

Die Besten Verfügbaren Techniken für die Herstellung organischer Grundchemikalien

Aus der Arbeit des Europäischen IPPC-Büros in Sevilla

Heino Falcke (Essen)

Zusammenfassung

Als gemeinsame fachliche Grundlage für die Anlagengenehmigungen in Europa werden im Auftrag der Europäischen Kommission im Rahmen eines europaweiten Informationsaustausches die Besten Verfügbaren Techniken (BVT) für verschiedene Industriesektoren definiert. Eines der jüngsten Beispiele ist die Veröffentlichung der BVT für den Bereich der organischen Grundchemikalien. Der Beitrag gibt einen Überblick über das umfangreiche Werk und vergleicht die abwasserrelevanten Aussagen mit den Anforderungen der Abwasserverordnung.

1. Einführung

Mit der Richtlinie 96/61 zur Integrierten Verminderung und Vermeidung von Umweltverschmutzung (IVU-RL) wurde das Genehmigungsrecht für größere Industrieanlagen europaweit vereinheitlicht. Nachdem erste Konzepte zur Umsetzung in Form eines medienübergreifenden Umweltgesetzbuches gescheitert waren, erfolgte zum 3. August 2001 die Umsetzung in nationales Recht in Form eines Artikelgesetzes [1], u. a. mit Änderung des Wasserhaushaltsgesetzes. Zur Zeit läuft darauf aufbauend die landeswasserrechtliche Umsetzung und die Erarbeitung untergesetzlicher Anforderungen z.B. zum Aufbau eines Europäischen Emissionsregisters (Art. 15(3) IVU-RL).

Neue Anlagen müssen nach den Vorgaben der IVU-Richtlinie genehmigt werden, die Genehmigung bestehender Anlagen ist spätestens acht Jahre nach Beginn der Anwendung der Richtlinie entsprechend zu aktualisieren. Dies betrifft über den medienübergreifenden Ansatz der IVU-Richtlinie auch die wasserrechtliche Genehmigung.

Neben formalen genehmigungsrechtlichen Aspekten thematisiert die IVU-Richtlinie die Entwicklung und Fortschreibung technischer Anforderungen durch einen EU-weiten Erfahrungsaustausch (Art. 16(2) IVU-RL). Künftig ist die Anwendung der Besten Verfügbaren Techniken Genehmigungsvoraussetzung. Diese sind durch den Kriterienkatalog des Anhangs IV der Richtlinie eingegrenzt und werden insbesondere durch die sogenannten Best Available Techniques Reference Documents (**BREF**) bzw. „BVT-Merkblätter“ konkretisiert, die zur Zeit im Auftrag der EU-Kommission durch internationale Arbeitsgruppen (Technical Working Groups – TWG) unter Federführung des europäischen IPPC-Büros (EIPPCB) in Sevilla branchenweise erarbeitet werden. Einen Überblick über die Organisation des Informationsaustausches und den Aufbau der BREFs geben Davids [2], Hofmann [3] und [4], über den Fortgang der Arbeiten wird regelmäßig z.B. in den Zeitschriften „Immissionsschutz“ und „EU-Rundschreiben“ (DNR) berichtet. Die fertiggestellten BREF-Dokumente können über das EIPPCB (<http://eippcb.jrc.es>) oder auch über die Homepage des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen heruntergeladen werden (über das Verzeichnis Anlagen/Umwelttechnik, www.lua.nrw.de/anlagen/bref.htm).

Für den Bereich der chemischen Industrie liegt das thematisch eng umrissene BREF zur Chlorherstellung (Chloralkaliindustrie) vor, das auch bereits durch die EU-Kommission verabschiedet ist, sowie seit März 2002 die Endfassungen zum Querschnitts-BREF über die Abwasser- und Abluftbehandlung in der Chemischen Industrie und zum BREF über

die Herstellung organischer Grundchemikalien, das als erstes den Versuch unternimmt, die Besten Verfügbaren Techniken für einen ganzen Chemiesektor zu beschreiben. Einen aktuellen Überblick über den Stand der Arbeiten für die gesamte Chemische Industrie gibt u. a. der Jahresbericht 2001 des Landesumweltamtes (Stand 12/2001) [5] [6].

Die BREF-Dokumente stellen keine unmittelbar wirksamen Anforderungen dar, sind jedoch bei der Begrenzung der Umweltauswirkungen aus Anlagen gemäß IVU-Richtlinie zu berücksichtigen und tragen im globalen Rahmen auch über Europa hinaus als „weiche Regelung“ zu einheitlicheren umwelttechnischen Standards bei [7].

Für Deutschland ist vorgesehen, die BREFs nach Möglichkeit bei der Fortschreibung der nationalen Anforderungen (insbesondere TA Luft, AbwV) zu berücksichtigen und insoweit das einzelne Genehmigungsverfahren möglichst wenig mit der Interpretation der umfangreichen BREF-Dokumente zu belasten.

Der folgende Beitrag beschäftigt sich mit den abwasserrelevanten Ausführungen im BREF zur Herstellung organischer Grundchemikalien, das dem Autor durch seine Mitarbeit in der TWG vertraut ist. Dem Leser wird ein Überblick über das umfangreiche Werk gegeben und erste Überlegungen zum Vergleich mit den nationalen abwasserseitigen Anforderungen vorgestellt.

BREF „Herstellung Organischer Grundchemikalien“	
	Zusammenfassung (Executive Summary)
	Vorwort
1.	Hintergrundinformation
2.	Allgemeiner Teil Herstellprozesse
3.	Angewandte Prozesse und Techniken
4.	Allgemeiner Teil Emissionen
5.	Techniken, die für die BVT in Betracht kommen
6.	Allgemeiner Teil BVT
7.	Kurzkettige Olefine
8.	Aromaten
9.	Ethylenoxid / Ethylenglykole
10.	Formaldehyd
11.	Acrylnitril
12.	1,2-Dichlorethan & Vinylchlorid
13.	Toluylendiisocyanat
14.	Schlussfolgerungen und Empfehlungen
15.	Zukünftige Techniken
	Anhänge

Abb. 1: Inhaltsübersicht BVT-Merkblatt „Organische Grundchemikalien“

2. Inhalt des BVT-Merkblattes

2.1 Aufbau, Kapitel 1-6

Das BREF zur Herstellung von organischen Grundchemikalien (Large Volume Organic Chemicals) [8] umfasst 432 Seiten. Es wird eröffnet mit einer Zusammenfassung, die die wesentlichsten Punkte des Werkes für eine Übersetzung in die Amtssprachen der Mitgliedsstaaten aufbereitet. Es folgt ein allgemeines, einheitlich gehaltenes Vorwort zur Interpretation des BREFs im Sinne der IVU-Richtlinie.

Das BREF selbst unterteilt sich in das sogenannte „family BREF“ (Kapitel 1-6) und die folgenden „illustrative processes“. Der Aufbau ist in **Abbildung 1** wiedergegeben. Der „family BREF“ beschreibt den Gesamtbereich der „organischen Grundchemikalien“, während die „illustrative processes“ einzelne Produktionsprozesse vertieft behandeln.

Nach einer Einführung in den Industriesektor in Kapitel 1 befasst sich Kapitel 2 zunächst mit den Grundreaktionen (unit processes wie Oxidation, Halogenierung, Hydrierung usw.), u. a. auch mit den relevanten Umweltaspekten. In Kapitel 2.2 werden in geraffter Form die Grundoperationen abgehandelt (unit operations wie Absorption, Wäsche usw.), gefolgt durch Ausführungen zur Infrastruktur (wie Kühlsysteme) und apparatetechnischen Elementen wie Reaktoren, Pumpen und Ventilen.

Kapitel 3 unterteilt die organischen Grundchemikalien in kurzkettige Olefine, Aromaten, sauerstoff-, stickstoff-, halogen-, schwefel-, phosphor- und metallorganische Verbindungen. Hier findet sich eine Fülle an technischen Informationen – auch wenn die kurzen Abhandlungen zu den letzteren beiden Klassen besser in dem vorgesehenen BREF zu den organischen Feinchemikalien aufgehoben wären. Für jede Klasse werden die Hauptprodukte und ihre Herstellungsverfahren angeführt und wesentliche Umweltauswirkungen und Emissionsminderungsmaßnahmen angesprochen. Die unterschiedliche Tiefe der Darstellung spiegelt wieder, inwieweit durch die Industrie oder Mitgliedstaaten Informationen eingebracht wurden. Von deutscher Seite finden sich für viele Produktionsprozesse Angaben zur Größenordnung der spezifischen anfallenden Abwassermenge sowie der spezifischen CSB- und AOX-Fracht vor biologischer Endbehandlung (für die stickstoff- und halogenorganischen Verbindungen wiedergegeben in **Tabelle 1**), ergänzt durch die nicht abschließende Übersicht über eingesetzte Abwasservorbehandlungsverfahren.

Produkt	spez. Volumen				Frachten vor biologischer Endbehandlung									
	m ³ /t				spez. CSB				spez. AOX					
					kg/t				g/t					
	<0,1	0,1-1	1-10	>10	<0,1	0,1-1	1-10	>10	<0,1	0,1-1	1-10	10-100	>100	
HALOGENVERBINDUNGEN														
1,2-Dichlorethan (Direktchlorierung)	x				x					x				
1,2-Dichlorethan (Oxichlorierung)		x				x					x			
Methylchlorid			x			x					x			
Epichlorhydrin / Allylchlorid				x				x						x
Chlorbenzole		x			x							x		
Ethylchlorid			x		x							x		
STICKSTOFFVERBINDUNGEN														
Nitrobenzol		x			x						x			
Acrylnitril			x					x						
Caprolactam		x					x					x		
Anilin (Hydrierung)			x				x				x			
Anilin (Reduktion mit Fe)			x			x								
TDA			x					x						
TDI			x				x						x	
Ethanolamine		x				x								

Tabelle 1: Spezifische Emissionen von Produktionsanlagen auf dem Abwasserpfad

Kapitel 4 und 5 befassen sich mit generellen Aspekten der Emissionsentstehung, -vermeidung und -verminderung und bereiten so den Boden für das Unterfangen, in Kapitel 6 prozessunabhängig die Besten verfügbaren Techniken für den Bereich der organischen Grundchemikalien einzugrenzen. Da werden in Kapitel 4.2 zunächst die verschiedenen Abwässer aus Prozessen, Prozessperipherie und Infrastruktur aufgeführt und – auch im deutschen Wasserrecht - gebräuchliche Parameter zur Abwassercharakteristik wie CSB, TOC, BSB, AOX, Schwermetalle, anorganische Stickstoffverbindungen und Phosphat.

A	Erfassung aller Abwasserquellen, Bestimmung von Menge, Beschaffenheit und zeitlichem Anfall
B	Minimierung des Wasserbedarfs durch <ul style="list-style-type: none"> - wasserfreie Techniken zur Vakuumerzeugung und Reinigung - Wäsche im Gegenstrom - Einsatz von Sprühverfahren zur Reinigung - geschlossene Kühlwasserkreisläufe - Überdachung von Anlagen zur Minimierung von Niederschlagswasser (soweit vereinbar mit Arbeitsschutz und –sicherheit) - Managementmaßnahmen wie Zielsetzungen und transparente Kostenzuordnung zum Wasserverbrauch - Messung des Wasserverbrauchs an den relevanten Punkten innerhalb des Prozesses
C	Minimierung von Prozesswasserverunreinigungen durch Rohstoffe, Produkte oder Abfälle <ul style="list-style-type: none"> - korrosionsfeste Materialien für Anlage und Abwassersystem - Indirektkühlung - Einsatz schadstoffarmer Roh- und Hilfsstoffe - Einsatz nichtgiftiger oder weniger giftiger Kühlwasserzusätze - Lagerung von Behältern auf Betonboden mit Auffangvorrichtung - Verfügbarkeit von Auffangmaterialien im Leckagefall - Maßnahmenplan für das Auftreten von Undichtigkeiten - regelmäßige Kontrolle auf Undichtigkeiten, Reparaturbereitschaft - Trennkanalisation, getrennte Sammlung von Prozessabwasser, häuslichem Abwasser, nicht belastetem Wasser und ölhaltigen Abwasser - keine Kontamination auf dem Abwasserweg - Löschwasserrückhaltesysteme - Betonböden in Ladezonen mit Rinnenführung zu Auffangwanne - Abwassersammelsysteme oberirdisch bzw. zugänglich, oder entsprechende Materialwahl (z.B. verschweißte HDPE-Rohre) - Vergleichmäßigung durch Stapeltanks vor Abwasserbehandlung
D	Weitestgehende Nutzung von Abwasser <ul style="list-style-type: none"> - Ermittlung der jeweils niedrigsten erforderlichen Wasserqualität für die verschiedenen Einsätze im Prozess - Ermittlung der entsprechenden Möglichkeiten zur Wiedernutzung - Bereitstellung von Zwischenlagermöglichkeiten - Phasentrennung (vor Vermischung von Abwasserströmen)
E	Weitestgehende Stoffrückgewinnung oder –rückhaltung bei nicht nutzbaren Mutterlaugen <ul style="list-style-type: none"> - Verfahrensoptimierung - verbesserte Aufarbeitung

Abb. 2: Allgemeine Vermeidungstechniken (BVT)

Untermauert mit Hinweisen zur Umsetzung verfiht Kapitel 5.4 als Strategie zur Minderung der Abwasserbelastung die fünf Schritte, die Entstehungsorte zu identifizieren, die anfallenden Abwassermengen zu minimieren, Kontaminationen weitmöglichst einzuschränken, die Rückführung von Abwasser zu maximieren und Mutterlaugen aufzuarbeiten. Zu der Frage, wie mit dem verbleibenden Abwasser zu verfahren ist, werden die gebräuchlichen Behandlungsverfahren u. a. für Abwässer mit biologisch leicht und biologisch schwer abbaubaren Inhaltsstoffen aufgeführt. Schließlich werden zur Bewertung des behandelten Abwassers die biologischen Wirkparameter thematisiert mit Hinweis auf die diesbezügliche niederländische Einstufung und mit der statistischen

Zusammenfassung der deutschen Messwerte aus der Abwasserüberwachung bezüglich Fisch-, Daphnien-, Leuchtbakterien- und Algentoxizität.

Aufbauend auf Kapitel 5.4 werden in Kapitel 6.3 Elemente der Besten verfügbaren Techniken zur Vermeidung und Minimierung von Emissionen aufgeführt (**Abbildung 2**). Unter Voraussetzung dieser Maßnahmen befasst sich Kapitel 6.5 mit der Definition der Besten verfügbaren Techniken zur Beschränkung von Schadstoffen im Abwasser. Technische Kernpunkte sind:

- Vorbehandlung von entsprechend belastetem Abwasser zur Entfernung von Schwermetallverbindungen und toxischen oder schwer abbaubaren organischen Verbindungen
- biologische Endbehandlung in einer niedrig belasteten Kläranlage.

Parameter	Konzentration (mg/l)
CSB	50-125
AOX	<1
Stickstoff	10-25
Cu, Cr, Ni, Pb	0,5
Hg	0,05
Cd	0,2
Zn, Sn	2

Tabelle 2 : *BVT-assozierte Emissionswerte für das Abwasser aus der Herstellung organischer Grundchemikalien*

Mit der Umsetzung dieser Maßnahmen werden die in **Tabelle 2** angegebenen Tagesmittelwerte als erreichbar eingestuft („assoziert“). Dabei beziehen sich die Angaben für den CSB, AOX und Stickstoff auf das behandelte Gesamtabwasser, die Schwermetallwerte auf die belasteten Teilströme nach Vorbehandlung. In den zugehörigen Fußnoten wird u. a. darauf hingewiesen, dass bezüglich AOX in wenigen Fällen, insbesondere bei den Chlorhydrinprozessen (Herstellung von Epichlorhydrin und Propylenoxid), höhere Werte auftreten können (1-5 mg/l AOX). Diese Aussage kann sich auf die von deutscher Seite in Kapitel 3 eingebrachten technischen Informationen zur Epichlorhydrinsynthese stützen.

Der deutsche Ansatz, biologische Wirkparameter mit dem Stand der Technik zu verknüpfen, ist europaweit wenig etabliert; entsprechend werden im Kapitel 6.5 Wirkparameter nicht aufgeführt.

Die Kapitel 4 - 6 enthalten notwendigerweise zahlreiche inhaltliche Überschneidungen mit dem nahezu zeitgleich entstandenen BREF zur „Abwasser- und Abluftbehandlung in der chemischen Industrie“. Dort werden die einzelnen Behandlungsverfahren detaillierter abgehandelt, während hier versucht wurde, die für die organischen Grundchemikalien bedeutsamsten Elemente herauszustellen.

2.2 Kapitel 7-13

In den Kapiteln 7 - 13 werden einzelne bedeutsame Produktionsprozesse aus den wichtigsten der in Kapitel 3 aufgeführten Verbindungsklassen vertieft behandelt (**Tabelle 3**).

Dabei orientiert sich der Aufbau an den allgemeinen Vorgaben des EIPPCB für BREFs, sodass jedes Kapitel als abgeschlossenes kleines BREF betrachtet werden könnte: Allgemeinen Informationen folgt die Beschreibung der verschiedenen alternativen Produktionsverfahren, oft illustriert durch ein einfaches Blockfließbild, bevor sich ein

eigenes Unterkapitel mit Stoffausbeute und Emissionen befasst. Hier finden sich zum Abwasser neben vereinzelt Literaturzitate oder Angaben der Industrie zur Emissionsspanne der europäischen Anlagen vor allem die von den Mitgliedstaaten eingebrachten Angaben zu einzelnen Anlagen. In dem folgenden Unterkapitel zu den Techniken, die bei der Bestimmung der besten verfügbaren Techniken zu berücksichtigen sind, werden integrierte und additive technische Maßnahmen für die wichtigsten anfallenden Abwasserströme diskutiert. Die Definition der Besten Verfügbaren Techniken im abschließenden Unterkapitel enthält auch die Schlussfolgerungen zum Abwasser.

Verbindungs-klasse	Endprodukt(e)	Kapitel
Kurzkettige Olefine	Ethen*	7
Aromaten	Benzol, Toluol, Xylole; Cyclohexan**	8
Sauerstoffhaltige organische Verbindungen	Ethylenoxid EO; Ethylen-glykol	9
	Formaldehyd	10
Stickstofforganische Verbindungen	Acrylnitril AN	11
	Toluylendiisocyanat TDI (über Dinitrotoluol DNT, Toluylendiamin TDA)	13
Halogenorganische Verbindungen	Vinylchlorid VC (über 1,2-Dichlorethan)	12

* Steamcracker

** Aliphatische Verbindung, aber wegen des engen Verbundes zum Edukt Benzol bei den Aromaten thematisiert

Tabelle 3: Vertieft behandelte Produktionsprozesse („illustrative processes“)

Produktion	Technische BVT-Merkmale
Olefine	Kreislaufführung des kondensierten Prozessdampfes nach Reinigung; Rückgewinnungsmaßnahmen oder oxidative Behandlung von eingesetzter Natronlauge (spent caustic)
Aromaten	Minimierung der Abwassererzeugung; Maximierung der Wiederverwendung von Abwasser; Ölabtrennung, Entfernen von Kohlenwasserstoffen durch Strippen; biologische Endbehandlung
Ethylenoxid, Glykol	Entfernung von Schwesiedern nach Aufkonzentrierung; Biologische Endbehandlung
Formaldehyd	Bevorzugt Nutzung zur Verdünnung der Produktlösung; Ansonsten biologische Endbehandlung
Acrylnitril	Abtrennung von Ammoniumsulfat zur Verwertung; Destillation zur Abtrennung von Leichtsiedern und Aufkonzentrierung/Abtrennung von Schwesiedern; Biologische Endbehandlung
TDI (DNT, TDA)	Verfahrensintegrierte Abwasserreduzierung (DNT, TDI); Rückführung von Prozesswasser (DNT, TDA); Abtrennung von Nitroaromaten (DNT, TDA); Biologische Endbehandlung oder Verbrennung
EDC/VC	Strippen von CKW; Feststoffabtrennung zur Entfernung von Kupfer und adsorbierten CKW; ggf. Elektrolyse als Alternative zur Entfernung von Kupfer; Biologische Endbehandlung

Tabelle 4: Zusammenfassung der besten verfügbaren Techniken zur Abwasservermeidung und –behandlung (illustrative processes)

Die qualitativen technischen Aussagen sind in **Tabelle 4** zusammengefasst. Sie fallen zum Teil sehr allgemein aus und erfordern zur Interpretation den Rückbezug auf die vorangegangenen Unterkapitel. Häufig wird die schon in Kapitel 6.5 generell als BVT definierte biologische Endbehandlung nochmals explizit aufgeführt.

Produkt	Parameter	Wert	Einheit	Bezugspunkt*
Ethen (Steamcracker)	CSB	30-45	mg/l	n.E.
	TOC	10-15	mg/l	
	TOC	2-10	g/t	
Aromaten	-	-	-	-
Formaldehyd**	-	-	-	-
Ethylenoxid/ Ethylenglykol	TOC	10-15	g/t	n.E.
Acrylnitril	TOC	400	g/t	n.E.
Dinitrotoluol	Q	<1	m ³ /t DNT	v.E.
	TOC	< 1000	g/t DNT	
Toluyldiamin	Q	<1	m ³ /t TDA	v.E.
	TOC	<500	g/t TDA	
1,2-Dichlorethan/ Vinylchlorid	Summe CKW	<1	mg/l	n.V.
	Cu	<1	mg/l	n.E.
	Summe CKW	1	mg/l	
	Cu	1	mg/l	
	CSB	125***	mg/l	
	PCDD/F	<0,1 iTEQ	ng/l	
	CKW****	1	µg/l	

* n.E. nach Endbehandlung

v.E. vor Endbehandlung

n.V. nach Vorbehandlung

** In der Regel prozessabwasserfrei

*** Bei zweifacher Denitrifikation/Nitrifikation 50-100 mg/l

**** Hexachlorbenzol + Pentachlorbenzol, Hexachlorbutadien

Tabelle 5: BVT-Werte für Produktionsprozesse

Quantitative Angaben zur Emissionsminderung sind – wie in Kapitel 6.5 - als Angaben zur erreichbaren Performance zu werten, nicht als unmittelbare Anforderungswerte. Sie sind in **Tabelle 5** aufgeführt. Hierbei steht der Parameter TOC im Vordergrund. Nur für die Herstellung von Vinylchlorid und der primär abwasserrelevanten Vorstufe 1,2-Dichlorethan findet sich ein ganzes Spektrum von Parametern. Hier werden im wesentlichen die Anforderungswerte der OSPAR-Decision 98/4 zitiert (die in Deutschland rechtlich durch die 1. OSPAR-Verordnung vom 28. Juli 1999 umgesetzt wurde und ab 2007 berichtspflichtig wird). Hieraus rührt auch die irritierende Angabe von gleichen Werten für vorbehandeltes und endbehandeltes Abwasser für den Parameter Kupfer (Cu): Ersterer stützt sich auf die technischen Informationen der Paris-Kommission (PARCOM [9], [10]) und des Sevilla-Prozesses (und könnte somit als vorrangig für das BREF betrachtet werden), letzterer bezieht sich auf die OSPAR-Entscheidung.

2.3 Abschließende Kapitel 14,15

Für alle, die am „Sevilla-Prozess“ als solchen und der Entstehungsgeschichte des vorliegenden BREF interessiert sind, bietet das Kapitel 14 „Concluding Remarks“ den Rückblick des EIPPCB auf den Verlauf des Informationsaustausches und Schlussfolgerungen zur zukünftigen Arbeit. Für die allgemein vorgesehene Fortschreibung des BREFs werden die Herstellung von 2-Ethylhexanol, Phenol, Adipinsäure, Toluol-2,4-diisocyanat (TDI), Propylenoxid, Ethylbenzol und Styrol vorgeschlagen zur vertieften Betrachtung. Die Herstellung von schwefel-, phosphor- und metallorganischen Verbindungen wird als Aufgabe des kommenden BREFs über die Herstellung von Feinchemikalien angesehen. Rückblickend wird festgestellt, dass das BREF sehr profitiert hat von den umfangreichen Informationen seitens des europäischen Chemieverbandes, Schlussfolgerungen zu den Besten Verfügbaren Techniken jedoch dadurch behindert wurden, dass Emissions- und Verbrauchsdaten nicht für einzelne Anlagen, sondern als

Spannen aus europaweiten Erhebungen eingebracht wurden. Als weitere Aufgabe für eine Fortschreibung wird die Behebung des Defizits an Kostangaben angesehen. Sollte sich herausstellen, dass die Möglichkeiten der Übertragung der Informationen von den „illustrative processes“ auf andere Prozesse bei der Anwendung des BREFs gering sind, würde dies für eine frühzeitige Fortschreibung mit Ausweitung der Kurzinformationen in Kapitel 3 sprechen.

Kapitel 15 „Emerging Techniques“ thematisiert knapp Entwicklungen in Bezug auf Standardprozesse, Biotechnologie und Katalysatoren. Inhaltlich ergiebiger sind die Anhänge, wobei abwasserseitig die Anhänge I (mit dem Vergleich der einschlägigen nationalen Gesetze/Verordnungen), V (niederländisches Beispiel zum Einfluss von Standortfaktoren auf die Abwasserbehandlung bei zwei Chemiewerken) und VI (Einfluss der Katalysatorwahl u. a. auf das Abwasser) von Interesse sind.

3. Vergleich der Aussagen zu den Besten verfügbaren Techniken mit nationalen Anforderungen

3.1 Nationale Umsetzung der IVU-Richtlinie

Mit dem Artikelgesetz vom 27. Juli 2001 wurde die IVU-Richtlinie in nationales Recht umgesetzt. Ein wichtiges Element ist die Berücksichtigung der Besten verfügbaren Techniken in Genehmigungen nach BImSchG und WHG. Dies könnte gemäß IVU-Richtlinie im einzelnen Genehmigungsverfahren oder über die nationalen Regelungen erfolgen (Art. 9(8) IVU-RL). In Deutschland wird im Interesse einheitlicher Auslegungen und kurzer Genehmigungsverfahren das zweite Vorgehen angestrebt [2]. So wird in der Neufassung des § 7a WHG bestimmt, dass bei der Festlegung des Standes der Technik in den Anhängen insbesondere dieselben Kriterien zu berücksichtigen sind, die auch in Anhang III der IVU-Richtlinie aufgeführt sind; diese implizieren mit dem Hinweis auf die von der Kommission veröffentlichten Informationen auch die BREF-Dokumente.

Die BVT sind damit auch bei zukünftigen Überarbeitungen der Anhänge zur Abwasserverordnung zu berücksichtigen. Sie sind damit nicht nur von Bedeutung für die Integration wasserseitiger Anforderungen in die Anlagengenehmigung nach BImSchG [11], [12], sondern auch für die wasserrechtliche Erlaubnis nach § 7a WHG.

Mit dem vorliegenden BREF stellt sich damit für die chemische Industrie die Frage, inwieweit die Aussagen bezüglich BVT mit den nationalen Anforderungen vergleichbar sind und inwieweit zum gegenwärtigen Stand von einer impliziten Berücksichtigung der BVT in nationalen Anforderungen ausgegangen werden kann. Dies wird im folgenden aus der persönlichen Sicht des Autors diskutiert.

3.2 Qualitative Anforderungen

Die abwasserseitigen Anforderungen an die Herstellung von organischen Grundchemikalien sind im allgemeinen Teil und in Anhang 22 der Abwasserverordnung enthalten [13]. Die Herstellung von Kohlenwasserstoffen (hier insbesondere die Steamcrackprozesse) werden gesondert in Anhang 36 behandelt. Die wasserrechtlichen Anforderungen sind auch bei der Genehmigung der Inbetriebnahme oder wesentlichen Änderung der Produktionsanlagen zu berücksichtigen. Bei den Anforderungen ist zu unterscheiden zwischen qualitativen technischen Anforderungen (Allgemeine Anforderungen) und parameterbezogenen Anforderungen.

- Einsatz wassersparender Verfahren, wie Gegenstromwäsche
- Mehrfachnutzung und Kreislaufführung, z. B. bei Wasch- und Reinigungsvorgängen
- Indirektkühlung, z.B. anstelle des Einsatzes von Einspritzkondensatoren oder Einspritzkühlern zur Kühlung von Dampfphasen
- Einsatz abwasserfreier Verfahren zur Vakuumerzeugung und bei der Abluftreinigung
- Rückhaltung oder Rückgewinnung von Stoffen durch Aufbereitung von Mutterlaugen und durch optimierte Verfahren
- Einsatz schadstoffarmer Roh- und Hilfsstoffe.

Nachweis der Einhaltung in Form eines Abwasserkatasters

Abb. 3: Allgemeine Anforderungen des Anhangs 22 AbwV „Chemische Industrie“

Die allgemeinen Anforderungen des Anhangs 22 (**Abbildung 3**) stimmen überein mit der in Kapitel 6.3 des BREFs enthaltenen Vorgehensweise zur Vermeidung/Verminderung von abwasserseitigen Emissionen (**Abbildung 2**). Punkt A findet seine Entsprechung in der Forderung nach einem Abwasserkataster in den Allgemeinen Anforderungen in Verbindung mit den diesbezüglichen Erläuterungen im Hintergrundpapier [14].

Auch die übrigen Allgemeinen Anforderungen spiegeln sich in den entsprechenden wesentlichen Einzelpunkten unter B,C und E wider. Umgekehrt ist festzustellen, dass die sonstigen im BREF aufgeführten Punkte zum Teil andere rechtliche Regelungen betreffen (z.B. VAWS, Anhang 31 AbwV ...). Es ist insofern zu hinterfragen, inwiefern sich aus den allgemeinen Ausführungen des BREFs überhaupt ein Handlungsbedarf für den Verordnungsgeber ergibt. Unabhängig hiervon bleibt die Möglichkeit, die wesentlichen fachlichen Ausführungen im BREF in Zusammenschau mit dem BREF zur Abwasser- und Abluftbehandlung in der chemischen Industrie in geeigneter Form in Erläuterungspapiere (z.B. Hintergrundpapier zum Anhang 22) zu übernehmen und so der Behörde leichter zugänglich zu machen.

3.3 Emissionsanforderungen für den Gesamtbereich

Die parameterbezogenen Anforderungen des Anhangs 22 legen zunächst einen Vergleich mit den in **Tabelle 2** aufgeführten, BVT-assozierten Emissionswerten des Kapitels 6.5 nahe. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die BVT nicht direkten Anforderungswerten entsprechen, sondern eher als Angaben zur erreichbaren Performance zu interpretieren sind. Hierzu kommt, dass **Tabelle 2** Tagesmittelwerte auflistet, während Anhang 22 materiell in Kurzzeitüberwachungswerte (2-h- oder 0,5-h-Werte) umzusetzen ist. Im Gegensatz zur AbwV nimmt das BREF zudem keinen expliziten Bezug auf genormte analytische Verfahren. Weiterhin umfasst der Anhang 22 neben den organischen Grundchemikalien weitere chemische Produktionsbereiche. Zu den Parametern im einzelnen:

CSB: Im BREF wird eine Konzentrationsspanne nach biologischer Behandlung angegeben, im Anhang 22 wird für Direkteinleiter aufgrund eines Bilanzierungsmodelles mit differenzierter Berücksichtigung der Konzentration am Entstehungsort die zulässige Fracht für die Einleitungsstelle ermittelt. Hier werden unterschiedliche, aber nicht widersprüchliche Ansätze verfolgt..

AOX: Im BREF wird als Ablaufwert der Biologie ein Wert von < 1mg/l angegeben, im Anhang 22 werden der Bilanzierung von belasteten Strömen zur Festlegung der Überwachungsfracht vorgegebene Konzentrationswerte (im allgemeinen 1 mg/l) oder spezifische Frachtwerte zugrundegelegt. Durch diese Alternative ist die Vergleichbarkeit eingeschränkt. Für Chlorhydrinverfahren legt der Anhang 22 eine

Konzentration von 3 mg/l zugrunde. Dass dies mit den BVT in Einklang steht, ist direkt der oben genannten Fußnote im BREF – AOX 1-5 mg/l bei Chlorhydrinverfahren - zu entnehmen.

Stickstoff: Die Erreichung der unterschiedlichen – im Anhang 22 höheren - Werte für Stickstoff im Ablauf der Endbehandlung setzt in der Praxis die gleichen Maßnahmen voraus: Nährstoffelimination in der Kläranlage, gegebenenfalls in Verbindung mit dezentralen Maßnahmen und der biologischen Mineralisierung stickstofforganischer Verbindungen, sodass Einleiter, die die Anforderungen des Anhangs 22 erfüllen, auch die BVT zur Nährstoffelimination verwirklicht haben. Spätestens durch die in der Regel erforderliche Nitrifikation dürfte zudem der technische Bezug im BREF bezüglich CSB auf die Auslegung der Kläranlage (Niedriglast, < 0,25 kg CSB/kg TS) im allgemeinen praktisch verwirklicht sein.

Schwermetalle: Als BVT wird die geeignete Vorbehandlung belasteter Abwasserteilströme gefordert. Dabei sind die Werte im BREF und in Anhang 22, Teil D-2, Spalte I (wo die zugrunde zu legenden Konzentrationswerte für behandlungsbedürftiges Abwasser aufgelistet werden), für alle Schwermetalle identisch. Diese augenfällige Übereinstimmung spricht für eine hinreichende Berücksichtigung der BVT-Werte.

Zwar lässt der Anhang 22 zu, dass bei einzelnen Teilströmen geringere Minderungen erreicht werden, wenn im Durchschnitt die Anforderung verwirklicht wird, und könnte bei zu großzügiger Auslegung auch zu einer Kompensation behandlungsbedürftiger Ströme durch Verrechnung mit niedrig belasteten Strömen (Spalte II) führen, doch ist fraglich, ob diese Unterschiede auch in der Praxis ins Gewicht fallen.

3.4 Emissionsanforderungen für einzelne Prozesse

Durch den Bezug auf einzelne Anlagen berühren die Angaben zu den BVT für die „illustrative processes“ stärker die Frage der Berücksichtigung abwasserseitiger Anforderungen in der integrierten Genehmigung nach BImSchG als die wasserrechtliche Genehmigung von Einleitungen ganzer Werke bzw. „Chemieparks“. Hier wäre aus fachlicher Sicht zu prüfen, inwieweit die technischen Merkmale und die produktionsspezifischen Emissionswerte der Besten verfügbaren Techniken verwirklicht werden – ohne Berücksichtigung des Kompensationsmodelles des Anhangs 22 oder Mischungsrechnungen gemäß AbwV. Eine Umsetzung unter Bezugnahme auf das untergesetzliche Regelwerk zu § 7a WHG ist möglicherweise denkbar über entsprechende Differenzierung der Anhänge, begleitet von entsprechenden Ausführungen in den zugehörigen Hintergrundpapieren.

Steamcracker: Für das Abwasser aus Steamcrackanlagen und anderen Anlagen zur Produktion von Kohlenwasserstoffen gilt Anhang 36 der AbwV mit einem CSB-Wert nach Endbehandlung von bis zu 190 mg/l. Im Vergleich zu dem BVT-Wert im BREF (30-45 mg/l) erscheint dieser undifferenzierte Wert überprüfungsbedürftig.

Aromaten, Formaldehyd:

Hier sind keine BVT-Emissionswerte genannt. Die qualitativen technischen BVT-Merkmale lassen sich zum Teil als Konkretisierung der Allgemeinen Anforderungen auffassen, zum Teil beschreiben sie die erforderliche Abwasserbehandlung.

DCE/VC:

Die BVT-Emissionswerte entsprechen für Dichlorethan (DCE) und Vinylchlorid (VC) im wesentlichen den Anforderungen der in nationales Recht umgesetzten einschlägigen OSPAR-Decision . Die Einhaltung der Anforderungen ist zukünftig auch durch die

diesbezüglichen Berichtspflichten nachzuweisen. Insofern ergibt sich bei Umsetzung der OSPAR-Verordnung rechtlich kein Handlungsbedarf.

Ethylenoxid, Acrylnitril, TDA:

Das BREF führt für diese Anlagen spezifische TOC-Werte auf. Zwar enthält auch der Anhang 22 zumindest für Neuanlagen TOC-Anforderungen, die jedoch aufgrund der einschränkenden Schwellenwerte für die hier diskutierten Prozesse nicht relevant sein dürften. Insofern wäre zu überlegen, spezifische TOC-Regelungen für diese Prozesse in den Anhang 22 aufzunehmen.

Erste Hinweise auf den Grad der Umsetzung von besten verfügbaren Techniken bei den deutschen Standorten ergeben sich auch durch den direkten Vergleich der BVT-Emissionswerte für ausgewählte Parameter mit den Beispielen deutscher Produktionsanlagen im BREF. Vereinzelt finden sich hier für die Referenzanlagen im Vergleich zu den BVT-Werten höhere Werte, wenn auch in vergleichbarer Größenordnung (**Tabelle 6**). Die Tabelle führt die Herstellung von TDA/TDI nicht auf, da hier die BVT-Werte weitgehend auf dem umfangreichen deutschen Input basieren und die jeweiligen spezifischen Gegebenheiten der Produktionsanlagen berücksichtigen

- Einsatz wassersparender Verfahren, wie Gegenstromwäsche
- Mehrfachnutzung und Kreislaufführung, z. B. bei Wasch- und Reinigungsvorgängen
- Indirektkühlung, z.B. anstelle des Einsatzes von Einspritzkondensatoren oder Einspritzkühlern zur Kühlung von Dampfphasen
- Einsatz abwasserfreier Verfahren zur Vakuumerzeugung und bei der Abluftreinigung
- Rückhaltung oder Rückgewinnung von Stoffen durch Aufbereitung von Mutterlaugen und durch optimierte Verfahren
- Einsatz schadstoffarmer Roh- und Hilfsstoffe.

Nachweis der Einhaltung in Form eines Abwasserkatasters

Abb. 3: Allgemeine Anforderungen des Anhangs 22 AbwV „Chemische Industrie“

Prozess	Vorgabe BVT (B)	Anzahl Referenzanlagen	Emissionswert Referenzanlagen (R)*	Vergleich B/R
Steamcracker	CSB 30-45 mg/l	2	CSB 300-<500 mg/l v.E.	B=R bei entsprechender Elimination in Kläranlage
Ethylenoxid	TOC 10-15 g/t	2	CSB 1,2 kg/t bzw. 3,9 kg/t v. E.	R>B bei Annahme CSB:TOC=3:1 und Elimination 90%
Acrylnitril	TOC 0,4 kg/t	1	TOC 3,3 kg/t v.E.	B>R bei Elimination 90%
EDC/VC	Cu 1 mg/l v.E., CKW <1 mg/l (nach Stripper)	2	v.E.: Cu 0,1 mg/l, -; AOX 2,5 mg/l, EDC 0,1 mg/l; EDC 5 mg/l	B>R bzgl. Cu; R> B bzgl. CKW

* v.E.: vor Endbehandlung

Tabelle 6: Vergleich von BVT-Werten mit Angaben für deutsche Referenzanlagen

4. Schlussbemerkung

Das umfangreiche BVT-Merkblatt/BREF zur Herstellung von organischen Grundchemikalien enthält sowohl methodische Ansätze zur Emissionsbegrenzung für den gesamten Produktionssektor wie auch eine Fülle von Informationen zu emissionsrelevanten Produktionsprozessen. Durch das Artikelgesetz zur Umsetzung der IVU-Richtlinie wird dieses Werk zu einem wichtigen fachlichen Element für die Bestimmung des Standes der Technik im Sinne des Immissionsschutzes und des Wasserhaushaltsgesetzes, wobei abwasserseitig die Art der Einbindung in der Praxis noch nicht abschließend geklärt ist. Hierbei werden die wenigen BVT-Emissionswerte in Zusammenschau mit den qualitativen technischen Informationen und unter Berücksichtigung der Überschneidung mit anderen BREFs zu bewerten sein. Dies wird jedoch dadurch behindert, dass sich die Übersetzung der BREFs durch die EU voraussichtlich im wesentlichen auf die Zusammenfassung („Executive Summary“) beschränken wird.

Unabhängig davon bietet der BREF dem interessierten sprachkundigen Leser als erste europäische Gesamtschau der großen organischen Produktionen allemal eine lehrreiche Fachlektüre, den Firmen Konzepte und Zielsetzungen im technischen Umweltschutz und den Behörden der EU-Mitgliedstaaten und der Beitrittskandidaten Interpretationshilfen im Genehmigungsverfahren.

Literatur

- [1] Gesetz zur Umsetzung der UVP-Änderungsrichtlinie, der IVU-Richtlinie und weiterer EG-Richtlinien zum Umweltschutz vom 27.7.2001, BGBl. Teil I (2001) Nr. 40, S. 1950-2021
- [2] Davids, P.: Die Konkretisierung der besten verfügbaren Technik in der Anlagenzulassungspraxis, UPR 11+12 (2000), S. 439-445
- [3] Hofmann, K.: IVU-Richtlinie und Wasserwirtschaft, Wasser und Abfall 1 (1999) 5, S.38-44
- [4] Maass, D.: Abwasserbehandlung und die IVU-Richtlinie der EU von 1996, KA 47 (2000) 9, S. 1260-1264

- [5] Falcke, H.: Beste verfügbare Techniken gemäß IVU-Richtlinie für die Chemische Industrie – Stand der Arbeiten Ende 2001, Landesumweltamt NRW – Jahresbericht 2001, S. 36-38, www.lua.nrw.de
- [6] Drechsler W.: Stand der Erarbeitung von BVT-Merkblättern im Rahmen der IVU-Richtlinie am Beispiel der chemischen Industrie, GWA 188 (2002) Teil I, S. 35/1-35/14
- [7] Sassen S.: The Power of Soft Law - Rules and Ethics for a Globalised Economy, Vortrag am 12.02.2001 vor der Enquete-Kommission des Bundestages „Globalisierung der Weltwirtschaft – Herausforderungen und Antworten“, Kommissionsdrucksache 14/5
- [8] EIPPCB: Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemicals Industry, February 2002, <http://eippcb.jrc.es/pub/english.cgi/0/733169>
- [9] PARCOM (1996) Best Available Techniques for the vinyl chloride industry
- [10] PARCOM Recommendation 96/2 concerning BAT for the manufacture of vinyl chloride monomer
- [11] Hansmann K.: Prüfung wasserrechtlicher Fragen im integrierten Anlagenzulassungsverfahren, Zeitschrift f. Wasserrecht ZWR 38 (1999) 4, S.238-247
- [12] Kaltenmeier D.: Die EG-Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) aus Sicht des Gewässerschutzes
Teil I: KA 44 (1997) Nr. 6, S. 1029-1036
Teil II: KA 45 (1998) Nr. 4, S. 685ff
- [13] Bekanntmachung der Neufassung der Abwasserverordnung Vom 20. September 2001, BGBl. I (2001), S. 2440
- [14] Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 22 der Abwasserverordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer – Chemische Industrie -, Beilage zum Bundesanzeiger vom 9.5.2000

Autor

Dr. Heino Falcke
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
Fachbereich 61 „Kommunales und industrielles Abwasser“,
Postfach 102363, 45023 Essen
E-Mail: heino.falcke@lua.nrw.de