft im Kühler vorgewärmt, gleichzeitig der Sinter gekühlt. Ein Teil der heißen Abgase wird zur Palettentrocknung eingesetzt. Mittels Plattenbändern wird der Sinter abtransportiert und in Bunkern zwischengelagert.

Tabelle 37: Betriebsdaten RHI AG Breitenau (2006) (Quelle: RHI 2006a).

Magnesit Abbau	350.000 t/a
Massenproduktion	130.000 t/a
Ofenkapazität	180.000 t/a
CO ₂ -Emissionen aus MgCO ₃ Decarbonatisierung aus Verbrennung	1,3 t/t MgO 1 t 0,3 t
Staub-Emissionen*	75 mg/Nm ³ (150 mg/Nm ³ Grenzwert)
NO _x -Emissionen*	< 1.800 mg/Nm ³ (kein Grenzwert)
SO ₂ -Emissionen*	sehr niedrig (S-Input weder durch Brennstoff noch durch Rohmaterial, kein Grenzwert)

* diskontinuierliche Messungen, Halbstundenmittelwerte

Kausterproduktion

Kaustermagnesia wird begleitend bei der Sinterproduktion in den Lepolöfen mit anschließender magnetischer Aufbereitung hergestellt (Fraktionen mit niedrigem Kalkgehalt sind Fe-reich). Breitenauer Kaustermagnesia wird als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Speziälsinter im Werk Trieben (Steiermark) sowie für Sinterbrände im Langdrehrohrföfen bzw. als Zusatzstoff für die Futter- und Düngemittelindustrie verwendet.

Sinteraufbereitung

Ein Großteil des gebrannten Sinters wird nach dem Fraktionieren (Sieben) in einem magnetischen Aufbereitungsverfahren mittels Hochleistungsmagnetscheidern in die gewünschten Sinterqualitäten getrennt.

Die im Werk produzierten Sintersorten werden einerseits als Rohstoff für die Weiterverarbeitung in den RHI Refractories Steinfabriken und andererseits zur Weiterverarbeitung von hochwertigen ungeformten Massenfinalprodukten verwendet.

Die Magnesiaprodukte werden via Bahn (50–60 t/d) und Straße (250–375 t/d) transportiert. Die Bahnlinie zwischen dem Werk Breitenau und Mixnitz wird von einem Tochterunternehmen der RHI AG betrieben.

Emissionen und deren Minderung

Monitoring

Alle Parameter werden einmal jährlich gemessen, lediglich CO wird zur Sicherheit des Elektrofilters kontinuierlich gemessen.



Minderung der Staubemissionen aus gefassten Quellen

Die Abgasreinigung erfolgt mittels Elektrofiltern (ESP) mit einer Eintrittstemperatur des Rohgases von 400 °C (beim Langdrehrohröfen). Die Aggregate werden von einem zentralen Leitstand aus mittels moderner Prozessleitsysteme gesteuert. Das Reingas verlässt den Filter mit einer Staubkonzentration von 75 mg/Nm³ (Grenzwert 150 mg/Nm³). Keiner dieser Parameter wird kontinuierlich gemessen, sondern einmal jährlich. CO wird zur Prozesskontrolle und Sicherheit des Elektrofilters kontinuierlich gemessen.

Für die weitere Reduktion von Staubemissionen wird eine Entstaubungsanlage für die Magnesiamöhlen gebaut, die geplante Fertigstellung war Ende 2006 (Kosten: 120.000 €). (RHI 2006a)

Minderung der Staubemissionen aus diffusen Quellen

Zur Minderung diffuser Staubemissionen werden einzelne Anlagenteile und Förderanlagen eingehaust oder gekapselt; Brech- und Siebanlagen sind gekapselt und an Entstaubungsanlagen (Gewebefilter) angeschlossen.

Weiters kommen organisatorische Maßnahmen zum Einsatz wie etwa Reinigung und Befestigung von Verkehrswegen

Minderung der NO_x-Emissionen

Maßnahmen zur Minderung der NO_x-Emissionen werden in Breitenau nicht gesetzt. Das Abgas verlässt den Kamin mit einer NO_x-Konzentration < 1.800 mg/Nm³.

Maßnahmen zur Energieeinsparung

Wärmeauskopplung

Wärmerückgewinnung erfolgt aus dem Ofenabgas sowie aus der Strahlungswärme des Drehrohrs. Über Hauben am Drehrohr wird heiße Luft abgezogen und für Trocknungsprozesse, Palettenbehandlung (Nematoden-Bekämpfung: Hitzebehandlung muss im Kern Folgendes sicherstellen: Mindestkerntemperatur: 56 °C für Mindestzeit von 30 Minuten), sowie zur Gewinnung von Warmwasser für den Eigenbedarf genutzt.

4.7.2 Standort Hochfilzen, Tirol (RHI AG)

Am Standort Hochfilzen, an dem sich der größte Ofen zur Magnesiaherstellung in Österreich befindet (Kapazität 100.000 t/a), werden zwei Arten von Sinter produziert und zu Massen für die Stahlindustrie weiterverarbeitet (112.000 t).

Magnesitabbau und Magnesiaherstellung am Standort Hochfilzen

Insgesamt werden rund 170.000 t/a Rohstoff abgebaut. Der Tagbau am Weißenstein befindet sich auf 1.420–1.750 m Seehöhe, der Abbau erfolgt nur in den Sommermonaten. Das Rohmaterial wird mittels zweier Seilbahnen zum Werk in Hochfilzen befördert und dort gelagert. Ein Teil des Rohmagnesits wird durch Wiederverwendung von Bergematerial aus dem früheren Betrieb der Flotation aufgebracht, welches ebenfalls am Standort gelagert wird. Die Entsäuerung und Sinterung erfolgt im Lepolofen bei Temperaturen von bis zu 1.750 °C. Im Ofen werden Schamotte und Magnesia als Feuerfest-Auskleidung verwendet. Mit einer Ofenzyklusdauer von 18 Stunden wird dichter Magnesiasinter hergestellt. Der Ofen wird unter Vollast betrieben, wobei Erdgas und Petrolkoks als Brennstoffe zum Einsatz kommen. Die Aggregate werden von einem zentralen Leitstand aus mittels moderner Prozessleitsysteme gesteuert.

Der Sinter fällt vom 80 m langen Brennrrohr in das 30 m lange Kühlrohr. Zur Steigerung der Energieeffizienz wird die Verbrennungsluft im Kühler vorgewärmt, gleichzeitig der Sinter gekühlt.

Brikettierung

Feinkörnige Rohmaterialien und Magnesiakauster, der durch den Lepolrost fällt, Filterstäube sowie abgeschiedener Feststoff aus der nassen Rauchgasreinigung (inkl. Magnesiumsulfat) werden brikettiert und auf einem Härtrrost bei unter Nutzung der Wärme des Ofenabgases verfestigt, bevor sie dem Brennprozess zu- bzw. rückgeführt werden. Filterstäube und in der nassen Rauchgasreinigung abgeschiedener Feststoff werden zur Gänze in den Prozess rückgeführt.

Sinteraufbereitung

Nach dem Kühlen werden die Sinter in einer Brech- und Siebanlage in die benötigten Körnungen gebrochen und nach Sorten getrennt in der Sinterlagerhalle gelagert oder direkt in die Verladelosiloz bzw. Massenanlage transportiert. Die Magnesiaprodukte werden großteils via Bahn (70 %) transportiert. Die Produkte werden zu 99 % exportiert.

Emissionen und deren Minderung

Monitoring

NO_x wird kontinuierlich, alle anderen Parameter werden einmal jährlich gemessen. Gemäß Bescheid sind die Grenzwerte für Staub und NO_x alle fünf Jahre zu überprüfen.

Tabelle 38: Betriebsdaten RHI AG Hochfilzen (2007) (Quelle: RHI 2007b).

Rohmaterial	215.000 t/a
Massenproduktion	112.000 t/a
Ofenkapazität	100.000 t/a
CO ₂ -Emissionen aus MgCO ₃ Decarbonatisierung aus Verbrennung	1,6 t/t MgO 1 t 0,6 t
Staub*-Emissionen (Grenzwert 150 mg/Nm ³)	< 100 mg/Nm ³
NO _x ** -Emissionen (Grenzwert 1.500 mg/Nm ³)	< 1.000 mg/Nm ³ (JMW) < 1.500 mg/Nm ³ (TMW)
SO ₂ *-Emissionen	10–50 mg/Nm ³

* diskontinuierliche Messungen, Wochenmittelwert

** kontinuierliche Messungen

TMW Tagesmittelwert

Minderung der Staub- und SO₂-Emissionen aus gefassten Quellen

Die Abgasreinigung (Entstaubung und Entschwefelung) erfolgt mittels Zyklonvorbereitung und Nasswäschern (Venturiwäscher). Die Abgase aus Brikettierung und Härterost werden ebenfalls über den Wäscher geführt. Als Absorbens wird Magnesiakauster eingesetzt, der als Nebenprodukt am Lepolrost anfällt. Der entstehende Schlamm läuft über Eindicker sowie mehrere Klärteiche, der abgeschiedene Feststoff wird nach Brikettierung in den Brennprozess rückgeführt, das Abwasser wird nach den Klärteichen in einen Vorfluter eingeleitet. Das Reingas verlässt den Wäscher mit einer Staubkonzentration von < 100 mg/Nm³ (Grenzwert 150 mg/Nm³) und einer SO₂-Konzentration von 10–50 mg/Nm³ (Eingangskonzentration einige 1.000 mg/Nm³). Der Wasserverbrauch für den Wäscher liegt bei 5–10 m³/t Sinter.

Nebenaggregate wie Brech- und Siebanlagen sind mit Gewebefiltern ausgestattet.

Minderung der Staubemissionen aus diffusen Quellen

Zur Minderung diffuser Staubemissionen werden einzelne Anlagenteile und Förderanlagen eingehaust oder gekapselt; Brech- und Siebanlagen sind gekapselt und an Entstaubungsanlagen (Gewebefilter) angeschlossen.

Beim Rohmateriallager, das sich zum größten Teil im Freien befindet (der Bergbau am Weißenstein wird nur in den Sommermonaten betrieben), kommen organisatorische Maßnahmen zum Einsatz wie etwa Befeuchten von Rohmaterial und Verkehrswegen.

Minderung der NO_x-Emissionen

Sekundärmaßnahmen zur Minderung der NO_x-Emissionen werden in Hochfilzen nicht gesetzt. Mittels Primärmaßnahmen wie Prozesskontrolle zur Reduktion der Verbrennungsluft konnten die NO_x-Emissionen von über 2.000 mg/Nm³ (TMW) auf unter 1.500 mg/Nm³ (TMW) und im Langzeitdurchschnitt unter 1.000 mg/Nm³ (JMW) reduziert werden. Aufgrund der reduzierenden Verbrennungsbedingungen stiegen jedoch die CO-Emissionen auf etwa 800–1.000 mg/Nm³. Der Betrieb eines Elektrofilters wäre bei diesem Emissionsniveau nicht mehr möglich.



Abwasser

Bei der nassen Rauchgasreinigung entsteht Abwasser, welches durch Sedimentation im Eindicker sowie in mehreren Klärteichen gereinigt und in einen Vorfluter geleitet wird. Der Vorfluter ist ein Zulauf zum Grießener See (Grießener Moor). Eine Reduktion des Sulfatgehalts im Abwasser ist laut Bescheid nicht erforderlich.

Maßnahmen zur Energieeinsparung

Sauerstoffanreicherung

Die Verbrennungsluft wird zum Erreichen der hohen Temperaturen mit Sauerstoff angereichert, wodurch auch der spezifische Energieverbrauch gesenkt wird.

Wärmeauskopplung

Wärmerückgewinnung erfolgt aus dem Ofenabgas sowie aus der Strahlungswärme des Drehrohrs. Die heißen Abgase werden für Trocknungsprozesse (Kokstrocknung, Rohmagnesittrocknung, ...) sowie zur Gewinnung von Warmwasser für den Eigenbedarf genutzt.

5 LITERATUR

- BESCHEID KNAUF (1990): gewerbebehördliche Genehmigung vom 28.8.1990: Recyclinganlage.
- BESCHEID KNAUF (1991): gewerbebehördliche Genehmigung vom 3.1.1991: Gipskocheranlage sowie Änderung durch Bescheid vom 1.8.1991.
- BESCHEID KNAUF (1992): gewerbebehördliche Genehmigung vom 6.7.1992: Errichtung von Silos für Kalk-Zement-Putze.
- BESCHEID KNAUF (1993): gewerbebehördliche Betriebsbewilligung vom 22.3.1993: Gipskocher.
- BESCHEID KNAUF (1994): Gewerbebehördliche Genehmigung vom 21.9.1994: Umbau der Bandstrasse für Gipskartonplatten.
- BESCHEID KNAUF (1995): gewerbebehördliche Genehmigung vom 19.9.1995: Umbau der Filteranlage Kocher und Drehrohrofengips Betriebsanlage.
- BESCHEIDE STEYRLING: gewerbebehördliche Genehmigung vom 13.3.2000: Errichtung eines Brantnkalkofens samt Filteranlage; gewerbebehördliche Genehmigung vom 23.12.2002: Einbau einer Entstaubungsanlage bei bestehenden Brantnkalköfen; gewerbebehördliche Genehmigung vom 19.2.2004: Änderung des Brantnkalkofens samt Filteranlage; gewerbebehördliche Genehmigung vom 2.3.2005: Erhöhung der Ofenleistung;
- BMLFUW 2003 – Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2003): Stand der Technik bei der Herstellung keramischer Erzeugnisse (Dachziegeln, Ziegelsteinen, feuerfesten Steinen und Feinkeramik) durch Brennen, Schriftenreihe des BMLFUW, Bd. 2/2003.
- BMWA 2005 – Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (2005): Österreichisches Montan-Handbuch 2005, 79. Jg.
- BMWA 2006 – Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (2006): World Mining Data.
- BREF (2001): BAT Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries, December 2001.
- BUNDESVERBAND DER GIPSINDUSTRIE (2003): Gips Datenbuch.
- CARRC – (2003): Berland, T.D.; Pflughoeft-Hassett, D.F.; Dockter, B.A.; Eylands, K.E.; Hassett D.J.; Heebink, L.V.: Review of handling and use of FGD material. CARRC topical report, Grand Forks, ND, USA, Energy & Environmental Research Centre, (April 2003).
- CEMENT INTERNATIONAL (2004): Hamm, H.; Kersten, H.-J.; Hueller, R.: 25 Jahre Betriebserfahrung mit der Verwendung von REA-Gips in der europäischen Gipsindustrie, Cement International 4/2004.
- DRNEK, T. & MAIER, F (2003): Die Kohlendioxid Problematik am Beispiel von Magnesit und der RHI-AG.
- DRNEK, T. & MAIER, F. (2007): The impact of environmental legislation on the economics of magnesia production. MagMin 2007.
- EULA – European Lime Association (2006), The European Lime Association c/o Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie e.V.: Beiträge des europäischen Kalkverbands EuLA (European Lime Association) zum Review des Zement und Kalk BREFs.
- EUROGYPSUM: Rea Gips – Qualitätskriterien und Analysemethoden, Eurogypsum.



- FACHVERBAND STEINE/ERDEN (2007): Persönliche Mitteilung, 2007.
- ILA STATISTICS (2003): Statistik des internationalen Kalkverbands ILA (International Lime Association).
- KALK (2004): Kalkkompendium des Bundesverbands der deutschen Kalkindustrie e. V.
- LEUBE (2006): Anlagenbesichtigung im Kalkwerk in Golling im Mai 2006.
- MAERZ (2007): Der MAERZ Gleichstrom Regenerativ Schachtofen. Produktbeschreibung der Firma MAERZ.
- MAXIT (2007): Auskunft der maxit Baustoffe GmbH & Co KG, Kuchl, 2007.
- MESSBERICHT MOLDAN (1995): Bericht über die Emissionsmessungen an zwei Gipsaufbereitungsanlagen, TÜV Bayern 1995.
- MINERAL COMMODITY (2007): U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2007.
- NRW (2003): Leitfaden zur energetischen Verwertung von Abfällen in Zement-, Kalk- und Kraftwerken in Nordrhein Westfalen. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein Westfalen.
- ÖSTERREICHISCHE GIPSINDUSTRIE (2006): Ergebnisse einer Fragebogenerhebung.
- ÖSTERREICHISCHE GIPSINDUSTRIE (2007): Expertengespräche mit österreichischen Anlagenbetreibern.
- ÖSTERREICHISCHE KALKINDUSTRIE (2006): Ergebnisse einer Fragebogenerhebung.
- ÖSTERREICHISCHE KALKINDUSTRIE (2007): Auskunft über die österreichischen Kalkanlagen.
- PEGGAU (2007): Anlagenbesichtigung im Kalkwerk Peggau im Mai 2007.
- PFEIFFER (2007): Produktinformationen auf der Firmenhomepage.
- PRÜFBERICHTE STEYRLING (2003–2005): Emissionsmessberichte der akkreditierten Prüfstelle der VOEST für das Kalkwerk in Steyring, 2003–2005.
- RHEINKALK (2007): Anlagenbesichtigung im Kalkwerk in Flandersbach/Wülfrath im April 2007.
- RHI (2006a): Anlagenbesichtigung im Werk der RHI-AG in Breitenau.
- RHI (2006b): Beitrag der RHI-AG zum BREF Zement- und Kalkherstellung für das Kapitel Magnesit.
- RHI (2007a): Website der RHI-AG.
- RHI (2007b): Anlagenbesichtigung im Werk der RHI-AG in Hochfilzen.
- RHI (2007c): Nationaler Arbeitskreis am 12. November 2007.
- RHI AG/EUROMINES (2006): Magnesia production from magnesite (natural process) (Beitrag zum BAT Dokument 2006).
- RIGIPS (2007): Bericht der Fa. Rigips Austria GmbH.
- ROSKILL (2004): Gypsum Report. Roskill Information Services Ltd, London, 2004.
- ROSKILL (2005): The Economics of Magnesium Compounds and Chemicals. 10th Edition. Roskill Information Services Ltd, London.
- SCHIELE, E. & BERENTS, L.W. (1972): Kalk (Herstellung-Eigenschaften-Verwendung). Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf.

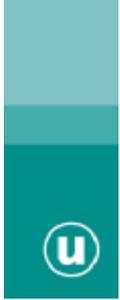
- ULLMANN (1976): Encyklopädie der technischen Chemie. Verlag Chemie.
- ULLMANN (1977): Encyklopädie der technischen Chemie. Verlag Chemie.
- ULLMANN (2002): Encyklopädie der technischen Chemie. Verlag Chemie.
- ULLMANN (2003): Encyklopädie der technischen Chemie. Verlag Chemie.
- USGS (2005): U.S. Geological Survey Minerals Yearbook (Gypsum).
- UMWELTBUNDESAMT (2004): Medienübergreifende Umweltkontrolle in ausgewählten Gebieten. Monographien, Bd. M-0168. Umweltbundesamt, Wien.
- UMWELTBUNDESAMT (2005): Winter, B.; Szednyj, I.; Reisinger, H.; Böhmer, S. & Jahnsen, T.: Abfallvermeidung und -verwertung: Aschen, Schlacken und Stäube in Österreich. Reports, Bd. REP-0003. Umweltbundesamt, Wien.
- UMWELTBUNDESAMT DEUTSCHLAND (2006): Deutscher Beitrag zum Review des Zement und Kalk BREFs.
- VERHANDLUNGSSCHRIFT MOLDAN (2004): Befund für einen Genehmigungsbescheid, Verhandlungsschrift vom 16.11.2004, Zahl 30202-152/1105/7-2004.
- WINNACKER & KÜCHLER (1983): Chemische Technologie. Carl Hanser Verlag, München, Wien.
- WOPFING (2005): Anlagenbesichtigung im Kalkwerk Wopfing im Dezember 2005.

Rechtsnormen und Leitlinien

- Abfallverbrennungsverordnung (AVV; BGBl. II Nr. 389/2002): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt- und Wasserwirtschaft und des Bundesministers für Wirtschaft und Arbeit über die Verbrennung von Abfällen.
- Abwasseremissionsverordnung Anorganische Chemikalien (AEV; BGBl. II 273/2003).
- Abwasseremissionsverordnung Anorganische Düngemittel (AEV; BGBl. 669/1996): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Herstellung von anorganischen Düngemitteln sowie von Phosphorsäure und deren Salzen (AEV anorganische Düngemittel).
- Abwasseremissionsverordnung Industriemineralien (BGBl. II 347/1997): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Aufbereitung, Veredelung und Weiterverarbeitung von Industriemineralien einschließlich der Herstellung von Fertigprodukten (AEV Industriemineralien).
- Abwasseremissionsverordnung Verbrennungsgas (AEV; BGBl. II 271/2003): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Reinigung von Verbrennungsgas (AEV Verbrennungsgas).
- Emissionszertifikatgesetz (EZG; BGBl. I Nr. 46/2004 i.d.F. BGBl. I 34/2006): Bundesgesetz über ein System für den Handel mit Treibhausgasemissionszertifikaten.
- Gewerbeordnung (GewO; BGBl. Nr. 194/1994 i.d.g.F.).
- IPPC-RL (RL 96/61/EG i.d.g.F.): Richtlinie des Rates vom 24. September 1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung. ABl. Nr. L 257. S. 26.



- Mineralrohstoffgesetz (MinroG BGBl. I Nr. 38/1999 i.d.g.F.): Bundesgesetz über mineralische Rohstoffe.
- TA Luft: Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Deutschland) vom 24. Juli 2002, Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz.
- Umweltverträglichkeitsprüfungsgesetz 2000 (UVP-G 2000) (BGBl. 697/1993 i.d.F. BGBl. I 149/2006): Bundesgesetz über die Prüfung der Umweltverträglichkeit und die Bürgerbeteiligung.
- VO (EG) 778/2005 des Rates zur Einführung eines endgültigen Antidumpingzolls auf die Einfuhren von Magnesiumoxid mit Ursprung in der Volksrepublik China vom 23. Mai 2005, Abl. Nr. L. 131 vom 25/05/2005 S. 0001–0017.
- VO (EG) 716/2006 des Rates zur Einführung eines endgültigen Antidumpingzolls auf die Einfuhren von totgebranntem (gesintertem) Magnesit mit Ursprung in der Volksrepublik China vom 5. Mai 2006, Abl. Nr. L. 125 vom 12/05/2006 S. 0001–0017.
- Gipsanlagen-VO, Verordnung des Bundesministers für wirtschaftliche Angelegenheiten über die Begrenzung der Emission von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zur Gips-herzeugung (Verordnung BGBl. Nr. 717/1993).
17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (17. BImSchV) vom 23. November 1990.



Umweltbundesamt GmbH

Spittelauer Lände 5
1090 Wien/Österreich

Tel.: +43-(0)1-313 04

Fax: +43-(0)1-313 04/5400

office@umweltbundesamt.at

www.umweltbundesamt.at

In der Studie wird der Stand der Technik zur Kalk- und Gips-herstellung sowie zur Magnesiaerzeugung mittels Entsäuern und Sinterbrand beschrieben. Umweltauswirkungen österreichischer Anlagen, wie Luftschadstoffemissionen (Stickoxide, Schwefeldioxid, Staub – aus diffusen und gefassten Quellen) sowie der Energieverbrauch werden dargestellt. Diese sind für die österreichische Kalkindustrie gut dokumentiert. Bei Kalköfen anderer Industriezweige fehlen derzeit entsprechende Daten. In den Anlagen zur Gipsproduktion werden die Grenzwerte für Staub gemäß Gipsanlagenverordnung eingehalten bzw. zumeist unterschritten. Für Schwefeldioxid-Emissionen, die stark rohstoffabhängig sind, entspricht der Grenzwert in der Gipsanlagenverordnung nicht mehr dem Stand der Technik. Bei den Anlagen zur Magnesiaherstellung besteht Minderungsbedarf der Staub- und Stickoxid-Emissionen.