

**Hinweise und Erläuterungen
zum Anhang 46
- STEINKOHLVERKOKUNG -**

der Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser
in Gewässer

2001

Inhaltsverzeichnis

1	Anwendungsbereich	4
2	Abwasseranfall und Abwasserbehandlung	4
2.1	Herkunft, Menge und Beschaffenheit des Rohabwassers	4
2.1.1	Herstellungsverfahren	4
2.1.2	Herkunft, Anfall und Beschaffenheit des Abwassers	5
2.2	Abwasservermeidungsverfahren und Abwasserbehandlungsverfahren .	8
2.2.1	Maßnahmen zur Abwasservermeidung und Abwasserverminderung...	8
2.2.2	Maßnahmen zur Abwasserbehandlung	8
2.3	Abfallverwertung und Abfallbeseitigung	10
2.3	Abfallverwertung und Abfallbeseitigung	11
3	Auswahl der Parameter, für die Anforderungen zu stellen sind	11
3.1	Hinweise für die Auswahl der Parameter.....	11
3.2	Hinweise für die Auswahl von Parametern, die gegebenenfalls im Einzelfall zusätzlich begrenzt werden sollen	13
4	Anforderungen an die Abwassereinleitung	14
4.1	Anforderungen nach § 7 a WHG	14
4.2	Weitergehende Anforderungen	14

4.3	Alternative anlagenbezogene Anforderungen und Überwachungsregelungen.....	14
4.4	Berücksichtigung internationaler und supranationaler Regelungen	14
5	Übergangsregelungen und – fristen (§ 7 a Abs. 3 WHG)	15
6	Hinweise zur Fortschreibung	15
7	Literatur	15
8	Erarbeitung der Grundlagen.....	16

Nur für den Dienstgebrauch

1 Anwendungsbereich

Dieser Anhang gilt für Abwasser, dessen Schadstofffracht im Wesentlichen aus der Steinkohleverkokung stammt.

Dieser Anhang gilt nicht für Abwasser aus

- der Verarbeitung von Kohlewertstoffen wie Teer, Phenolatlauge, Rohphenolöl und Rohbenzol,
- der Kokslöschung,
- indirekten Kühlsystemen und
- der Betriebswasseraufbereitung.

Das bei der Steinkohleverkokung anfallende Abwasser wird nach Behandlung überwiegend direkt in Oberflächengewässer eingeleitet.

Deutschland verfügt zur Zeit über 6 Kokereien, davon zwei Zechenkokereien und vier Hüttenkokereien. Insgesamt erzeugten diese Kokereien bei einer Einsatzmenge von etwa 13 Mio t Kohle¹⁾ im Jahr 1998²⁾ ca. 10 Mio t Koks³⁾. Dabei entstand kokereispezifisches Abwasser in einer Menge von rund 4 Mio. m³.

2 Abwasseranfall und Abwasserbehandlung

2.1 Herkunft, Menge und Beschaffenheit des Rohabwassers

2.1.1 Herstellungsverfahren

Koks wird durch trockene Destillation unter Luftabschluss aus Steinkohle gewonnen. Während dieses Verkokungsvorgangs entweichen aus der Steinkohle alle unter den Prozessverhältnissen flüchtigen Bestandteile. Sie bilden das Rohgas, das etwa 25 % bis 30% der eingesetzten Kohle ausmacht. Hauptbestandteile des Rohgases sind:

¹⁾ wasser-/aschefrei

²⁾ unter Berücksichtigung der noch in Betrieb befindlichen Kokereien Fürstenhausen/Saar und Hassel/Gelsenkirchen

³⁾ bei 10% Feuchte und ca. 300 l Abwasser je t Einsatzkohle

- Wasserstoff 55 - 65 %
- Methan 20 - 25 %
- Kohlenmonoxid 4 - 7 %
- Stickstoff 1,5 - 2,5 %
- Kohlendioxid 1 - 2 %
- Sonstige 5 %.

Das Rohgas wird zur Verwendung als Brennstoff gekühlt und gereinigt. Dabei fallen Kondensate an, die im wesentlichen Schwefelwasserstoff/Sulfide, Ammoniak/ Ammonium, Cyanwasserstoff/Cyanid und Phenole enthalten.

Schwefelwasserstoff und Ammoniak werden ausgewaschen. Das Waschwasser wird in Entsäurern und Abtreibern durch Strippung mit Dampf von seinen flüchtigen Bestandteilen, insbesondere von freiem Ammoniak und Schwefelwasserstoff befreit. Durch Zusatz von Natronlauge kann auch das Ammonium aufgeschlossen und als Ammoniak abgetrieben werden. Die früher übliche Entphenolung des Kohlewassers wurde durch biologische Behandlungsverfahren ersetzt.

2.1.2 Herkunft, Anfall und Beschaffenheit des Abwassers

Kokereiabwasser ist aufgrund der Entstehungsgeschichte der Kohle und des Verkokungsprozesses hauptsächlich mit organischen Inhaltsstoffen belastet. Die Kohle hat je nach Lagerstätte unterschiedliche Gehalte an anorganischen Salzen, in der Hauptsache Chloride, und Stickstoffverbindungen.

Das kokereispezifische Abwasser setzt sich zusammen aus dem reinen Kohlewasser, das beim Verkokungsvorgang aus der eingebrachten Kohlefeuchte und dem Bildungswasser aus chemischen Reaktionen entsteht, sowie Wasser, das zur Reinigung des Koksofengases benötigt wird. Der spezifische Anfall dieses Kokereiabwassers beträgt etwa 0,3 m³ je t Einsatzkohle. Eine schematische Darstellung der jeweiligen Abwasserteilströme einer Kokerei zeigt die folgende Abbildung 1.

Die Beschaffenheit des Kokereiabwassers hängt von den unterschiedlichen Verkokungsverfahren (Schütt- oder Stampfbetrieb), den Einsatzkohlen und den unter-

schiedlichen Techniken der Gasbehandlung ab. Grundsätzlich ist der Anteil an flüchtigen Bestandteilen der Einsatzkohle im Stampfbetrieb höher als der im Schüttbetrieb. Infolge des kleineren Gassammelraumes beim Stampfbetrieb und der dadurch bedingten geringeren Aufenthaltsdauer des Rohgases werden in diesem Fall CSB-bildende und organische Stickstoffverbindungen weniger zersetzt und gelangen daher bei der Kondensation des Gases vermehrt ins Abwasser. Daher ist beim Stampfbetrieb mit bis zu zwei- bis dreifach höheren Rohfrachten an CSB und organischen Stickstoffverbindungen auszugehen.

Zu den wesentlichen Inhaltsstoffen und Parametern des kokereispezifischen Abwassers können folgende Konzentrationsbereiche angegeben werden (siehe Tabelle). Sie beziehen sich auf das Kohlewasser nach Filtration über Kiesfilter (vgl. Abbildung 1 Punkt A).

Tabelle:

Wesentliche Inhaltsstoffe und Parameter kokereispezifischen Abwassers

Parameter	mg/l		
Ammonium, gesamt	5000	bis	10000
Ammonium, frei	2500	bis	4000
Sulfid	500	bis	400
Cyanid, leicht freisetzbar	1	bis	1000
Phenolindex	1000	bis	4000
Heterozyklische organische Verbindungen	ca. 300		
Thiocyanat	250	bis	600
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	7000	bis	15000
Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB ₅)	2000	bis	4000
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	ca. 1		
Benzol und Derivate	20	bis	30

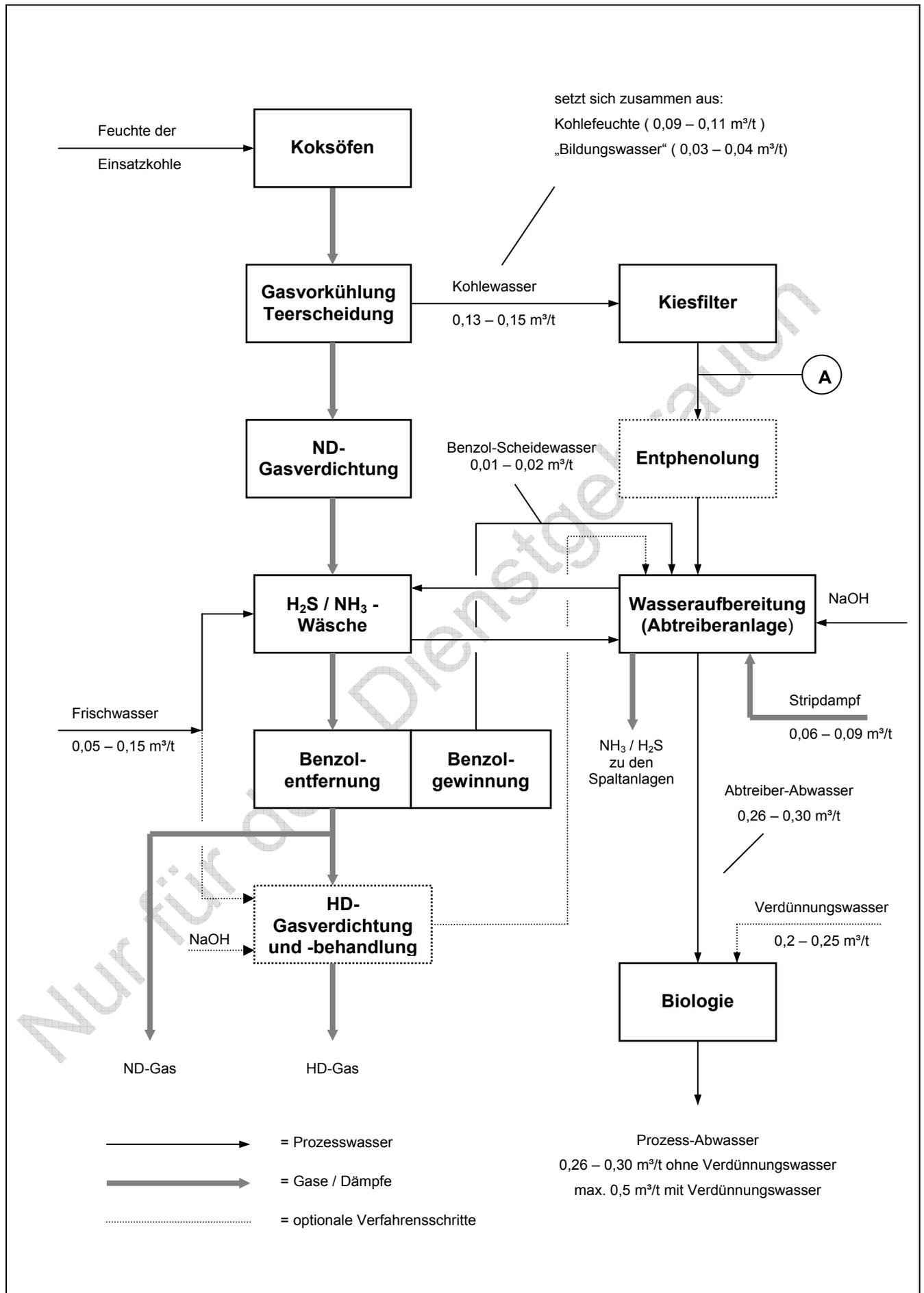


Abb. 1 Prozessabwasser einer Kokerei (Schematische Darstellung der Teilströme)

2.2 Abwasservermeidungsverfahren und Abwasserbehandlungsverfahren

2.2.1 Maßnahmen zur Abwasservermeidung und Abwasserverminderung

Durch den teilweisen Verzicht des Einsatzes von Frischwasser bei der Schwefelwasserstoff/Ammoniak-Wäsche und die Optimierung des Dampfverbrauchs bei der Strippung (Abtreiberanlage) kann der Anfall von Abwasser reduziert werden.

2.2.2 Maßnahmen zur Abwasserbehandlung

Die Abwasserreinigung in Kokereien umfasst folgende Verfahrensschritte:

- Filtration
- Basische Strippung
- Biologische Reinigung

Zur Abscheidung von teerhaltigen Partikeln aus dem Kohlewasser wird ein **Kiesfilter** verwendet, der regelmäßig rückgespült wird. Hierdurch wird insbesondere der Gehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) entscheidend vermindert. Das Rückspülgut wird der Teerscheidung zugeführt.

Die **Strippung** ist ein wichtiger Verfahrensschritt zur Reinigung hochbelasteten Abwassers. Hierbei werden in einer Abtreiberkolonne durch Wasserdampf die im Abwasser vorhandenen flüchtigen Stoffe ausgetrieben und in weiteren Prozessschritten verarbeitet, wie z.B. im Claus-Prozess, bei der Schwefelsäureherstellung und / oder Ammoniumsulfatgewinnung. Bei der Strippung werden vorzugsweise folgende Inhaltsstoffe weitgehend entfernt: Schwefelwasserstoff, wasserdampf-flüchtige Phenole, Cyanide, leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe, insbesondere Aromaten, Ammoniak und Ammonium. Durch geregelte Zugabe von Natronlauge (pH 9 - 9,5) wird erreicht, dass das Ammonium in strippbares Ammoniak umgesetzt wird und der in der Lösung enthaltene Cyanwasserstoff (HCN) nicht als Cyanid im Wasser verbleibt.

Für die **biologische Behandlung** des Kokereiabwassers wird das Belebtschlammverfahren eingesetzt, das in Verbindung mit der Denitrifikation und Nitrifikation den Stand der Technik auch für die Entfernung des Stickstoffs darstellt. Ein Beispiel für eine biologische Abwasserbehandlung mit Nitrifikation und vorgeschalteter Denitrifikation zeigt die Abbildung 2. Das kokereispezifische Abwasser ist besonders durch einen hohen Gehalt an organischen Stickstoffverbindungen (Amine, heterocyclische Verbindungen, Thiocyanate) gekennzeichnet. Daher kommt der Auslegung der Biologie hinsichtlich der Stickstoffentfernung eine entscheidende Bedeutung zu. Ein weitgehender Abbau des Stickstoffs gewährleistet gleichzeitig eine optimale Entfernung des CSB. Zur Vermeidung toxischer Effekte durch die im Abwasser enthaltenen Inhaltsstoffe wird verschiedentlich Verdünnungswasser verwendet.

Nur für den Dienstgebrauch

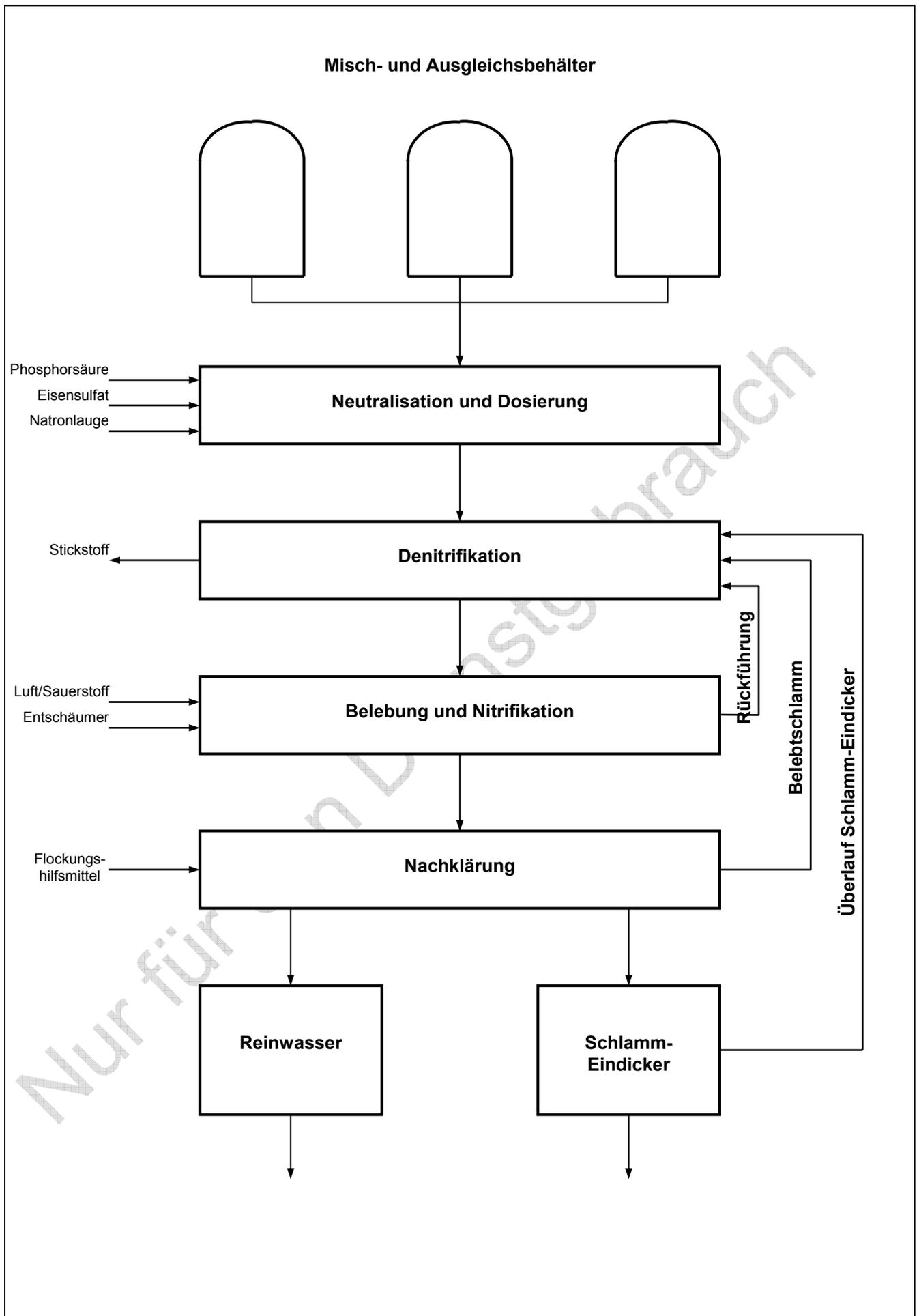


Abb. 2

Beispiel einer biologischen Abwasserbehandlungsanlage mit vorgeschalteter Denitrifikation

2.3 Abfallverwertung und Abfallbeseitigung

Bei der Kokserzeugung entstehen keine produktionsbedingten Abfälle. Der bei der Abwasserbehandlung in einer biologischen Kläranlage entstehende Überschussschlamm wird sedimentiert (eingedickt) und anschließend der Einsatzkohle zugesetzt.

3 Auswahl der Parameter, für die Anforderungen zu stellen sind

3.1 Hinweise für die Auswahl der Parameter

Der **Chemische Sauerstoffbedarf** (CSB) ist ein Maß für die chemisch oxidierbaren Inhaltsstoffe. Der CSB wurde aufgenommen, weil er als Summenparameter die Beurteilung der Abbauleistung der Abwasserbehandlungsanlage ermöglicht. Mit dem CSB werden auch die schwer abbaubaren organischen Stoffe erfasst. Im Kokereiabwasser können aufgrund der Zusammensetzung der Einsatzkohle und je nach Verfahrensweise unterschiedliche CSB-Frachten im Rohabwasser auftreten. Die Begrenzung des CSB ist notwendig, da dieser Parameter für die weitere Nutzung des Gewässers von besonderer Bedeutung ist. Er ist auch ein Parameter des Abwasserabgabengesetzes.

Mit dem **Biochemischen Sauerstoffbedarf** (BSB₅) werden die im Abwasser vorhandenen, biologisch abbaubaren organischen Inhaltsstoffe erfasst. Der BSB₅ wurde aufgenommen, weil er ein geeigneter Summenparameter zur Beurteilung der biologischen Reinigungsleistung ist. Er ist ein Maß für die durch die Einleitung zu erwartende Sauerstoffzehrung im Gewässer.

Stickstoff (als Summe aus Ammonium-, Nitrit- und Nitratstickstoff) wurde aufgenommen, weil Stickstoffverbindungen als Nährstoffe das Algenwachstum fördern und neben Phosphor ein limitierender Faktor für die Eutrophierung werden kann. Stickstoff kann als Leitparameter für die Überwachung der Funktionsfähigkeit einer auf gezielte Nitrifikation und Denitrifikation ausgelegten biologischen Abwasserbehandlungsanlage angesehen werden. Störungen wirken sich unmittelbar auch auf die

Abbauleistung gegenüber den organischen Inhaltsstoffen aus. Er ist ein für die Abwasserabgabe maßgebender Parameter.

Der **gesamte gebundene Stickstoff** (TN_b) erfasst die anorganischen Stickstoffverbindungen Ammonium-, Nitrit-, Nitrat- und Thiocyanat-Stickstoff sowie die organischen Stickstoffverbindungen. Organische Stickstoffverbindungen sind hauptsächlich in Form von biologisch schwer abbaubaren heterocyclischen aromatischen Verbindungen im Kokereiabwasser enthalten. Der Parameter ist zu begrenzen, weil organische Stickstoffverbindungen einen Teil der Ökotoxizität des Kokereiabwassers ausmachen. Der TN_b ist durch ein voll automatisiertes Verfahren schnell und exakt zu bestimmen.

Phosphor, gesamt wurde aufgenommen, weil er als Pflanzennährstoff das Algenwachstum fördert. Phosphor ist in vielen Gewässern limitierender Faktor für die Eutrophierung. Er ist ein für die Abwasserabgabe maßgebender Parameter. Phosphorverbindungen sind im Abwasser von Kokereien in der Regel nicht nachweisbar, sondern werden lediglich als Nährstoff für die Bakterien des biologischen Reaktors zudosiert.

Der **Phenolindex** ist ein für das Abwasser aus der Steinkohleverkokung typischer Parameter und wurde aufgenommen, weil die damit erfassten phenolischen Verbindungen giftig gegenüber Wasserorganismen sind. Sie sind biologisch gut abbaubar. Auf die Festlegung einer Anforderung kann verzichtet werden, wenn das Abwasser vor dem Einleiten in ein Gewässer in einer biologischen Abwasserbehandlungsanlage behandelt wird und nach Behandlung den Anforderungen des Anhangs 1 Teil C für die Größenklasse 4 entspricht.

Der Gehalt an **Cyanid, leicht freisetzbar** ist ebenfalls ein für das Abwasser aus der Steinkohleverkokung typischer Abwasserinhaltsstoff. Leicht freisetzbare Cyanide sind stark toxisch. Sie sind biologisch abbaubar. Auf die Festlegung einer Anforderung kann verzichtet werden, wenn das Abwasser vor dem Einleiten in ein Gewässer in einer biologischen Abwasserbehandlungsanlage behandelt wird und nach Behandlung den Anforderungen des Anhangs 1 Teil C für die Größenklasse 4 entspricht.

Benzol und Derivate sind typische Inhaltsstoffe im Kokereiabwasser. Sie können wegen ihrer ökotoxikologischen Eigenschaften die Gewässerbeschaffenheit in verschiedener Weise beeinträchtigen.

Sulfide sind ebenfalls typische Abwasserinhaltsstoffe von Kokereiabwasser. Sie wirken stark toxisch gegenüber Wasserorganismen und außerordentlich geruchsintensiv.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und ihre Abbauprodukte haben teilweise eine karzinogene Wirkung und sind daher zu begrenzen. Kiesfilter, die in der Regel zur hochwirksamen Rest-Teerabscheidung den Abwasserbehandlungsanlagen in Kokereien vorgeschaltet sind, entfernen gleichzeitig die PAK wirksam aus dem Abwasser.

Die **Fischgiftigkeit** des Kokereiabwassers ist hauptsächlich auf die Parameter Ammonium und freies Cyanid zurückzuführen. Man geht davon aus, dass auch den zum Rest-CSB beitragenden schwer abbaubaren Substanzen ein Anteil an der Fischgiftigkeit zukommt. Erfahrungen haben gezeigt, dass bei gezielter Nitrifikation und Denitrifikation nur noch eine geringe Fischgiftigkeit im Kokereiabwasser nachweisbar ist. Auf die Festlegung einer Anforderung kann verzichtet werden, wenn das Abwasser vor dem Einleiten in ein Gewässer in einer biologischen Abwasserbehandlungsanlage behandelt wird, und nach Behandlung den Anforderungen des Anhangs 1 Teil C für die Größenklasse 4 entspricht. Sie ist ein für die Abwasserabgabe maßgebender Parameter.

3.2 Hinweise für die Auswahl von Parametern, die gegebenenfalls im Einzelfall zusätzlich begrenzt werden sollen

Im Einzelfall kann es erforderlich sein, zusätzlich den pH-Wert und die Temperatur des Abwassers zu begrenzen.

4 Anforderungen an die Abwassereinleitung

4.1 Anforderungen nach § 7 a WHG

siehe Anhang 46 zur Abwasserverordnung

4.2 Weitergehende Anforderungen

keine

4.3 Alternative anlagenbezogene Anforderungen und Überwachungsregelungen

keine

4.4 Berücksichtigung internationaler und supranationaler Regelungen

Die Richtlinie 96/61/EG des Rates vom 24.09.1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) legt integrierte, medienübergreifende Regelungen für die Genehmigungsverfahren für bestimmte industrielle Tätigkeiten und Anlagen fest. Zu den im Anhang 1 der Richtlinie festgelegten Tätigkeiten und Anlagen gehören auch Kokereien. Die Mitgliedstaaten haben durch diese Richtlinie sicherzustellen, dass die der Richtlinie unterfallenden Anlagen gemäß den besten verfügbaren Techniken (BVT) genehmigt und betrieben werden. Zu den besten verfügbaren Techniken werden von der Kommission Beschreibungen herausgegeben (BAT-reference documents – BREF). Vom EIPPC-Büro der Kommission wurde ein entsprechendes Dokument im März 2000 erarbeitet (Reference Document on Best Available Techniques on the Production of Iron and Steel). Die in den vorliegenden Hinweisen und Erläuterungen beschriebenen Techniken entsprechen den besten verfügbaren Techniken (BVT).

In der HELCOM-Empfehlung (Helsinki Commission) 17/4 (Empfehlung zur Beschränkung der atmosphärischen Emissionen und Abwassereinleitungen aus Steinkohlekokereien, angenommen am 12.03.1996 unter Bezug auf Art. 13 § b der Helsinki-Konvention) und in den PARCOM-Empfehlungen (Paris Commission) 92/2 und 93/1 sind für die Abwassereinleitungen aus Steinkohlekokereien ebenfalls Regelungen für die Konzentrationen an CSB, gesamter gebundener Stickstoff (TN_b), Phe-

nolindex und PAK getroffen worden. Soweit die jeweiligen Anforderungen vergleichbar sind, trägt der Anhang 46 diesen Empfehlungen Rechnung.

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

Soweit die Anforderungen noch nicht eingehalten sind, erscheint unter Berücksichtigung der Planungs- und Ausführungszeiten aus technischer Sicht ein Zeitraum von drei Jahren angemessen.

6 Hinweise zur Fortschreibung

Der Anhang 46 ist fortzuschreiben, sobald erkennbar ist, dass sich der Stand der Technik geändert hat oder die Überwachungsergebnisse eine Verschärfung rechtfertigen.

7 Literatur

- | | |
|-------------------------|---|
| H. Fleckner | DGMK-Forschungsberichte Nr. 8902 „Die 46. Allgemeine Verwaltungsvorschrift über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser aus der Steinkohleverkokung in Gewässer“ |
| V. Löhr, S. Glattkowski | Cokemaking 1/97 „Process for Wastewater Treatment of Coking Plants“ |
| Europäische Kommission | Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel (BREF), BAT for coke oven plants (chapter 6) March 2000 |
| Bundesanzeiger | Abwasserrecht , Bundesanzeiger Nr. 164 a vom 2. September 1999 |

8 Erarbeitung der Grundlagen

Die Grundlagen für die Fortschreibung des Anhangs 46 der Abwasserverordnung wurden in der Zeit von 1986 bis 1995 in einer Arbeitsgruppe aus Behörden- und Industrievertretern unter der Leitung des Leitenden Bergdirektors Horst Fleckner vom Landesoberbergamt NRW in Dortmund erarbeitet.

Nur für den Dienstgebrauch