

GESETZLICHE BEGRENZUNG VON ABWASSEREMISSIONEN AUS DER HERSTELLUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN UND ORGANISCHEN GRUNDCHEMIKALIEN

(BGBl. II Nr. 7/1999)

1. Allgemeines

1.1. Kohlenwasserstoffe (KW)

Als Kohlenwasserstoffe bezeichnet man die große Gruppe chemischer Verbindungen, die nur aus den Elementen Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H) bestehen und die als Grundkörper der organischen Verbindungen anzusehen sind. Bei den Kohlenwasserstoffen sind die vier Bindungen ausbildenden C-Atome untereinander durch Einfachbindungen (gesättigte KW) oder durch Doppel- oder Dreifachbindungen (ungesättigte KW) zu einem stabilen Kohlenstoffgerüst verknüpft, während die noch frei bleibenden Valenzen der C-Atome mit H-Atomen verbunden sind.

Nach der Art des Kohlenstoffgerüsts werden offenkettige (lineare oder verzweigte) aliphatische KW und ringförmige (zyklische) KW unterschieden. Bei den Aliphaten unterscheidet man weiters die gesättigten (auch Paraffine genannten) Alkane sowie die ungesättigten Alkene oder Alkine. Aliphaten mit verzweigtem Kohlenstoffgerüst werden als Isoparaffine von den geradkettigen Paraffinen unterschieden. Zu den ringförmigen KW gehören einerseits jene aus der Gruppe der alizyklischen Verbindungen (Cykloalkane, Cycloalkene), die in ihren Eigenschaften den Aliphaten nahestehen und andererseits jene aus der Gruppe der Aromaten, die aufgrund ihrer anderen Bindungsverhältnisse ein unterschiedliches Reaktionsverhalten zeigen (z.B. Benzol, Naphthalin). Polyzyklische Kohlenwasserstoffe enthalten mehrere Ringsysteme. Sind bei ihnen mindestens zwei gesättigte oder ungesättigte C-Atome miteinander verbunden, so spricht man von kondensierten Aromaten. In Spiro-Kohlenwasserstoffe sind zwei Ringe über ein einziges C-Atom miteinander verbunden.

Alkane (Paraffine, Grenzkohlenwasserstoffe) weisen die allgemeine Summenformel C_nH_{2n+2} ($n = 1,2,3,\dots$) auf. Bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck sind Alkane mit bis zu 4 C-Atomen (Methan bis Butan) Gase, mit 5 bis 16 C-Atomen (Pentan bis Hexadecan) Flüssigkeiten und mit einer höheren Anzahl von C-Atomen wachsartige Feststoffe. Beginnend bei Butan (C_4) existiert eine Reihe von Homologen (Strukturisomeren) die mit steigender Anzahl der C-Atome im Molekül rasch anwächst.

Die geradkettigen Alkane werden daher auch als n - Alkane, die verzweigt-kettigen als Isoalkane oder Isoparaffine bezeichnet. Die Cycloalkane haben Ringstruktur. Alkane sind im allgemeinen nicht sehr reaktionsfreudig, wenn auch unter verschärften Bedingungen Protonierungen, Oxygenierungen, Pyrolyse oder Photolyse möglich sind. Die Löslichkeit der Alkane in Wasser ist gering.

Als Alkene (Olefine) bezeichnet man ungesättigte azyklische Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung und der allgemeinen Summenformel C_nH_{2n} ($n = 2,3,4\dots$). Verbindungen mit mehr als einer Doppelbindung im Molekül werden Diene, Triene oder allgemein Polyene genannt. Die Alkene sind bis zum Buten gasförmig, danach flüssig. Alkene sind in Wasser ähnlich schlecht löslich wie die Alkane, jedoch wesentlich reaktiver als letztere.

Alkine (auch Acetylene genannt) sind ungesättigte azyklische KW mit einer Dreifachbindung und der allgemeinen Summenformel C_nH_{2n-2} ($n = 2,3,4\dots$). Alkine entstehen nahezu ausschließlich in technischen Herstellungen. Sie dienen vorwiegend als Ausgangsstoffe für weiterführende Synthesen. Im Rahmen der Petrochemie werden Acetylene durch Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen über $1000\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt.

Cycloalkane (Cycloparaffine) sind gesättigte ringförmige Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n} ($n = 3,4,5\dots$), deren Namen aus dem des entsprechenden Alkanes und der Vorsilbe Cyclo- gebildet werden. Die im Erdöl vorkommenden Cycloalkane Cyclopentan und Cyclohexan werden auch Naphtene genannt. Cycloalkene (Cycloolefine) sind ungesättigte alizyklische KW der allgemeinen Formel C_nH_{2n-2} ($n = 3,4,5\dots$).

Die Bezeichnung Aromaten wird heute für eine Gruppe von zyklischen Kohlenwasserstoffen verwendet, die eine besondere Form der chemischen Bindung - die konjugierte Doppelbindung - aufweist. Konjugierte Doppelbindungen sind dadurch gekennzeichnet, daß die π - Bindungen nicht an jeweils zwei benachbarten C-Atomen lokalisiert werden, sondern über das gesamte Ringsystem gleichmäßig verteilt (delokalisiert) werden. Einfach- und Doppelbindungen sind dadurch in den aromatischen Ringsystemen gleichwertig oder in ihrer Wertigkeit zumindest stark angeglichen. Besonders wichtig bei den Aromaten sind jene, die sich vom Benzol ableiten (benzoide aromatische Verbindungen). Aromatizität können auch zyklische Verbindungen mit Heteroatomen aufweisen (z.B. Pyridin mit Stickstoff als Heteroatom); sie werden als Heteroaromaten bezeichnet.

Aromatische Ringsysteme sind besonders chemisch stabil. Im Gegensatz zu Alkenen, die bevorzugt Additionsreaktionen unterliegen, laufen bei Aromaten primär Substitutionsreaktionen unter Erhaltung des Ringsystemes ab (z.B. Nitrierung, Sulfonierung). Als Aromaten im engeren Sinne (Arene) werden nur die KW selbst bezeichnet, nicht aber ihre Substitutionsprodukte mit den funktionellen Gruppen. Besondere technische Bedeutung haben Benzol, Toluol und die Xylole (BTX-Aromaten), die aus aromatenreichen Benzinfraktionen isoliert werden. Kondensierte Aromaten bestehen aus mehreren Ringen. Wichtige Vertreter sind Naphthalin und Anthracen.

Kohlenwasserstoffe kommen im Erdöl, in den Trockendestillaten fossiler Brennstoffe (z.B. Steinkohlenteer), in bituminösen Schiefen etc. vor. Kohlenwasserstoffe sind weiters als

Pflanzeninhaltsstoffe weit verbreitet (z.B. Terpene, Carotinoide, Cycloalkene, Kohlenwasserstofföle). Einfache Kohlenwasserstoffe (z.B. Methan) sind auch Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen (z.B. technische Biogasgewinnung).

1.2 Organische Grundchemikalien

Als Chemikalien bezeichnet man alle durch chemische Verfahren industriell oder im Labormaßstab dargestellten Stoffe anorganischer oder organischer Natur. Chemikalien hohen Reinheitsgrades werden als Feinchemikalien bezeichnet. Chemikalien von technischem Reinheitsgrad, die als Rohstoffe für die Gewinnung anderer Stoffe dienen, werden als technische Chemikalien oder Schwerchemikalien bezeichnet. Einfach aufgebaute, als Ausgangsverbindungen für großtechnische Prozesse verwendete Chemikalien werden Grundchemikalien (Basischemikalien, engl. bulk chemicals) genannt.

Organische Grundchemikalien werden überwiegend in petrochemischen Monoanlagen in großen Mengen für die weitere großtechnische Verarbeitung hergestellt. Als Monoanlage wird eine Produktionsanlage bezeichnet, in welcher ein Hauptprodukt (z.B. Ethylenoxid, Maleinsäureanhydrid, Acrylnitril, Methanol, Styrol) in ein- oder mehrstufiger Synthese zumeist kontinuierlich über längere Zeiträume hergestellt wird. Als erstes petrochemisches Produkt wurde in den Zwanzigerjahren dieses Jahrhunderts Isopropanol aus propenhaltigen Raffineriegasen produziert. In den Jahren nach dem 2. Weltkrieg setzte eine stürmische Entwicklung ein, als Erdöl weltweit in großen Mengen zur Verfügung stand. Durch die verfügbaren petrochemischen Grundchemikalien wurde die Herstellung von Kunststoffen, Synthetikgummi oder Synthefasern ermöglicht, die viele traditionelle Produkte wie Glas, Holz, Baumwolle etc. am Markt zurückdrängten.

1.3 Herstellung von Kohlenwasserstoffen und organischen Grundchemikalien

Gegenwärtig werden weltweit etwa 80% der KW und organischen Grundchemikalien auf der Basis von petrochemischen Prozessen gewonnen; je rund 10% entfallen auf die Rohstoffgruppen Kohle und andere Naturstoffe.

Die Petrochemie stellt einen Zweig der chemischen Großindustrie dar, der chemische Stoffe aus Erdöl und Erdgas herstellt. Sie kann als Bindeglied zwischen der Erdölverarbeitung und der eigentlichen chemischen Industrie angesehen werden. Anlagen der Petrochemie sind häufig in Erdölraffinerien integriert oder in speziellen petrochemischen Werken angesiedelt, die als gemeinsame Tochterfirmen von Mineralöl- und Chemieunternehmen betrieben werden.

Petrochemische Produktionsanlagen zeichnen sich durch hohe Kapazität der installierten (Mono-) Anlagen und hohen Automatisierungsgrad aus. In ihnen läuft in der Regel gleichzeitig eine große Anzahl von chemischen Prozessen ab. Es ist nicht möglich, all diese Prozesse und den daraus resultierenden Abwasseranfall im einzelnen zu beschreiben. Im folgenden werden daher nur exemplarisch die wesentlichen Herstellungsverfahren erläutert, soweit dies für die Anwendung der AEV Petrochemie erforderlich ist.

Der wichtigste Rohstoff, der der Petrochemie in Europa zur Verfügung steht, ist das Naphtha (Rohbenzin) aus der Erdölverarbeitung. Daneben werden Reformat, Mitteldesstillat, atmosphärischer Destillationsrückstand und Erdgas eingesetzt. Im Gegensatz dazu werden in den USA für petrochemische Produktionen primär C₂- bis C₄- Kohlenwasserstoffe (Ethan bis Butan) eingesetzt.

Der Produktionsvorgang beginnt in der Regel mit dem Steamcracken, das ist die Spaltung der im Naphtha enthaltenen Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen. Dabei laufen Vorgänge wie Dehydrierung, Aromatisierung, Alkylierung und Kondensation ab, so daß eine ganze Reihe von Crackprodukten entsteht, deren Zusammensetzung von den Prozeßbedingungen abhängt (Temperatur, Verweilzeit, Drücke etc.). Um die Ausbeute an Olefinen möglichst hoch zu halten, werden kurze Verweilzeiten und niedrige KW-Partialdrücke (durch Zugabe von Prozeßdampf) eingestellt. Hauptbestandteile der Crackgase sind Ethen, Propen, Buten, Butadien und aromatenreiche Benzinfraktionen. Hochsiedendes Rückstandsöl wird meist innerbetrieblich zur Energieerzeugung eingesetzt. Dem Crackprozeß nachgeschaltet ist die Auftrennung der Spaltgase in deren Einzelkomponenten und deren Feinreinigung (Tiefemperaturdestillation, Extraktions- und Komplexbildungsverfahren).

An das Steamcracken schließt sich die Gewinnung der chemisch reinen Kohlenwasserstoffe an. Zur Anwendung gelangen physikalische Trennverfahren wie Destillation, Molekularsiebung u.ä. Beispielsweise wird für die Gewinnung von Butadien die Extraktivdestillation angewendet, bei welcher unter Zugabe eines organischen Lösemittels wie z.B. Dimethylformamid oder Acetonitril die Flüchtigkeit des Butadien gegenüber der Flüchtigkeit seiner Verunreinigungen stark reduziert wird.

Die aus den Trennprozessen gewonnenen Kohlenwasserstoffe (petrochemische Primärprodukte) werden entweder einer unmittelbaren Weiterverwendung zugeführt oder nachfolgenden chemischen Umwandlungen unterworfen

Als Beispiele werden genannt:

- Alkylierung von Benzol zu Ethylbenzol
- Desalkylierung von Alkylbenzolen in Benzol
- Dehydrierung (Erzeugung von ungesättigten KW aus gesättigten KW)
- Disproportionierung (Umwandlung von Cycloalkenen zu Aromaten)
- Hydratisierung (Herstellung von Alkoholen oder Aldehyden aus Ethen und Propen)
- Hydroxylierung (Einführung von OH-Gruppen in KW z.B. zur Alkoholherstellung)
- Hydrierung (z.B. Umwandlung von Benzol in Cyclohexan)
- Isomerisierung (Verschiebung von Doppelbindungen, z.B. zur Herstellung von Isoalkanen aus n-Alkanen)

- Oxidation (Herstellung von Propylenoxid, Ethylenoxid)
- Veretherung (Herstellung von Methyl - tert. Butylether MTBE).

Durch Einführung von Heteroatomen in Kohlenwasserstoffe (Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Halogene) kann eine große Anzahl von organischen Grundchemikalien erzeugt werden (auch petrochemische Sekundärprodukte genannt).

Es ist nicht möglich, im Rahmen dieser Erläuterungen eine umfassende Schilderung aller angewandten Prozesse und erzeugten Stoffe zu geben. Beispielhaft wird nachfolgend die Herstellung von Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid (MSA) als organische Grundchemikalien erläutert.

Acrylnitril ist eine sehr reaktive Verbindung, welche für die Herstellung von Kunststoffen oder Chemiefasern sowie zur Herstellung weiterer chemischer Verbindungen (andere Nitrile, Adipinsäure etc.) eingesetzt wird. Die bei Raumtemperatur ölige Flüssigkeit weist stechenden Geruch auf und ist in Wasser mäßig lösbar. Das dominierende Herstellungsverfahren ist der Sohio-Prozeß, bei welchem Propen durch Ammoniak oxidiert wird. In einem Fließbett werden dabei Propen, NH_3 und Sauerstoff katalytisch zur Reaktion gebracht. Der Prozeß ist hochselektiv und liefert hohe Acrylnitril-Ausbeuten bei einmaligem Durchgang ohne Rückführung. Als verwertbare Nebenprodukte fallen Acetonitril und Cyanwasserstoffsäure an. Im Fließbettreaktor reagieren Propen, NH_3 und O_2 (als Luft) binnen Sekunden bei Temperaturen von $400 - 500\text{ }^\circ\text{C}$ und $0,2 - 3$ bar Druck miteinander. Die organischen Reaktionsprodukte lösen sich im Waschwasser, inerte vorwiegend Stickstoff enthaltende Gase entweichen. Die wäßrige Lösung wird destilliert, wobei ein wasserhaltiges Acrylnitril einschließlich HCN gasförmig über Kopf abgezogen wird, während Wasser und Acetonitril als Bodenprodukt verbleiben. In weiteren Destillationsschritten werden Acrylnitril, HCN und Acetonitril in reiner Form gewonnen. In den Destillationskolonnen verbleibt ein hochkonzentriertes Abwasser (CSB-Gehalt bis 20000 mg/l), welches gesondert behandelt werden muß. Die flüssigen Rückstände aus dieser Behandlung werden thermisch verwertet.

Maleinsäureanhydrid (MSA) ist wegen seiner Eigenschaft als Säureanhydrid mit einer Doppelbindung zu zahlreichen Polyreaktionen befähigt (Polykondensation, Polymerisation). Polyesterharze und Alkydharze sind wesentliche technische Folgeprodukte. Besonders Polyesterharze werden zur Herstellung glasfaserverstärkter Kunststoffe (GFS) genutzt. Durch Reaktion von MSA mit Butadien/Isopren entstehen Hydrophthalsäureanhydride; diese Stoffe werden als Härter bei der Epoxidharzherstellung eingesetzt. Großtechnisch wird MSA durch katalytische Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase hergestellt. Das wichtigste Ausgangsmaterial ist Benzol; auch C_4 -Aliphaten (n-Butan, n-Butene) werden verwendet. Einem vorgewärmten Luftstrom wird Benzol zudosiert. Das Gemisch wird in einem Röhrenreaktor über Trägerkatalysatoren geführt (aktive Massen Vanadiumoxid oder Molybdänoxid), wo in einer stark exothermen Reaktion neben der MSA - Bildung auch unerwünschte Nebenreaktionen (Bildung von CO , CO_2 und H_2O) ablaufen. Pro Tonne umgesetztem Benzol müssen rund 27 MJ an Wärme abgeführt werden; diese Wärme wird zur Energieerzeugung verwendet. Nicht umgesetztes Benzol kann rückgewonnen und wiederverwertet werden. Nach Verlassen des Reaktors wird das

Reaktionsgemisch gekühlt; aus dem Kühlprozeß wird rohes MSA entweder flüssig (Teilkondensation) oder fest (Festabscheidung) gewonnen. Auch in wäßriger Lösung kann das MSA abgezogen werden; allerdings muß dann zur Gewinnung des Anhydrids eine gesonderte Dehydratisierungsstufe eingesetzt werden, in welcher entweder unter Einsatz von Schlepptmitteln (z. B. Toluol) oder unter Anwendung der Dünnschichtverdampfung MSA in Rohqualität gewonnen wird. Reines MSA wird anschließend durch Anwendung der Destillationstechnik (Blasendestillation) hergestellt; dabei fallen in den Destillationsrückständen unerwünschte Nebenprodukte wie Benzochinon, Formaldehyd und Ameisensäure an. Diese Rückstände werden in der Regel thermisch verwertet.

Abwasser entsteht bei petrochemischen Herstellungsprozessen aus Reaktionswasser, Kondensaten, verbrauchten Prozeßlösungen, aus sauren oder alkalischen Waschlösungen der Produktaufbereitung, als Waschwasser aus der Reinigung von Prozeßgasen und Abluft sowie aus der Anlagenreinigung, aus Spritzverlusten, Pumpensperrwässern und Wässern aus der Vakuumerzeugung.

Gemeinsam ist allen petrochemischen Werken, daß sie in großen Betriebseinheiten als Freianlagen (aus Sicherheitsgründen) angelegt sind und überwiegend kontinuierlich betrieben werden. Aufgrund nicht vermeidbarer kleinerer oder größerer Rohstoff- oder Produktverluste muß mit dem Anfall von belastetem Niederschlagswasser gerechnet werden, welches nicht ohne Behandlung abgeleitet werden kann. Die einzelnen Produktionseinheiten stehen miteinander in engem Stoff- und Energieverbund und können nicht beliebig getrennt werden. Unter Berücksichtigung dieser Gegebenheiten entwässern die petrochemischen Werke zumeist über mehrstufige Abwassertrennsysteme, in denen eine Aufteilung nach der Belastung der Wässer vorgenommen wird. In der Regel werden Kühlwasser und Niederschlagswässer von nicht kontaminierten Flächen, kontaminierte Niederschlagswässer und Prozeßwässer (Abwässer) in gesonderten Kanalsystemen abgeleitet.

2. Geltungsbereich

Entsprechend dem Tätigkeitsfeld der Petrochemie muß bei der Festlegung des Geltungsbereiches der AEV Petrochemie eine Abgrenzung zu den vorgelagerten Prozessen der Erdölverarbeitung erfolgen. Weiters muß die an die petrochemischen Prozesse anschließende Weiterverarbeitung zu Zwischenprodukten (Intermediate) und Feinchemikalien von der Petrochemie abgegrenzt werden.

Der Geltungsbereich wird wie folgt festgelegt:

1. Rohstofflagerung, soweit diese im Zusammenhang mit der Produktion erforderlich ist
2. Herstellung von Alkenen, Alkinen oder Aromaten aus Verarbeitungsprodukten des Erdöles oder dessen Fraktionen durch Steamcracken

3. Herstellung von chemisch reinen Kohlenwasserstoffen oder deren Mischungen aus den Crackprodukten durch Einsatz physikalischer Trennverfahren
4. Chemische Umwandlung von Crackprodukten oder chemisch reinen Kohlenwasserstoffen unter Einsatz von Verfahren wie Alkylierung, Desalkylierung, Dehydrierung, Disproportionierung, Hydratisierung und Hydroxylierung, Hydrodesalkylierung, Hydrierung, Isomerisierung, Oxidation oder Veretherung
5. Herstellung von stickstoffhaltigen organischen Grundchemikalien aus Produkten der Z 2 bis 4
6. Herstellung von schwefel- oder phosphorhaltigen organischen Grundchemikalien aus Stoffen der Z 2 bis 4
7. Herstellung von halogenierten organischen Grundchemikalien aus Stoffen der Z 2 bis 4
8. Lagern von Produkten der Z 2 bis 7 im unmittelbaren Anschluß an den Herstellungsprozeß.

Bei petrochemischen Prozessen fallen große Mengen an belasteter Abluft und wäßrigen Kondensaten an. Die nassen Reinigungssysteme für die Abluftbehandlung geben ihre Abwässer an die Abwasserkanalisation zur gemeinsamen Reinigung mit sonstigen Abwässern ab. Eine Teilstrombehandlung an diesen Waschwässern ist aus technischer Sicht nicht gerechtfertigt, daher werden die Abluftwaschwässer und Kondensate dem Geltungsbereich der AEV Petrochemie unterstellt.

Petrochemische Anlagen haben einen hohen Bedarf an thermischer Energie. Diese wird teilweise durch Verbrennung energiereicher Rückstände aus den Produktionen, teilweise aber durch konventionelle Energieversorgungssysteme gedeckt. Weiters finden Verbrennungsprozesse (Oxidationsprozesse) statt, bei denen gleichzeitig mit der oder anschließend an die Verbrennung Reaktionen im Sinne eines Synthese- oder Produktionsvorganges ablaufen. Abwasser aus der Reinigung der Gase derartiger Prozesse fällt - da die Prozesse verfahrens- und anlagentechnisch mit den Petrochemieanlagen eng verknüpft sind - in den Geltungsbereich der AEV Petrochemie.

In petrochemischen Anlagen können eine Reihe von Abwässern anfallen, die nicht vom Geltungsbereich der AEV Petrochemie abgedeckt werden. Derartige Abwässer sind:

1. Abwässer aus Kühlsystemen und Dampferzeugern
2. Abwässer aus der Reinigung von Gas aus konventionellen Verbrennungsprozessen
3. Abwasser aus der Wasseraufbereitung

4. Abwasser aus der Herstellung von chemischen Produkten, für welche die primären und sekundären Erzeugnisse der Petrochemie Vorprodukte darstellen wie
 - Kunstharze
 - Kunststoffe und Synthesekautschuk
 - Arzneimittel und Kosmetika
 - Klebstoffe, Druckfarben, Farben und Lacke
 - Seifen oder Wasch-, Putz- und Pflegemittel
 - Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel
 - Textil-, Leder- oder Papierhilfsmittel
 - Chemiefasern
 - Explosivstoffe
 - organische Zwischenprodukte und Feinchemikalien
5. Abwasser aus der Herstellung von Ammoniak sowie von Harnstoff und Melamin
6. Abwasser aus der Erdölverarbeitung
7. häusliches Abwasser.

Für die genannten Abwässer gelten jeweils eigene Abwasseremissionsverordnungen. Auf Mischungen der genannten Abwässer mit Abwasser aus der Petrochemie sind die Mischungs- und Teilstrombehandlungsregeln des § 4 Abs. 5 bis 7 AAEV anzuwenden.

Die Ableitung von Niederschlagswasser aus der Lagerung von Erdölprodukten oder petrochemischen Produkten ohne Zusammenhang mit einer petrochemischen Produktionsanlage fallen nicht in den Geltungsbereich der AEV Petrochemie.

3. Bestehende Entsorgungssituation

Petrochemische Produkte werden derzeit in Österreich an zwei Standorten hergestellt (Schwechat und Linz). Eine Produktionsanlage zur Herstellung von Halogenkohlenwasserstoffen ist derzeit stillgelegt. Erzeugt werden sowohl petrochemische Primär- wie auch Sekundärprodukte. Abwässer und Niederschlagswässer werden in gesonderten Systemen entsorgt, wobei die Abwässer nach physikalisch-chemischer und biologischer Vorbehandlung an öffentliche Abwasserreinigungsanlagen abgegeben werden.

4. Stand der Technik

Nachstehend genannte Maßnahmen des Standes der Technik können angewandt werden, um die Emissionsbegrenzungen der AEV einhalten zu können:

1. Der Wasserverbrauch und damit der Abwasseranfall kann durch Einsatz von Trockenkühlverfahren, Einsatz von Kreislaufkühlsystemen anstelle von Durchlaufkühlsystemen, Einsatz schwach belasteter Prozeßwässer in Naßkühlsystemen, Einsatz wassersparender Reinigungsverfahren in der Produktaufbereitung (z.B. Gegenstromwäsche), Mehrfachverwendung schwachbelasteter Abwässer oder Kondensate, Einsatz wasserfreier Verfahren zur Vakuumerzeugung und Abluftreinigung sowie durch Verzicht auf den Einsatz von Mischkondensatoren wesentlich gesenkt werden.
2. Die Ableitung unbelasteten Niederschlagswassers erfolgt getrennt von belastetem Niederschlagswasser und Abwasser (qualifiziertes Trennsystem). In die Entsorgung von belasteten Niederschlagswässern über das Abwassersystem sind nur jene Flächen einzubeziehen, bei denen mit größeren Rohstoff- oder Produktverlusten zu rechnen ist.
3. Durch Einsatz von Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffen, die eine stoffliche Verwertung der im Abwasser enthaltenen Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe sowie Produktionsrückstände erlauben, kann die abgegebene Schmutzfracht wesentlich reduziert werden.
4. Die Herstellungsverfahren und insbesondere der Katalysatoreinsatz können derart optimiert werden, daß das Entstehen von Isomeregemischen mit nachfolgenden abwasserintensiven Trennoperationen zurückgedrängt wird.
5. Hochkonzentrierte Abwässer oder wäßrige Rückstände, die nicht stofflich verwertbar sind, können einer thermischen Verwertung zugeführt werden.
6. Bei der Auswahl der einzusetzenden Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe sind deren ökotoxikologischen Eigenschaften zu beachten. Bevorzugt einzusetzen sind Stoffe, die selbst keine gefährlichen Eigenschaften aufweisen (§ 33a WRG 1959), bei welchen möglichst keine gefährlichen Reaktionsprodukte aus den Herstellungsprozessen zu erwarten sind und welche durch bevorzugt biologische Abwasserreinigungsverfahren eliminiert werden können.
7. Durch Einsatz von Prozeßleitsystemen können die Herstellungsprozesse kontinuierlich überwacht werden, so daß die Stoffausbeuten optimiert, der Anfall von unerwünschten Nebenprodukten oder Reststoffen minimiert und Betriebsstörungen frühzeitig erkannt werden.
8. Durch Einsatz von Ausgleichsmaßnahmen (Becken, Behälter u.ä.) können Belastungsstöße im Abwassersystem ausgeglichen werden.
9. Für die Reinigung der anfallenden Abwässer muß die ganze Palette der verfügbaren Reinigungstechnologien aufgeboten werden. Physikalische, chemische und physikalisch-chemische Verfahren (Sedimentation, Neutralisation, Strippen, Flotation, Fällung/Flockung, Adsorption/Absorption, Membrantechniken, Oxidation/Reduktion etc.) werden primär an den Teilströmen aus den einzelnen Produktionen eingesetzt, um die erforderlichen Volumina der Reinigungsanlagen

klein und die Wirksamkeit der Maßnahmen groß zu halten. Die Endbehandlung des Gesamtabwassers vor Einleitung in ein Gewässer wird bei Direkteinleitern immer, bei Indirekteinleitern häufig in Form der biologischen Reinigung durchgeführt.

10. Jene Rückstände aus der Produktion und der Abwasserbehandlung, die keiner stofflichen oder thermischen Verwertung zugeführt werden können, sind extern als Abfälle zu entsorgen.

5. Parameterauswahl und Emissionsbegrenzungen

Im Abwasser der Petrochemie findet sich bedingt durch die Vielzahl der verwendeten Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe sowie die bei den Synthesen entstehenden Reaktions- und Reaktionsnebenprodukte eine nicht überblickbare Anzahl von chemischen Einzelsubstanzen. Diese Einzelsubstanzen sind vorwiegend organischer Natur, es können aber in Abhängigkeit von den angewandten Technologien und den eingesetzten Stoffen auch erhebliche Mengen an anorganischen Bestandteilen enthalten sein (Mineralsäuren, Basen, Salze etc.). Eine Überwachung der Abwasserbeschaffenheit mit Einzelstoffanalytik scheidet daher aus den Betrachtungen aus; einzusetzen sind physikalische, chemische und ökotoxikologische Summenparameter.

Die thermische Belastung des Abwassers stammt von den Hochtemperaturprozessen, die in der Petrochemie angewandt werden, aber auch aus der bei den chemischen Synthesen freiwerdenden Reaktionswärme.

Der Parameter Toxizität soll die von den im einzelnen nicht identifizierbaren Abwasserinhaltsstoffen ausgehenden Gefahren für Wasserorganismen summarisch erfassen. Einzusetzen ist in Abhängigkeit von der wasserrechtlichen Bewilligung für die Abwassereinleitung grundlegenden Produktionssituation jener Toxizitätsparameter, mit dem der am empfindlichsten reagierende Testorganismus angesprochen wird. Durch diese Vorgangsweise können zu hohe Kosten für die toxikologische Überwachung vermieden werden.

Feststoffe im Abwasser können aus dem Einsatz derartiger Stoffe in der Produktion (Katalysatoren, Reinigungsmassen), aber auch aus Reaktionen (z.B. durch nicht vermeidbare Polymerisationen) stammen. Der pH-Wert des Abwassers kann infolge von Säuren-, Laugen- oder Salzeinsatz, aber auch infolge von chemischen Reaktionen in weitem Bereich schwanken.

Der Metallgehalt des Abwassers (Al, Pb, Fe, Cu, Ni, Hg, Zn, Sn,) resultiert primär aus dem Einsatz von Katalysatoren für die chemischen Synthesen (z.B. Aluminiumchlorid als Friedel-Crafts-Katalysator bei der Herstellung von Ethylbenzol), aber auch aus dem Einsatz von Fällungsmitteln bei der Abwasserreinigung und aus der Anlagenkorrosion.

Quecksilber (Hg) kann bei einigen in der Petrochemie angewandten organischen Synthesen als Katalysator oder Arbeitsstoff zum Einsatz kommen (Herstellung von z.B.

Phtalsäure, Vinylchlorid, Acetaldehyd, Vinylacetat). Aufgrund seiner Toxizität wird Hg in modernen petrochemischen Werken nicht mehr eingesetzt; aus Gründen der Umsetzung des EU-Rechtes (sh. Kap. 6) muß auch Hg in die Parameterliste aufgenommen werden.

Stickstoffhaltige Verbindungen (erfaßt als Ammonium, Gesamt-N, Cyanide) stammen aus dem Einsatz von N-haltigen Rohstoffen (NH_3 , HNO_3) und Lösungs- und Extraktionsmitteln (DMF, Acetonitril, N-Methyl-Pyrrolidon), aber auch aus Zielprodukten (Amine, Amide, Lactame, Isocyanate). Cyanide entstehen auch bei Hochtemperaturprozessen (z.B. beim Cracken).

Chloride und Fluoride stammen aus dem Einsatz von gasförmigen Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren oder Salzen bei den Synthesen oder aus dem Einsatz von Säuren, Basen oder Salzen bei nachfolgenden Trenn- und Reinigungsprozessen zur Produktaufbereitung.

Schwefelverbindungen (Sulfat, Sulfid) werden in geringem Umfang über die Rohstoffe (Naphtha, Mitteldestillat, atmosphärischer Rückstand), vor allem aber über Arbeitsstoffe (z.B. Schwefelsäure) und Rohstoffe bei der Herstellung von schwefelhaltigen organischen Grundchemikalien ins Abwasser eingetragen.

Die organischen Bestandteile des Abwassers werden über die Summenparameter TOC, CSB und BSB_5 erfaßt. Kohlenwasserstoffe als Rohstoffe und Zielprodukte sind in hohem Ausmaß im Abwasser enthalten; sie werden durch die Parameter SKW und BTXE analytisch überwacht. Phenole stammen aus Hochtemperaturprozessen (Steamcracken), aber auch aus den Synthesen und dem Verlust von Zielprodukten.

Organisch gebundene Halogene kommen aus organischen Synthesen (z.B. Einwirkung von Chlorgas auf organische Rohstoffe oder Einsatz von chloridhaltigen Salzen als Katalysatoren), aber auch von der Anwendung von z.B. Chlorwasserstoffsäure oder CKW in der Produktaufbereitung (z.B. Methylchlorid) oder aus Produktverlusten bei der Herstellung von halogenierten Kohlenwasserstoffen. Sie werden über die Summenparameter AOX und POX (Adsorbierbare bzw. Ausblasbare organisch gebundene Halogene) erfaßt.

Die Anforderungen der Anlage A beziehen sich auf das Gesamtabwasser an der Einleitungsstelle in ein Fließgewässer oder eine öffentliche Kanalisation. Sie sind bei Einsatz der in Abschnitt 4 beschriebenen Technologien erwiesenermaßen einhaltbar. Die Anforderungen sind generell als Konzentrationsgrenzwerte formuliert. Das Prozeßabwasser aus chemischen Synthesen kann teilweise extrem hoch organisch belastet sein (bis 50 000 mg/l CSB). Bei Zulauf von Abwasser mit derart hohen Konzentrationen zur Abwasserreinigungsanlage ist die Einhaltung der Konzentrationsgrenzwerte für TOC und CSB nicht immer gesichert möglich. Unter bestimmten Voraussetzungen kann daher der Einsatz eines Wirkungsgradkriteriums ins Auge gefaßt werden. Voraussetzung für die Anwendung des Wirkungsgrades anstelle des starren Konzentrationsgrenzwertes ist, daß der Zulauf zur biologischen Abwasserreinigungsanlage über einer bestimmten Konzentrationsschwelle für CSB oder TOC liegt.

Für die Parameter Quecksilber und AOX sind zusätzlich zu den Konzentrationsgrenzwerten Emissionsbegrenzungen als produktionsspezifische Frachten festgelegt. Die produktionsspezifische Fracht für Quecksilber ist bei Abwasser aus der Herstellung eines Stoffes anzuwenden, wenn Quecksilber als Katalysator eingesetzt wird; sie bezieht sich auf die Tonne installierte Produktionskapazität für den jeweiligen Stoff. Erfolgt die Produktion des Stoffes mit Quecksilbereinsatz in einer petrochemischen Anlage gemeinsam mit anderen Stoffen, so sind die Anforderungen für Quecksilber am Abwasserteilstrom aus der jeweiligen Produktion einzuhalten. Beim Parameter AOX sind zusätzlich zu den Konzentrationsbegrenzungen für definierte Produkte produktionsspezifische Frachtgrenzwerte formuliert. Letztere beziehen sich auf die installierte Produktionskapazität für den jeweiligen Einzelstoff. Bei integrierter Produktion eines derartigen Stoffes in einem petrochemischen Werk sind die Anforderungen für AOX am Abwasserteilstrom aus der jeweiligen Produktion einzuhalten.

Eine bewährte Methode zur Reinigung von Abwasser aus der Petrochemie ist die Ableitung in eine öffentliche Kanalisation und die gezielte gemeinsame Behandlung mit kommunalem Abwasser. Unter der Voraussetzung, daß bei der wasserrechtlichen Bewilligung für die öffentliche Abwasserreinigungsanlage auf die Einleitung des Abwassers aus der Petrochemie gesondert Bedacht genommen wurde, eine laufende Kontrolle des Abbauverhaltens und der toxikologischen Eigenschaften der Abwasserinhaltsstoffe erfolgt und am Ablauf der öffentlichen Abwasserreinigungsanlage eigens festgelegte Emissionsgrenzwerte nicht überschritten werden (2 mg/l für SKW; 0,1 mg/l für BTXE), kann die Wasserrechtsbehörde höhere als in Spalte II festgelegte Emissionsgrenzwerte vorschreiben.

6. Umsetzung wasserbezogener EU-Richtlinien

6.1. Richtlinie 76/464/EWG

Gemäß RL 76/464/EWG legt die EU Programme zur Vermeidung oder Verminderung der Gewässerbelastung durch Stoffe der Liste I (Schwarze Liste) fest. Für die Stoffe der Liste II (Graue Liste) legen die Mitgliedstaaten autonome Programme zur Verminderung der Gewässerbelastung fest; weiters legen die Mitgliedstaaten für jene Stoffe der Liste I, für welche die EU noch keine Regelungen erlassen hat, interimistisch autonome Regelungen fest.

Für folgende Stoffe der Liste I, die für Abwasser aus der Petrochemie maßgeblich sein können, wurden bisher in Einzelrichtlinien Emissionsbegrenzungen festgelegt:

RL 84/156/EWG	Einsatz von Quecksilberkatalysatoren bei der Herstellung von Vinylchlorid und anderen organischen Grundchemikalien
RL 86/280/EWG	Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff
RL 88/347/EWG	Herstellung von Hexachlorbutadien (HCBD)

RL 88/347/EWG	Herstellung von Chloroform
RL 90/415/EWG	Herstellung von 1,2-Dichlorethan (EDC)
RL 90/415/EWG	Herstellung von Trichlorethen (Tri)
RL 90/415/EWG	Herstellung von Tetrachlorethen (Per)
RL 90/415/EWG	Herstellung von Trichlorbenzol (TCB)

Die AEV Petrochemie stellt die Umsetzung dieser EU-Vorgaben in nationales Recht dar.

Als Stoffe der Liste II kommen in Betracht:

Blei, Kupfer, Nickel, Zink, Zinn, Ammonium, Cyanid leicht freisetzbar, Sulfid, sonstige halogenierte organische Verbindungen (als AOX), Summe der Kohlenwasserstoffe, Ausblasbare organisch gebundene Halogene (POX), Phenolindex, BTXE.

Die AEV Petrochemie stellt das nationale Programm (Art. 7 der Richtlinie) zur Verminderung der Gewässerbelastung durch die genannten Stoffe der Liste II aus dem Bereich Petrochemie dar.

6.2 RL 96/61/EG - (IPPC)

Am 24. September 1996 veröffentlichte der Rat eine Richtlinie, wonach für bestimmte Typen und Größen von Industrieanlagen ein integriertes Genehmigungsverfahren durchzuführen ist. Dabei sind Maßnahmen zum Schutz aller Umweltkompartimente auf der Basis des Standes der Technik (BAT) vorzusehen.

In Anhang I der Richtlinie sind unter Z 4.1 Chemieanlagen zur Herstellung von nachstehend genannten organischen Grundchemikalien genannt:

- a) einfache Kohlenwasserstoffe (lineare oder ringförmige, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische)
- b) sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, insbesondere Alkohole, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Ester, Acetate, Ether, Peroxide, Epoxide
- c) schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe
- d) stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, insbesondere Amide, Amine, Nitroso-, Nitro- oder Nitratverbindungen, Nitrile, Cyanate, Isocyanate
- e) phosphorhaltige Kohlenwasserstoffe
- f) halogenhaltige Kohlenwasserstoffe.

Bei diesen Chemieanlagen, die durch den Geltungsbereich der AEV Petrochemie abgedeckt werden, muß ein konzentriertes Genehmigungsverfahren durchgeführt werden. Gemäß Art. 16 der Richtlinie organisiert die EU einen Informationsaustausch unter den Mitgliedstaaten betreffend die in den Genehmigungsverfahren vorgeschriebenen Maßnahmen nach dem Stand der Technik zum Schutz der Umwelt (hier der Gewässer). Bei Bedarf können gemäß Art. 18 der RL auf der Basis der Ergebnisse des Informationsaustausches gemeinschaftseinheitliche Emissionsgrenzwerte erlassen werden. Derartige Grenzwerte werden im Wege der AEV Petrochemie in nationales Recht übergeführt.

7. Fristen

Die AEV Petrochemie wurde am 12 Jänner 1999 kundgemacht. Sie tritt ein Jahr nach der Kundmachung in Kraft. Am Tag des Inkrafttretens rechtmäßig bestehende Abwassereinleitungen aus der Petrochemie haben innerhalb von 6 Jahren den Anforderungen der AEV zu entsprechen.