

Az: 53-8913.20/4/3.4

Name: Entwurf HGP, Stand 12/1999

HINWEISE UND ERLÄUTERUNGEN ZUM ANHANG 22

DER ABWASSERVERORDNUNG

ÜBER ANFORDERUNGEN

AN DAS EINLEITEN VON ABWASSER IN GEWÄSSER

- Chemische Industrie -

Nur für den **Drehstuhl** Gebrauch

Inhaltsverzeichnis

1	ANWENDUNGSBEREICH DES ANHANGES 22	4
1.1	ABGRENZUNG DES ANWENDUNGSBEREICHES	4
1.2	AUSNAHMEN VOM ANWENDUNGSBEREICH, MISCUNGSRECHNUNGEN	5
2.	ABWASSERANFALL UND ABWASSERBEHANDLUNG	6
2.1	HERKUNFT, MENGE UND BESCHAFFENHEIT DES ROHABWASSERS	6
2.1.1	Herstellungsverfahren	6
2.1.1.1	Chemische Reaktionen	7
2.1.1.2	Aufarbeitung/Isolierung	8
2.1.1.3	Formulierung	8
2.1.1.4	Verfahrenstechnik	8
2.1.2	Abwasseranfall	9
2.1.3	Menge und Beschaffenheit des Rohabwassers	10
2.2	ABWASSERVERMEIDUNGSVERFAHREN UND ABWASSERBEHANDLUNGSVERFAHREN	12
2.2.1	Maßnahmen zur Abwasservermeidung	12
2.2.2	Maßnahmen zur Abwasserbehandlung	17
2.2.2.1	Behandlung in zentralen Kläranlagen	17
2.2.2.2	Maßnahmen zur Vor- und Sonderbehandlung von Abwasserströmen	22
2.3	ABFALLBEHANDLUNG UND -VERWERTUNG	22
3	AUSWAHL DER PARAMETER, FÜR DIE ANFORDERUNGEN ZU STELLEN SIND	23
3.1	HINWEISE FÜR DIE AUSWAHL DER PARAMETER	23
3.1.1	Anforderungen an das Abwasser für die Einleitungsstelle (CSB, N, P, Wirkparameter)	23
3.1.2	Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung (AOX, sonstige Stoffe/Schwermetalle, TOC)	24
3.1.3	Anforderungen an das Abwasser für den Ort des Anfalls (FIOX, Chrom VI)	24
3.2	HINWEISE AUF PARAMETER, DIE GEGEBENENFALLS IM EINZELFALL ZUSÄTZLICH BEGRENZT WERDEN SOLLEN	25
4	ANFORDERUNGEN AN DIE ABWASSEREINLEITUNGEN	25
4.1	ANFORDERUNGEN NACH § 7A WHG	25
4.1.1	Allgemeine Anforderungen	25
4.1.1.1	Aufstellung eines "Abwasserkatasters"	25
4.1.1.2	Vermeidungs- und Verminderungsmaßnahmen am Ort des Anfalls	26
4.1.1.3	Verhältnis zu den Anforderungen nach § 5 Abs. 1 Nr. 3 BImSchG	29
4.1.2	Anforderungen an das Abwasser für die Einleitungsstelle	30
4.1.2.1	Begrenzung des CSB gemäß Teil C	30
4.1.2.2	Begrenzung von Stickstoff und Phosphor	32
4.1.2.3	Begrenzung der Giftigkeit	33
4.1.3	Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung	34
4.1.3.1	Begrenzung des AOX	34
4.1.3.2	Begrenzung der sonstigen Stoffe	38
4.1.3.3	Begrenzung des TOC	39
4.1.4	Anforderungen an das Abwasser für den Ort des Anfalls	40
4.1.4.1	Begrenzung vom Chrom VI	40
4.1.4.2	Begrenzung flüchtiger organisch gebundener Halogene (FIOX)	40

4.1.5	Ermittlung des Überwachungswertes für CSB, AOX und Schwermetalle (Bilanzierungsmodell)	40
4.1.6	Anforderungen für vorhandene Einleitungen	45
4.2	WEITERGEHENDE ANFORDERUNGEN	45
4.3	ALTERNATIVE ANLAGENBEZOGENE ANFORDERUNGEN UND ÜBERWACHUNGSREGELN	46
4.4	BERÜCKSICHTIGUNG INTERNATIONALER UND SUPRANATIONALER REGELUNGEN	46
5	ÜBERGANGSREGELUNGEN UND -FRISTEN (§ 7 A ABS. 3 WHG)	46
6	HINWEISE ZUR FORTSCHREIBUNG	47
7	LITERATUR	47
8	ERARBEITUNG DER GRUNDLAGEN	48

Anlage Maßnahmen zur Vor- und Sonderbehandlung

1. Biologische Vorbehandlung
2. Nassoxidation
3. Thermische Abfallschwefelsäurespaltung
4. Abwassereindampfung
5. Abwasserverbrennung
6. Destillation, Rektifikation
7. Strippung
8. Adsorption
9. Extraktion (Flüssig/Flüssig-Trennung)
10. Fällung, Flockung, Feststoffabtrennung
11. Hydrolyse
12. Membranverfahren
13. Ionenaustausch

1 Anwendungsbereich des Anhanges 22

1.1 Abgrenzung des Anwendungsbereiches

Anhang 22 zur Abwasserverordnung gilt für Abwasser, das im wesentlichen bei der Herstellung von Stoffen durch chemische, biochemische oder physikalische Verfahren einschließlich der zugehörigen Vor-, Zwischen- und Nachbehandlung anfällt. Er regelt somit die Anforderungen für Abwasser, das im wesentlichen aus Betrieben der organischen und anorganischen Chemie stammt. Anhang 22 ist grundsätzlich auf alle Sparten der chemischen Industrie anzuwenden - Ausnahmen vergl. Nr. 1.2.

Er umfasst auch die Herstellung von Calciumcarbid, Arzneimitteln, Perboraten, Bariumverbindungen und hochdispersen Oxiden sowie von Chemiefasern, soweit diese nicht unter Anhang 43 fallen (bisherige 23., 32. - 35. und 43. AbwasserVwV).

Anhang 22 gilt für Abwasser aus Anlagen, in denen Arbeiten mit gentechnisch veränderten Organismen durchgeführt werden, erforderlichenfalls nach Vorbehandlung dieses Abwassers gemäß Gentechnik-SicherheitsV - GenTSV.

Abwasser aus Nebenbetrieben (z. B. Formulierbetriebe, Laboratorien) wird mit erfasst. Sofern für Abwasser aus Nebenbetrieben ein anderer Anhang gilt (z.B. Mechanische Werkstätten), sind die nachfolgenden Ausführungen zum Begriff „im wesentlichen“ zu beachten.

Anhang 22 gilt auch für chemische Betriebe, bei denen Abwasser nur aus der Herstellung eines einzigen Stoffes (sog. "Mono-Betriebe") stammt und auch für Abwasser, das aus chemischen Betrieben stammt, die Stoffe durch physikalische Verfahren (z. B. Destillation, Extraktion, Umkristallisation) herstellen. Die Beschränkung des Anwendungsbereiches des bisherigen Anhanges 22 zur Rahmen-AbwasserVwV auf Betriebe, aus denen Abwasser aus mindestens zwei unterschiedlichen Abwasserströmen aus organischen oder anorganischen Synthesen anfällt (Mischwasser), wird aufgehoben. Hierdurch wird ferner klargestellt, dass Anhang 22 nicht für sonstige Misch-Gewerbebetriebe gilt.

Der Anwendungsbereich ist nicht auf "einen Industriebetrieb" eingeeengt. Dadurch wird klargestellt, dass die Anforderungen des Anhanges 22 auch für eine gemeinsame Einleitung von Abwasser aus mehreren Betrieben ("Chemie-Park") gelten. Die an den Erlaubnisinhaber zu stellenden Anforderungen sollen nicht von den Rechtsverhältnissen innerhalb der Chemie-Standorte abhängen.

Anhang 22 gilt auch für Kühlwasser, Abwasser aus der Betriebswasseraufbereitung und Niederschlagswasser, soweit dies gemeinsam mit dem Chemieabwasser behandelt wird und die Voraussetzungen der nachfolgenden Ausführungen zum Begriff „im wesentlichen“ gegeben sind. Im übrigen vergl. Nr. 1.2.

Stammt das Abwasser ausschließlich aus Chemiebetrieben, die Stoffe oder Zubereitungen durch Vorgänge wie Mischen, Lösen, Abfüllen usw. ("Formulieren") herstellen, so sind diese von den parameterbezogenen Anforderungen des Anhanges 22 ausgenommen, da das Abwasser solcher Betriebe sich grundsätzlich in Menge und Beschaffenheit vom Abwasser aus der Herstellung von Stoffen durch chemische Umsetzung oder durch physikalische Verfahren wie Extraktion und Destillation unterscheiden kann. Es gelten allerdings die allgemeinen Anforderungen des Teiles B.

Ob bei der Bestimmung der Anforderungen vor Vermischung und an der Einleitstelle allein Anhang 22 anzuwenden oder eine Mischungsrechnung zwischen Anhang 22 und einem anderen Anhang

zur AbwV bzw. zur Rahmen-AbwasserVwV durchzuführen ist, hängt von den Schadstofffrachten ab. Wenn der Frachtanteil anderer Abwasserströme in der Summe weniger als 10 % zum Gesamtabwasser beiträgt, kann dies als unwesentlich angesehen werden. Das Gesamtabwasser stammt dann **"im wesentlichen"** aus der chemischen Industrie und unterliegt damit den Regelungen des Anhangs 22. Somit gilt für den Ablauf einer biologischen Kläranlage eines Chemiebetriebes auch dann der Anhang 22, wenn zwar die Hälfte der Wassermenge kommunales Abwasser darstellt, aber die durchschnittlichen Schadstofffrachten (CSB, N, P) im Zulauf zur gemeinsamen Endbehandlung durch das Produktionsabwasser des Chemiebetriebes dominiert werden, d. h. mehr als 90 % ausmachen. Auf eine Mischungsrechnung kann dann verzichtet werden. Diese Betrachtung ist parameterbezogen durchzuführen.

Unabhängig von diesen Betrachtungen gelten jedoch Anforderungen an den Ort des Anfalls und allgemeine Anforderungen anderer Anhänge (z. B. die des Anhangs 40) unmittelbar.

1.2 Ausnahmen vom Anwendungsbereich, Mischungsrechnungen

Zur Festsetzung der Anforderungen ist bei gemeinsamer Einleitung von Abwasser aus dem Bereich des Anhangs 22 mit Abwasser anderer Anhänge eine Mischungsrechnung durchzuführen (§ 3 Abs. 6 AbwV). Die "gemeinsame Einleitung" bezieht sich auf die Stelle, an dem das Abwasser in das Gewässer eingeleitet wird oder den Ablauf der Abwasseranlage, in der das Abwasser letztmalig gemeinsam behandelt wird (vergl. § 5 Satz 1 und 2 AbwV).

Die Notwendigkeit der Durchführung einer Mischungsrechnung besteht nicht, wenn diese Abwasserströme zusammen nur unwesentlich (weniger als 10 %) zur Schadstofffracht beitragen. Gleiches gilt für Abwasser, das außerhalb des Chemiebetriebes anfällt (z. B. kommunales Abwasser, Sickerwasser aus betriebseigenen Deponien), aber gemeinsam mit dem Chemieabwasser behandelt wird, sowie für Abwasser aus Nebenbetrieben, für die ein anderer Anhang gilt (z. B. Mechanische Werkstätten).

Zur Durchführung solcher Mischungsrechnungen sind für die Einleitungsstelle mit Hilfe der jeweiligen Abwasservolumenströme zulässige Frachten oder Konzentrationen für die Parameter zu errechnen, wenn für einzelne Abwasserströme in unterschiedlichen Anhängen unterschiedliche Anforderungen gelten. Dies gilt grundsätzlich auch für die Anforderungen vor Vermischung, da gem. § 3 Abs. 4 AbwV eine Vermischung zum Zwecke der gemeinsamen Behandlung zulässig ist, wenn insgesamt mindestens die gleiche Verminderung der betreffenden Schadstofffracht wie bei getrennter Einhaltung der jeweiligen Anforderungen erreicht wird und somit die Wirkung nachgeschalteter Abwasseranlagen berücksichtigt werden darf. Für die Parameter CSB, AOX und sonstige Stoffe (Metalle) führt eine solche Rechnung über die in Teil C Abs. 3 und Teil D Abs. 4 des Anhangs 22 beschriebene Gesamtfrachtberechnung. Für die Parameter P und N kann die zulässige Konzentration mittels Mischungsrechnung aus den unterschiedlichen Anforderungen an die Konzentration dieser Parameter für die einzelnen Abwasserströme direkt ermittelt werden.

Wenn das Abwasser im wesentlichen aus einem Bereich stammt, für den ein gesonderter Anhang zur AbwV gilt, ist alleine dieser Anhang anzuwenden. Eine Mischungsrechnung mit darüber hinaus anfallenden unwesentlichen chemischen Abwasserströmen ist dann nicht durchzuführen.

Unabhängig von diesen Betrachtungen gelten jedoch die allgemeinen Anforderungen und die Anforderungen an den Ort des Anfalls des Anhangs 22 unmittelbar.

Der Anhang 22 gilt nicht für Einleitungen mit einem Abwasservolumenstrom von weniger als 10 m³ pro Tag. Bei diesen Betrieben wird in der Regel eine kritische Größe für eine sinnvolle Anwendung

des Anhangs 22 unterschritten. Die für diese Einleitungen zuständigen Behörden legen die Anforderungen an das Abwasser im Einzelfall unter Beachtung der Vorgaben von § 7a WHG fest. Sie orientieren sich dabei ggf. an den Festlegungen dieses Anhangs.

Der Anhang 22 gilt nicht für die Einleitung von Abwasser in Gewässer oder öffentliche Abwasseranlagen, das ausschließlich oder im wesentlichen aus Laboratorien stammt.

2. Abwasseranfall und Abwasserbehandlung

2.1 Herkunft, Menge und Beschaffenheit des Rohabwassers

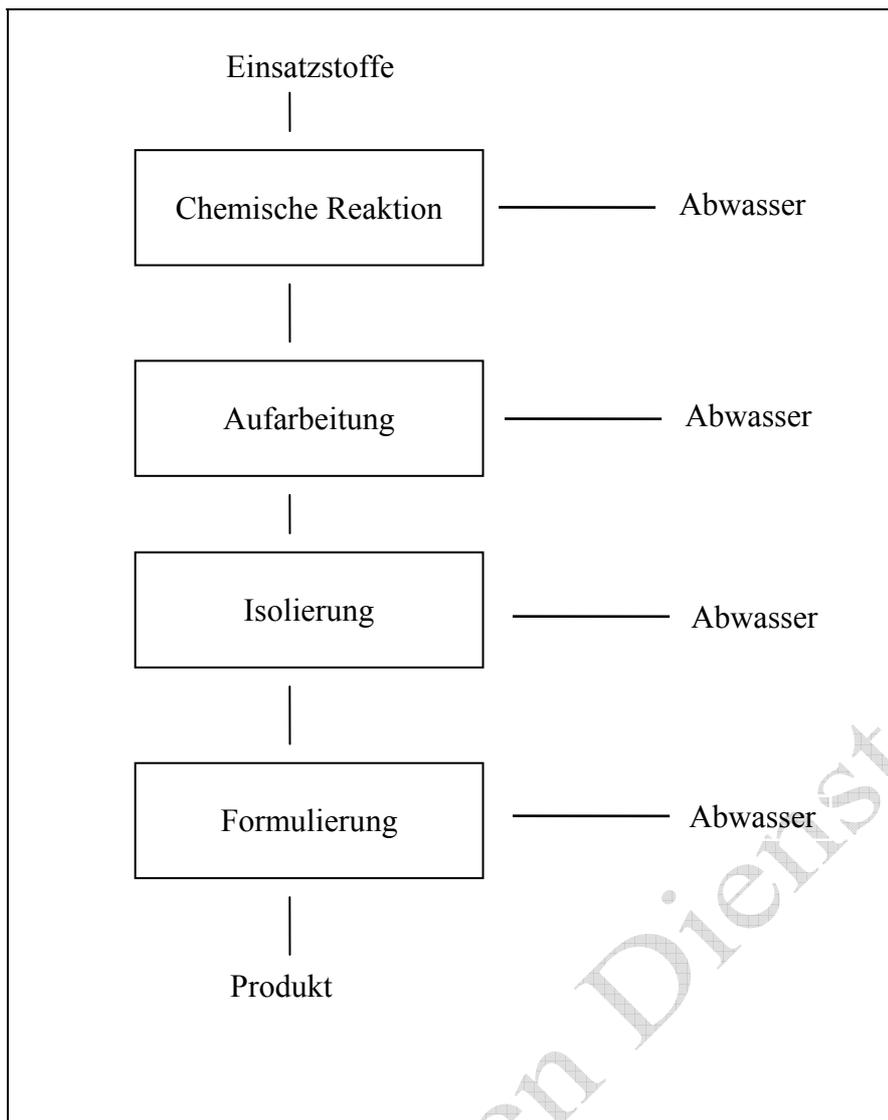
Zum Herkunftsbereich zählen rund 1500 Betriebe. Die überwiegende Zahl (über 90%) der Betriebe leitet in öffentliche Abwasseranlagen ein. An über 100 Standorten wird das Abwasser direkt in Gewässer eingeleitet. Die Mehrzahl der größeren Standorte leitet direkt ein.

Nahezu die Hälfte der Chemieproduktion entfällt auf die Sparte der chemischen Grundstoffe. Hierzu gehören u. a. Kunststoffe, Anorganika, Farbstoffe und Pigmente. Knapp 20% entfällt auf die pharmazeutischen Erzeugnisse, jeweils etwa 10% auf Wasch- und Reinigungsmittel bzw. Anstrichstoffe, 3% auf Chemiefasern.

2.1.1 Herstellungsverfahren

Die Herstellung von Stoffen in der chemischen Industrie gliedert sich in folgende Stufen (siehe Abbildung 1).

Abbildung 1: Blockschema der Herstellung von Stoffen in der chemischen Industrie



Je nach Betrieb fallen bestimmte Schritte weg. So werden z. B. bestimmte Naturstoffe durch physikalische Verfahren aufgearbeitet, eine chemische Reaktion wird nicht durchgeführt. Viele Betriebe stellen ausschließlich Stoffe und Zubereitungen durch Vorgänge wie Mischen, Lösen, Abfüllen usw. ("Formulierung") her.

2.1.1.1 Chemische Reaktionen

Chemische Reaktionen lassen sich qualitativ am umfassendsten durch folgende allgemeine Brutto-Reaktionsgleichung beschreiben:



A, B = Einsatzstoffe (Edukte)

V = Verunreinigungen der Einsatzstoffe

M = Reaktionsmedium

K = Katalysator

H = Hilfsstoffe

E = Energie

- P = gewünschtes Produkt
KP = Koppelprodukt
NP = Nebenprodukte
V' = Umsetzungsprodukte der Verunreinigungen

Weil chemische Reaktionen praktisch nicht mit einem 100%igen Umsatz in Richtung auf das Zielprodukt (Ausbeute) ablaufen, sind im Reaktionsgemisch nach Ablauf der Synthese nahezu alle Reaktionssteilnehmer enthalten. Deshalb werden in der Regel dem eigentlichen Herstellungsprozess noch Aufbereitungsstufen nachgeschaltet, um das gewünschte Produkt in hinreichend reiner Form zu erhalten.

Die chemischen Synthesen können in eine überschaubare Zahl von chemischen Grundprozessen (**unit processes**) eingeteilt werden. Folgende besonders abwasserrelevante Prozesse seien genannt:

- Sulfonierungen, Sulfierungen und Sulfochlorierungen aromatischer Verbindungen
- Nitrierungen aromatischer Verbindungen
- Reduktionen aromatischer Nitroverbindungen zu Anilinen
- Chlorierungen aliphatischer und aromatischer Verbindungen
- Diazotierungen, Herstellung von Azofarbstoffen
- Synthesen heterozyklischer Verbindungen

2.1.1.2 Aufarbeitung/Isolierung

Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgt durch physikalische Verfahren. Diese zur Abtrennung der bei chemischen Reaktionen zwangsläufig anfallenden Nebenprodukte eingesetzten **physikalischen Trennverfahren (unit operations)** sind ebenfalls überschaubar. Die Auswahl des Trennverfahrens (Destillation, Rektifikation, Kristallisation, Filtration, Membrantechnik, Extraktion oder Adsorption) entscheidet wesentlich darüber, ob die Nebenprodukte in die Produktion zurückgeführt, verwertet oder als Abwasser oder Abfall entsorgt werden. Dieselben Verfahren werden auch zur Vorbehandlung von Abwasserteilströmen eingesetzt (vgl. Kap 2.2.2.2).

2.1.1.3 Formulierung

Die Herstellung von Stoffen durch chemische, biochemische oder physikalische Verfahren kann zu- meist nicht so gelenkt werden, dass das Produkt in der anwendungstechnisch erforderlichen Form an- fällt. Deshalb wird das Produkt in solchen Fällen einem Formulierungsprozess unterworfen, bei dem es in eine Form überführt wird, in der es die gewünschten spezifischen anwendungstechnischen Eigen- schaften besitzt.

Im einfachsten Fall ist dies ein Zerkleinerungsprozess. Den breitesten Raum nimmt die Herstellung von Zubereitungen ein, also von Gemengen, Gemischen und Lösungen, die aus zwei oder mehreren Stoffen bestehen (z. B. Wasch- und Reinigungsmittel). Hierzu gehört auch die Herstellung von Emulsionen und Dispersionen. Weitere Formulierungsprozesse i. S. d. Anhangs 22 sind das Tablettieren und Dragieren sowie das Abfüllen.

2.1.1.4 Verfahrenstechnik

Aus **verfahrenstechnischer Sicht** gilt es zu unterscheiden zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren.

Diskontinuierliche Verfahren (Chargenbetrieb) werden eingesetzt bei:

- kleinen bis mittleren Produktionskapazitäten
- Herstellung mehrerer Produkte gleichen Reaktionstyps
- langen Reaktionszeiten und daraus resultierenden langen Verweilzeiten im Reaktor
- universeller Verwendbarkeit der Produktionsgarnitur
- aufwendiger Reaktionsführung und gleichzeitiger hoher Produktqualität.

Typisches Beispiel eines diskontinuierlichen Produktionsverfahrens ist ein Rührkessel und eine Nutsche als Phasenseparationsschritt aus einer Suspension. Die Zufuhr von Einsatz- und Hilfsstoffen sowie Reaktionspartnern erfolgt hier in der Regel einmalig (Waschmaschinenkonzept). Nach Reaktionsende wird das Produkt auf der Nutsche isoliert und ggf. gewaschen.

Kontinuierliche Verfahren werden eingesetzt

- bei mittleren bis großen Kapazitäten für ein Produkt
- um bei gefährlichen Reaktionen ein kleines Reaktorvolumen zu ermöglichen
- um einen hohem Automatisierungsgrad zu ermöglichen
- zur Vermeidung der Apparatebeanspruchung, z. B. durch wechselnden Druck oder Temperatur

Typisch für kontinuierlich ablaufende Synthesen sind Rohrreaktor und Vakuumdrehfilter. Die Zufuhr von Einsatzstoffen, Hilfsstoffen und Reaktionspartnern erfolgt kontinuierlich an bestimmten Stellen des Reaktors, so dass theoretisch immer gleichmäßige Reaktionsbedingungen vorherrschen. Das Waschen eines separierten Produkts zur Qualitätsverbesserung (z. B. mit Wasser) kann hier (im kontinuierlichen Betrieb) sehr wirkungsvoll unter Verwendung von wenig Waschflüssigkeit erfolgen.

2.1.2 Abwasseranfall

Wegen allgemein gültiger naturwissenschaftlicher Gesetzmäßigkeiten (chemische und physikalisch-chemische Gleichgewichte) müssen aus der chemischen Produktion, insbesondere der Synthese laufend unerwünschte Reaktionsprodukte ausgeschleust werden. Hierdurch unterscheidet sich die Herstellung von Stoffen in der Chemieindustrie grundlegend von der (Weiter)Verarbeitung von Stoffen z. B. in der Metall-, Papier- oder Textilindustrie (dort lassen sich zumindest theoretisch geschlossene Systeme entwickeln).

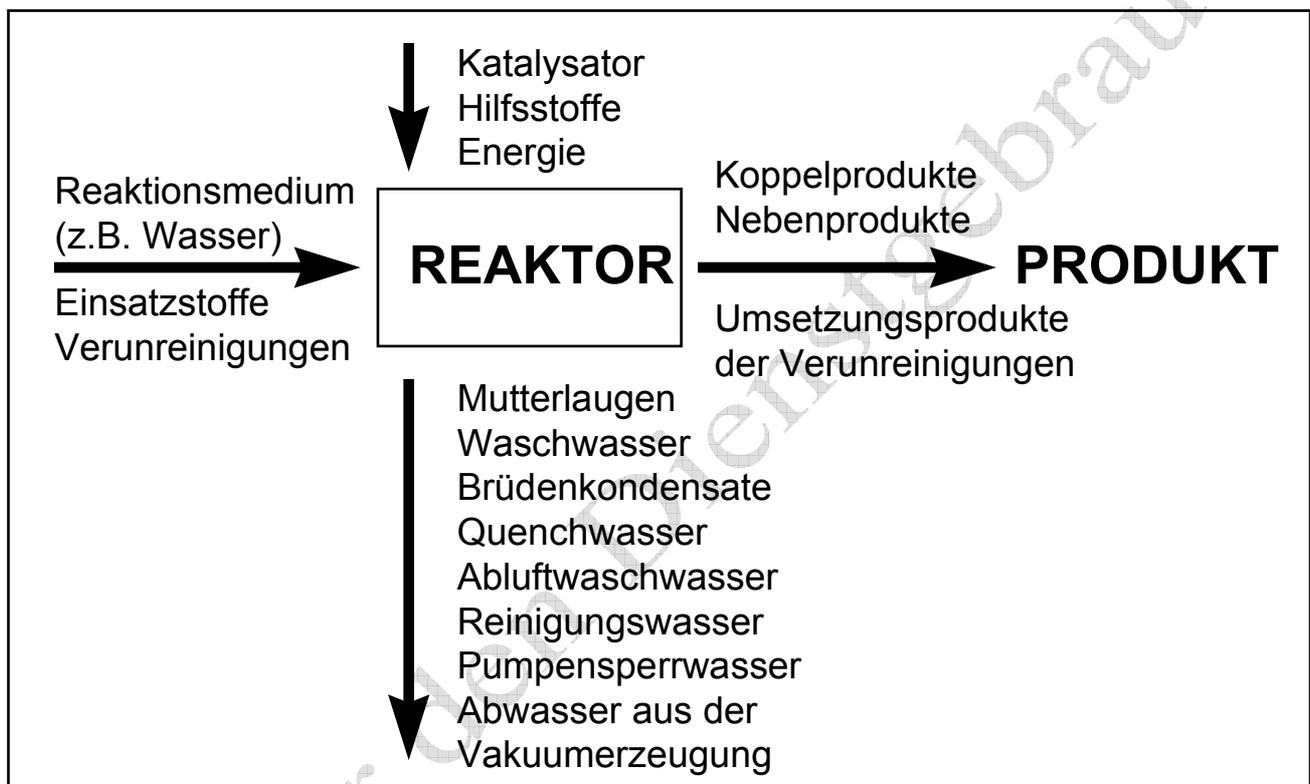
Der in qualitativer Hinsicht bedeutsamste Abwasseranfall resultiert zumeist nicht direkt aus der chemischen Synthese. Abwasser kann zwar auch direkt aus der Synthese (z. B. als Kondensationswasser bei der Polykondensation) anfallen, wesentlich bedeutsamer sind jedoch die wässrigen Abgänge aus der physikalisch-chemischen Aufarbeitung der Reaktionsmischungen. Die Produkte bzw. Zwischenprodukte der jeweiligen Synthesen bzw. Synthesestufen werden durch Filtrieren, Zentrifugieren usw. aus wässrigen Reaktionslösungen oder durch extraktive oder destillative Aufarbeitung von Reaktionsmischungen isoliert und gereinigt. Die am höchsten belasteten Abwasserströme einer Synthese(stufe), vor allem die wässrigen ersten Abgänge (Filtrate, Zentrifugate, Destillationsrückstände, wässrige Phase der Extraktion, ggf. auch das erste Waschwasser), werden als "Mutterlaugen" bezeichnet.

Folgende Abwasserströme (vgl. Abbildung 2) fallen in unmittelbarem Zusammenhang mit chemischen Synthesen an (Prozesswasser):

- Mutterlaugen,
- Waschwasser,
- Brüdenkondensate,
- Quenchwasser,
- Abwasser aus der Abluftreinigung,
- Abwasser aus der Reinigung von Apparaten,
- Abwasser aus der Vakuumerzeugung.

Außerdem kann Abwasser aus der Reinigung von Betriebsgebäuden anfallen.

Abbildung 2: Abwasserströme im unmittelbaren Zusammenhang mit chemischen Synthesen



Ferner können folgende Abwasserströme zur Gesamtbelastung beitragen:

- Abwasser aus der Rauchgaswäsche der Abgase der Klärschlammverbrennung und sonstigen Rückstandsverbrennungsanlagen,
- Abwasser aus der Aufbereitung von Brauchwasser,
- Abwasser aus Labor und Technikum,
- Abwasser aus den Werkstätten,
- Sanitärabwasser,
- Niederschlagswasser von verunreinigten Flächen,
- Deponiesickerwasser,
- Abschlämmwasser aus Kreislaufkühlsystemen,
- Abwasser aus der Dampferzeugung.

2.1.3 Menge und Beschaffenheit des Rohabwassers

In der Regel sind die innerhalb eines Betriebes anfallenden Kühlwassermengen um ein Vielfaches höher als die Menge der eigentlichen Produktionsabwässer. Die Trennung zwischen Kühlwasser und Produktionsabwasser bzw. zwischen behandlungsbedürftigem und nicht behandlungsbedürftigem Abwasser ist in den meisten chemischen Betrieben zu über 99 % erreicht. Kühlwasser aus Durchlaufkühlanlagen wird in der Regel getrennt abgeleitet. Über die Kühlwasserkanalisation werden in einigen Fällen auch nicht behandlungsbedürftige Abwässer aus der Produktion eingeleitet.

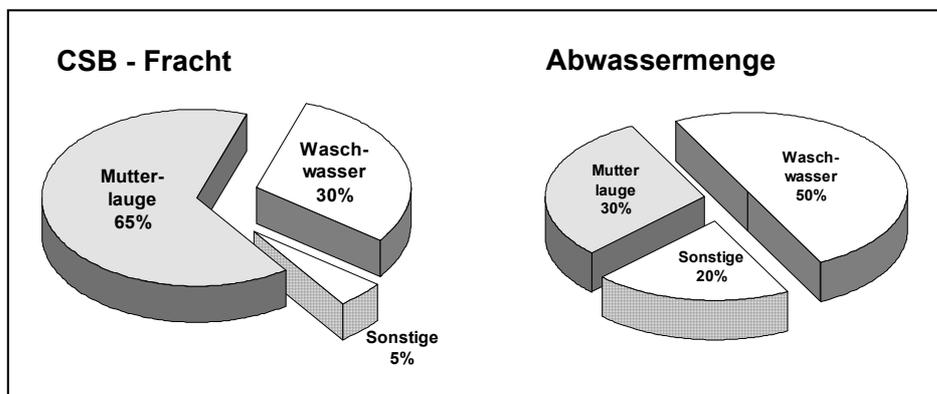
Das Abwasser chemischer Betriebe ist belastet mit nicht umgesetzten Einsatzstoffen, mit Resten der Produkte und von Hilfsstoffen, soweit diese nicht aus den wässrigen Abgängen zurückgewonnen werden. Zusätzlich - wie bereits oben beschrieben - fallen bei chemischen Synthesen aufgrund von unvermeidlichen Nebenreaktionen trotz optimierter Prozessführung unerwünschte Nebenprodukte an, die dann ausgeschleust und, soweit sie nicht verwertet oder als Abfall entsorgt werden, im Abwasser verbleiben.

Werden Synthesen unter Verwendung von Lösemitteln und anderen organischen Hilfsstoffen (z. B. Acetate) durchgeführt, so machen diese in vielen Fällen den größten Teil der der Abwasserbehandlung zugeführten organischen Schadstofffrachten (CSB) aus. Die biologisch schwer eliminierbaren Anteile der Rohfrachten (CSB, AOX) werden dagegen in den meisten Fällen durch die o. g. Nebenprodukte und Einsatzstoffe verursacht; in Ausnahmefällen auch durch Produktreste.

Der größte Teil des eigentlichen Produktionsabwassers (70 - 90 %) besteht meistens aus geringer belasteten Teilströmen, insbesondere Spritz- und Spülwasser, Abwasser aus Vakuumerzeugung, Waschwasser aus Abluftwäschen, Abwasser von Pumpen zur Produktförderung etc. Die höher belasteten Abwasserteilströme, insbesondere Mutterlaugen und erste Waschwässer, Ausschleusungen aus Kreislaufwäschen, unter Umständen Brüdenkondensate, machen oft nur 10 - 30 % des Abwassers eines Produktionsbereiches aus.

Umgekehrt sind die Verhältnisse bei den Schadstofffrachten. Die höher konzentrierten Abwasserteilströme (die nur 10 - 30 % des Abwassers ausmachen) enthalten in der Regel bis zu 90 % der zu betrachtenden Schadstofffrachten an CSB, AOX und ggf. Schwermetallen. Alle bisher aus der Praxis vorliegenden Erkenntnisse zeigen, dass trotz der Vielzahl der Abwasserteilströme stets eine überschaubare Zahl von konzentrierten Abwasserteilströmen - häufig mit CSB-Belastungen in der Größenordnung von 10.000 mg/l - den Hauptanteil der eingeleiteten CSB-Fracht und damit die Gewässerbelastung ausmachen. Abbildung 3 verdeutlicht diese Verhältnisse.

Abbildung 3: Beispielhafte Aufteilung der Produktionsabwassermengen und der Schadstofffrachten auf die Abwasserteilströme



Die Produktmenge allein sagt noch wenig aus über die von einem bestimmten chemischen Betrieb ausgehende Abwasser- und Gewässerbelastung. Die spezifischen Schadstofffrachten hängen vor allem von der Produktionspalette, dem Veredelungsgrad der Produkte, der Molekülkomplexität der hergestellten Stoffe und den zur Herstellung angewandten Verfahren ab.

Ganzjährig betriebene Anlagen für Großprodukte wie Methanol, Butanole, Formaldehyd, Butyraldehyd, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Methylamine, arbeiten oft nahezu abwasserfrei. Integrierter Umweltschutz (Optimierung von Prozess- und Verfahrenstechnik und Durchführung additiver Maßnahmen zur verstärkten Rückhaltung oder Rückgewinnung von Stoffen) kommen bei o. g. Anlagen für Großprodukte aus technischen und ökonomischen Gründen bevorzugt zum Zuge. Bei Produkten, die in vergleichsweise geringen Mengen vor allem in Chargen und/ oder Kampagnen hergestellt werden, werden wegen der Größe der Anlagen bzw. dem häufigen Produktwechsel zur Aufarbeitung der Reaktionsmischungen einfachere bzw. weniger (auf die Behandlung eines speziellen Produktes) optimierte Verfahrenstechniken eingesetzt. Nebenprodukte werden dort häufig in wesentlich geringerem Umfang zurückgeführt und verbleiben im Abwasser. Die spezifischen Abwassermengen und Schadstofffrachten sind deshalb dort oftmals ungleich höher.

Bei einer solchen systematischen Durchsicht zeigt sich z. B., dass den produktionsmengenmäßig eigentlich weniger bedeutenden chemischen Spezialitäten, insbesondere den aromatischen Zwischen- und Endprodukten (Pflanzenbehandlungsmittel, organische Farbstoffe, Pharmazeutika) im Hinblick auf die eingeleiteten Schadstofffrachten eine besondere Bedeutung zukommt.

2.2 Abwasservermeidungsverfahren und Abwasserbehandlungsverfahren

2.2.1 Maßnahmen zur Abwasservermeidung

Die in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Maßnahmen zur Abwasserbehandlung in nachgeschalteten Anlagen haben in der Vergangenheit relativ schnell zu erheblichen Verminderungen der Belastungen der Gewässer beigetragen. Deshalb lag auch das Schwergewicht der entsprechenden Aufwendungen auf diesen nachgeschalteten Anlagen ("additiver Umweltschutz").

Zukünftige Umweltschutzmaßnahmen verlagern sich immer stärker auf die Verbesserung der Prozesse. Dieser "produktionsintegrierte Umweltschutz" nutzt im Vorfeld der Abwasserentstehung alle Möglichkeiten zur Vermeidung, Verminderung und Verwertung von Reststoffen, wie

- neue Synthesewege
- Optimierung von Prozessschritten
- verbesserte Reaktionsführung
- Einsatz verbesserter Katalysatoren und geeigneterer Lösemittel
- Optimierung der Anlagen- und Regeltechnik
- Rückführung von Hilfsstoffen (Waschwässer, Inertgase, Lösemittel, Katalysatoren) und der Verwertung von Reststoffen
 - durch Rückführung direkt im Prozess
 - als Rohstoff für andere Produkte (Produktionsverbund innerhalb oder außerhalb des Werkes)
 - durch Einsatz zur Energieerzeugung.

Auch wenn die Bedeutung und der Anteil produktionsintegrierter Maßnahmen weiter zunehmen, wird die Behandlung von Abwasser auch zukünftig ein wichtiger Bestandteil zur Reduzierung und Kontrolle der Emissionen in die Gewässer bleiben.

Die Entwicklung völlig neuer Produktionsverfahren ist die Ausnahme. In der Regel handelt es sich um die Summe vieler kleiner Einzelverbesserungen, deren Entwicklung und Umsetzung in die Produktion jeweils mehrerer Jahre bedarf.

Aus dem Bereich des produktionsintegrierten Umweltschutzes wird die Überprüfung der nachfolgend beschriebenen, besonders abwasserrelevanten Maßnahmen gemäß Teil B des Anhanges 22 zwingend gefordert.

Einsatz wassersparender Verfahren, wie Gegenstromwäsche

Die herkömmlichen Verfahren zur Produktwäsche entsprechen im Prinzip dem Laborverfahren des diskontinuierlichen mehrfachen Ausschüttelns oder Ausrührens der Produktphase mit Wasser, um Salze oder sonstige lösliche Nebenkomponenten zusammen mit der Wasserphase abzutrennen. Das dabei eingesetzte Wasservolumen beträgt in der Regel ein Vielfaches der Menge an dem zu waschenden Produkt. Unvermeidlich treten mit jedem einzelnen diskontinuierlichen Waschschrift auch Produktverluste z. B. infolge Restlöslichkeit in der Wasserphase, Emulsionsbildung, Mulmschichten an der Phasengrenze oder apparativ bedingter Trennprobleme am Phasenübergang auf.

Durch Optimierung des Waschprozesses, Einführung moderner Produktwaschverfahren, insbesondere Gegenstromwäsche, kann eine deutliche Verminderung der Abwassermenge bei gleichzeitiger Aufkonzentrierung erreicht werden. Der Grad der Optimierung hängt von der Höhe und der Regelmäßigkeit der Produktion ab. Deshalb ist z. B. die Gegenstromwäsche vor allem bei Großanlagen wirtschaftlich, da sie dort spezifisch auf ein Produktionsverfahren zugeschnitten werden kann. Bei Kleinmengen, Versuchsproduktionen und seltenen Kampagneproduktionen kommen diese Verfahren nicht zum Einsatz.

Mehrfachnutzung und Kreislaufführung, z. B. bei Wasch- und Reinigungsvorgängen

Bei Maßnahmen zur Wiederverwendung und Rückführung ist zu unterscheiden zwischen Wässern aus der Produktion unmittelbar (z. B. Reaktionswasser, Destillate, Waschphasen und Filtrate) und solchen aus der Reinigung der Apparate (z. B. anlässlich von anstehenden Reparaturvorgängen, Spülungen bei

Verstopfungen oder Produkthanbackungen, Reinigung von Mehrzweckapparaten bei Kampagnen- bzw. Produktwechsel).

Gezielte Behandlungsschritte zur Beseitigung störender Inhaltsstoffe können die Wiederverwendungsrate bei einer Kreislaufführung erhöhen. So kann z. B. durch Neutralisation, Strippung oder Filtration von Prozesswasserströmen eine Wiederverwendung z. B. als Ansatzwasser möglich werden. Die Wiederverwendung von Prozesswasser (Ansatzwasser, Mutterlaugen) ist dann möglich, wenn die Inhaltsstoffe (Nebenprodukte, Salzgehalt) für die Qualität der folgenden Produktansätze unschädlich sind. Gerade bei mehrstufigen Produktwäschen lassen sich oft Waschwasserströme als Ansatzwasser oder für eine vorgelagerte Waschstufe verwenden.

Der Wiedereinsatz von Wässern aus dem Waschen, Spülen und Reinigen von Apparaten oder deren einzelnen Teilen hat - soweit das Wasser in die Produktion selbst zurückgeführt werden kann - neben dem Aspekt der Abwasserfrachtlentlastung auch den Vorteil der Produktrückgewinnung und damit der Anhebung der Produktausbeute. Dies setzt in der Regel Auffang-, Stapel- bzw. Lagermöglichkeiten voraus. Insbesondere bei einer mittelfristig nicht zu erwartenden Anschlusskampagne sind die Lagerkapazität und die Lagerstabilität der entsprechenden Wässer begrenzende Faktoren.

Indirektkühlung, z. B. anstelle des Einsatzes von Einspritzkondensatoren oder von Einspritzkühlern zur Kühlung von Dampfphasen

Die Einspritzung von Wasser wird zur Kühlung bzw. Kondensation von Dampfphasen eingesetzt. Bei dem direkten Kontakt des Wassers mit dem Dampf entsteht Abwasser, das durch die Verunreinigungen des Dampfes belastet ist. Durch den Einsatz von Oberflächenwärmetauschern an Stelle von Einspritzkondensatoren/-kühlern wird dieses Abwasser vermieden. Die in der Gas- oder Dampfphase mitgeführten Stoffe verbleiben aber im Kondensat. Für das Niederschlagen von einer Tonne Dampf einschließlich Abkühlung auf 35° C - diese Temperaturobergrenze ist in der Regel durch die vorhandenen Kanalnetze vorgegeben - werden ca. 27 m³ Wasser benötigt. Diese Zahl verdeutlicht den erreichbaren Einspareffekt.

Die Einsparung wird gemindert, wenn mitgerissene Partikel im Dampfstrom, sublimierende Stoffe bzw. Kristallite oder Anbackungen die Wärmeaustauschflächen belegen oder sogar die Räume zwischen den Austauschflächen zusetzen und die Austauschflächen deshalb in entsprechenden Zeitabständen gereinigt werden müssen.

Soweit verfahrensbedingt bei bestimmten Prozessschritten Wasser oder Eis zugesetzt wird, um Temperatursprünge oder eine Temperaturstabilisierung auf niedrigem Niveau sicherzustellen, kommt eine Umstellung auf Indirektkühlung nicht in Betracht. So kann es z. B. erforderlich sein, aus kristallisationstechnischen Gründen eine flüssige organische Phase in warmem oder heißem Wasser unter kräftigem Rühren zu verperlen und dann durch Eis- oder Kaltwasserzusatz ("Abschrecken") ein schnelles Unterschreiten der Erstarrungstemperatur zu erreichen. Das Ziel ist dabei eine filtrierfähige Suspension ohne Verklumpungen. Ein weiteres Beispiel ist das Standardverfahren bei der Diazotierung von Aminen. Hier wird die Temperatur durch Eiszusatz auf konstantem niedrigem Niveau gehalten, damit sich die entstehenden Diazoniumverbindungen weder thermisch zersetzen noch an Apparateeinbauten, wie Kühlschlangen, festsetzen und Anbackungen bilden können, die anderenfalls ein erhebliches Explosionsrisiko darstellen würden.

Ebenso kann es bei heißen Gasströmen notwendig sein, durch Eindüsen von Kaltwasser kurzfristig bestimmte Niveauabsenkungen sicherzustellen ("Quenchen"). Der Energiebedarf zur Verdampfung des Wassers senkt dabei die Temperatur so effektiv und schnell, dass chemische Reaktionen von im

Gas-strom enthaltenen Komponenten, die im zwischenliegenden Temperaturbereich sonst ablaufen könnten, praktisch nicht stattfinden.

Einsatz abwasserfreier Verfahren zur Vakuumerzeugung

Eine abwasserfreie Vakuumerzeugung wird durch den Einsatz von maschinellen Pumpensystemen in geschlossener Kreislaufweise oder mit Trockenläuferpumpen erreicht. Im praktischen Betrieb muss allerdings bei den erstgenannten Vakuumsystemen eine geringe Wassermenge (< 5 % gegenüber dem Durchlaufbetrieb) ausgeschleust werden. Unter Umständen kann eine abwasserfreie Vakuumerzeugung auch durch den Einsatz des Produktes als Sperrflüssigkeit in einer maschinellen Vakuumpumpe erreicht werden oder durch unmittelbare Nutzung eines Gas- oder Dampfstromes der Produktion.

Ob eine abwasserfreie Vakuumerzeugung möglich ist und welche Verfahren jeweils einsetzbar sind, bestimmen die Gegebenheiten des Einzelfalls. Bei der Auswahl des Verfahrens sind zu erwartende Probleme insbesondere bezüglich Korrosion, Anbackungsneigung, Explosionsschutz, Anlagen- und Betriebssicherheit zu berücksichtigen.

Bei maschinellen Vakuumpumpen mit geschlossener Kreislaufweise, wie z. B. Flüssigkeitsringpumpen, Drehschieberpumpen oder Membranvakuumpumpen ist zu beachten, dass z. B. abzusaugende Dämpfe die Schmierfähigkeit des Öles von Drehschiebervakuumpumpen herabsetzen können.

Trockenläuferpumpen werden vor allem eingesetzt, wenn Lösemittel zurückzugewinnen sind oder ein hohes Endvakuum notwendig ist. Voraussetzung ist, dass eine Kondensation der Gase in der Pumpe vermieden werden kann, z. B. durch eine hohe Gasaustrittstemperatur. Nicht einsetzbar sind solche Pumpen insbesondere, wenn kondensierbare Stoffe (z. B. Wasserdampf) oder staub- oder belagbildende Stoffe in größeren Mengen im Gasstrom enthalten sind.

Wasser- und Dampfstrahlvakuumpumpen sind aufgrund ihres weitgehend störungsfreien Betriebes, geringeren Wartungsaufwandes und günstigen Kosten universell einsetzbar.

Einsatz abwasserfreier Verfahren bei der Abluftreinigung

Einsatz und Auswahl der eingesetzten Abluftreinigungsverfahren resultieren vorrangig aus den Anforderungen der Luftreinhaltung.

Etwa ein Drittel der in der chemischen Industrie betriebenen Abluftreinigungsanlagen arbeitet mit Waschverfahren auf Wasserbasis. Dabei werden vor allem anorganische luftfremde Stoffe (z. B. HCl, SO₂, NO_x) zurückgehalten, aber auch lösliche organische Stoffe. Die Inhaltsstoffe des Abwassers aus Abluftwäschen entsprechen denen der zur Kläranlage abgeleiteten Prozessabwässer.

Abwasserfreie Technologien der Abluftreinigung kommen insbesondere dann zum Einsatz, wenn besonders kritische Stoffe oder in der Kläranlage schwer abbaubare organische Stoffe in das Waschwasser gelangen würden.

Die Abluftverbrennung findet eine breite Anwendung bei energetisch nutzbaren Gasströmen. Diese werden separat gefasst und in Kraftwerken oder bei sonstiger spezieller betrieblicher Energiegewinnung eingesetzt. Darüber hinaus werden fallweise auch energetisch nicht nutzbare Abluftströme mit geruchsintensiven Stoffen, mit Karzinogenen oder mit hohen Gehalten an halogenorganischen Stoffen einer Verbrennung zugeführt. Voraussetzung hierfür ist das

Vorhandensein einer entsprechenden Infrastruktur. Als Alternative findet die katalytische Abgasreinigung zunehmend Anwendung, z. B. bei niedrigem Sauerstoffgehalt.

Massenkraftabscheider und trockene Filter dienen der Abtrennung von Feststoffpartikeln (Staub).

Adsorptionsanlagen (z. B. Aktivkohle) werden bei Abluftströmen eingesetzt, die mit unpolaren organischen Stoffen belastet sind.

Der Einsatz organischer Lösemittel als Waschflüssigkeit in Abluftwäschen kann sinnvoll sein, wenn ausschließlich organische Stoffe zu entfernen sind.

Rückhaltung oder Rückgewinnung von Stoffen durch Aufbereitung von Mutterlaugen und durch optimierte Verfahren

Maßnahmen zur Rückgewinnung von Abwasserinhaltsstoffen können in der Regel mit vertretbarem Aufwand nur bei konzentrierten Strömen durchgeführt werden. Aus diesem Grund wird die Anforderung auf die Abwasserströme mit den höchsten Konzentrationen, die Mutterlaugen, beschränkt. Je nach Synthese handelt es sich dabei in der Regel um wässrige Lösungen nach Produktabtrennung oder um Waschwässer. Die Rückgewinnung kann aus einer Abtrennung von verwertbaren Einzelstoffen bestehen (Edukte, Produkte, Lösemittel, Katalysator usw.) oder aus einer Stoffumwandlung mit anschließender Stoffgewinnung (z. B. Verbrennung mit Rückgewinnung von Chlor in der Form von Salzsäure).

Rückgewinnungsmaßnahmen sind bei Stoffgehalten von mehreren Prozent vertretbar - bei leicht abtrennbaren (flüchtigen, festen, fällbaren oder extrahierbaren) Stoffen auch bei niedrigeren Konzentrationen.

Die Rückhaltung von Stoffen durch optimierte Verfahren umfasst sowohl Änderungen von Verfahrensschritten als auch zusätzliche Maßnahmen. Dies schließt auch die Verbesserung der Aufarbeitung von Mutterlaugen ein.

Diese Maßnahmen können auch im Produktionsverbund verwirklicht werden. Sie beziehen sich auf alle Verfahrensschritte, die Auswirkungen auf den Abwasserpfad haben.

Neben der Vermeidung von Schadstoffen (z. B. Änderung der Rezeptur, Verbesserung der Ausbeute) kann die Rückhaltung durch Stoffabtrennung (z. B. Adsorption, Extraktion) erfolgen oder über Stoffumwandlung (z. B. Oxidation) erreicht werden.

Einsatz schadstoffarmer Roh- und Hilfsstoffe

Durch verunreinigte Roh- und Hilfsstoffe können Belastungen eingeschleppt werden. Dies betrifft z. B. bei den Rohstoffen

- den Schwermetalleintrag durch Salze, Erze und pflanzliche Rohfette
- den Eintrag chlororganischer Verbindungen durch technische Salzsäure
- Verunreinigungen, insbesondere extern bezogener Vor- und Zwischenprodukte.

Die Möglichkeiten, diese Belastungen zu verringern, beinhalten

- Anfragen bei den Zulieferern,
- Beachtung des Schadstoffeintrags bei Verwendung recycelter Stoffe,
- Aufbereitung der einzusetzenden Rohstoffe beim Zulieferer.

2.2.2 Maßnahmen zur Abwasserbehandlung

2.2.2.1 Behandlung in zentralen Kläranlagen

Allgemeine Aussagen, Summenparameter

Bisher erbringt das Belebtschlammverfahren als zentrale biologische Abwasserreinigungstechnologie in Verbindung mit vorgeschalteter Neutralisation/Fällung den Hauptbeitrag zur Verminderung der organischen Schadstofffrachten.

Am Ablauf biologischer Kläranlagen, die dem Stand der Technik entsprechen, werden in der Regel BSB₅-Konzentrationen unter 20 mg/l erreicht, die BSB₅-Eliminationsleistungen liegen - bei entsprechenden Ausgangskonzentrationen - in der Regel bei 98 %. Die Möglichkeiten einer biologischen Elimination von organischen Schadstoffen in zentralen Kläranlagen ist damit weitgehend ausgereizt. Selbst Stoffe, die (in kommunalen Kläranlagen) als schwer abbaubar gelten, werden in gut adaptierten Kläranlagen der chemischen Industrie relativ gut abgebaut bzw. eliminiert.

Die prozentualen **CSB-** bzw. **TOC-**Eliminationsleistungen liegen im Bereich von 60 - 95 %, in der Regel 85 - 95 %. Sie werden entscheidend bestimmt

- vom Anteil (sehr) gut abbaubarer Stoffe, z. B. Alkoholen, Essigsäure und Acetate, Aceton
- vom Anteil schwer abbaubarer Stoffe. So gelangen bei der Herstellung von Zwischenprodukten, die in relativ kleinen Mengen, z. B. für Pflanzenschutzmittel, Pharmazeutika oder Farbstoffe benötigt werden, in größerem Maßstab solche organischen Schadstoffe ins Abwasser, die aufgrund ihrer chemischen Struktur (z. B. Mehrfachsubstitution von Aromaten, wasserlösliche Gruppen) in der Kläranlage oftmals weder gut abbaubar noch gut eliminierbar sind. Entsprechende Abwasserteilströme haben oftmals Abbau- und Eliminationsraten unter 50 %.

Der Elimination des CSB (und des AOX) in der Kläranlage ist somit sehr stark abhängig von der Produktionspalette. Wegen der o. g. Einflussgrößen ist diese allein kein verlässliches Maß für die Wirksamkeit der Abwasserbehandlungsmaßnahmen. Deshalb wurde die prozentuale Schadstoffelimination (CSB) in der zentralen Abwasserbehandlung nicht als Anforderung in den Anhang 22 aufgenommen.

Die Reinigung von Abwässern aus anorganischen Chemiebetrieben erfolgt in der Regel in physikalisch-chemischen Behandlungsanlagen. Auf eine biologische Reinigung kann in vielen Fällen verzichtet werden.

Verfahren der biologischen Behandlung in der chemischen Industrie

Das Abwasser chemischer Werke wird im allgemeinen abschließend zentral behandelt mit den Verfahrensschritten Vorreinigung und biologische Behandlung mit Schlammabtrennung, -aufbereitung und -entsorgung.

Die Vorreinigung kann je nach Gegebenheiten verschiedene physikalisch-chemische Behandlungsstufen umfassen. Häufig ist eine Neutralisation im Zulauf erforderlich, die unter Umständen mit einer Fällung oder Fällung/Flockung von Schwermetallen und abtrennbaren organischen Inhaltsstoffen kombiniert wird.

Wegen der besonderen Zusammensetzung des Abwassers aus der chemischen Produktion unterscheiden sich Kläranlagen der chemischen Industrie fallweise durch folgende Verfahrensmerkmale von kommunalen Kläranlagen:

Verfahrensmerkmal	Wirkung
Erhöhte Temperatur	Beschleunigter Abbau
Mehrstufige Anlagen	Verbesserte Abbauleistung; verbesserte Schlammstruktur, unter Umständen Nitrifikation
Geschlossene Anlagen	Voraussetzung für Abluftbehandlung
Hochbecken, Turmreaktor	Verringerung des Flächenbedarfs, Volumenbelüftung (s.u.)
Volumenbelüftung (i. d. R. mit Zweistoffdüsen)	Verbesserung der Sauerstoffausnutzung, Verringerung des Energiebedarfs
Ummantelung von Oberflächenbelüftern	Verhinderung des Austrags von Aerosolen
Gezielte biologische Vorbehandlung von zusammengefassten Produktionsabwässern mit schwer abbaubaren Stoffen	Verbesserter Abbau durch bessere Adaption, längere Verweilzeit unter Umständen kombinierbar mit simultaner P-Fällung, Nitrifikation
Gezielte Zudosierung von Hilfsstoffen	U. a. Einhalten von kritischen Mindestkonzentrationen, z. B. Ammonium bei Nitrifikation

Als Hilfsstoffe für den Betrieb der zentralen Behandlung (z. B. Säuren bzw. Laugen zur Neutralisation, Kalkmilch, Eisen- und Aluminiumverbindungen zur Fällung/Flockung, anorganische P- und N-Verbindungen als Nährstoffe) werden häufig Reststoffe aus der Produktion eingesetzt. Dabei ist auf mögliche Verunreinigungen zu achten.

Die biologische Behandlung dient häufig auch der Elimination von Stickstoff. Phosphat wird im allgemeinen durch Fällung/Flockung entfernt, biologische Verfahren finden bei Chemiewerken im allgemeinen keine Anwendung.

Bei mehrstufigen Verfahren kann unter Umständen der anfallende Klärschlamm durch die Regelung des Belebungsverfahrens minimiert werden (Steuergröße Redoxpotential).

Der anfallende Klärschlamm wird angesichts der adsorbierten oder gefällten toxischen Inhaltsstoffe im allgemeinen verbrannt. Das Abwasser aus der erforderlichen Entwässerung des Klärschlammes wird im allgemeinen werksintern in die biologische Behandlung zurückgeführt (Kreislaufführung). Die CSB-Konzentration des Filtrats ist mit der des Rohabwassers vergleichbar, der Frachtanteil liegt bei einigen Prozent des Kläranlagenzulaufes.

Abbau-/Eliminierbarkeit einzelner Schadstoffe bzw. Schadstoffgruppen in der zentralen biologischen Kläranlage

Quantitative Voraussagen über die Abbaubarkeit/Eliminierbarkeit von organischen Schadstoffen in Kläranlagen sind ohne Testung nicht möglich. Dennoch kann - in erster Näherung - unter Berücksichtigung bestimmter Faustregeln die potentielle Abbaubarkeit einzelner Abwasserteilströme abgeschätzt werden:

- Aliphatische Verbindungen (z. B. Alkohole, Carbonsäuren) sind in der Regel gut abbaubar. Verzweigungen, Ringschlüsse und Substitutionen (z. B. Chloraliphaten), insbesondere in Verbindung mit Heteroatomen (z. B. zyklische Ether) führen tendenziell zu schwer abbaubaren Verbindungen.
- Während gewöhnliche ein- und zweikernige Aromaten (Anilin, Phenol, Naphtalin) bei adaptierter Biologie dem biologischen Abbau unterliegen, erschweren funktionelle Gruppen wie $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{X}$ usw. den biologischen Abbau.
- Aromaten mit zunehmender Zahl solcher Substituenten werden schlechter abgebaut.
- Eine erhöhte Wasserlöslichkeit durch hydrophile Gruppen wie $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ oder insbesondere SO_3H , führt tendenziell zu einer verminderten Elimination eines Stoffes in der biologischen Kläranlage, da einerseits die Adsorption an den Belebtschlamm, andererseits die Aufnahmefähigkeit der Bakterien abnimmt.

Treten mehrere o. g. Eigenschaften zusammen auf, so ist zu erwarten, dass die Elimination in biologischen Kläranlagen deutlich vermindert ist.

Gemeinsame Behandlung mit kommunalem Abwasser

Seit den 60er Jahren wurde eine Reihe von Kläranlagen gebaut, die der gemeinsamen Behandlung von kommunalem Abwasser und Abwasser aus dem Herkunftsbereich des Anhangs 22 dienen. Damals stützte man sich auf die Annahme, dass diese gemeinsame Behandlung zu einem höheren Wirkungsgrad bei der Elimination organischer Schmutzfrachten führt. Anforderungen an die N-Elimination bestanden damals noch nicht. Bei der gemeinsamen Behandlung wird meist, wegen der hohen organischen Ausgangsbelastungen und den tendenziell geringeren Abbauleistungen im gemischten, verdünnten Abwasser, das Chemieabwasser zunächst in einer Hochlaststufe und anschließend in einer zweiten biologischen Stufe gemeinsam mit dem kommunalen Abwasser gereinigt.

Bei einer gemeinsamen Behandlung von kommunalem Abwasser mit Abwasser aus der chemischen Industrie kommt es zumeist weder zu positiven noch zu negativen Effekten hinsichtlich der Abbaubarkeit beider Abwasserströme, d. h. die Restfrachten addieren sich.

Darüber hinaus ist jedoch in jedem Einzelfall eine sorgfältige Bewertung erforderlich, da die gemeinsame Behandlung grundsätzlich folgende Vor- und Nachteile haben kann:

- Die Betriebsstabilität der gemeinsamen biologischen Klärstufe kann günstig beeinflusst werden durch
 - Verbesserung der Nährstoffverhältnisse,
 - Optimierung der Abwassertemperatur und dadurch der Abbaukinetik,
 - Vergleichmäßigung der Zulauffrachten, wenn die Tagesganglinien der beiden Abwasserströme entsprechend strukturiert sind bzw. aufeinander abgestimmt werden können,
 - Unterdrückung toxischer und hemmender Einflüsse von Abwasserinhaltsstoffen durch Erniedrigung der Konzentrationen unter die kritischen Wirkschwellen.
- Durch die gemeinsame Abwasser- und Klärschlammbehandlung können sich im Einzelfall Einsparpotentiale bei den Investitions- und Betriebskosten ergeben.

- Bei Kommunen mit überwiegender Entwässerung im Mischsystem können bei größeren Regenereignissen hydraulische Überlastungen auftreten, die zu einem erhöhten Schadstoffaustrag und zur Ausschwemmung von Nitrifikanten und anderen Bakterien mit längerer Reproduktionsdauer aus der gemeinsamen Kläranlage führen.
- Bei produktionsbedingten Betriebsstörungen kann unter Umständen auch die Reinigungsleistung für den kommunalen Abwasseranteil beeinträchtigt werden.
- Eine Vielzahl von Chemikalien können z. T. in geringen Konzentrationen die Nitrifikation behindern. Nach einem Zusammenbruch der Nitrifikation kann es mehrere Wochen dauern, bis wieder eine ausreichende Stickstoffelimination sichergestellt werden kann. Um die Risiken zu minimieren, ist es unabdingbar, die der Kläranlage zugeführten Abwasserströme sorgfältig auf evtl. nitrifikationshemmende Einflüsse zu untersuchen und ggf. kritische Teilströme durch Vorbehandlung zu verbessern bzw. dosiert zuzuleiten.

Aus wasserwirtschaftlichen Gründen und zur Minimierung der bei Störungen der Nitrifikation auftretenden Stickstoffemissionen kann es vielfach zweckmäßig sein, ammoniumbelastete Abwasserteilströme physikalisch-chemisch vorzubehandeln, ggf. verbunden mit Ammoniak-Recycling.

Bei gemeinsamer Abwasserbehandlung ist in jedem Fall sicherzustellen, dass die Stickstoffelimination insgesamt nicht schlechter ist als bei getrennter Abwasserbehandlung.

Als Sonderfall der gemeinsamen Behandlung hat es sich bewährt, Chemieabwasser gezielt in kommunale Abwasserbehandlungsanlagen einzubringen. Beispiele sind das gezielte, dosierte Einbringen konzentrierter gut abbaubarer Teilströme in die Anaerobstufe (Faulturm) oder in die Denitrifikationsstufe.

Möglichkeiten zur Steigerung der Eliminationsleistung der zentralen biologischen Kläranlagen

Der Einsatz von Aktivkohle in der Belebungsstufe hat sich in bestimmten Fällen bewährt, wenn biozid wirkende Schadstoffe (Phenole, Nitro-Phenole) die Reinigungsleistung der Kläranlage beeinträchtigen. Der Einsatz von Aktivkohle oder Koksstaub kann zur Verbesserung der Schlamm-eigenschaft, aber auch bei Produktionsstörungen sinnvoll sein. Der darüber hinausgehende Einsatz von Aktivkohle in der Belebungsstufe in ansonsten optimal funktionierenden Kläranlagen hat sich jedoch nicht bewährt, da die entsprechenden Verweilzeiten in den Kläranlagen fast nur Adsorptionseffekte zulassen, eine spezielle Biologie kann sich unter diesen Randbedingungen nicht entwickeln. Es konnte quantitativ nachgewiesen werden, dass gezielte Maßnahmen an Teilströmen bei gleichem Aufwand zu einer effektiveren Elimination insbesondere der trinkwasserrelevanten organischen Schadstoffe führen.

Die CSB-Konzentrationen am Ablauf biologischer Kläranlagen können grundsätzlich durch nachgeschaltete Filtration reduziert werden. Durch die Abtrennung abfiltrierbarer Stoffe kann eine Reduzierung der Rest-CSB-Konzentrationen um ca. 20 mg/l erreicht werden. Bei einer gesamtökologischen Betrachtung dieser Möglichkeit ist jedoch zu berücksichtigen, dass die so abgetrennten Feststoffe hauptsächlich aus abgestorbener Bakterienmasse bestehen. Daran sind zwar auch andere Schadstoffe adsorbiert. Eine Umrechnung der Gewichtsanteile (mg/kg) der am Belebtschlamm adsorbierten Schadstoffe (z. B. AOX, Schwermetalle) auf die Konzentration (in mg/l) im Kläranlagenablauf zeigt jedoch, dass die mit den ungelösten Stoffen abfließenden Schadstofffrachten gegenüber den mit dem gelösten Anteil eingeleiteten Frachten vernachlässigbar sind. Bei Berücksichtigung dieser Tatsache ist die Filtration der Kläranlagenabläufe ähnlich zu bewerten, wie die oben diskutierte Zugabe von Aktivkohle zur Belebung.

Verbesserungen können unter Umständen erreicht werden durch

- eine Erhöhung der Biomassenkonzentration, z. B. durch Rückführung des konzentrierten Schlammes nach Abtrennung mittels Membranverfahren,
- Optimierung der Verweilzeit und der übrigen Verfahrensmerkmale (z. B. Sauerstoff statt Luft) bei mehrstufigen Anlagen.

Organisatorische und technische Maßnahmen zur Vergleichsmäßigung und Vorsorge bei außergewöhnlichen Betriebszuständen

Betriebsstörungen können vermehrte Einleitung von Schadstoffen zur Folge haben. Hierzu zählen:

- Störung der biologischen Behandlung infolge toxischer Stoßbelastung oder hydraulischer Überlastung
- Überlastung oder Ausfall von (physikalisch-chemischen) Vorbehandlungsanlagen
- Kontamination von Kühlwasser
- Anfall von Löschwasser

Auch während des "Normalbetriebes" können erhöhte Schadstofffrachten anfallen durch:

- Minderung der biologischen Elimination und ggf. der Nitrifikation durch hemmende oder toxische Abwasserinhaltsstoffe
- geringere Abbauleistung bzgl. bestimmter schwer eliminierbarer Abwasserinhaltsstoffe infolge geringer Adaption bei stark wechselnder Abwasserzusammensetzung aufgrund Kampagnenproduktion
- zeitweise hohe Belastung der Kläranlage (z. B. mit der Folge unzureichender Sauerstoffversorgung).

Zur Aufrechterhaltung einer optimalen Reinigungsleistung der zentralen biologischen Kläranlage haben sich folgende organisatorische und technische Maßnahmen bewährt:

- Kenntnis der relevanten Abwasserteilströme bzgl. Zusammensetzung, biologische Abbaubarkeit, ggf. hemmende Wirkung und Toxizität
- ein darauf aufbauendes internes Zulassungssystem oder Vorgabe von Spezifikationen für Produktionsabwässer, die der Kläranlage zugeführt werden dürfen
- Information einer zentralen Stelle über laufende Produktionen und bevorstehende Produktionsänderungen bzw. über Abweichungen von vorgegebenen Spezifikationen
- innerbetriebliche Schwachstellenanalyse mit Darstellung der Auswirkungen auf die Schadstofffrachten und der notwendigen Gegenmaßnahmen (Kontrolle kritischer Produktionsabläufe, Sicherstellung der Information der betrieblich Zuständigen, Erstellung von Abfahrplänen für Produktionen)

- Bereitstellen und Nutzen von Auffang- und Pufferbehältern zur Vermeidung von Belastungsspitzen und zur kontrollierten Abgabe kritischer Abwasserteilströme (Vergleichmäßigung, zeitweise Rückhaltung)
- möglichst kontinuierliche Überwachung kritischer Anlagenteile und der Funktionstüchtigkeit dezentraler und zentraler Abwasserbehandlungsanlagen (z. B. Prozessleitsysteme)

2.2.2.2 Maßnahmen zur Vor- und Sonderbehandlung von Abwasserströmen

Zur Behandlung von Abwasser aus der chemischen Produktion wird neben oder vor der physikalisch-chemischen-biologischen Endbehandlung eine Reihe von Verfahren eingesetzt, entweder dezentral am Ort der Synthese, in der entsprechenden Produktionseinheit oder zentral in Spezialanlagen (vgl. Anlage). Diese Anlagen dienen häufig sowohl der Entfernung von Stoffen aus dem Abwasser als auch der Rückführung von Stoffen in den Prozess.

2.3 Abfallbehandlung und -verwertung

Die anfallenden Abfälle sind nach den abfallrechtlichen Vorschriften zu entsorgen.

Nur für den Dienstgebrauch

3 Auswahl der Parameter, für die Anforderungen zu stellen sind

3.1 Hinweise für die Auswahl der Parameter

3.1.1 Anforderungen an das Abwasser für die Einleitungsstelle (CSB, N, P, Wirkparameter)

Der **chemische Sauerstoffbedarf** (CSB) ist ein Maß für die chemisch oxidierbaren Inhaltsstoffe. Mit dem CSB werden auch die schwer abbaubaren organischen Stoffe erfasst. Daher hat er auch eine besondere Bedeutung für die weitere Nutzung der Gewässer. Er ist gemäß Abwasserabgabengesetz ein für die Ermittlung der Abwasserabgabe maßgebender Parameter. Durch die Ermittlung des **gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs** (TOC) gemäß § 6 Abs. 2 Abwasserverordnung wird der Analyseaufwand und die mit der CSB-Bestimmung verbundene Umweltbelastung deutlich verringert. Diese Alternativmöglichkeit ist geeignet, die Einhaltung des chemischen Sauerstoffbedarfes zu belegen. Für den Fall einer TOC-Überschreitung muss die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfes erfolgen.

Stickstoff (als Summe von Ammonium-, Nitrit- und Nitratstickstoff) wurde aufgenommen, weil Stickstoffverbindungen als Nährstoffe das Algenwachstum fördern und neben Phosphor maßgeblicher Faktor für die Eutrophierung werden können, sowie den Sauerstoffhaushalt belasten. Er ist gemäß Abwasserabgabengesetz ein für die Ermittlung der Abwasserabgabe maßgebender Parameter. Die Ermittlung des **gesamten gebundenen Stickstoffs** (TN_b) hat den Vorteil, dass diese umfassender ist als die Summe aus NH₄⁻, NO₃⁻ und NO₂-N durch die zusätzliche Erfassung des organisch gebundenen Stickstoffs und sich der Analyseaufwand vereinfacht. Diese Alternativmöglichkeit ist geeignet, die Einhaltung des gesamten anorganischen Stickstoffs zu belegen. Für den Fall einer TN_b-Überschreitung muss die Bestimmung des gesamten anorganischen Stickstoffs erfolgen.

Phosphor, gesamt wurde aufgenommen, weil er als Pflanzennährstoff das Algenwachstum fördert. Phosphor ist in vielen Gewässern limitierender Faktor für die Eutrophierung. Er ist gemäß Abwasserabgabengesetz ein für die Ermittlung der Abwasserabgabe maßgebender Parameter. Die Ermittlung des Phosphor, gesamt durch **Phosphorverbindungen als Phosphor, gesamt** hat den Vorteil, dass diese durch die zusätzliche Erfassung des nicht aufschließbaren organisch gebundenen Phosphors umfassender ist und sich der Analyseaufwand vereinfacht (ICP-QES- Methode). Diese Alternativmöglichkeit ist geeignet, die Einhaltung des Phosphor, gesamt, zu belegen. Für den Fall einer Überschreitung des Parameters Phosphorverbindungen als Phosphor, gesamt muss der Parameter Phosphor, gesamt bestimmt werden.

Wirkparameter G_x / Giftigkeit

Anforderungen in Form normierter biologischer Testverfahren erfassen die Wirkung bekannter und unbekannter Stoffe und ihrer Abbauprodukte auf spezifische Teile des aquatischen Systems. Sie stellen daher eine wichtige Ergänzung von Summenparametern und Einzelparametern dar und dienen der Beurteilung des gesamten Abwasserstromes. Der Aufwand zur Überwachung wird dadurch gegenüber der Bestimmung einer Vielzahl von Einzelstoffen erheblich reduziert.

Die **Fischgiftigkeit G_F** stellt einen für die Ermittlung der Abwasserabgabe maßgebenden Parameter dar. Der Parameter hat im Vergleich zu den neu aufgenommenen Wirkparametern an Bedeutung verloren.

Die Giftigkeit gegenüber **Daphnien** G_D , **Algen** G_A und **Leuchtbakterien** G_L ergänzen den Fischgiftigkeitstest über alle vier trophischen Ebenen (Produzenten, Destruenten, Primär- und Sekundärkonsumenten). Dabei ist gemäß Anlage zu § 4 AbwV für G_F , G_D , G_A und G_L die Salzkorrektur nach Nr. 504 zu beachten.

Die Aufnahme des umu-Testes G_M zur Bestimmung des erbgutverändernden (mutagenen) Potentials des Abwassers stellt eine wesentliche Ergänzung zur Beschreibung der Wirkung des Abwassers der chemischen Industrie dar. Die Einhaltung des Wertes $G_M = 1,5$ bedeutet, dass nach Testverfahren keine erbgutverändernde Wirkung im unverdünnten Abwasser nachgewiesen wird.

3.1.2 Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung (AOX, sonstige Stoffe/Schwermetalle, TOC)

Der **AOX** ist ein Maß für die Summe an **adsorbierbaren organisch gebundenen Halogenen**. Der Vorteil einer Bestimmung als Summenparameter besteht unter anderem darin, dass der Aufwand der Überwachung gegenüber der Bestimmung einer Vielzahl von Einzelstoffen erheblich reduziert wird. Soweit wesentlichen AOX-relevanten Produktionen spezielle Anforderungswerte nach dem Stand der Technik zugeordnet werden konnten, ist dies geschehen. Der AOX ist gemäß Abwasserabgabengesetz ein für die Ermittlung der Abwasserabgabe maßgebender Parameter und ist grundsätzlich geeignet, supra- und internationale Anforderungen an halogenorganische Einzelstoffe in nationales Recht umzusetzen.

Bei den **sonstigen Stoffen** wurde eine Auswahl an **Schwermetallen** und ihren Verbindungen getroffen (Cadmium, Chrom, Nickel, Blei, Quecksilber, Kupfer, Zink und Zinn). Mit Ausnahme von Zink und Zinn sind sie auch für die Abwasserabgabe maßgebende Parameter.

Mit der Begrenzung des **TOC** soll die Fracht persistenter organischer Schadstoffe in besonders belasteten Abwasserströmen reduziert werden. Damit wird der Erkenntnis Rechnung getragen, dass der Stand der Technik hinsichtlich der Vermeidung und Behandlung organischer Schadstofffrachten allein durch Vorgaben prozentualer Eliminationsraten oder Konzentrationen für das einzuleitende Gesamt-abwasser nicht ausreichend beschrieben werden kann. Diese Anforderung soll in Verbindung mit den Anforderungen an die biologischen Wirkungen des Teiles C für eine stärkere Betonung der gesamt-schaulichen Betrachtung der organischen Stofffrachten gegenüber den halogenorganischen Stoffen (AOX) sorgen. Für den Nachweis der Frachtverringerung ist für physikalisch-chemische Abwasserbehandlungsanlagen der TOC-Eliminierungsgrad dieser Anlagen und für biologische Abwasserbehandlungsanlagen das Ergebnis der Untersuchung nach Nummer 407 - Aerobe biologische Abbaubarkeit in biologischen Behandlungsanlagen (Eliminierbarkeit) von der filtrierten Probe, bestimmt als DOC-Abbaugrad (Eliminierungsgrad) - der Anlage zu § 4 der Abwasserverordnung zu Grunde zulegen.

3.1.3 Anforderungen an das Abwasser für den Ort des Anfalls (FIOX, Chrom VI)

Die Festlegung des Anforderungsparameters für **flüchtige organisch gebundene Halogene** (FIOX) ergibt sich aus dem Verbot der Verlagerung von Schadstoffen in andere Umweltmedien gemäß Abwasserverordnung (vgl. Kap. 4.1.4.2). Bei Kenntnis der flüchtigen Stoffe kann die gaschromatographische Erfassung der Einzelstoffe als gleichwertig zu der summarischen Bestimmung gemäß AbwV angesehen werden.

Die Anforderung für **Chrom VI** wurde an das Abwasser für den Ort des Anfalls festgelegt. Chrom VI ist damit keiner Kompensation zugänglich.

3.2 Hinweise auf Parameter, die gegebenenfalls im Einzelfall zusätzlich begrenzt werden sollen

Im Anhang 22 wurden keine organischen Einzelstoffe, sondern im Sinne einer summarischen Betrachtung die Gesamtheit der organischen Schadstoffe mit Hilfe von Summen- und Wirkparametern begrenzt, ergänzt durch eine spezielle Regelung für schwer abbaubare organische Stoffe. Daher verfolgt der Anhang 22 nicht das Ziel organische Einzelstoffe zu begrenzen.

Aufgrund örtlicher Gegebenheiten kann es erforderlich sein, im Einzelfall in der wasserrechtlichen Einleiterlaubnis weitere Parameter wie Temperatur und pH-Wert oder auch bestimmte für die Einleitung relevante Einzelstoffe zu begrenzen. Dies gilt insbesondere, wenn das Wohl der Allgemeinheit, z. B. die öffentliche Trinkwasserversorgung gefährdet wird (vgl. § 6 WHG).

Die derzeit gültigen inter- und supranationalen Regelungen für Einzelstoffe werden, wie in Kapitel 4.4 näher beschrieben, durch die entsprechenden Parameter (AOX, Schwermetalle) im Anhang 22 direkt oder in Verbindung mit Anhang 48 abgedeckt.

4 Anforderungen an die Abwassereinleitungen

4.1 Anforderungen nach § 7a WHG

4.1.1 Allgemeine Anforderungen

Ziel der allgemeinen Anforderungen ist es, den Einleiter zu einer systematischen, durch die Behörden nachvollziehbaren Überprüfung und Umsetzung des diesbezüglichen technischen Potentials zu veranlassen. Die in Teil B des Anhangs 22 in den 6 Anstrichen genannten Maßnahmen konkretisieren die in § 3 Abs. 1 der Abwasserverordnung aufgeführten Maßnahmen und präzisieren den für die Chemieindustrie zu fordernden Prüfumfang. Die Erfüllung der allgemeinen Anforderungen beinhaltet, dass zum Zeitpunkt der Erteilung eines Wasserrechtsbescheides der Nachweis im Sinne des Teils B des Anhangs 22 erbracht wird. Ergibt diese Prüfung, dass noch Maßnahmen gemäß Teil B vorgesehen bzw. noch durchzuführen sind, welche einzeln oder in ihrer Summe zu einer erkennbaren wesentlichen Frachtminderung im Gesamtablauf führen, so sind die allgemeinen Anforderungen erst nach Durchführung dieser Maßnahmen als erfüllt anzusehen. Eine Minderung des Volumenstroms ist hierbei insofern relevant, als wassersparende Maßnahmen Einfluss auf die eingeleiteten Frachten haben können.

Die technischen Möglichkeiten zur Verwirklichung der allgemeinen Anforderungen befinden sich in ständiger Entwicklung. Eine erneute Überprüfung der Anforderungen nach Teil B ist dann erforderlich, wenn ein Wasserrechtsbescheid neu erteilt oder grundlegend angepasst wird.

4.1.1.1 Aufstellung eines "Abwasserkatasters"

Die Prüfung der allgemeinen Anforderungen des Anhangs 22 erfordert die Erhebung bestimmter Grunddaten. Umfang und Inhalt richten sich nach den in den 6 Spiegelstrichen des Teils B des Anhangs 22 genannten Begriffen und den daraus abzuleitenden Prüfkriterien (vgl. Kap. 4.1.1.2).

Die Ermittlung der parameterbezogenen Anforderungen erfordert ebenfalls die Erhebung bestimmter Grunddaten, nämlich die von den einzelnen Synthesen (Entstehungsorte) ausgehenden Emissionen an

AOX, Schwermetallen und CSB. Die Gesamtheit dieser Daten wird als (parameterbezogenes) Abwasserkataster bezeichnet.

Die notwendigen Grunddaten sollten in dem geforderten Abwasserkataster so erhoben und dargestellt werden, dass sie sowohl zum Nachweis der Einhaltung der parameterbezogenen Anforderungen als auch der allgemeinen Anforderungen geeignet sind. Deshalb sollte das Abwasserkataster im Sinne des Anhangs 22 mindestens folgende Daten und Informationen umfassen:

1. Übersicht über die einzelnen Betriebe des Einleiters (Bezeichnung, Produktion, Zuordnung zu Herkunftsbereichen).
2. Angaben zu belasteten Teilströmen (insbesondere aus den Synthesen), betriebsweise gegliedert und geordnet nach der Höhe der jeweiligen Schadstofffrachten CSB, AOX, Schwermetalle.
 - 2.1 Parameterbezogene Übersichten (CSB, N, P, AOX, flüchtige organische Halogene, Schwermetalle) soweit relevant.
 - 2.2 Angaben zu abwassererzeugenden Synthesen, Verfahren bzw. Anlagen
 - Darstellung der chemischen Reaktionen in Form von Umsetzungsgleichungen (Hauptreaktion) sowie wichtigste Nebenreaktionen,
 - Angaben zu den eingesetzten Stoffen,
 - Mengen der hergestellten Stoffe,
 - Kurzbeschreibung des Verfahrens (Verfahrensschritte, Anlagen und Ort des Entstehens von Abwasserströmen) unter Bezugnahme auf hierfür geeignete vereinfachte Verfahrensschemata, z. B. in Form von Blockfließbildern.
 - 2.3 Übersicht zu den betrieblichen Abwasserbehandlungsanlagen.
3. Technische Umsetzungsmöglichkeiten der allgemeinen Anforderungen bei den einzelnen Synthesen oder Synthesegruppen.

Angaben zur biologischen Abbaubarkeit können zur Prioritätensetzung bei der Umsetzung der Anforderungen des Anhangs 22 herangezogen werden, insbesondere auch bei der Prüfung der allgemeinen Anforderungen (Spiegelstriche).

4.1.1.2 Vermeidungs- und Verminderungsmaßnahmen am Ort des Anfalls

In Teil B des Anhangs 22 wird die grundsätzliche Forderung erhoben, die Schadstofffracht des Abwassers nach Prüfung der Verhältnisse im Einzelfall durch folgende Maßnahmen gering zu halten:

- 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.

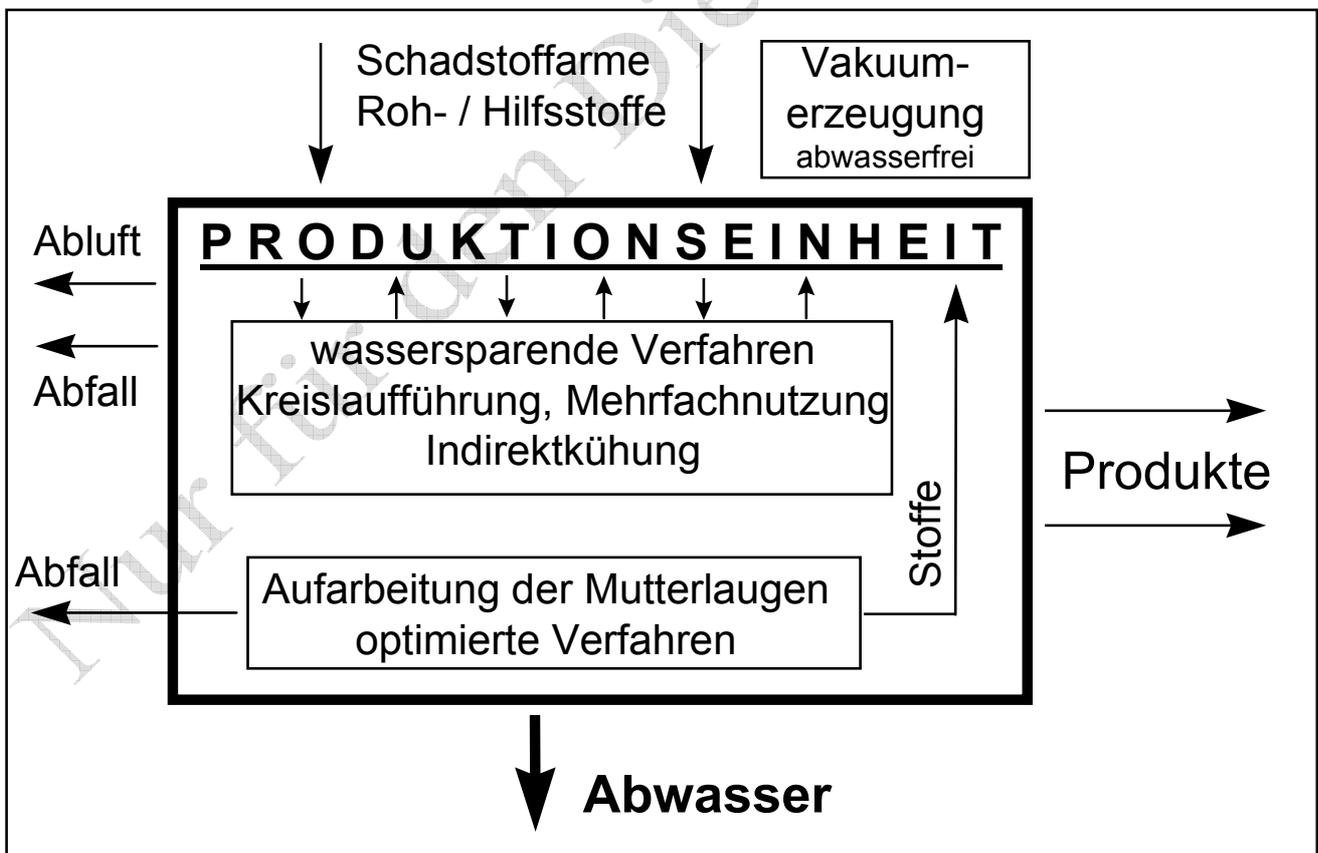
Der Einsatz wassersparender bzw. abwasserarmer Verfahren zielt darauf ab, die Schadstoffemissionen zu vermindern und Abwasserströme zu konzentrieren, um damit die Voraussetzungen für die Wiedergewinnung oder Entfernung von Stoffen zu schaffen oder um den Wirkungsgrad von dezentralen und zentralen Abwasserbehandlungsanlagen zu steigern. Dass dabei auch der Wasserverbrauch gemindert wird, ist positiv zu bewerten, ist aber nicht das originäre Ziel dieser Anforderung.

Über den Einsatz abwasserfreier und abwasserarmer Technologien ist im Einzelfall unter Berücksichtigung der individuellen Randbedingungen zu entscheiden. Er zielt auf die Rückhaltung von schwer abbaubaren und gefährlichen Stoffen ab. Hinweise zu den Möglichkeiten und Anwendungsgrenzen finden sich im Kapitel 2.2.1. Bei Systemen zur Vakuumerzeugung mit weniger als 50 l Abwasser pro Stunde ist diese Prüfung nicht sinnvoll.

Die Anforderungen zur Verringerung von Schadstofffrachten lassen sich einteilen in

- **stoffbezogene Maßnahmen** (Auswahl von schadstoffarmen Roh- und Hilfsstoffen vgl. Abbildung 4) und
- **verfahrenstechnische Maßnahmen** (Rückhaltung oder Rückgewinnung von Stoffen durch Aufbereitung von Mutterlaugen und durch optimierte Verfahren).

Abbildung 4: Geringhaltung der Schadstofffracht gemäß Teil B Anhang 22



Die stoffbezogenen Anforderungen erfordern die Prüfung des Einsatzes alternativer Stoffe. Diese Prüfung erfolgt zweckmäßigerweise anhand einer Checkliste, nach der denkbare alternative Stoffe im Sinne der Anforderung nach folgenden Prüfkriterien beurteilt werden:

- Einsetzbarkeit,
- Verfügbarkeit,
- mögliche Frachtverringerung,
- sonstige Vorteile,
- Nachteile (insbesondere Problemverlagerungen),
- wirtschaftliche Durchführbarkeit.

Die verfahrenstechnischen Anforderungen erfordern die Prüfung von Verfahren und Verfahrensänderungen, die eine verstärkte Rückgewinnung oder Rückhaltung von Stoffen erlauben. Diese Prüfung erfolgt zweckmäßigerweise anhand einer Checkliste, nach der die (theoretisch) einsetzbaren Verfahren nach folgenden Prüfkriterien beurteilt werden:

- Einsetzbarkeit,
- Verfügbarkeit,
- erwartete Verbesserung,
- sonstige Vorteile,
- Nachteile (insbesondere Problemverlagerungen),
- wirtschaftliche Durchführbarkeit.

Die Forderung nach Entwicklung und Realisierung völlig neuer Verfahrenswege mit dem allgemeinen Ziel, Reststoffe zu vermeiden oder zu verwerten, ist aus dem Anhang 22 nicht abzuleiten. Die in die Prüfung einzubeziehenden Überlegungen umfassen nach dem Wortlaut des Spiegelstrichs nur solche Maßnahmen, die eine Rückgewinnung oder Rückhaltung ermöglichen. Dies kann geschehen durch Optimierung bereits vorhandener Verfahrenstechniken zur Aufarbeitung von Reaktionsmischungen, durch die Einführung zusätzlicher Trennschritte oder durch verbesserte Reaktionsführungen.

Solche Maßnahmen haben zum Ziel, das eingeleitete Abwasser zu entfrachten. Bei der Umsetzung der Anforderungen des Anhangs 22 ist gemäß § 3 Abs. 2 AbwV zu prüfen, wie potentielle Verlagerungen von Schadstoffen in andere Umweltmedien zu vermeiden sind.

Anforderungen gem. Teil F für bestehende Anlagen

Bei bestehenden Anlagen im Sinne von Teil F Abs. 1 ist es ausreichend, nur die Produktionen oder Synthesen zu betrachten, die in einem bestimmten Zeitraum (z. B. im zurückliegenden Produktionsjahr) 90% der entsprechenden Schadstofffrachten (CSB, AOX, Schwermetalle) verursacht haben. Die bisher gewonnenen Erfahrungen haben gezeigt, dass mit dieser Vereinfachung der Aufwand für Katastererstellung und Nachweisführung praktikabel ist und auch dem Anspruch an Vollständigkeit genügt.

Für Kleinmengenproduktionen bzw. Produktionstechnika sind summarische Betrachtungen zu empfehlen, da es dort wenig zweckmäßig ist Vermeidungs- und Verminderungsmaßnahmen einzelsynthesebezogen zu überprüfen.

Auf diese Weise ist es vielfach möglich, die Betrachtungen zum notwendigen Nachweis der Einhaltung der Anforderungen zur Vermeidung von Schadstofffrachten auf eine beschränkte Anzahl von Synthesen eines chemischen Werkes zu konzentrieren. Berücksichtigt man ferner, dass für ähnliche

Synthesen analoge Vermeidungs- und Verminderungsmaßnahmen in Frage kommen, und es dadurch möglich ist, mit Querverweisen zu arbeiten, so reduziert sich der Aufwand weiter.

Ist die organische Fracht der einzelnen Abwasserströme gut eliminierbar (>90 %) oder sind im Abwasser keine ökologisch bedenklichen Stoffe enthalten, kann sich die Betrachtung der frachtmindernden Maßnahmen im allgemeinen auf die Möglichkeit der Lösemittelrückgewinnung bzw. -verwertung konzentrieren.

Gemäß Teil F Abs. 2 Satz 2 ist der Einsatz abwasserfreier Verfahren zur Vakuumerzeugung und bei der Abluftreinigung nur für die Parameter der Teile D und E zu prüfen.

4.1.1.3 Verhältnis zu den Anforderungen nach § 5 Abs. 1 Nr. 3 BImSchG

"Abfälle" im Sinne des § 5 Abs. 1 Nr. 3 BImSchG sind alle Stoffe, die bei der Produktion anfallen - ausgenommen Abgase-, ohne dass der Zweck der Anlage hierauf ausgerichtet ist, also auch Abwasser sowie flüssige und feste Abfälle. § 5 Abs. 1 Nr. 3 BImSchG erfasst somit über Anhang 22 hinaus die Gesamtheit der Abfälle. Anhang 22 befindet über die Teilmenge der Abfälle, die bestimmungsgemäß auf dem Abwasserpfad entsorgt werden.

Der Entwurf der Muster-VwV des Länderausschusses Immissionsschutz (LAI), Stand 3/97, über die Durchführung des § 5 Abs. 1 Nr.3 BImSchG führt folgende Maßnahmen auf:

Vermeidungsmaßnahmen

- Einsatz reststofffreier/-armer Roh- und Hilfsstoffe
- Kreislaufführung von Hilfsstoffen
- Einbindung in die Erzeugnisse
- reststofffreie/-arme Prozesstechniken

Verwertungsmaßnahmen

- in anderen Anlagen des Betreibers
- bei anderen Betreibern
- durch unmittelbare Verwendung.

Der Vergleich der Anforderungen nach Anhang 22 und der Muster-VwV des LAI zum § 5 Abs. 1 Nr.3 BImSchG zeigt, dass sich deren Anforderungen an die Vermeidung und -verwertung teilweise überschneiden und teilweise ergänzen. Teil B des Anhangs 22 beschreibt daher nicht nur die konkreten Anforderungen nach Maßgabe des § 7 a WHG, sondern kann gleichzeitig als Konkretisierung des § 5 Abs. 1 Nr. 3 BImSchG hinsichtlich der Abfallvermeidung und -verwertung im Vorfeld der Abwasserentstehung angesehen werden.

Um Doppelarbeiten zu vermeiden, ist folgendes Vorgehen sinnvoll:

- Bei Neuanlagen oder Änderungen, die eine BImSch-Genehmigung oder eine Anzeige erfordern, werden die allgemeinen Anforderungen des Anhangs 22 durch die Immissionsschutzbehörden beachtet. Dies geschieht durch ordnungsgemäße Beteiligung der Wasserwirtschaft im entsprechenden Verfahren. Erforderliche Änderungen der wasserrechtlichen Erlaubnis bleiben hiervon unberührt.
- Werden im Zuge wasserrechtlicher Nachtragsentscheidungen Überprüfungen der Anforderungen des Anhangs 22 durchgeführt, so wird unter anderem durch behördeninterne Abstimmung gewähr-

leistet, dass die vorzulegenden Unterlagen und die Ergebnisse dieser Überprüfungen in einer Form erarbeitet und vorgelegt werden, dass sie bei evtl. späteren (oder parallelen) Überprüfungen der Anforderungen des § 5 Abs. 1 Nr. 3 BImSchG berücksichtigt werden können.

4.1.2 Anforderungen an das Abwasser für die Einleitungsstelle

4.1.2.1 Begrenzung des CSB gemäß Teil C

Die Festlegungen des Absatzes 1 in Verbindung mit Abs. 3 gehen von folgendem Grundgedanken aus:

Sämtliche Abwasserströme werden mit einer in Abs. 1 Nr. 1 fixierten Anforderung als Einzelsollfracht versehen und diese Einzelfrachten dann zu einer Gesamtsollfracht aufaddiert. Der Betreiber hat so die Möglichkeit, die realen Minderungsmaßnahmen zur Erreichung der Gesamtsollfracht nach eigenem Ermessen zu gestalten (Kompensationsmodell). Die verschiedenen Möglichkeiten der Gesamtsollfrachtermittlung werden in Kap. Nr. 4.1.5 näher erläutert.

Zuordnung zu Konzentrationsbereichen

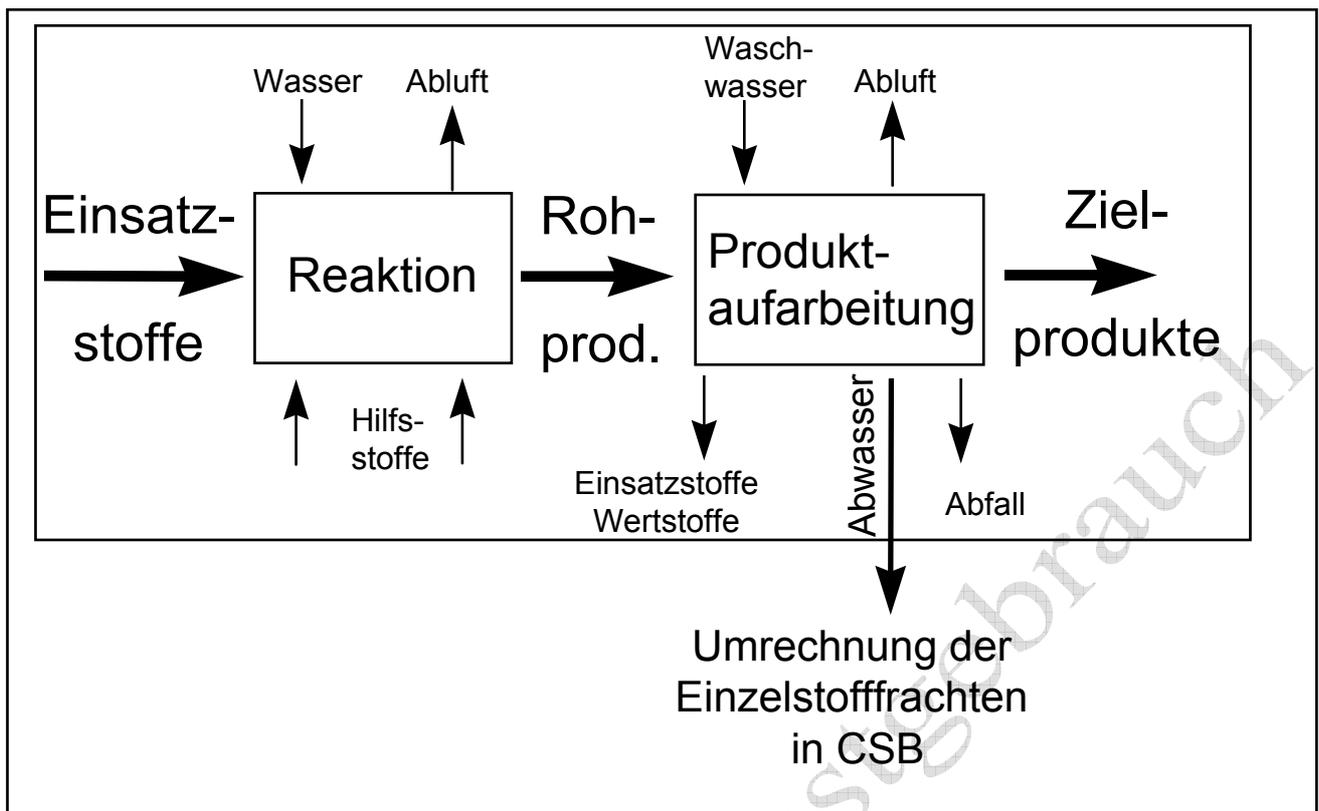
Die Zuordnung der CSB-Belastung in den Abwasserströmen zu den unter Teil C genannten unterschiedlichen Konzentrationsbereichen ist vor Vermischung mit anderen Abwasserströmen am Entstehungsort vorzunehmen.

Für die Ermittlung der Sollfracht spielt die Erfassung der Teilströme eine wesentliche Rolle, deren Konzentration am Ort des Anfalles über 50.000 mg/l liegt. Vereinfachend kann es oftmals genügen, aus dem Kataster die Teilströme mit einer CSB-Ausgangskonzentration >50.000 mg/l gesondert zu erfassen und den Rest dem Konzentrationsbereich 750 - 50.000 mg/l zuzuordnen, da in den meisten Fällen die Ausgangskonzentration der Einzelströme über 750 mg/l liegt, und die Ströme unter 750 mg/l nur marginal zur Gesamtfracht beitragen.

Ermittlung der Einzelsollfrachten

Einzelfrachten können durch Messung **oder** Berechnung aus den Syntheseparametern ermittelt werden (Bilanzierung). Insbesondere bei komplexen Produktionsverhältnissen (Batchproduktionen) kann die Methode der einzelsynthesebezogenen Input/Output-Bilanzierung angewandt werden (vgl. Abbildung 5). Hierbei werden für jede Synthese sämtliche Stoffströme einer Charge bzw. eines Ansatzes auf der Basis der maßgeblichen Haupt- und Nebenreaktionen unter Berücksichtigung der Ausbeute bzgl. der Edukte, Produkte und Hilfsstoffe bilanziert. Die Einzelstofffrachten werden den verschiedenen Outputpfaden (Zielprodukte, feste Rückstände, Abluft, Abwasser) zugeordnet. Die Einzelstofffrachten im Abwasser werden in TOC bzw. CSB umgerechnet. Um die maßgeblichen CSB-Konzentrationswerte zu ermitteln, werden diesen Frachtwerten durch Erstellung einer Wasserbilanz die zugehörigen Volumenströme zugeordnet.

Abbildung 5: Einzelsynthesebezogene Berechnung der CSB-Einzelfrachten



Gesamtsollfrachtermittlung

Nr. 4.1.5 beschreibt, wie man aus den Einzelfrachten die Gesamtfracht ermittelt. Im folgenden wird auf spezifische Gesichtspunkte bei der CSB-Sollfrachtermittlung eingegangen.

Liegt bei Beachtung des Teils B (wassersparende Maßnahmen) die CSB-Konzentration im Ablauf der ZABA in der qualifizierten Stichprobe oder 2-Stunden Mischprobe unter 75 mg/l, braucht die CSB-Sollfracht nicht ermittelt zu werden, da sie als eingehalten gilt.

Ausnahmen von der CSB-Anforderung bei bestehenden Einleitungen

In Teil F Abs. 4 ist festgehalten, dass bei vorhandenen Einleitungen die Anforderungen des Teils C an den CSB nicht für das Abwasser aus der Herstellung von Polyacrylnitril gelten. Für derartige Abwasserströme ist von der zuständigen Behörde die anrechenbare Fracht im Einzelfall festzulegen.

Anrechnung verfahrensintegrierter Maßnahmen gemäß Teil C Abs. 2

Ein wesentliches Ziel des Anhangs 22 ist die Verminderung der CSB-Frachten organisch belasteter Abwässer um mindestens 90 %. Dies kann durch biologische Behandlung, andere zentrale Abwasserbehandlungsmaßnahmen oder spezielle Vorbehandlung erreicht werden. Verfahrenintegrierte Maßnahmen können jedoch ökonomisch und ökologisch effizienter als nachgeschaltete additive Abwasserbehandlungsmaßnahmen sein. Deshalb werden verfahrensintegrierte Maßnahmen den Abwasserbehandlungsmaßnahmen zur Erreichung der geforderten Frachtverminderung gleichgestellt.

Zur Ermittlung der betreffenden Einzelfrachten ist von der ursprünglichen Sollfracht (vor Durchführung einer verfahrensintegrierten Vermeidungsmaßnahme) auszugehen.

Der Anreiz, eine einmal errichtete Anlage durch verfahrensintegrierte Maßnahmen mit dem Ziel der Schadstofffrachtverringerung „nachzurüsten“, soll grundsätzlich auch bei neuen Anlagen bestehen. Deshalb gilt Abs. 2 des Teils C auch für Einleitungen aus neuen Anlagen, die im Nachhinein noch einmal durch verfahrensintegrierte Maßnahmen verbessert werden.

Die Anrechnung verfahrensintegrierter Maßnahmen setzt das Einvernehmen der Wasserbehörde mit diesen Maßnahmen voraus. Eine wasserrechtliche Genehmigung der entsprechenden Maßnahmen ist nicht Voraussetzung. Es genügt, wenn von der Wasserbehörde das Einvernehmen zum Ausdruck gebracht wird.

Die Anrechnung verfahrensintegrierter Maßnahmen ist unabhängig davon, ob diese in Teil B des Anhangs 22 gefordert werden.

Inwieweit verfahrensintegrierte Maßnahmen berücksichtigt werden, hängt unter anderem davon ab, ob

- die erreichte Verringerung der Schadstofffracht und deren kausaler Zusammenhang mit den Maßnahmen nachvollziehbar ist,
- für den Einleiter bei der Durchführung verfahrensintegrierter Maßnahmen anstelle von Abwasserbehandlung, insbesondere bei der Rückhaltung sehr gut eliminierbarer Schadstofffrachten (z. B. Lösemittel), Nachteile - bzgl. der Einhaltung der CSB-Sollfracht - entstehen,
- die durchgeführten Maßnahmen im Vergleich zu solchen bei vergleichbaren Produktionen anderer Einleiter fortschrittlich sind,
- der Einleiter trotz Erfüllung der allgemeinen Anforderungen und fortschrittlicher Abwasserbehandlung die Anforderungen des Teils C Abs. 1 Nr. 1 (Vergleich CSB-Sollfracht mit dem Ist-Zustand) nicht einhalten kann.

Die Optimierung einer bestehenden Produktion mit dem Ergebnis der Minderung der Schadstofffracht im Abwasser, z. B. durch Einsatz reinerer Edukte, Umstellung auf abwasserfreie Verfahrensschritte (Abluftreinigung, Vakuumerzeugung), Verbesserung einer bestehenden Lösemittel-Rückgewinnung, verbesserte Abtrennung von thermisch zu entsorgenden Mutterlaugen, ist so zu behandeln, dass der Einleiter dadurch nicht schlechter gestellt wird als bei Durchführung entsprechender Abwasserbehandlungsmaßnahmen. Dabei ist es zunächst nicht entscheidend, ob die Maßnahme primär auf die Schadstofffrachtverminderung zielt.

4.1.2.2 Begrenzung von Stickstoff und Phosphor

Gemäß Teil C Abs. 1 Nr. 2 ist an der Einleitstelle in das Gewässer für den Parameter Stickstoff als Summe von Ammonium-, Nitrit- und Nitratstickstoff ein Konzentrationswert von 50 mg/l einzuhalten.

Kann der Wert von 50 mg/l nicht eingehalten werden, darf ein höherer Wert bis zu 75 mg/l festgelegt werden, wenn eine Verminderung der Stickstofffracht um mindestens 75 % erreicht wird. Diese Verminderung kann dezentrale, unter Umständen auch verfahrensintegrierte Maßnahmen einschließen.

Für Phosphor ist an der Einleitstelle in das Gewässer ein Konzentrationswert von 2 mg/l einzuhalten.

Festlegung bei Mitbehandlung von kommunalem Abwasser

Wenn die jeweilige Fracht des kommunalen Abwasserstromes 10 % der Gesamtfracht übersteigt (vgl. Kap. 1.2), werden die Anforderungen für N und P parameterbezogen aus einer Mischungsrechnung mit Anhang 1 der Abwasserverordnung abgeleitet. Dabei sind für den kommunalen Abwasseranteil die Anforderungen des Anhangs 1 einzusetzen.

Neben einem Überwachungswert für $N_{(\text{ges})}$ wird dann zusätzlich - unter Berücksichtigung des Verhältnisses zwischen $\text{NH}_4\text{-N}$ zu $N_{(\text{ges})}$ im Chemieabwasserstrom - ein Überwachungswert für $\text{NH}_4\text{-N}$ festgelegt.

4.1.2.3 Begrenzung der Giftigkeit

Die Anforderungen gemäß Teil C Abs. 1 Nr. 4 gelten für das Gesamtabwasser. Bei zentraler Behandlung sind die Werte nach Behandlung vor gegebenenfalls stattfindender Verdünnung mit Abwasser anderer Herkunft einzuhalten.

Bei der Festlegung dieser Anforderungen wurde die Giftigkeit, die auf Salzgehalte zurückgeht, nicht berücksichtigt. Der Stand der Technik umfasst nicht die Verringerung der Neutralsalzfracht. Aus diesem Grund findet die in Nr. 504 der Anlage zu § 4 Abwasserverordnung angegebene Salzkorrektur Anwendung. Wenn das Gesamtabwasser durch Chlorid und/oder Sulfat so stark belastet ist, dass sich nach Nr. 504 für das einzelne Testverfahren ein höherer Verdünnungsfaktor ergibt, als der im Anhang 22 festgelegte, so wird dieser als Anforderung an das Abwasser zugrundegelegt.

Die Anforderungen an die Fisch-, Daphnien-, Algengiftigkeit und Bakterienleuchthemmung gelten gleichermaßen für neue wie für vorhandene Einleitungen.

Demgegenüber gilt die Anforderung für das erbgutverändernde Potential (umu-Test) gemäß Teil F Absatz 5 nicht für vorhandene Einleitungen von Abwasser aus bestehenden Anlagen im Sinne von Teil F Absatz 1. Die Anforderung bezieht sich auf die Einleitungsstelle in das Gewässer und nicht etwa auf die Ableitung von Abwasser aus einer Synthese bzw. einer einzelnen Produktionsanlage. Messwerte von $G_M > 1,5$ im Gesamtabwasser bei Einleitung in das Gewässer entsprechen damit nur dann nicht der Anforderung des Anhangs 22, wenn Einleitungen aus neuen Produktionsanlagen hierzu beitragen.

Zur Überprüfung ist wie folgt vorzugehen:

- a) Zeigt das Gesamtabwasser einschließlich der neuen Einleitung nach der letzten Behandlungsstufe keine erbgutverändernde Wirkung, so ist die Anforderung des Anhangs 22 erfüllt.
- b) Trifft Fall a) nicht zu, so ist der neue Abwasserstrom näher zu untersuchen. Der Abwasserstrom ist hierzu zunächst mindestens so weit zu verdünnen, wie es zur Durchführung des ausgewählten Testes zur Simulation des Abbaus in der biologischen Behandlungsanlage (z. B. modifizierter Zahn-Wellens-Test) notwendig ist. Die CSB-Konzentration im Testansatz sollte dabei möglichst weitgehend der des realen Abwassers im Kläranlagenzulauf entsprechen. Das aus dem Simulationstest resultierende Wasser wird dann so weit weiter verdünnt, dass die Verdünnung des Abwassers insgesamt seinem realen Anteil am Gesamtabwasser entspricht. Das so verdünnte Abwasser wird einem umu-Test unterworfen. Wird dabei kein erbgutveränderndes Potential festgestellt, ist die Anforderung des Anhangs 22 erfüllt.

Bei stark salzhaltigen Abwässern ist folgendes zu beachten:

Die DIN-Norm 38415-3 für die „Bestimmung des erbgutverändernden Potentials von Wasser mit dem umu-Test“ führt unter Abschnitt 14 aus, dass bei Wachstumsfaktoren $< 0,5$ die Ergebnisse nicht ge-

wertet werden können. Unter Abschnitt 5 weist die Norm darauf hin, dass z. B. bei einer Salzkonzentration von $> 30 \text{ g/l NaCl}$ bzw. $> 40 \text{ g/l Na}_2\text{SO}_4$ in der Probe der erforderliche Wachstumsfaktor von 0,5 nicht erreicht werden kann.

Um dennoch eine - wenn auch eingeschränkte - Aussage treffen zu können, sollte in solchen Fällen das Abwasser so weit verdünnt werden, dass der erforderliche Wachstumsfaktor von 0,5 sicher erreicht wird. Der umu-Test ist dann mit dem so verdünnten Abwasser durchzuführen.

4.1.3 Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung

Werden Abwasserströme, die dem Anhang 22 unterliegen, zusammengeführt, so ist dies keine „Vermischung“ im Sinne der Abwasserverordnung (§ 2 Nr. 6), weil dies keine „Abwasserströme unterschiedlicher Herkunft“ sind. Bei der gemeinsamen Behandlung dieser Abwässer ist die Eliminationsleistung der hierzu eingesetzten Anlagen uneingeschränkt anzurechnen, soweit keine Verlagerung entgegen dem Stand der Technik in andere Umweltmedien erfolgt.

Gemäß § 3 Abs. 4 Abwasserverordnung darf bei Anforderungen an Abwasser vor der Vermischung eine Zusammenführung von Abwasserströmen unterschiedlicher Herkunft „zum Zwecke der gemeinsamen Behandlung zugelassen werden, wenn insgesamt mindestens die gleiche Verminderung der Schadstofffracht je Parameter wie bei getrennter Einhaltung der jeweiligen Anforderungen erreicht wird.“ Dies ist von Bedeutung für die Fälle, in denen ein wesentlicher Anteil (s. Kapitel 1.2) des Abwassers, der nicht dem Anhang 22 unterliegt (z. B. aus der Herstellung von Kohlenwasserstoffen oder aus der Ablagerung von Abfällen), gemeinsam mit Abwasser des Anhangs 22 behandelt wird.

Gemäß § 5 Satz 3 Abwasserverordnung ist der Ort vor der Vermischung auch die Einleitungsstelle in eine öffentliche Abwasseranlage. Daraus folgt, dass bei Indirekteinleitern auch die Eliminationsleistung der kommunalen Kläranlage der Anrechenbarkeit auf die Erreichung der Anforderungen des Teils D des Anhangs 22 grundsätzlich zugänglich ist. Voraussetzung für die Anrechenbarkeit ist gemäß § 3 Abs. 2 Abwasserverordnung allerdings, dass die Anforderungen „nicht durch Verfahren erreicht werden, bei denen Umweltbelastungen in andere Umweltmedien wie Luft oder Boden entgegen dem Stand der Technik verlagert werden.“

Damit ist den Bundesländern die Möglichkeit gegeben, ihre Indirekteinleiter-Regelungen so zu gestalten, dass - unter näher zu definierenden Voraussetzungen - die Wirkung der nachgeschalteten öffentlichen Abwasseranlagen mit eingerechnet werden kann. Soweit die entsprechenden Regelungen der Länder einen Interpretationsspielraum zulassen (z. B. durch einfachen Verweis auf die Abwasserverordnung), werden am Ende des Kapitels 4.1.3.1 Hinweise für die fachliche Betrachtung gegeben.

4.1.3.1 Begrenzung des AOX

Begrenzung des AOX gemäß Teil D

Die Festlegungen von Abs. 1 Nr. 1 in Verbindung mit Abs. 4 gehen von folgendem Grundgedanken aus:

Sämtliche AOX-relevanten Abwasserströme werden mit einer der in Abs. 1 Nr. 1 fixierten Anforderungen als Einzelsollfracht versehen und diese Einzelsollfrachten dann zu einer Gesamtsollfracht aufaddiert. Der Betreiber hat so die Möglichkeit, die realen Minderungsmaßnahmen zur Erreichung der Gesamtsollfracht nach eigenem Ermessen zu gestalten (Kompensationsmodell).

Die Abwasserverordnung fordert in § 3 Abs. 2 ausdrücklich, dass die Anforderungen nicht durch Verfahren erreicht werden dürfen, bei denen Umweltbelastungen in andere Umweltmedien wie Luft oder Boden entgegen dem Stand der Technik verlagert werden. Diese Anforderung wird für den AOX insbesondere dann erfüllt, wenn der Klärschlamm thermisch entsorgt und eine Verflüchtigung von halogenorganischen Verbindungen vermieden wird, was am wirkungsvollsten durch die Abdeckung der Bio-Stufe (gegebenenfalls mit Abluftbehandlung) erreicht wird. Mindestens sind jedoch die Anforderungen des Teils E Abs. 2 des Anhangs 22 einzuhalten. Dadurch wird der Eintrag höherer Konzentrationen von leichtflüchtigen AOX-Anteilen in die Werkskanalisation vermieden, um so einer Ausgasung entgegen zu wirken.

Zur Berechnung der Einzelsollfrachten sind zunächst die spezifischen unter Abs. 1 Nr. 1 a - h für bestimmte Herstellungsbereiche aufgeführten AOX-Werte zugrunde zu legen – vgl. Zeile 1 und 2 der Abbildung 6. Die spezifischen Regelungen der Nr. 1 b und d - h sind neu in den Anhang 22 aufgenommen worden.

Die Anforderungen der Nrn. 1 d und e können nur für Abwasser aus der Herstellung von AOX-relevanten Stoffen zugrunde gelegt werden, das heißt, soweit dort halogenhaltige Stoffe bei der Synthese bzw. der jeweiligen Synthesestufe umgesetzt oder hergestellt werden oder halogenorganische Nebenprodukte entstehen. Dies gilt nicht für Abwasserströme aus Abluftwäschen und aus der Vakuumertzeugung oder aus Synthesestufen, bei denen keine halogenhaltigen Stoffe umgesetzt oder hergestellt werden oder halogenorganische Nebenprodukte entstehen. Für diese Abwasserströme können die Anforderungen nach Nr. 1 d und e nicht zugrundegelegt werden, wenn die AOX-Konzentration am Ort des Entstehens weniger als 1 mg/l beträgt. Es gilt dann Nr. 1 i. Für Abwasserströme mit AOX-Belastungen über 1 mg/l, die aus vorangegangenen Synthesestufen stammen ("Verschleppungen"), werden die Anforderungen nach Nr. 1 d und e zugrundegelegt. Der Einsatz von Halogenkohlenwasserstoffen als Löse- oder Extraktionsmittel reicht allein für die Anwendung der Nr. 1 e nicht aus.

Bei Nr. 1 d sind die aromatischen Zwischenprodukte unabhängig davon einzubeziehen, ob diese verkauft oder werksintern verarbeitet werden. Die Dokumentationen, die Grundlage für die Ableitung der Anforderung der Nr. 1 d waren, liegen bei den jeweiligen Ländervertretern in der im Kapitel 8 genannten Arbeitsgruppe vor.

Abbildung 6: Berechnung der AOX-Gesamtsollfracht

Lfd. Nr.	Betriebsart	Bemerkungen/ Anforderungen	AOX Ist-Wert	Wassermenge	Produktionskapazität	Einzeisollfracht bei 1 mg/l	Einzeisollfracht bei 20 g/t Produkt	Einzeisollfracht Sonderregelung	Anzurechnende Sollfracht
			mg/l	m ³ /a	t/a	kg/a	kg/a	kg/a	kg/a
1	Herstellung Nr.1d	8 mg/l	30	200.000	5.000	-	-	1.600	1.600
2	Herstellung Nr.1f	10 g/t	2	6.600	50.000	-	-	500	500
3	Herstellung Nr.1j	1 mg/l oder 20 g/t	20	176.000	22.000	176	440	-	440
4	Herstellung Nr.1j	1 mg/l oder 20 g/t	15	176.000	4.400	176	88	-	176
5	Anwendung Nr.1j	1 mg/l	3	110.000	-	110	-	-	110
6	Herstellung Nr.1j	1 mg/l oder 20 g/t	70	4.000	nicht definierbar	4	-	-	4
7	Herstellung Nr.1j	gezielte Maßnahme: 1 mg/l oder 20 g/t	0,5	220.000	13.200	220	264	-	264
8	Herstellung Nr.1i	keine gezielte Maßnahme: 0,3 mg/l	0,2	100.000	15.400	-	-	30	30
9	Herstellung	abwasserfrei	-	0	22.000	-	440	-	-
	Anhang 31	Kühlwasser 0,15mg/l	0,12	220.000	-	-	-	33	33
	Anhang 36	0,1 mg/l	0,2	242.000	-	-	-	24	24
S U M M E				1.454.600					3.181
				Der Gesamtablauf des Standorts beträgt 1.454.600 m ³ /a. Die zulässige Gesamtfracht beträgt 3.181 kg/a AOX. Daraus ergibt sich eine Sollkonzentration am Ablauf der ZABA von 2,2 mg/l.					

Die unter Nr. 1 f genannten Herstellungsbereiche entsprechen denen der Nr. 2.3.2.2 des alten Anhangs 22 bei einem unveränderten Wert von 10 g/t, so dass sich hieraus für bestehende Mischungsrechnungen keine Änderung ergibt.

Bei Nr. 1 g und h sind die abweichenden Anforderungen für vorhandene Einleitungen nach Teil F Abs. 4 zu beachten.

Für Abwasserströme, die unter Abs. 1 Nr. 1 a - h nicht geregelt sind, sind gemäß Nr. 1 j die zur Berechnung der Einzelsollfracht zugrunde zu legenden AOX-Werte 1 mg/l oder 20 g AOX/t.

Abs. 1 Nr. 1 j stellt die beiden Berechnungsmöglichkeiten (1 mg/l x Wassermenge oder 20 g/t x Produktionskapazität Zielprodukt) gleichberechtigt nebeneinander - vgl. Zeile 3 und 4 der Abbildung. Die Sollfrachtberechnung über die Produktionskapazität führt in der Regel zu einer höheren zulässigen Fracht. Die produktionsspezifische Fracht darf jedoch nur bei Herstellung und Weiterverarbeitung angewendet werden, bei der Anwendung von halogenorganischen Verbindungen z. B. als Lösemittel darf sie nicht in Ansatz gebracht werden - vgl. Zeile 5 der Abbildung.

Die Anwendung des Konzentrationswertes (1 mg/l) kommt insbesondere dann in Frage, wenn eine eindeutige Zuordnung zu einer Produktion bzw. einem Zielprodukt nicht möglich ist - vgl. Zeile 6 der Abbildung.

Nach den Vorgaben der Nr. 1 j können Abwasserströme mit AOX-Konzentrationen unterhalb 1 mg/l dann berücksichtigt werden, wenn diese Konzentrationen durch gezielte Maßnahmen erreicht werden - vgl. Zeile 7 der Abbildung.

Bei Konzentrationen, die in der Regel den Wert von 1 mg/l unterschreiten, ohne dass diese Konzentration durch gezielte Maßnahmen erreicht wird, ist gemäß Nr. 1 i ein Wert von 0,3 mg/l zugrunde zu legen, wenn eine Konzentration von 0,1 mg/l überschritten wird. Dabei ist es unerheblich, ob die AOX-Belastung aus der Herstellung, Weiterverarbeitung oder Anwendung von Stoffen stammt, vgl. Zeile 8 der Abbildung.

Durch Aufsummierung der ermittelten Einzelsollfrachten erhält man die zulässige Gesamtsollfracht. Abwasserfreie Produktionen können dabei nicht berücksichtigt werden - vgl. Zeile 9 der Abbildung.

Die Ausführungen der Kapitel 4.1.1 und 4.1.5 zur Ermittlung der Einzelsollfrachten und zur Gesamtsollfrachtermittlung sind entsprechend zu beachten.

Setzt sich der Gesamtablauf im wesentlichen aus AOX-relevanten Teilströmen aus der Herstellung, Weiterverarbeitung und Anwendung zusammen, kann auch der Gesamtabwasserstrom zugrundegelegt werden.

Gemäß Abs. 3 gelten die Anforderungen an den AOX nicht für jodorganische Stoffe im Abwasser aus der Herstellung und Abfüllung von Röntgenkontrastmitteln. Es sind hierfür also weder die Anforderungen nach Abs. 1 Nr. 1 j noch nach Abs. 1 Nr. 1 e zugrunde zu legen. Vielmehr muss der Stand der Technik im Einzelfall festgestellt werden.

AOX bei Indirekteinleitern

Bei Vorliegen bestimmter Voraussetzungen kann die Abwasserreinigung hinsichtlich AOX im System Indirekteinleiter/kommunale Kläranlage dem System der Abwasserreinigung bei Direkteinleitern als gleichwertig angesehen werden. Die Berücksichtigung der Eliminationsleistung der kommunalen Kläranlage für AOX bei Indirekteinleitungen wird fachlich als gerechtfertigt angesehen, wenn in Konkretisierung der Forderung von § 3 Abs. 2 Abwasserverordnung

- a) die Luft nicht entgegen dem Stand der Technik auf dem Weg zur zentralen Kläranlage belastet wird,
- b) Gewässer nicht entgegen den Vorgaben des § 18 b WHG (allgemein anerkannte Regel der Technik für Errichtung und Betrieb von Abwasseranlagen) auf dem Wege zur zentralen Kläranlage belastet werden und
- c) die Umwelt nicht entgegen dem Stand der Technik über den Klärschlamm belastet wird.

Punkt a) ist z. B. erfüllt, wenn bei Einleitung in den öffentlichen Abwasserkanal die Konzentration für flüchtige organisch gebundene Halogene (FIOX) 1 mg/l nicht übersteigt oder wenn das industrielle Abwasser der kommunalen Kläranlage mittels einer eigenen Rohrleitung zugeführt wird.

Mit Punkt b) sind sowohl der Schutz des Grundwassers vor defekten Kanälen als auch der Schutz des Oberflächengewässers vor Regenentlastungen bei Mischsystemen angesprochen.

Punkt c) ist erfüllt, wenn der Klärschlamm ordnungsgemäß (z. B. thermisch) entsorgt oder nach den Regeln der Klärschlammverordnung verwertet wird.

Anrechenbar ist unter den vorstehenden Voraussetzungen diejenige AOX-Fracht, die echt eliminiert wird, d.h. biologisch abgebaut oder über den Klärschlamm ordnungsgemäß entsorgt wird.

Anforderungen gemäß Anhang 48 Teil 10

Anhang 48 dient im wesentlichen der Umsetzung von EG-Richtlinien. Sein Teil 10 setzt Anforderungen für bestimmte halogenorganische Verbindungen um.

Gemäß Abs. 2 von Teil D des Anhangs 22 gelten die Anforderungen des Anhangs 48 Teil 10 als eingehalten, wenn die nach obigem Modell ermittelten Anforderungen an den AOX und die allgemeinen Anforderungen nach Teil B des Anhangs 22 eingehalten werden.

4.1.3.2 Begrenzung der sonstigen Stoffe

Bei den „sonstigen Stoffen“ von Teil D Abs. 1 Nr. 2 handelt es sich um eine Auswahl von Metallen und ihren Verbindungen. Die Festlegungen von Abs. 1 Nr. 2 für diese Metalle in Verbindung mit Abs. 4 gehen von folgendem Grundgedanken aus:

Sämtliche relevanten Abwasserströme werden mit einer der in Abs. 1 Nr. 2 fixierten Anforderungen als Einzelsollfracht versehen und diese Einzelsollfrachten dann zu einer Gesamtsollfracht aufaddiert. Der Betreiber hat so die Möglichkeit, die realen Minderungsmaßnahmen zur Erreichung der Gesamtsollfracht nach eigenem Ermessen zu gestalten (Kompensationsmodell).

Zur Berechnung der Einzelsollfrachten sind die in Abs. 1 Nr. 2 genannten Konzentrationswerte mit der jeweiligen Abwassermenge zu multiplizieren. Soweit das Abwasser aus der Herstellung, Weiterver-

arbeitung und Anwendung (HWA) dieser Schwermetalle resultiert, sind die Werte der Spalte I zugrunde zu legen.

Der Abwasseranfall ist vor einer Vermischung und Verdünnung mit anderen metallfreien Teilströmen zu bestimmen. Bei der Sollfrachtermittlung ist von einer realistischen Höchstauslastung auszugehen. Zur Festlegung des Überwachungskonzentrationswertes wird die Gesamtsollfracht durch die korrespondierende Gesamtabwassermenge dividiert.

Die Ausführungen der Kapitel 4.1.1 und 4.1.5 zur Ermittlung der Einzelsollfrachten und zur Gesamtsollfrachtermittlung sind entsprechend zu beachten.

Durch die Spalte mit den Konzentrationswerten II werden Belastungen berücksichtigt, die nicht aus Herstellung, Weiterverarbeitung und Anwendung stammen und im allgemeinen einer gezielten Behandlung nicht zugänglich sind. Diese Abwasserströme sind, soweit ihre Belastungen unterhalb des Konzentrationswertes I liegen, mit dem Konzentrationswert II einzurechnen.

Vereinfachend kann es oftmals genügen, aus dem Kataster die Teilströme mit Konzentrationswerten über denen der Spalte II gesondert zu erfassen und die restlichen, sehr gering belasteten Teilströme nicht in Betracht zu ziehen, da diese Ströme in der Regel nur marginal zur Gesamtfracht beitragen.

In bestimmten Fällen kann eine Metallelimination am Ort des Anfalles auf die Sollwerte der Tabelle nicht erreicht werden, auch wenn Verfahren nach dem Stand der Technik eingesetzt werden. Dies ist insbesondere bei Mutterlaugen mit hoher organischer Belastung z. B. aus der Herstellung von organischen Farben der Fall. Bei der Konzeption des Rechenmodells wurde davon ausgegangen, dass diese Problemfälle durch Kompensation ausgeglichen werden können.

Bei Metallen, die im chemischen Apparatebau z. B. als Legierungsbestandteile von Edelstählen eingesetzt werden, kann ein möglicher Materialabtrag dazu führen, dass die Werte der Spalte II überschritten werden. Dies wird nicht immer durch Kompensation ausgeglichen und bedarf einer Einzelfallbetrachtung.

4.1.3.3 Begrenzung des TOC

Der Absatz 5 des Teils D beinhaltet eine Anforderung an die Mindestelimination der organischen Fracht von Teilströmen. Soweit die eingeleiteten TOC-Restfrachten bestimmte Auslöseschwellen überschreiten, muss für diese Abwasserströme eine TOC-Mindestelimination der organischen Schadstofffracht von 80 % erreicht werden. Alle 3 genannten Auslöseschwellen müssen überschritten sein, damit diese Anforderung zum Tragen kommt. Damit wird ein Anreiz ausgeübt, durch verfahrensintegrierte Maßnahmen mindestens eine der Auslöseschwellen zu unterschreiten.

Für die Anforderung an den TOC ist die Rohfracht des Abwassers am „Ort des Entstehens“ zu Grunde zu legen. Zur Erreichung der 80 %igen TOC-Verminderung sind die jeweils erreichten Frachtminderungen in physikalisch-chemischen und biologischen Abwasserbehandlungsanlagen additiv zu berücksichtigen – also die Summe aller Abwasserbehandlungsstufen. Hierbei können verfahrensintegrierte Maßnahmen nicht angerechnet werden.

Gefordert wird ein Nachweis, dass die Anforderungen für den Teilstrom mit den vorhandenen Abwasserbehandlungsanlagen eingehalten werden, nicht jedoch deren regelmäßige Überwachung.

Die Anforderung für die TOC-Elimination gilt gemäß Teil F Absatz 5 nicht für vorhandene Einleitungen im Sinne von Teil F Abs. 1.

4.1.4 Anforderungen an das Abwasser für den Ort des Anfalls

4.1.4.1 Begrenzung vom Chrom VI

Nach Teil E Abs. 1 gilt die Anforderung für Chrom VI nunmehr für den Ort des Anfalls. Damit ist Chrom VI keiner Kompensationsbetrachtung zugänglich.

4.1.4.2 Begrenzung flüchtiger organisch gebundener Halogene (FIOX)

Bei Abwasser, welches flüchtige organisch gebundene Halogene enthält, ist gemäß Teil E Abs. 2 nachzuweisen, dass ein Wert von 10 mg/l - bestimmt nach Nr. 330 der Anlage zu § 4 der Abwasserverordnung angegeben als Chlorid - eingehalten wird. Sind die im Abwasser enthaltenen flüchtigen organischen Halogenverbindungen bekannt, so kann die Bestimmung auch als Summe der gaschromatographisch bestimmten halogenhaltigen Einzelstoffe erfolgen.

Diese Begrenzung konkretisiert die Anforderung von § 3 Abs. 2 Abwasserverordnung. Sie dient dazu, unerwünschte Strippeffekte in der Kanalisation zu vermeiden. Deshalb gilt die Anforderung auch als eingehalten, wenn sie vor dem Einlauf in eine Kanalisation erreicht wird, sofern vorher kein Austrittsverlust zu befürchten und das Abwasser nicht verdünnt worden ist.

Der Wert ist für die Berechnung der Einzelsollfrachten gemäß Teil D Abs. 1 Nr. 1 unbeachtlich. Hierfür ist auch bei diesen Abwasserströmen ein AOX-Wert gemäß Teil D Abs. 1 Nr. 1 a - j zugrunde zu legen.

4.1.5 Ermittlung des Überwachungswertes für CSB, AOX und Schwermetalle (Bilanzierungsmodell)

Anhang 22, Abschnitt C und D, enthält die allgemeine Verfahrensweise zur Begrenzung von CSB, AOX und Schwermetallen: „... ist in der wasserrechtlichen Zulassung die Gesamtfracht je Parameter in 0,5 oder 2 Stunden zu begrenzen. Die jeweilige Gesamtfracht ergibt sich aus der Summe der Einzelfrachten der einzelnen Abwasserströme. Die einzuhaltende Gesamtfracht bezieht sich auf die Konzentration in der qualifizierten Stichprobe oder der 2-Std.-Mischprobe und den mit der Probenahme korrespondierenden Abwasservolumenstrom in 0,5 oder 2 Stunden.“

Danach werden die zulässigen Frachtwerte für CSB, AOX und Schwermetalle im Abwasser chemischer Werke durch Addition berechnet. Hierfür werden für die einzelnen Entstehungsorte Einzelsollfrachten ermittelt, die anschließend zur Gesamtsollfracht addiert werden. Die Einzelsollfrachten werden durch Multiplikation einer **Bezugsmenge** (Volumenstrom, Rohfracht, Produktionsmenge) mit einer **Anforderungsgröße** (Konzentration, Eliminationsfaktor, spezifische Fracht) erhalten (siehe Tabelle 1). Aus der Gesamtsollfracht wird der Überwachungswert abgeleitet. Bei längerfristigen abwasserrelevanten Änderungen der Produktionsgegebenheiten ist der Überwachungswert anzupassen.

Im einzelnen umfasst die Ermittlung des Überwachungswertes folgende Schritte:

- Ermittlung repräsentativer Bezugsmengen,
- Berücksichtigung der jeweiligen Produktionsauslastung,
- Zuordnung der jeweiligen Anforderungsgröße,

- Berechnung der Einzelsollfrachten,
- Addition der Einzelsollfrachten zur Gesamtsollfracht,
- Ggf. Umrechnung auf Kurzzeitwerte (2 h; 0,5 h),
- Ggf. Berücksichtigung der zeitlichen Überlagerung von Kampagnenproduktionen.

Die o. g. Konzentration, die sich auf die einzuhaltende Gesamtfracht bezieht, ergibt sich, wenn die Gesamtsollfracht durch die korrespondierende Gesamtabwassermenge dividiert wird.

Nur für den Dienstgebrauch

Tabelle 1 : Sollfrachtermittlung für CSB, AOX, Schwermetalle

A	B	C	D	E	F	G	H
Bezugspunkt	Bezugsmenge	Anforderungsgröße	Berechnung der Einzelsollfracht S	Parameter	Herkunft **	Konzentrationsbereich [mg/l]	Anforderungswert
Produktion	Produktionsmenge PM	Spezifische Fracht SF [g/t]	$S=PM \times SF$	AOX***	H, W	c>1 c<1 ****	20 g/t 20 g/t
Entstehungs-ort	Abwassermenge Q	Sollkonzentration SK [g/m ³]	$S=Q \times SK$	CSB	-	c>50000 75<c<750	2500 mg/l 75 mg/l
				AOX***	H, W, A H, W, A -	c>1 c<1**** 0,1<c<1,0	1 mg/l 1 mg/l 0,3 mg/l
				SM*	H, W, A sonstige	- NWG<c<Liste I	Liste I Liste II
Entstehungs-ort	Rohfracht F	Sollelimination SE [%]	$S=F \times (1-SE/100)$	CSB	-	750<c<50000 c<75	90 % 0 %

* SM: Schwermetalle

** H, W, A: Herstellung, Weiterverarbeitung, Anwendung (parameterbezogen)

*** abweichende Anforderungswerte für spezifische Produktionsbereiche nicht aufgeführt

**** bei gezielten Maßnahmen

Ermittlung repräsentativer Bezugsmengen:

Als Bezugsmengen dienen der Abwasservolumenstrom am Entstehungsort (bei CSB, AOX, Schwermetalle), die Produktionsmenge (bei AOX) und die Rohfracht am Entstehungsort (s. Tabelle 1). Die Sollfrachtermittlung setzt gedanklich die Erfüllung der allgemeinen Anforderungen gemäß Teil B in Bezug auf den Volumenstrom voraus, wenn erkennbar ist, dass dadurch die Sollfracht beeinflusst wird.

Die Rohfrachten können direkt durch Messung oder ggf. indirekt (s. CSB, Kap. 4.1.2) durch Bilanzierung ermittelt werden. Auch wenn sich im Anhang 22 die einzuhaltende Gesamtfracht auf 0,5 h oder 2 h bezieht, stützt sich die Ermittlung durch Messung in der Praxis auf Messungen über längere Zeiträume in der Form von z. B. Tagesmischproben oder 14-Tagesmischproben, weil

- die gleichzeitige Messung der Rohfrachten in einem chemischen Großbetrieb bei der Vielzahl von Einzelströmen nicht praktikabel ist,
- mit einzelnen Kurzzeitproben keine repräsentativen Frachten ermittelt werden und
- die Vergleichmäßigung im gesamten Abwassersystem zu berücksichtigen ist.

Die Bezugsmengen sollen repräsentativ sein; im allgemeinen sind die Durchschnittsmengen für die jeweiligen Produktionen/Abwasserströme in einem hinreichenden Bezugszeitraum (im allgemeinen ein Jahr) zugrunde zu legen. Damit wird auch eine eingeschränkte Plausibilitätsprüfung durch Vergleich der bilanzierten und gemessenen Gesamtfracht ermöglicht.

Berücksichtigung der jeweiligen Produktionsauslastung:

Die Bezugsmengen für die einzelnen Produktionen (Abwasseranfall, Konzentration, Produktionskapazität) müssen sich gemäß § 2 Nr. 4 der Abwasserverordnung auf die der wasserrechtlichen Zulassung zugrunde liegende Produktionskapazität beziehen. Diese kann niedriger sein als die genehmigte Produktionskapazität nach BImSchG. Die Bezugsmengen sind auf eine realistische Höchstauslastung der einzelnen Produktionen und des Werkes hochzurechnen. Die realistische Höchstauslastung kann weder die höchste technisch mögliche Produktionsmenge noch die aufgrund der Marktnachfrage und der Produktionsplanung zu erwartenden Produktionsmenge übersteigen. Sofern keine klaren Trends in der Produktionsentwicklung erkennbar sind, können z. B. die höchsten Jahresproduktionsmengen der letzten 4 Jahre zugrunde gelegt werden.

Die Rohfrachten bzw. der Abwasseranfall können mit dem Auslastungsgrad der Produktion korreliert und damit auf Höchstauslastung hochgerechnet werden.

Zuordnung der jeweiligen Anforderungsgröße:

Art und Wert der Anforderungsgröße richten sich nach dem Konzentrationsbereich des jeweiligen Parameters im Abwasser am Entstehungsort und/oder nach der Herkunft des Abwassers (Herstellung, Weiterverarbeitung, Anwendung; spezifische Produktionsbereiche) (s. Tabelle 1).

Berechnung der Einzelsollfrachten:

Die Einzelsollfrachten berechnen sich durch Multiplikation von Bezugsmenge und Anforderungsgröße, beispielsweise Produktionskapazität [t] x 20 g/t (AOX) oder CSB-Rohfracht x 0,1 (Eliminationsfaktor bei Sollelimination 90%).

Addition der Einzelsollfrachten zur Gesamtsollfracht:

Die Einzelsollfrachten sind zur Gesamtsollfracht zu summieren. Die Gesamtsollfracht bezieht sich auf den Überwachungspunkt. Bei zentraler Endbehandlung ist dies in der Regel deren Ablauf.

Verfügt ein Werk über mehrere getrennte Endbehandlungsanlagen mit getrennter Einleitung, ist, soweit möglich, für jede Einleitungsstelle getrennt die jeweilige Gesamtsollfracht zu ermitteln.

Umrechnung auf Kurzzeitwerte (2 h; 0,5 h):

Gemäß Anhang 22 ist in der wasserrechtlichen Zulassung die Gesamtsollfracht je Parameter in 0,5 oder 2 Stunden zu begrenzen. Sofern sich nicht bereits die ermittelten Sollfrachten auf 0,5 bzw. 2 h beziehen, ist die Gesamtsollfracht entsprechend umzurechnen, d.h. bei Jahresfrachten durch 17.200 bzw. 4.300 zu dividieren.

Berücksichtigung der zeitlichen Überlagerung von Kampagnenproduktionen:

Die beschriebene Ermittlung der Gesamtsollfracht auf der Basis von (Jahres)durchschnittsmengen ist ggf. um eine Berücksichtigung der spezifischen Verhältnisse von Kampagnenproduktionen zu erweitern. Bei diesen wird das Produkt in Chargenbetrieben nicht im gesamten Jahr, sondern an wenigen Tagen oder über mehrere Wochen oder Monate in Mehrzweckanlagen hergestellt. Das bedeutet, dass bei Kumulierung von Produktionen auch bei Vergleichmäßigung des Abwassers zufällig eine größere Fracht pro Tag eingeleitet wird, während bei versetzter Fahrweise kleinere Frachten anfallen.

Um diesen Umstand zu berücksichtigen, stehen insbesondere folgende Verfahrensweisen zur Auswahl:

– Empirische Ermittlung

Der Einleiter benennt die Produktionszeiten im Erhebungszeitraum bzw. gibt die Produktionen für die Phase maximaler Auslastung an (bezogen auf die maximale Anzahl von Produktionen, max. Gesamtproduktionsmenge oder maximale Gesamtemission). Der Sollfrachtermittlung wird die Phase maximaler Auslastung zugrunde gelegt.

– Statistische Auswertung von Simulationsrechnungen

Liegen für die einzelnen Produktionen die Werte für die Produktionsdauer (bei Batchprozessen: maximale realistische Anzahl von Chargen, Produktionsdauer/Charge) und die dazugehörigen chargenbezogenen Sollfrachten vor, kann die zeitliche Streuung der anfallenden Gesamtsollfracht durch Simulation stochastischer (zufallsgesteuerter) Produktionsereignisse am PC abgeleitet werden. Das Verfahren eignet sich auch für gemischt kontinuierlich-/kampagnenweise produzierende Werke.

– Ermittlung mit Hilfe eines empirischen Perzentilfaktors

Bei dieser Variante, die aus pragmatischen Gründen am häufigsten angewandt wird, wird die Streubreite der gemessenen Fracht im Gesamtabwasser der zeitlichen Überlagerung der Einzel(soll)-frachten gedanklich gleichgesetzt. Die Gesamtsollfracht wird zunächst wie beschrieben auf der Basis von z. B. Jahresmengen ermittelt und auf 2 h bzw. 0,5 h umgerechnet. Für den gleichen Zeitraum (z. B. ein Jahr) wird für das Gesamtabwasser (Zulauf oder Ablauf der ZABA) aus dem vorhandenen Datenkollektiv für die eingeleitete Fracht der arithmetische Mittelwert und ein unter Berücksichtigung der Überwachungshäufigkeit repräsentativer Wert für eine hohe

Gesamtproduktion (90- oder 95-Perzentil) ermittelt. Aus dem Quotienten des 90 %- oder 95 %- Wertes zum durchschnittlichen 2 h-Wert ergibt sich ein bestimmter Faktor. Multipliziert man diesen Perzentilfaktor mit der oben bestimmten mittleren 2 h-Sollfracht, hat man die Sollfracht (Überwachungswert) ermittelt. Dies betrifft Werke, bei denen Kampagnenproduktionen den größeren Anteil an der Gesamtsollfracht haben. Tragen Kampagnenproduktionen in geringerem Maße zur Gesamtsollfracht bei, können sie durch Multiplikation der jeweiligen Einzelfrachten mit dem Perzentilfaktor berücksichtigt werden.

4.1.6 Anforderungen für vorhandene Einleitungen

Mit der 6. Novelle zum Wasserhaushaltsgesetz ist festgelegt, dass für vorhandene Einleitungen in der Abwasserverordnung abweichende Anforderungen festgelegt werden, wenn und soweit die nach den Anforderungen für neue Einleitungen erforderlichen Anpassungsmaßnahmen unverhältnismäßig für vorhandene Einleitungen wären (§ 7a Abs. 2 WHG). Davon wird in der Neufassung des Anhangs 22 mit Teil F Gebrauch gemacht.

In Teil F werden abweichende Anforderungen für vorhandene Einleitungen festgelegt, die aus Anlagen stammen, die bei Inkrafttreten der Neufassung des Anhangs 22 am 1. Januar 1999 rechtmäßig im Betrieb waren oder mit deren Bau zu diesem Zeitpunkt rechtmäßig begonnen worden ist.

Für diese Einleitungen gelten die Bestimmungen der Teile A, B, C und D des Anhangs 22, soweit in den Absätzen 2 bis 5 des Teils F keine abweichenden Anforderungen festgelegt sind.

Die Regelungen des Absatzes 2 von Teil F zielen darauf ab, dass bestehende Kataster nicht überarbeitet und nicht erneut überprüft werden müssen. Hierzu werden die Regelungen des alten Anhangs 22 beibehalten, wonach der Nachweis der Einhaltung der allgemeinen Anforderungen in einem Abwasserkataster nur für 90 % der jeweils parameterbezogenen Gesamtfrachten zu erbringen ist und wonach der Einsatz abwasserfreier Verfahren zur Vakuumerzeugung und bei der Abluftreinigung nur für die Parameter zu prüfen ist, für die diese Anforderung bereits bisher Gültigkeit hatte.

Die Anforderungen des Teils C an den CSB gelten nicht für vorhandene Einleitungen aus der Herstellung von Polyacrylnitril.

Durch Absatz 4 werden für die Herstellung von PVC in bestehenden Anlagen abweichend von der auf 5 g/t verschärften Anforderung nach Teil D Abs.1 Nr.1h die Anforderungen des alten Anhangs 22 mit 1 mg/l oder 20 g/t beibehalten. Für die Herstellung von EDC und VC in bestehenden Anlagen wird die Anforderung zwar auf 5 g/t verschärft, aber nicht im selben Maße wie für Neuanlagen nach Teil D Abs.1 Nr. 1g mit 2 g/t.

Nach Absatz 5 gelten für vorhandene Einleitungen im Sinne Abs. 1 Teil F die Anforderungen für das erbgutverändernde Potential nach Teil C Abs.1 und die Anforderungen für den TOC nach Teil D Abs.5 nicht.

4.2 Weitergehende Anforderungen

Wenn aus Gründen des Gewässerschutzes weitergehende Anforderungen an die Einleitung der organischen Fracht zu stellen sind, können durch geeignete gezielte Maßnahmen, insbesondere in höher belasteten Abwasserströmen, geringere Schadstofffrachten erreicht werden.

4.3 Alternative anlagenbezogene Anforderungen und Überwachungsregeln

Keine

4.4 Berücksichtigung internationaler und supranationaler Regelungen

In der IKSR-Empfehlung „Internationaler Stand der Technik im Industriebereich – ORGANISCHE CHEMIE –“ vom 9. Juli 1992 sowie in der IKSE-Empfehlung „Gemeinsame Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwässern aus dem Industriebereich chemische und pharmazeutische Industrie“ vom 21./22.10.1997 sind für die Abwässer und ihre Behandlung Regelungen getroffen, die von Anhang 22 abgedeckt werden.

In der „PARCOM-Recommendation 94/4 on Best Available Techniques for the Organic Chemical Industry“ vom 13. – 17. Juni 1994 sowie in der HELCOM-Recommendation 16/5 „Requirements for Discharging of Waste Water from the Chemical Industry“ vom 15.3.1995 sind für die Abwasservermeidung und -behandlung Regelungen getroffen, die von Anhang 22 abgedeckt werden.

Mit dem Anhang 22 wird den Forderungen folgender EG-Richtlinien entsprochen:

- 83/513/EWG vom 26. September 1983 betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für Cadmiumableitungen (ABl. EG Nr. L 291 S. 1)
- 84/156/EWG vom 8. März 1984 betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für Quecksilberableitungen mit Ausnahme des Industriezweiges Alkalichloridelektrolyse (ABl. EG Nr. L 74 S. 49 und Nr. L 99 S. 38)

Mit dem Anhang 22 in Verbindung mit dem Anhang 48 wird den Forderungen folgender EG-Richtlinien entsprochen:

- 86/280 EWG vom 12. Juni 1986 betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele bestimmter gefährlicher Stoffe im Sinne der Liste I im Anhang der Richtlinie 76/464/EWG (Tetrachlorkohlenstoff, DDT, Pentachlorphenol) (ABl. EG Nr. L 181 S. 16)
- 88/347/EWG vom 16. Juni 1988 betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für Ableitungen von Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien, Chloroform und Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin (ABl. EG Nr. L 158 S. 35)
- 90/415/EWG vom 27. Juli 1990 betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für Ableitungen von 1,2-Dichlorethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen und Trichlorbenzol (ABl. EG Nr. L 219 S. 49)

In der „OSPAR Decision 98/4 on Emission and Discharge Limit Values for the Manufacture of Vinyl Chloride Monomer (VCM) including the Manufacture of 1,2-dichloroethane (EDC)“ und der „OSPAR Decision 98/5 on Emission and Discharge Limit Values for the Vinyl Chloride Sector, Applying to the Manufacture of Suspension-PVC (s-PVC) from Vinyl Chloride Monomer (VCM)“, beide vom 22. – 23. Juli 1998 und Gegenstand der 1. OSPAR-Verordnung vom 28.07.1999, sind Regelungen getroffen, die von Anhang 22 nicht abgedeckt werden.

5 Übergangsregelungen und -fristen (§ 7 a Abs. 3 WHG)

Die Anforderungen an **CSB**, **Stickstoff**, **Phosphor** und **Schwermetalle** werden von den Betrieben, für die bisher bereits der Anhang 22 zur Rahmen-AbwasserVwV galt, weitgehend eingehalten. Für Betriebe, die neu in den Anwendungsbereich des Anhangs 22 zur AbwV aufgenommen wurden, soweit dort die Anforderungen noch nicht eingehalten werden, erscheint für die Durchführung der notwendigen Maßnahmen ein Zeitraum von 3 Jahren angemessen.

Die Anforderungen an **AOX** werden von Betrieben, die EDC/VC/PVC herstellen, bereits eingehalten. In anderen Bereichen, insbesondere bei den Herstellern von Farbstoffen und Farbstoffvorprodukten sowie der pharmazeutischen Industrie, soweit dort die Anforderungen noch nicht eingehalten werden, erscheint eine Übergangsfrist von maximal 3 bis 5 Jahren angemessen.

Die Anforderungen an **G_D**, **G_A** und **G_L** werden von der überwiegenden Mehrzahl der Betriebe (über 90 %) bereits sicher eingehalten. Unter Berücksichtigung der besonderen Probleme, die die Zuordnung entsprechender Toxizitäten zu den Abwasseranfallstellen bereitet, erscheint für die übrigen Betriebe eine Übergangsfrist von bis zu 5 Jahren angemessen.

6 Hinweise zur Fortschreibung

Mit Neufassung des Anhangs 22 von 1998 sind die Erfahrungen mit der Umsetzung der Anforderungen des Anhangs von 1991 (geändert 1995) umgesetzt und zwischenzeitliche technische Fortschritte berücksichtigt. Der damit dokumentierte Stand der Technik wird sich kontinuierlich weiterentwickeln. Da allerdings wesentliche Fortschritte in erster Linie in innerbetrieblichen Umstellungen zu erwarten sind, ist eine Fortschreibung erst nach einem längeren Zeitraum zu erwarten.

7 Literatur

- [1] Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, VCH-Verlagsgesellschaft mbH, 1995, Weinheim.
- [2] Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, 4. Auflage, Carl Hanser Verlag München 1982.
- [3] Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, Band IV, 1995, Band VI, 1986, Verlag von Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin.
- [4] ATV-Arbeitsgruppe 7.2.25, Arbeitsbericht: Organisch belastete 'Mischabwässer' aus chemischen Produktionen Korrespondenz Abwasser (1989), Nr. 9, S. 1085 - 1092.
- [5] GVC-Tagung "Verfahrenstechnik der mechanischen, thermischen, chemischen und biologischen Abwasserreinigung", 19. - 21. Oktober 1992, Würzburg.
- [6] Kaltenmeier, D., Abwasserreinigung nach dem Stand der Technik in chemischen Großbetrieben, Korrespondenz Abwasser (1990), Nr. 5, S. 534 - 541.
- [7] Kaltenmeier, D., Umsetzung der Abwasserverwaltungsvorschriften im Bereich der Chemieindustrie, Korrespondenz Abwasser (1991), S. 1192 - 1198.

- [8] Führer W., Weikard J., Schaffner H., Überlegungen zur Ableitung von Überwachungswerten für den Zwei- bzw. Halbstundenzeitraum aus Abwasserkatastererhebungen auf Jahresdurchschnittsbasis, Korrespondenz Abwasser (1994), Nr. 9, S. 1606 - 1610.
- [9] Falcke H., Berücksichtigung der Produktionsauslastung und Vergleichmäßigung bei der Sollfrachtermittlung bei chemischen Werken, Korrespondenz Abwasser (1996), Nr. 6, S. 1077 - 1088.
- [10] Mann T., Biologisch-Adsorptive Abwasserreinigung, Korrespondenz Abwasser (1989), Nr. 9, S. 968 - 974.
- [11] Horak O., Katalytische Naßoxidation von biologisch schwer abbaubaren Abwasserinhaltsstoffen unter milden Reaktionsbedingungen, Chem.-Ing.-Tech. (1990), Nr. 7, S. 555 - 557.
- [12] Strenge U., Vermeidung und Verwertung von Abfallschwefelsäuren aus der Chemischen Industrie, UTA (1995), Nr. 2, S. 125 - 129.
- [13] Verfahrensberichte zur Abwasserbehandlung, Verband der Chemischen Industrie e.V., Frankfurt
- | | | |
|---------------|--|----------------|
| - 1. Bericht | „Abwasserverbrennung“ | März 1988 |
| - 2. Bericht | „Abwassereindampfung“ | April 1975 |
| - 3. Bericht | „Adsorptive Abwasserreinigung“ | März 1988 |
| - 4. Bericht | „Abwasserreinigung mittels Reversosmose und Ultrafiltration“ | Februar 1976 |
| - 5. Bericht | „Abwasserreinigung durch Extraktion“ | Juni 1976 |
| - 6. Bericht | „Nassoxidation unter Druck“ | September 1994 |
| - 7. Bericht | „Flockung und Fällung“ | September 1977 |
| - 8. Bericht | „Abwasserreinigung durch Ozonisierung“ | August 1996 |
| - 9. Bericht | „Abwasserreinigung mit Ionenaustauschern und Adsorberharzen“ | August 1978 |
| - 10. Bericht | „Abwasserreinigung durch Strippung und Destillation“ | Oktober 1985 |
| - 11. Bericht | „Abwasserreinigung durch anaerobe biologische Behandlung“ | Juni 1986 |
| - 12. Bericht | „Elimination von Ammonium aus Abwässern“ | Februar 1989 |
| - 13. Bericht | „Abwasserreinigung durch Denitrifikation“ | Juli 1990 |
| - 14. Bericht | „Filtration und Flockungsfiltration“ | Dezember 1992 |
| - 15. Bericht | „Nasschemische Oxidationsverfahren“ | Mai 1996 |

Die Grundlagen für den Anhang 22 wurden in der Zeit vom Februar 1995 bis Mai 1998 in einer Arbeitsgruppe aus Behörden- und Industrievertretern unter der Leitung von Herrn Oberchemierat Dr. Kaltenmeier (Regierungspräsidium Freiburg) erarbeitet. Mitglieder der Arbeitsgruppe waren:

Herr Dipl.-Ing. Brauch, Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Hildesheim

Herr Dipl.-Ing. Ehm, Regierungspräsidium, Darmstadt

Herr Dr. Fährmann, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München

Herr Dr. Falcke, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen

Herr Dr. Fritzmann, BASF AG, Ludwigshafen

Herr Dr. Führer, Bayer AG, Leverkusen

Herr Dr. Geywitz, InfraServ Höchst, Frankfurt/Main

Frau Gründig, Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Dresden

Herr Dr. Hahn, Umweltbundesamt, Berlin

Herr Dipl.-Ing. Knittel, Bezirksregierung Rheinhessen-Pfalz, Neustadt a.d.W.

Frau Dr. Kordts, Staatliches Amt für Umweltschutz, Halle (Saale)

Frau Dr. Müller, Amt für Technischen Umweltschutz, Hamburg

Herr Dipl.-Ing. Skalicky, Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main

Herr Dr. Wunderlich, Umweltbundesamt, Berlin

Nur für den Dienstgebrauch