

Hintergrundpapier zum Anhang 36

**Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 36 – Herstellung von
Kohlenwasserstoffen - der Verordnung über Anforderungen an das Einleiten
von Abwasser**

Stand 22. Mai 2025

Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung - AbwV)

Anhang 36 Herstellung von Kohlenwasserstoffen

A Anwendungsbereich

(1) Dieser Anhang gilt für Abwasser, dessen Schadstofffracht im Wesentlichen aus folgenden Bereichen der Herstellung von Kohlenwasserstoffen stammt:

1. Erzeugung bestimmter Kohlenwasserstoffe, im Wesentlichen Olefinkohlenwasserstoffe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen sowie Benzol, Toluol und Xylole aus Mineralölprodukten durch Cracken unter Zuhilfenahme von Dampf (Steamcracking),
2. Erzeugung reiner Kohlenwasserstoffe oder bestimmter Mischungen von Kohlenwasserstoffen aus Mineralölprodukten mittels physikalischer Trennmethoden,
3. Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in andere Kohlenwasserstoffe durch die chemischen Verfahren der Hydrierung, Dehydrierung, Alkylierung, Dealkylierung, Hydrodealkylierung, Isomerisierung oder Disproportionierung.

Er gilt ferner für betriebsspezifisch verunreinigtes Niederschlagswasser, das in dem genannten Bereich anfällt und im Prozessbereich der Herstellungsanlagen mit Kohlenwasserstoffen in Kontakt kommt.

(2) Dieser Anhang gilt nicht für Abwasser aus der Erzeugung reiner Paraffine aus Paraffingatschen, aus der Erdölverarbeitung, aus indirekten Kühlsystemen und aus der Betriebswasseraufbereitung.

(3) Die in Teil C Absatz 2 bis 4 sowie Teil D Absatz 1 genannten Anforderungen sind Emissionsgrenzwerte im Sinne von § 1 Absatz 2 Satz 1.

B Allgemeine Anforderungen

(1) Abwasseranfall und Schadstofffracht sind so gering zu halten, wie dies durch folgende Maßnahmen möglich ist:

1. Mehrfachnutzung und Kreislaufführung,
2. Einsatz abwasserfreier Verfahren zur Vakuumerzeugung und bei der Abluftreinigung,
3. Rückhaltung oder Rückgewinnung von Stoffen durch optimierte Verfahren,
4. Vorbehandlung von Abwasserteilströmen, die Schadstoffe enthalten, die
 - a) die Funktionstüchtigkeit der biologischen Endbehandlung beeinträchtigen können oder
 - b) bei der abschließenden Abwasserbehandlung nicht ausreichend behandelt werden können, insbesondere biologisch schlecht abbaubare oder nicht durch

die abschließende Abwasserbehandlung eliminierbare organische Verbindungen sowie flüchtige Schadstoffe wie Benzol.

(1a) Bei der Herstellung von Aromaten darf aus Anlagen zur Aromatenextraktion kein Abwasser aus der Verwendung nasser Lösemittel anfallen.

(1b) Für die Herstellung von kurzkettigen Olefinen gelten folgende Anforderungen:

1. die Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen aus dem Quenchwasser der ersten Stufe der Fraktionierung ist zu maximieren und das Quenchwasser bei der Erzeugung von Prozessdampf wiederzuverwenden und
2. die verbrauchte alkalische Waschflüssigkeit, die bei der Beseitigung von Schwefelwasserstoff aus den Spaltgasen anfällt, ist zur Verringerung der organischen Fracht zu stripfen.

(2) Nicht behandlungsbedürftiges Abwasser ist getrennt von behandlungsbedürftigem Abwasser abzuleiten.

(3) Es sind Rückhaltekapazitäten für Abwasser und Maßnahmen für eine ordnungsgemäße Wiederverwendung, Behandlung oder Entsorgung zurückgehaltenen Abwassers in einem dem Risiko angemessenen Umfang vorzuhalten, um bei außerplanmäßigen Betriebszuständen unkontrollierte Emissionen zu verhindern. Der Einleiter hat eine entsprechende Risikobewertung vorzunehmen.

(4) Bei mehreren abwassererzeugenden Betrieben am Standort hat der Inhaber der wasserrechtlichen Zulassung mit den betrieblich Verantwortlichen der übrigen abwassererzeugenden Betriebe die Aufgaben, die Verantwortlichkeiten und das Zusammenwirken im Hinblick auf eine ordnungsgemäße Abwasserbeseitigung in geeigneter Form festzulegen.

(5) Der Nachweis für die Einhaltung der allgemeinen Anforderungen ist in einem betrieblichen Abwasserkataster zu erbringen. Das Abwasserkataster hat, über die Angaben gemäß Anlage 2 Nummer 1 hinaus, folgende Informationen zu enthalten:

1. Angaben zu abwassererzeugenden Synthesen, Verfahren und Anlagen, einschließlich einer Darstellung der chemischen Hauptreaktionen in Form von Umsetzungsgleichungen sowie der wichtigsten Nebenreaktionen und
2. Daten über die biologische Eliminierbarkeit der organischen Schadstofffracht der Abwasserströme.

(6) Abwasserbehandlungsanlagen nach § 60 Absatz 3 Satz 1 Nummer 2 des Wasserhaushaltsgesetzes sowie zugehörige Kanalisationen und Anlagen zur Entwässerung von Klärschlamm im Zusammenhang mit der Abwasserbeseitigung sind so zu errichten und zu betreiben, dass Geruchs- und Lärmemissionen vermieden werden.

C Anforderungen an das Abwasser für die Einleitungsstelle

(1) Für das Abwasser gelten für die Einleitungsstelle in das Gewässer die Anforderungen nach den Absätzen 1 bis 4.

| Parameter | Qualifizierte Stichprobe oder 2-Stunden-Mischprobe |
|-------------------------------------|--|
| TOC | 33 mg/l |
| CSB | 100 mg/l |
| N _{ges} | 20 mg/l |
| P _{ges} | 1,3 mg/l |
| Kohlenwasserstoffe, gesamt | 1,5 mg/l |
| Giftigkeit gegenüber Fischeiern GEI | 2 |

(2) Für den Parameter abfiltrierbare Stoffe darf bei einer eingeleiteten Jahresfracht von mehr als 3,5 t/a ein Jahresmittelwert von 35 mg/l nicht überschritten werden.

(3) Für die folgenden Schwermetalle sind bei Überschreiten der nachfolgend genannten eingeleiteten Jahresfrachten folgende Konzentrationswerte im Jahresmittel einzuhalten:

| Parameter | Jahresfracht | Konzentration (Jahresmittelwert) |
|---------------|--------------|----------------------------------|
| Chrom, gesamt | 2,5 kg/a | 0,025 mg/l |
| Kupfer | 5,0 kg/a | 0,050 mg/l |
| Nickel | 5,0 kg/a | 0,050 mg/l |
| Zink | 30 kg/a | 0,30 mg/l |

(4) Die Parameter nach den Absätzen 2 und 3 sind nach Teil H Absatz 1 zu messen. Die Ergebnisse der Messungen stehen Ergebnissen staatlicher Überwachung gleich. § 6 Absatz 1 findet keine Anwendung.

D Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung

Für das Abwasser gelten vor der Vermischung mit anderem Abwasser folgende Anforderungen:

| Parameter | Qualifizierte Stichprobe oder 2-Stunden-Mischprobe | Stichprobe |
|--|--|------------|
| Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) | | 0,10 mg/l |
| Phenolindex nach Destillation und Farbstoffextraktion | 0,10 mg/l | |
| Benzol und Derivate | 0,050 mg/l | |
| Sulfid, leicht freisetzbar | 0,40 mg/l | |

E Anforderungen an das Abwasser für den Ort des Anfalls

An das Abwasser werden für den Ort des Anfalls keine zusätzlichen Anforderungen gestellt.

F Anforderungen für vorhandene Einleitungen

Abweichend von Teil B Absatz 2 kann bei Anlagen zur Ableitung von behandlungsbedürftigem Abwasser, die vor dem 1. März 2024 rechtmäßig in Betrieb waren oder mit deren Bau zu diesem Zeitpunkt rechtmäßig begonnen worden ist, mit Zustimmung der zuständigen Behörde nicht behandlungsbedürftiges Abwasser zusammen mit behandlungsbedürftigem Abwasser abgeleitet werden.

G Abfallrechtliche Anforderungen

Abfallrechtliche Anforderungen werden nicht gestellt.

H Betreiberpflichten

(1) Betreiber haben nachstehende Parameter im Abwasser an der Einleitungsstelle in das Gewässer in der durchflussproportionalen 24-Stunden-Mischprobe wie folgt zu messen:

| Parameter | Mindesthäufigkeit |
|---------------------------|-------------------|
| TOC | Täglich |
| Abfiltrierbare Stoffe | Täglich |
| N _{ges} oder TNb | Täglich |

| Parameter | Mindesthäufigkeit |
|--|-------------------|
| P _{ges} | Täglich |
| AOX | Monatlich |
| Chrom, gesamt, Kupfer, Nickel, Zink, Blei | Monatlich |
| Andere Schwermetalle, sofern in der wasserrechtlichen Zulassung begrenzt | Monatlich |

Bei Abwasserströmen mit nachgewiesenen geringen Schwankungen im Volumenstrom und in der Konzentration können die Messungen nach Maßgabe behördlicher Festlegung auch in der zeitproportional entnommenen Probe erfolgen. Wird mit vorliegenden Datenreihen eine deutliche Stabilität der Messergebnisse nachgewiesen, kann die Häufigkeit der Messungen nach näherer Maßgabe behördlicher Festlegung verringert werden.

(2) Die Jahresmittelwerte für die Parameter nach Teil C Absatz 2 und 3 errechnen sich aus den Ergebnissen der Messungen nach Absatz 1.

(3) Es ist ein Jahresbericht nach Anlage 2 Nummer 3 zu erstellen.

(4) Die Messungen der Parameter nach Absatz 1 sind nach den Analyse- und Messverfahren nach Anlage 1 oder nach behördlich anerkannten Überwachungsverfahren durchzuführen. Die landesrechtlichen Vorschriften für die Selbstüberwachung bleiben von den Betreiberpflichten nach den Absätzen 1 bis 3 unberührt.

**Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 36
der Verordnung über Anforderungen an das
Einleiten von Abwasser in Gewässer**

- Herstellung von Kohlenwasserstoffen -

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|---------|---|----|
| 1 | Beschreibung des Anwendungs- und Herkunftsbereichs..... | 9 |
| 1.1 | Beschreibung des Anwendungsbereichs (Teil A) | 9 |
| 1.1.1 | Herkunft des Rohabwassers (Teil A Absatz 1 und 2)..... | 9 |
| 1.1.2 | Anwendung bei Misch-Standorten (Mischungsrechnung)..... | 10 |
| 1.1.3 | Emissionsgrenzwerte (Teil A Absatz 3) | 10 |
| 1.2 | Produktionsprozesse, Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit | 11 |
| 1.2.1 | Überblick über die Prozesse der Kohlenwasserstoffherstellung | 11 |
| 1.2.2 | Relevante Produktionsprozesse, Abwasseranfall | 12 |
| 1.2.2.1 | Steam-Cracking | 12 |
| 1.2.2.2 | Extraktion von Butadien..... | 13 |
| 1.2.2.3 | Herstellung von Ethylbenzol und Cumol | 13 |
| 1.2.2.4 | Gewinnung von aromatischen Kohlenwasserstoffen | 14 |
| 2 | Erläuterungen zu den Anforderungen nach dem Stand der Technik | 17 |
| 2.1 | Allgemeine Anforderungen (Teil B)..... | 17 |
| 2.1.1 | Verfahrenstechnische Maßnahmen | 17 |
| 2.1.1.1 | Einsatz wassersparender Verfahren bei Wasch- und Reinigungsvorgängen (§ 3 Abs. 1 Nr. 1 AbwV) | 17 |
| 2.1.1.2 | Mehrfachnutzung und Kreislaufführung (Teil B, Abs. 1, Nr. 1)..... | 18 |
| 2.1.1.3 | Indirektkühlung (§ 3 Abs. 1 Nr. 2 AbwV)..... | 18 |
| 2.1.1.4 | Einsatz abwasserfreier Verfahren zur Vakuumherzeugung (Teil B, Abs. 1, Nr. 2)..... | 19 |
| 2.1.1.5 | Einsatz abwasserfreier Verfahren bei der Abluftreinigung (Teil B, Abs. 1, Nr. 2)..... | 19 |
| 2.1.1.6 | Rückhaltung oder Rückgewinnung von Stoffen durch optimierte Verfahren (§ 3 Abs. 1 Nr. 4 AbwV, Teil B, Abs. 1, Nr. 3) | 20 |
| 2.1.1.7 | Einsatz schadstoffarmer Roh- und Hilfsstoffe (§ 3 Abs. 1 Nr. 3)..... | 20 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.1.2 | Vorbehandlung von Abwasserteilströmen (Teil B, Abs. 1, Nr. 4) | 20 |
| 2.1.3 | Spezielle Anforderungen an die Herstellung von Aromaten (Teil B, Abs. 1a)..... | 22 |
| 2.1.4 | Spezielle Anforderungen an die Herstellung kurzkettiger Olefine (Teil B, Abs. 1b)..... | 23 |
| 2.1.5 | Abwassertrennung (Teil B, Abs. 2) | 23 |
| 2.1.6 | Rückhaltung von Abwasser bei außerplanmäßigen Betriebszuständen (Teil B, Abs. 3) | 24 |
| 2.1.7 | Zusammenwirken Verantwortlicher (Teil B, Abs. 4) | 25 |
| 2.1.8 | Aufstellung eines Abwasserkatasters (Teil B, Abs. 5)..... | 27 |
| 2.1.9 | Vermeidung von Geruchs- und Lärmemissionen (Teil B, Abs. 6) | 28 |
| 2.2 | Anforderungen an das Abwasser für die Einleitstelle (Teil C)..... | 29 |
| 2.2.1 | Kurzzeitanforderungen (Teil C Absatz 1) | 29 |
| 2.2.2 | Jahresmittelwerte (Teil C Abs. 2 und 3) | 30 |
| 2.3 | Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung (Teil D)..... | 30 |
| 2.4 | Anforderungen an das Abwasser für den Ort des Anfalls (Teil E) | 31 |
| 2.5 | Anforderungen für vorhandene Einleitungen (Teil F)..... | 31 |
| 2.6 | Abfallrechtliche Anforderungen (Teil G)..... | 32 |
| 2.7 | Betreiberpflichten (Teil H)..... | 32 |
| 3 | Hinweise zur Fortschreibung..... | 34 |
| 4 | Literatur..... | 35 |
| 5 | Erarbeitung der Grundlagen..... | 37 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abbildung 1: Steamcracking | 12 |
| Abbildung 2 Aufbau einer typischen Aromatenverarbeitungsanlage | 15 |

Tabellenverzeichnis:

| | |
|--|----|
| Tabelle 1: Quellen von produktionsbedingtem Abwasser (LVOC-BREF) | 15 |
|--|----|

1 Beschreibung des Anwendungs- und Herkunftsbereichs

1.1 Beschreibung des Anwendungsbereichs (Teil A)

1.1.1 Herkunft des Rohabwassers (Teil A Absatz 1 und 2)

Dieser Anhang gilt für Abwasser, dessen Schadstofffracht im Wesentlichen aus dem Bereich der Herstellung von Kohlenwasserstoffen mit den nachfolgend genannten Verfahren stammt. Kohlenwasserstoffe in diesem Sinne sind Verbindungen, die ausschließlich aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen.

Der Anwendungsbereich umfasst die folgenden Produktionen:

1. Erzeugung bestimmter Kohlenwasserstoffe, im Wesentlichen ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe (Olefine) mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen sowie Benzol, Toluol und Xylole aus Mineralölprodukten durch Cracken unter Zuhilfenahme von Dampf (Steamcracking),
2. Erzeugung reiner Kohlenwasserstoffe oder bestimmter Mischungen von Kohlenwasserstoffen aus Mineralölprodukten mittels physikalischer Trennmethoden,
3. Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in andere Kohlenwasserstoffe durch die chemischen Verfahren der Hydrierung, Dehydrierung, Alkylierung, Dealkylierung, Hydrodealkylierung, Isomerisierung oder Disproportionierung.

Unter den Anwendungsbereich fällt auch die Weiterverarbeitung dieser Produkte zu anderen Kohlenwasserstoffen durch chemische Methoden (z.B. Synthese von Styrol aus Benzol und Ethen) und die Gewinnung bestimmter Kohlenwasserstoffgruppen durch physikalische Trennmethoden (Extraktion, Destillation, Adsorption, Kristallisation).

Der Anhang gilt hingegen nicht für Anlagen in denen als Koppelprodukte außer Kohlenwasserstoffen auch andere organische Zielprodukte hergestellt werden und die damit unter den Anhang 22 fallen, z.B. bei der gekoppelten Produktion von Styrol und Propylenoxid.

Im Gegensatz dazu spricht der Zwangsanfall von anorganischen Stoffen, insbesondere von Wasserstoff bei der Dehydrierung, nicht gegen die Anwendung des Anhangs 36.

Dieser Anhang gilt nicht für Abwasser aus der Erzeugung reiner Paraffine aus Paraffingatschen, aus der Erdölverarbeitung, aus indirekten Kühlsystemen und aus der Betriebswasseraufbereitung.

Die Prozesse der Kohlenwasserstoffherzeugung haben gemeinsam, dass sie in nicht-wässriger Phase in sehr großen Freianlagen stattfinden. Das hier anfallende Niederschlagswasser ist ggf. betriebsspezifisch verunreinigt und wird in der Regel zusammen mit dem anderen Produktionsabwasser behandelt und abgeleitet.

1.1.2 Anwendung bei Misch-Standorten (Mischungsrechnung)

Es gibt Standorte mit Einleitungen von Abwasser, das im Wesentlichen nur aus der Herstellung von Kohlenwasserstoffen stammt und für das ausschließlich Anhang 36 zur Anwendung kommt. Wenn jedoch Abwasser aus petrochemischen Prozessanlagen gemeinsam mit anderem Abwasser aus einem größeren Chemiestandort oder einer Erdölraffinerie eingeleitet wird, muss die Notwendigkeit einer Mischungsrechnung hinsichtlich der Anforderungen nach Teil C und D der betroffenen Anhänge geprüft werden. Bezüglich der Anforderungen in Teil B und E gilt dagegen immer der spezifische Anhang (hier Anhang 36).

Entsprechend gibt es für Anforderungen der Teile C und D grundsätzlich drei Fallkonstellationen:

- Es werden nur die Anforderungen des Anhangs 36 zu Grunde gelegt, weil kein oder nur ein geringer Frachtbeitrag aus anderen Herkunftsbereichen vorliegt.
- Es wird eine Mischungsrechnung durchgeführt, weil der Frachtbeitrag aus anderen Herkunftsbereichen nicht vernachlässigbar ist.
- Es werden nur die Anforderungen eines anderen Anhangs zu Grunde gelegt, weil der Frachtbeitrag bezüglich Anhang 36 vernachlässigbar gegenüber den Frachtbeiträgen aus anderen Herkunftsbereichen ist.

Diese Betrachtung ist für jeden Parameter separat durchzuführen.

Ob eine Mischungsrechnung mit anderen Anhängen der AbwV (z.B. Anhang 22, 45) durchgeführt werden muss, hängt also vom Verhältnis der parameterbezogenen Abwasserfrachten aus den vorhandenen Herkunftsbereichen zueinander ab. Vom Teil D bzw. Teil C des Anhangs 36 abweichende Anforderungen für andere Herkunftsbereiche können auch an Misch-Standorten unberücksichtigt bleiben, soweit das Abwasser aus den anderen Herkunftsbereichen nur unwesentlich zur Gesamt-Schadstofffracht im Rohabwasser beiträgt. Dieser Sachverhalt ist insbesondere gegeben, wenn der Frachtanteil des Rohabwassers, der dem Anhang 36-Bereich zuzurechnen ist, 90 % oder mehr beträgt. Ein typisches Beispiel ist die Weiterverarbeitung der Steamcracker-Produkte Ethen und Propen (Monomere) zu den entsprechenden Polymeren. Polymerisationen fallen nicht unter Anhang 36, sondern unter Anhang 22. Der Frachtbeitrag der Polymerisation zur Abwasserbelastung z.B. bezüglich TOC ist im Vergleich zur Herstellung der Monomere jedoch so gering, dass für solche Standorte eine Mischungsrechnung mit dem Anhang 22 im Allgemeinen entbehrlich ist.

1.1.3 Emissionsgrenzwerte (Teil A Absatz 3)

Die in Teil C Absatz 2 bis 4 sowie Teil D Absatz 1 genannten Anforderungen sind gemäß Teil A Absatz 3 Emissionsgrenzwerte im Sinne von § 1 Absatz 2 Satz 1. Damit richten sich die Grenzwerte der Abschnitte C und D direkt an den Einleiter. Gemäß § 57 Absatz 4 Satz 1 Nummer 2 WHG gelten sie für bestehende Einleitungen als im

Einleitungsbescheid festgesetzt, soweit dort nicht schon weitergehende Anforderungen festgelegt sind (Bescheidsfiktion).

1.2 Produktionsprozesse, Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit

1.2.1 Überblick über die Prozesse der Kohlenwasserstoffherstellung

Der Herkunftsbereich ist weitgehend identisch mit der sogenannten Petrochemie, die das Bindeglied zwischen der Erdölverarbeitung und der chemischen Industrie darstellt. Ausgehend von Raffinationsprodukten werden definierte Kohlenwasserstoffe erzeugt, die wiederum als Vorprodukte in der chemischen Industrie zum Einsatz kommen, z.B. für die Herstellung von Kunststoffen.

Die Kohlenwasserstoff-Produktion beginnt in Deutschland mit der Umwandlung von meist Rohbenzin (Naphtha) aus der Erdöl-Destillation in einer Steamcrack-Anlage. Die zunächst als Gemisch erzeugten Spaltprodukte werden Wasch- und Reinigungsprozessen unterzogen und durch physikalische Verfahren (Destillation, Extraktion) weiter aufgetrennt, um definierte Einzelstoffe bzw. Gemische zu erhalten. Durch angegliederte chemische Umwandlungsprozesse (insb. Isomerisierung, Alkylierung) können aus bestimmten Spaltprodukt-Fractionen weitere Kohlenwasserstoff-Verbindungen hergestellt werden. Die insgesamt erzeugten Kohlenwasserstoffe sind wesentliche Grundstoffe für die Produktionsketten der nachgelagerten organisch-chemischen Industrie.

Bedeutende Produkte sind ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen sowie Benzol, Toluol und Xylole. Nachgelagerte Produktionsschritte (ggf. an anderen Standorten) liefern Ethin, längerkettige Kohlenwasserstoffe wie Hexan und Heptan, cyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan und Benzolderivate wie Ethylbenzol, Styrol und Cumol.

Die Herstellung von Kohlenwasserstoffen wird, wie bei organischen Grundchemikalien allgemein, in Anlagen mit kontinuierlicher, weitgehend automatisierter Produktion und einer Produktionskapazität von > 10.000, häufig sogar > 100.000 Tonnen pro Jahr durchgeführt.

Totalabstellungen sind nur für Revisionszwecke vorgesehen. Sie sind durch die allmähliche Reduzierung sowohl der Ausgangsstoffe als auch der Brennstoffzufuhr gekennzeichnet.

Für wichtige und störanfällige Aggregate werden Reserveaggregate vorgehalten oder die Anlage ist in kritischen Bereichen zweistraßig ausgebildet, so dass bei Ausfall einer Straße die Produktion mit Teillast weiterlaufen kann. Es ist nicht möglich, in einer Anlage abwechselnd verschiedene Produkte herzustellen.

Eine ausführliche Beschreibung der Technologien findet sich im LVOC-BREF im Kapitel 3.2.

1.2.2 Relevante Produktionsprozesse, Abwasseranfall

1.2.2.1 Steam-Cracking

Als Ausgangsstoffe für die Erzeugung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen können flüssiges Naphtha (Rohbenzin), Gasöl, Flüssiggas (LPG) und Ethan verwendet werden. In Deutschland wird fast ausschließlich Rohbenzin eingesetzt. Daneben werden je nach Marktlage hydrierte Mittelöle verwendet. Der Rohstoff wird in Steamcrack-Anlagen in Ethen, Propen, Butadien, Buten, aromatenreiche Benzinfraktionen und Schweröl umgewandelt. Das hochsiedende Schweröl wird meist zur Energieerzeugung eingesetzt.

Steamcrack-Anlagen (siehe Abbildung 1) bestehen im Wesentlichen aus den Spaltöfen (Pyrolyseöfen), der Rohgastrennung (Primärfractionierung) und der Tieftemperatur-Destillation zur Reingewinnung der Kohlenwasserstoffgase.

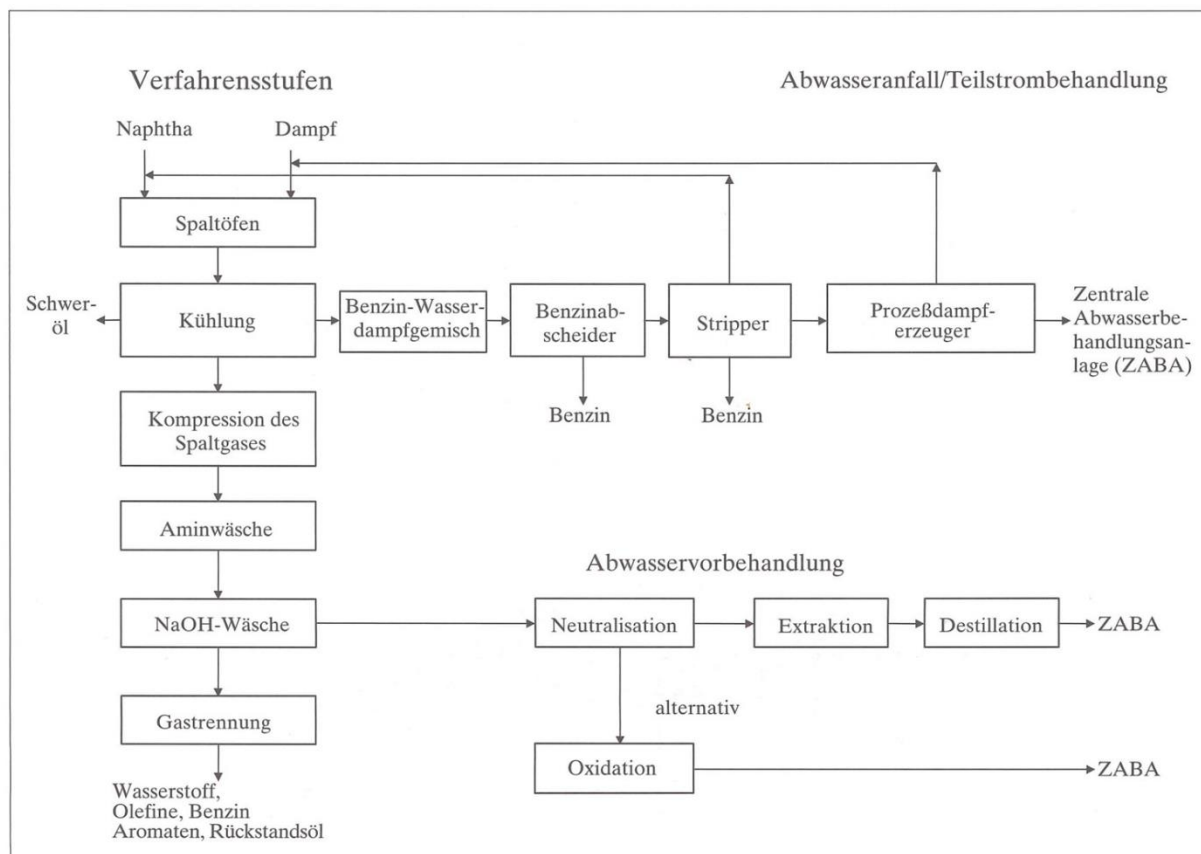


Abbildung 1: Steamcracking (Quelle: Hinweise und Erläuterungen zu Anhang 36 der Rahmen-Abwasser-VwV 1997)

In den Spaltöfen wird unter geringem Überdruck (1 bis 3 bar) das dampfförmige Einsatzprodukt bei Temperaturen zwischen 600 °C und 1.100 °C, vereinzelt bis 1.280 °C gespalten. Zur Optimierung der Olefinausbeute sind kurze Verweilzeiten unter Crackbedingungen (0,1 bis 1 sec.) und niedrige Kohlenwasserstoffpartialdrücke erforderlich, die durch Zugabe von Wasserdampf („steam“) erreicht werden. Hohe Temperaturen und kurze Verweilzeiten begünstigen die Entstehung von niedermolekularen Olefinen. Hauptprodukte sind Ethen, Propen, Butadien/Butan und aromatenreiche Benzinfraktionen.

Dem Crack-Prozess nachgeschaltet ist die Auftrennung der Spaltgase in die Einzelkomponenten und deren Feinreinigung. Hierbei ist die destillative Trennung bei tiefen Temperaturen (bis 150 °C) und bis ca. 35 bar die am häufigsten angewendete Methode.

Abwasser entsteht beim Steamcracking durch Abschlammung aus dem Prozessdampfkreislauf und aus der Wäsche der Crackgase. Hauptsächlichste Verunreinigungen sind Kohlenwasserstoffe und Schwefelverbindungen.

1.2.2.2 Extraktion von Butadien

1,3-Butadien wird aus dem C4-Schnitt der Crackprodukte isoliert, in dem es bis zu 50 % ausmachen kann.

Da Butadien mit Butan ein Azeotrop bildet, erfordert seine Isolierung die Verwendung einer Flüssig-Flüssig-Extraktion (z.B. unter Verwendung von Kupferammoniumacetat) oder einer extraktiven Destillation (unter Verwendung eines polaren Lösungsmittels wie Aceton oder Dimethylformamid (DMF)).

Prozessbedingt fällt nur wenig Abwasser an. Es wird durch Strippen vorgereinigt, bevor es in die zentrale Abwasserbehandlungsanlage abgeleitet wird.

1.2.2.3 Herstellung von Ethylbenzol und Cumol

Ende 2022 gab es in Deutschland mehrere Anlagen zur Herstellung von Cumol, aber keine Anlage mehr zur Herstellung von Ethylbenzol und Styrol. Ausgehend von den Ausgangsstoffen Benzol und Propen (Herstellung von Cumol) oder Ethen (Herstellung von Ethylbenzol) sind die Produktionsverfahren weitgehend vergleichbar.

Die elementaren Prozessschritte sind die Vorbehandlung des Feedstocks, die Alkylierung, die Transalkylierung und die Abtrennung der Produkte in einer Fraktionierungseinheit.

Die Vorbehandlung des Feedstocks besteht häufig aus der destillativen Trocknung der eingesetzten Benzol- und Propenfraktionen, mit Ausschleusung des Wassers nach Phasentrennung als Abwasser.

Cumol wird in Deutschland noch überwiegend mittels Friedel-Crafts-Katalysatoren (meist Aluminiumchlorid) hergestellt. Die Reaktion erfolgt in flüssiger Phase mittels homogener Katalyse, ggf. unter Zugabe von HCl als Promotor.

Bei der Alkylierung reagiert das Isopropylbenzol leicht weiter zu Di- oder Tripropylbenzol und entsprechenden Oligomeren. Zur Steigerung der Ausbeute werden in der anschließenden Trans- bzw. Umalkylierung diese Nebenprodukte mit Benzol umgesetzt, um den Anteil an Isopropylbenzol zu erhöhen.

Das resultierende Rohprodukt wird in einer mehrstufigen Wäsche mit Wasser vom Katalysator befreit, mit Lauge neutralisiert und wiederum mit Wasser gewaschen. Auch

die Abgase aus der Alkylierung werden mehrstufig gewaschen, zur Entfernung von Aromaten und HCl.

Die resultierenden sauren und alkalischen Abwasserströme werden getrennt gestrippt zur Entfernung von organischen Verunreinigungen.

Beste verfügbare Technik für Neuanlagen zur Herstellung von Ethylbenzol ist gemäß LVOC-BREF die Verwendung von Zeolithkatalysatoren für die Alkylierung an Stelle der umweltschädlicheren Friedel-Crafts-Alkylierung mit AlCl_3 . Beim Zeolithprozess fällt deutlich weniger Abwasser an und die Schadstofffracht ist ebenfalls reduziert. Die BVT schließt die Herstellung von Cumol nicht mit ein, da diese nicht zu den Produktionsprozessen gehörte, für die eine Datensammlung und Festlegung von BVT durchgeführt wurde.

1.2.2.4 Gewinnung von aromatischen Kohlenwasserstoffen

Pyrolysebenzin ist ein Nebenprodukt der Ethylenherzeugung im Steamcracker. Aus diesem Benzinschnitt kann die BTEX-Fraktion isoliert werden. Zur Entfernung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen wird das Pyrolysebenzin vorher zweistufig katalytisch hydrierend behandelt: Zuerst werden Ethylen-Derivate und Diene in Olefine überführt, die in einer zweiten Stufe abgesättigt werden. Verbleibende Verunreinigungen mit Olefinen werden mit Bleicherde beseitigt.

Zur Abtrennung bzw. Aufreinigung der Aromaten kommen im Wesentlichen die Extraktivdestillation und die Flüssig / Flüssig-Extraktion in Betracht. Als Lösemittel bei der Extraktivdestillation werden thermisch stabile, nichtkorrosive Verbindungen wie Polyglykole, N-Methylpyrrolidon, Tetramethylensulfon (Sulfolan), Dimethylformamid und N-Formylmorpholin eingesetzt.

Die Aromaten werden anschließend in mehreren Destillationsschritten aufgetrennt zur Gewinnung von Benzol (C6), Toluol (C7) und ggf. Xylolen (C8).

Die Extraktivdestillation von Pyrolysebenzin ist die vom Produktionsvolumen her bedeutendste Art der Benzolherstellung. Sie kann mit der Herstellung von Toluol durch Alkylierung verknüpft werden. Umgekehrt kann Benzol auch durch Hydrodealkylierung von Toluol und anderen Pyrolysebenzinkomponenten oder durch Disproportionierung von Toluol hergestellt werden.

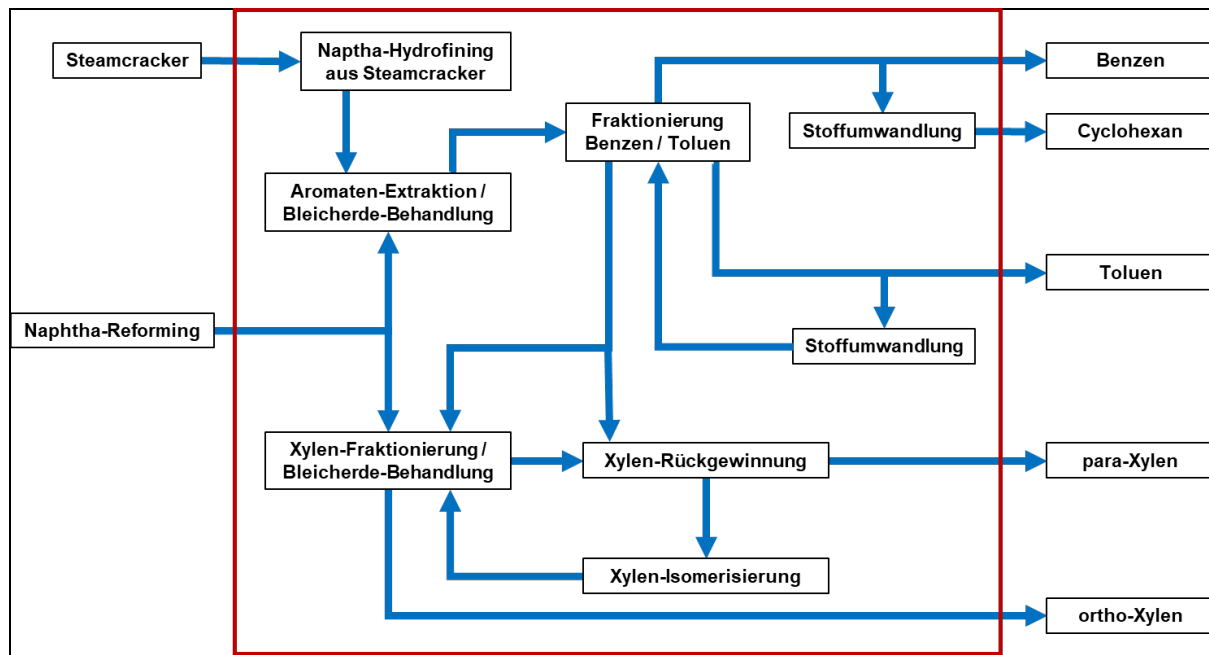


Abbildung 2 Aufbau einer typischen Aromatenverarbeitungsanlage (Quelle: BVT-Merkblatt „Herstellung organischer Grundchemikalien – LVOC-BREF“ 12/2017)

Produktionsbedingt fällt Abwasser nur

- durch Einsatz wasserhaltiger Einsatzprodukte (»angereicherte Schnitte«)
- durch Verwendung von Dampf bei Strippvorgängen und
- beim Betrieb von Sicherheitseinrichtungen (z.B. Fackeltauchungen)

an.

Im LVOC-BREF werden folgende Quellen aufgeführt:

Tabelle 1: Quellen von produktionsbedingtem Abwasser (LVOC-BREF)

| Prozess | Quellen | Menge, Zusammensetzung |
|---|--|---|
| Hydrierung des Pyrolysebenzins (Entfernung von Olefinen und Schwefelverbindungen) | Kontinuierlich: Dampfcondensat aus Pyrolysebenzindestillation; Diskontinuierlich: In situ-Katalysatorregeneration mit Dampf | Organisch belastet; spezifische Menge niedrig (Datensammlung 0,01-0,3 m³/t) |
| Aromatenextraktion und Gewinnung von Benzol und Toluol | Kondensat von Dampfstrahlern (Vakuumerzeugung); Kondensat | |
| „ | Bleicherde- und Katalysatorregenerierung durch Dampfbehandlung, Katalysator | |

| | | |
|--|---|--|
| Aromatenextraktion und Gewinnung von Benzol und Toluol | Benzoldestillation (Wasser aus nassem Extraktionsmittel) | < 0,5 Liter/t Produkt; Inhaltsstoffe BTEX, Lösemittel, Methanol oder Aceton, polare Hilfsstoffe (Alkohole, Ketone) |
| Xylolfraktionierung/ Bleicherdebehandlung , Xylolrückgewinnung und Xylolisomerisierung | Dampfreinigung von verbrauchter Bleicherde | |
| „ | p-Xylol: Trocknung des Inputs | Geringe Mengen |
| „ | Xylol-Isomerisierung: Dampfkondensat aus destillativer Heptanabtrennung | < 0,1 Liter/t Produkt |
| Andere Umwandlungsprozesse | Ggf. Wasser aus Input Cyclohexanherstellung | Sehr geringe Mengen |
| „ | Diskontinuierlich: Bleicherderegenerierung durch Dampfbehandlung | |
| „ | Kontinuierlich: Ggf. Kondensat aus Dampfeindüsung in Toluolkolonne | |

Laut LVOC-BREF sind die hauptsächlichen Abwasserquellen in Aromatanlagen der Hydrierung des Pyrolysebenzins (pygas hydrofining) und der Aromatenextraktion zugeordnet:

- Dampf aus der in-situ-Katalysatorregenerierung
- Vakuumsysteme
- Extraktionsmittelrückgewinnung im Sulfolanprozess
- Raffinatwäsche im Sulfolanprozess

Der produktionsspezifische Abwasseranfall beträgt bis zu 400 Liter/t Produkt. Das Abwasser kann Kohlenwasserstoffe und Schwefelverbindungen bis zur Sättigung enthalten und muss deshalb in Strippanlagen vorbehandelt werden.

2 Erläuterungen zu den Anforderungen nach dem Stand der Technik

2.1 Allgemeine Anforderungen (Teil B)

Die in Teil B Absatz 1 bis 6 des Anhangs 36 genannten Maßnahmen ergänzen die in § 3 Abs. 1 der Abwasserverordnung aufgeführten Maßnahmen. Sie setzen die für die Chemieindustrie - bzw. bei den Absätzen 1a und 1b für Steamcrackeranlagen - spezifischen Maßnahmen um. Diese allgemeinen Anforderungen haben - auch für bestehende Einleitungen - Direktwirkung, d. h. sie richten sich ab dem Inkrafttreten des geänderten Anhangs 36 direkt an den Betreiber.

Wie diese Anforderungen umgesetzt werden, hat der Einleiter bzw. der Anlagenbetreiber nachvollziehbar und überprüfbar in Form einer systematischen Bestandsaufnahme im Abwasserkataster zu dokumentieren.

Die Umsetzung der allgemeinen Anforderungen erfolgt in Eigenverantwortung (Direktwirkung). Soweit bestimmte allgemeine Anforderungen durch den Einleiter noch nicht umgesetzt werden können, muss er dies den zuständigen Behörden darlegen.

Die technischen Möglichkeiten zur Umsetzung der allgemeinen Anforderungen befinden sich in ständiger Entwicklung. Die diesbezüglichen Darstellungen im Abwasserkataster sind deshalb aktuell zu halten. Die Vorlage der aktualisierten Darstellung zur Umsetzung der allgemeinen Anforderungen durch den Einleiter bzw. Anlagenbetreiber und eine Überprüfung durch die zuständigen Behörden ist (spätestens) dann erforderlich, wenn ein Wasserrechtsbescheid neu erteilt oder grundlegend angepasst wird oder anlassbezogen, z.B. anlässlich der Vorlage bzw. Besprechung des Jahresberichtes. Außerdem sind diese Darstellungen erforderlich bei wesentlichen abwasserrelevanten Änderungen – auf die jeweils betroffene Anlage bezogen.

Die technischen Allgemeinen Anforderungen in Teil B Abs. 1, 2 und 3 und die das Abwassermanagement betreffenden Absätze 4 bis 6 entsprechen den Regelungen für die chemische Industrie im Anhang 22 und wurden zur Umsetzung von BVT des CWW-BREF (Abgas- und Abwasserbehandlung in der chemischen Industrie) aufgenommen.

2.1.1 Verfahrenstechnische Maßnahmen

2.1.1.1 Einsatz wassersparender Verfahren bei Wasch- und Reinigungsvorgängen (§ 3 Abs. 1 Nr. 1 AbwV)

Die Waschstufen bei großen kontinuierlichen Produktionsanlagen wie im Herkunftsbereich des Anhangs 36 sind im Allgemeinen als kontinuierliche, weitgehend automatisierte, ggf. mehrstufige Gegenstromwäschen ausgeführt und weisen dadurch einen wesentlich niedrigeren Wasserverbrauch auf als frühere Verfahren (diskontinuierlich, Gleichstromwäsche).

2.1.1.2 Mehrfachnutzung und Kreislaufführung (Teil B, Abs. 1, Nr. 1)

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 Produkt-Anbackungen).

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 Kesselspeisewasser zur Prozessdampferzeugung möglich werden.

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 Abwasserfrachtentlastung auch den Vorteil der Produktrückgewinnung und damit der Anhebung der Produktausbeute. Dies setzt in der Regel Auffang-, Stapel- bzw. Lagermöglichkeiten voraus.

2.1.1.3 Indirektkühlung (§ 3 Abs. 1 Nr. 2 AbwV)

Die Einspritzung von Wasser wird zum schnellen Abkühlen von Prozessgasen (Quenchen) und zur Kühlung bzw. Kondensation von Dampfphasen eingesetzt. In beiden Fällen kann hierdurch belastetes Abwasser anfallen.

Beim Quenchen senkt der Energiebedarf zur Verdampfung des Wassers die Temperatur so effektiv und schnell, dass chemische Reaktionen von im Gasstrom enthaltenen Komponenten, die im zwischenliegenden Temperaturbereich sonst ablaufen könnten, praktisch nicht stattfinden. Diese benötigte schnelle Abkühlung lässt sich in der Regel durch Indirektkühlung nicht erreichen. Alternativ werden anstatt Wasser geeignete Öle eingesetzt.

Bei der direkten Kühlung von Dampfphasen 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. Kristallisate oder Anbackungen die Wärmeaustauschflächen belegen oder sogar die Räume zwischen den Austauschflächen zusetzen und die Austauschflächen deshalb in entsprechenden Zeitabständen gereinigt werden müssen.

2.1.1.4 Einsatz abwasserfreier Verfahren zur Vakuumerzeugung (Teil B, Abs. 1, Nr. 2)

Eine abwasserfreie Vakuumerzeugung wird durch den Einsatz von maschinellen Pumpensystemen in geschlossener Kreislaufrichtung 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 Einzelfalles. Bei der Auswahl des Verfahrens sind zu erwartende Probleme insbesondere bezüglich Korrosion, Anbackungsneigung, Explosionsschutz, Anlagen- und Betriebssicherheit zu berücksichtigen.

Bei maschinellen Vakuumpumpen mit geschlossener Kreislaufrichtung, wie Flüssigkeitsringpumpen, Drehschieberpumpen oder Membranvakuumpumpen, die Wechselwirkung mit dem abzusaugenden Medium haben, 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.

2.1.1.5 Einsatz abwasserfreier Verfahren bei der Abluftreinigung (Teil B, Abs. 1, Nr. 2)

Abluftwäschen mit wässrigen Lösungen dienen vor allem der Entfernung von anorganischen Stoffen, aber auch löslichen organischen Stoffen.

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

Im Herkunftsbereich der Kohlenwasserstoffherstellung werden in der Regel abwasserfreie Verfahren eingesetzt (Ausnahme z.B. Herstellung von Cumol).

2.1.1.6 Rückhaltung oder Rückgewinnung von Stoffen durch optimierte Verfahren (§ 3 Abs. 1 Nr. 4 AbwV, Teil B, Abs. 1, Nr. 3)

Durch die Einfügung der prozessintegrierten Rückführung von Stoffen im allgemeinen Teil der Abwasserverordnung wird die innerbetriebliche Rückgewinnung im Sinne einer nachhaltigen Produktion in allen Branchen gefordert.

Im Anwendungsbereich dieses Anhangs bedeutet dies eine (prozessintegrierte) Aufarbeitung von Prozesswasserteilströmen zur Rückführung von Wertstoffen und zur Ausschleusung unerwünschter Stoffe - vgl. Kap. 2.1.1.2.

Die Rückhaltung von Stoffen durch optimierte Verfahren umfasst sowohl Änderungen von Verfahrensschritten als auch zusätzliche Maßnahmen. 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.

2.1.1.7 Einsatz schadstoffarmer Roh- und Hilfsstoffe (§ 3 Abs. 1 Nr. 3)

Durch verunreinigte Roh- und Hilfsstoffe können Belastungen eingetragen werden. Dies betrifft z.B. bei den Rohstoffen den Eintrag von Schwermetallen durch den Einsatz von Kalkmilch, den Eintrag von chlororganischen Verbindungen durch technische Salzsäure oder den Eintrag von Schwefelverbindungen aus dem Einsatz entsprechend belasteter Kohlenwasserstoffgemische. Nicht gemeint ist hier die Spezifikation der eingesetzten organischen Edukte bezüglich der organischen Zusammensetzung.

Diese Anforderung aus dem allgemeinen Teil der Abwasserverordnung dürfte für den Herkunftsbereich des Anhangs 36 von vergleichsweise untergeordneter Bedeutung sein.

2.1.2 Vorbehandlung von Abwasserteilströmen (Teil B, Abs. 1, Nr. 4)

Gemäß Teil B Absatz 1 Nr. 4 entspricht es dem Stand der Technik, Abwasserteilströme einer Vorbehandlung (z.B. Stripper oder Abscheider) zu unterziehen, sofern die abschließende Behandlung allein keine ausreichende Elimination der enthaltenen Schadstoffe gewährleistet. Hinsichtlich der dafür maßgeblichen Eigenschaften der Stoffe, die dafür zu betrachten sind, werden im Anhang 36 die Stoffeigenschaften „biologische Abbaubarkeit“ bzw. „biologische Eliminierbarkeit“ und „Flüchtigkeit“ allgemein als Kriterien vorgegeben. Da auch zum Begriff „ausreichende Behandlung“ kein konkretes Reinigungsziel festgelegt ist, muss daher im Rahmen einer Einzelfallprüfung ermittelt werden, welche Vorbehandlungsmaßnahmen an einem Standort tatsächlich nach dem Stand der Technik verfügbar und zu fordern sind.

Eine solche Vorbehandlung ist insbesondere zu prüfen bei:

- toxischen oder hemmenden Stoffen
- Stoffen, die in den Abwasseranlagen in relevanten Konzentrationen ausgasen.

Grundsätzlich können auch

- schwer eliminierbare und nicht eliminierbare Stoffe

relevant sein.

Diese Prüfung der Notwendigkeit einer Vorbehandlung setzt zunächst voraus, dass ausreichende Kenntnisse des Gehalts an relevanten Schadstoffen in den prozessbezogenen Abwasserteilströmen vorliegen. Im nächsten Schritt ist die erforderliche Minderung für die relevanten Schadstoffe festzulegen. Um diese zu erreichen, ist im Rahmen eines integrierten Abwassermanagements eine geeignete Kombination aus prozessintegrierten Maßnahmen, Abwasservorbehandlung und abschließender Behandlung zu bestimmen. Folglich sollen nicht nur Verfahren bzw. Verfahrenskombinationen zur Stoffelimination im Abwasserbereich berücksichtigt werden, sondern auch Stoffrückgewinnung und Wiederverwendung, bis hin zur Umstellung auf weitgehend abwasserfreie Verfahren. Auch die Rückhaltung entsprechender Abwasserteilströme und ihre Entsorgung über den Abfallpfad ist eine mögliche Lösung.

Eine **Vorbehandlung von toxischen oder hemmenden Stoffen** ist in jedem Falle erforderlich, wenn ansonsten

- die Anforderungen an die Einleitung bezüglich aquatischer Toxizität (Fischartest G_{EI}) im Teil C, Abs. 1 nicht durch abschließende Behandlung eingehalten werden könnten,
- Nitrifikationshemmungen oder ähnliche Störungen der biologischen Behandlung auftreten würden,
- die Anforderungen an Schwermetalle gemäß Teil C Abs. 3 nicht eingehalten werden könnten,

Beispiele: Elimination von inhibitorischen bzw. toxischen Stoffen.

Eine derartige Vorbehandlung kann erforderlich sein, wenn durch Maßnahmen im Sinne der allgemeinen Anforderungen nach § 3 AbwV und Teil B, Abs. 1 des Anhangs 36 (wie Rückhaltung und Rückgewinnung solcher Stoffe aus hinreichend konzentrierten Strömen) aufgrund der Verhältnisse des Einzelfalls eine ausreichende Frachtverminderung nicht erreichbar ist.

Bezüglich der Notwendigkeit einer Vorbehandlung sind insbesondere solche Abwasserinhaltsstoffe relevant, bei denen neben ihrer Langlebigkeit (Persistenz) auch ihre Mobilität und ihr Wirkungspotenzial (Öko- / Humantoxizität, hormonelle Wirkung) in der Gesamtschau einen grundsätzlichen Anlass zur Besorgnis geben. Neben organischen Verbindungen sind hier auch Schwermetalle zu berücksichtigen, wenn sie einleitungsrelevant sind.

Entsprechende Stoffinformationen sollten aus dem Abwasserkataster nach Teil B Absatz 5 hervorgehen.

Der Einsatz praktikabler Verfahren, die im konkreten Einzelfall geeignet sind, um die einleitungsrelevante Fracht entsprechender Stoffe wesentlich zu verringern, entspricht dem Stand der Technik.

Davon zu unterscheiden sind Anforderungen, die im Einzelfall aufgrund einer Immissionsbetrachtung festzulegen sind und die ggf. auch über den Stand der Technik hinausgehen können (z.B. um die Beeinträchtigung einer konkret betroffenen öffentlichen Wasserversorgung zu vermeiden, um eine Verschlechterung des ökologischen oder chemischen Gewässerzustands zu verhindern).

Eine Vorbehandlung von Stoffen, die in der Abwasserbehandlung in relevanten Konzentrationen ausgasen, ist in jedem Falle erforderlich, wenn insbesondere toxische Stoffe oder Aromaten ohne gezielte Vorbehandlung nachteilige Auswirkungen auf andere Umweltbereiche haben können. Weitere Beispiele sind H₂S und Organosulfide, deren Emission z.B. durch eine gezielte Strippung vermindert werden kann. Alternativ können auch Maßnahmen des integrierten Abwassermanagements zielführend sein, wie die geschlossene Ausführung von Abwasseranlagen, z.B. durch Druckrohrleitungen und Abdeckung der emissionsrelevanten Teile, Behandlung der belasteten Abluftströme der Abwasserbehandlung und / oder emissionsmindernde Umstellung der Belüftung von Luft auf Sauerstoff. Bei Indirekteinleitern ist die Ausgasung von flüchtigen Stoffe in öffentlichen Abwasseranlagen zu vermeiden. Insbesondere Stoffe mit hohen Dampfdrücken, wie Lösemittel oder Thiole können dabei durch eine Strippung vorbehandelt / zurückgewonnen werden.

Die Abwasserbehandlung umfasst in der Regel die meist dezentrale Abtrennung von verbliebenen ungelösten Verbindungen in Flüssigkeitsabscheidern und ggf. die dezentrale Abtrennung flüchtiger Stoffe durch Strippen, vor der biologischen Endbehandlung. Im Einzelfall können auch andere Abwasservorbehandlungsverfahren zur Anwendung kommen. Hierzu gehört z.B. bei Steamcrackern die oxidative Behandlung des Abwassers aus der alkalischen Wäsche zur Beseitigung von organischen und anorganischen Sulfiden.

2.1.3 Spezielle Anforderungen an die Herstellung von Aromaten (Teil B, Abs. 1a)

Im Anhang wird gefordert, dass bei der Herstellung von Aromaten aus Anlagen zur Aromatenextraktion kein Abwasser aus der Verwendung nasser Lösemittel anfallen darf. Diese Anforderung setzt die BVT 26 des LVOC-BREF um, indem bei Verwendung nasser Lösemittel geschlossene Systeme für die Rückgewinnung und Wiederverwendung von Wasser einzusetzen sind. Werden nur trockene Lösemittel eingesetzt, ist diese Anforderung nicht relevant.

In der Aromatenextraktion werden neben trockenen (wasserfreien) auch nasse Lösemittel eingesetzt. Trockene Lösemittel (N-Methylpyrrolidon [NMP], Dimethylformamid [DMF]) kommen hauptsächlich bei der Extraktivdestillation zur Abtrennung von Benzol und Toluol zum Einsatz. Nasse Lösemittel (z.B. Sulfolan [Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid], Dimethylsulfoxid [DMSO]) werden bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion zur Gewinnung von Aromaten einschließlich der Xylole eingesetzt. Der Wasseranteil resultiert aus dem Einsatz von Dampfstrippern im Prozess; das

Wasser wird durch Phasenabscheider und / oder Trocknung abgetrennt und wieder in den Prozess zurückgeführt (separate geschlossene Kreisläufe für Wasser und für Lösemittel).

In der Praxis lassen sich wie allgemein bei Kreislaufsystemen (s. z.B. auch dem Einsatz von Wasserringpumpen mit Kreislaufführung für die in Teil B Abs. 1 geforderte abwasserfreie Vakuumherzeugung) geringe Ausschleusungen zur Vermeidung von kritischen Aufkonzentrierungen im Kreislauf nicht vollständig vermeiden. Eine Erhebung ergab 2017 für deutsche Anlagen resultierende Abwassermengen bis zu 50 m³/d bzw. ca. 0,02 m³/t Produkt.

2.1.4 Spezielle Anforderungen an die Herstellung kurzkettiger Olefine (Teil B, Abs. 1b)

Die Anforderungen in Teil B betreffen etablierte prozessintegrierte Maßnahmen zur Abwasser- und Schadstofffrachtverringerung bei Steamcrackern.

Die Aufarbeitung des Quenchwassers beinhaltet die effektive Abtrennung von Kohlenwasserstoffen durch Phasentrennung und die weitere prozessintegrierte Abreinigung des Quenchwassers durch thermische Verfahren (wie Strippen mit Methangas oder Wasserdampf oder Destillation bzw. Verdampfung). Die Anlagen zur Prozessdampferzeugung enthalten in der Regel mehrere Stufen zur Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen (Benzinwäsche, Abscheider, Stripper, abschließende Destillation). Das gereinigte Quenchwasser kann so zum größten Teil in der Prozessdampferzeugung wiederverwendet werden. Ein Teil muss jedoch als Abwasser ausgeschleust werden, um die Anreicherung von Salzen im System zu verhindern.

Zum Strippen der alkalischen Waschflüssigkeit wird ein Gasstrom (i.a. Methan) genutzt, der im Anschluss verbrannt wird (z.B. im Spaltofen). Hiermit wird die organische Belastung wesentlich verringert.

2.1.5 Abwassertrennung (Teil B, Abs. 2)

Gemäß Teil B Absatz 2 ist nicht behandlungsbedürftiges Abwasser getrennt von behandlungsbedürftigem Abwasser abzuleiten. Damit soll eine Verdünnung entgegen dem Stand der Technik vermieden werden, die zu einer verminderten Reinigungseffizienz der Abwasserbehandlung führen würde.

Behandlungsbedürftiges Abwasser ist neben dem belasteten Abwasser aus der Produktion auch belastetes Abwasser aus Regenwasserableitungen von speziellen Betriebsbereichen.

Zu Ausnahmeregelungen für Bestandsanlagen siehe Kap. 2.5.

2.1.6 Rückhaltung von Abwasser bei außerplanmäßigen Betriebszuständen (Teil B, Abs. 3)

Um bei außerplanmäßigen Betriebszuständen unkontrollierte Emissionen zu verhindern, sind gemäß Anhang 36 Teil B Abs. 3 Rückhaltekapazitäten für Abwasser und Maßnahmen für eine ordnungsgemäße Wiederverwendung, Behandlung oder Entsorgung zurückgehaltenen Abwassers in dem Umfang vorzuhalten, der gemäß einer Risikobewertung angemessen ist.

Mit der Anforderung, bei außerplanmäßigen Betriebszuständen unkontrollierte Emissionen auf dem Abwasserpfad zu verhindern, wird die bisher bestehende Lücke im Anhang 36 zum Störfall- und Baurecht geschlossen. Dabei gibt es keinen Konflikt mit stehenden immissionsschutzrechtlichen Begriffen. Die neu eingeführten Begriffe („außerplanmäßige Betriebszustände“, „Risikobewertung“) unterscheiden sich insbesondere von denen des Störfallrechtes („Störfälle“).

Die Anforderung eines ausreichenden Rückhaltevolumens für Abwasser aus außerplanmäßigen Betriebszuständen im Anhang 36 zielt überwiegend auf Störungen in abwassererzeugenden betrieblichen Prozessen ab, wie fehlerhafte Trennoperationen. Der möglichst kontinuierlichen Überwachung kritischer Anlagenteile und der Funktionstüchtigkeit dezentraler und zentraler Abwasserbehandlungsanlagen (z.B. Prozessleitsysteme) kommt deshalb eine besondere Bedeutung bei.

Der Schwerpunkt der Anforderung liegt auf der gezielten Erfassung von Abwasserströmen, die höher belastet sind als bei normalen Betriebszuständen. Solche Abwasserströme müssen zunächst zurückgehalten und untersucht werden, sofern dies durch die Risikobewertung vorgegeben ist, um dann über die geeignete Verfahrensweise zur Wiederverwendung, Behandlung oder Entsorgung entscheiden zu können.

Bei Rückhalteeinrichtungen, die zentral vorgehalten werden, werden vergleichsweise große Abwasservolumenströme erfasst. Die erforderliche Wiederverwendung, Behandlung oder Entsorgung kann wegen der großen Verdünnung aufwändiger sein. Dezentrale Rückhalteeinrichtungen haben demgegenüber den Vorteil, möglichst kleine Abwasservolumenströme effizient erfassen zu können. In der Praxis werden insbesondere bei Chemiestandorten mit eigener biologischer Behandlung in der Regel sowohl dezentrale als auch zentrale Rückhalteeinrichtungen vorgehalten. Bei Produktionen mit hohem Risikopotenzial ist eine dezentrale Rückhaltung nicht verzichtbar.

Die Anforderung gilt ergänzend zu den Anforderungen der AwSV. Gemäß AwSV sind austretende wassergefährdende Stoffe grundsätzlich in der Produktionsanlage zurückzuhalten. Wenn bei Betriebsstörungen aus betriebstechnischen Gründen aus der Anlage unvermeidbar wassergefährdende Stoffe austreten, können diese gem. § 22 Abs. 2 AwSV auch in einer geeigneten Auffangvorrichtung der betrieblichen Kanalisation zurückgehalten werden.

Sofern eine Rückführung in den Prozess (Wiederverwendung) oder interne oder externe Entsorgung als Abfall nicht möglich ist, ist auf der Grundlage entsprechender analytischer Untersuchungen zu entscheiden, ob

- eine innerbetriebliche Sonderbehandlung,
- der ansonsten übliche Weg der betrieblichen Abwasserbehandlung (Kläranlage)

die geeignete Maßnahme darstellt.

Die **Risikobewertung** betrachtet die Eintrittswahrscheinlichkeit von außerplanmäßigen Betriebszuständen und die potenziellen Auswirkungen. Die differenzierte Betrachtung der Auswirkungen berücksichtigt neben den Wassermengen die anfallenden Schadstofffrachten sowie potenzielle Auswirkungen auf nachgeordnete Behandlungsanlagen und Gewässer.

In der Risikobewertung ist – bezogen auf den Einzelfall – darzustellen bzw. zu prüfen, wie die vorgehaltenen Rückhaltekapazitäten auf die potentiell verursachenden Prozesse einerseits und die vorhandenen Abwasserbehandlungsanlagen andererseits abgestimmt sind. Bei „Mehrfachbelegungen“ der Rückhalteeinrichtungen ist darzulegen, dass diese nicht zur Überfrachtung der Rückhaltekapazitäten führen können.

In der Risikobewertung sind außerplanmäßige Betriebszustände im Zusammenhang mit mindestens folgenden Prozessen zu betrachten:

- Außerplanmäßige Anfahr- und Abfahrprozesse
- Betriebsstörungen, die in der Vergangenheit bereits aufgetreten sind
- Außerordentliche Reinigungsvorgänge, z.B. bei Betriebsferien
- Störung der biologischen Behandlung infolge toxischer Stoßbelastung oder hydraulischer Überlastung
- Überlastung oder Ausfall von (physikalisch-chemischen) Vorbehandlungsanlagen
- Kontamination von Kühlwasser
- Brandfälle, mit Anfall von Löschwasser

Außerdem ist darzustellen, wie eine möglichst kontinuierliche Überwachung kritischer Anlagenteile und der Funktionstüchtigkeit dezentraler und zentraler Abwasserbehandlungsanlagen (z.B. Prozessleitsysteme) durchgeführt wird.

2.1.7 Zusammenwirken Verantwortlicher (Teil B, Abs. 4)

Bei mehreren abwassererzeugenden Betrieben am Standort muss der Erlaubnisinhaber mit den Verantwortlichen der betroffenen Betriebe die organisatorischen Regelungen treffen, deren Einhaltung für eine ordnungsgemäße Abwasserbeseitigung und -behandlung erforderlich ist. Der Begriff „Betriebe“ bezieht sich dabei auf die abwasserliefernden Anlagen eines Standorts, unabhängig davon, ob sie zu unterschiedlichen Betreibern gehören.

Speziell für Tätigkeiten der chemischen Industrie für Anlagen oder Standorte mit mehreren Betreibern wird die Schaffung einer vertraglichen Regelung zu den Rollen und Zuständigkeiten der abwassererzeugenden Betriebe sowie zur Koordinierung der Betriebsabläufe, für die sie jeweils verantwortlich sind, gefordert. Für den Abwasserbereich ist diese Regelung von Bedeutung, da insbesondere das Zusammenspiel zwischen den abwassererzeugenden Betrieben in einem Industriepark und der zentral von einem Dritten geführten Kläranlage, der das Abwasser aus den Anlagen zugeleitet wird, für das Betreiben der Kläranlage und der letztlich emittierten Schadstofffrachten wesentlich ist.

In der Praxis kann diese Regelung nur der Inhaber der wasserrechtlichen Zulassung übernehmen. Dazu gehören unter anderem die Festlegung der Verantwortlichkeiten und Pflichten sowie das Zusammenwirken in Bezug auf den Betrieb der abschließenden Abwasserbehandlung. Damit werden eine ordnungsgemäße Abwasserreinigung und die Einhaltung der wasserrechtlichen Anforderungen sichergestellt.

Dabei können zwei Fälle unterschieden werden. Handelt es sich um eine Firma mit mehreren Betrieben, so erfolgt dies durch firmeninterne Regelung. In solchen Fällen ist der Inhaber der wasserrechtlichen Zulassung i. d. R. auch Betreiber der abwassererzeugenden Betriebe. Handelt es sich um selbständig geführte Betriebe, so bedarf es einer vertraglichen Regelung (privatrechtlichen Vereinbarung).

Der Inhalt der Regelung sollte mindestens folgende Punkte umfassen:

- Menge des anfallenden Abwassers (Abwasserteilströme und Gesamtabwassermenge)
- Zeitraum/Turnus des Abwasseranfalls bzw. der Abwasserableitung
- Beschaffenheit des Abwassers (Zusammensetzung, biologische Abbaubarkeit, hemmende Wirkung, Toxizität)
- Zuständigkeiten und Pflichten für die Selbstüberwachung, inkl. Kanalnetz
- Informationswege bei abwasserrelevanten Betriebsstörungen
- Sonstige Melde- und Informationspflichten (wie Betriebsstillstand, Revisionen, Personalwechsel)

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

- internes Zulassungssystem oder Vorgabe von Spezifikationen für bestimmte Produktionsabwässer, die der Kläranlage zugeführt werden dürfen
- Information einer zentralen Stelle über die laufenden 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)

- möglichst kontinuierliche Überwachung kritischer Anlagenteile und der Funktionstüchtigkeit dezentraler und zentraler Abwasserbehandlungsanlagen (z.B. Prozessleitsysteme)
- Bereitstellung von Auffangbehältern bei Belastungsspitzen.

2.1.8 Aufstellung eines Abwasserkatasters (Teil B, Abs. 5)

Im Abwasserkataster dokumentiert der Betreiber nachvollziehbar und systematisch die aktuelle Abwassersituation am Standort. Durch den Inhalt muss insbesondere die Einhaltung der allgemeinen Anforderungen in § 3 AbwV und im Teil B des Anhangs 36 überprüfbar sein.

Hinsichtlich der Aktualität des Abwasserkatasters wird auf die Erläuterungen in Kap. 2.1, 4. Absatz, verwiesen

Die Prüfung der oben genannten Anforderungen erfordert die Erhebung der nachfolgenden Grunddaten. Umfang und Inhalt richten sich dabei nach den in § 3 AbwV sowie in der Anlage 2.1, „Betriebliches Abwasserkataster“ der AbwV und im Teil B des Anhangs 36, Absatz 1, genannten Begriffen und den daraus abzuleitenden Prüfkriterien (vgl. Kap. 2.1).

Zusätzlich zu den Anforderungen in Anlage 2 der AbwV umfasst das Abwasserkataster in der Regel folgende Daten und Informationen:

- Angaben zu abwassererzeugenden Synthesen, Verfahren bzw. Anlagen
 - Darstellung der chemischen Reaktionen in Form von Umsetzungsgleichungen (Hauptreaktion) sowie wichtigste Nebenreaktionen,
 - Angaben zu den eingesetzten und hergestellten Stoffen,
 - Kurzbeschreibung des Verfahrens (Verfahrensschritte, Anlagen und Ort des Entstehens von Abwasserteilströmen) unter Bezugnahme auf hierfür geeignete vereinfachte Verfahrensschemata, wie Blockfließbildern.
 - Fließschemata des Abwassers (vom Ort des Entstehens bis zur Einleitungs-/Übergabestelle)
- Angaben zur biologischen Eliminierbarkeit der organischen Schadstofffrachten der Abwasserströme (vgl. hierzu die Erläuterungen in Kap. 2.1.2).
- Angaben zur Vorbehandlung von Abwasserteilströmen, die biologisch schlecht abbaubare oder flüchtige Einzelstoffe enthalten, wie z.B. Benzol und Derivate (vgl. hierzu die Erläuterungen in Kap. 2.1.2) Hierzu sind grundsätzlich alle wesentlichen organischen Abwasserinhaltsstoffe (inkl. unerwünschter Nebenprodukte) einer Anlage zu berücksichtigen. Die Beschränkung auf einen Leitparameter oder auf Summenparameter ist nicht ausreichend.
- Angaben zum am Standort anfallendem Niederschlagswasser, soweit möglich. Hierzu ist jenes Niederschlagswasser dem Anhang 36 zuzuordnen, welches mit Kohlenwasserstoffen verunreinigt sein könnte. Betroffene Flächen sind z.B. nichtüberdachte Produktionsbereiche, Umschlagplätze oder andere Betriebsflächen, auf denen Kohlenwasserstoffe gehandhabt werden. Das dort

anfallende verunreinigte Niederschlagswasser ist als behandlungsbedürftiges Abwasser entsprechend abzuleiten.

2.1.9 Vermeidung von Geruchs- und Lärmemissionen (Teil B, Abs. 6)

Teil B Absatz 6 enthält eine allgemeine Anforderung der Vermeidung von Geruchs- und Lärmemissionen bei Kläranlagen, die nicht im Rahmen eines immissionsschutzrechtlichen Verfahrens, sondern als eigenständig betriebene Abwasserbehandlungsanlagen nur wasserrechtlich nach § 60 Absatz 3 Satz Nummer 2 WHG genehmigt werden. Ggf. erforderliche Maßnahmen sind unter Mitwirkung der immissionsschutzrechtlich zuständigen Behörde in den Genehmigungsbescheid der Kläranlage aufzunehmen.

Je nach Ursache einer Geruchsbelästigung können folgende Maßnahmen im Zusammenhang mit abwassertechnischen Vorgängen ergriffen werden:

- Minimierung der Verweilzeit von Abwässern und Schlämmen in Sammel- und Lagersystemen, insbesondere unter anaeroben Bedingungen.
- Optimierung der aeroben Behandlung, unter anderem durch Steuerung des Sauerstoffgehalts, häufige Wartung des Lüftungssystems; Verwendung von reinem Sauerstoff; Entfernung von Schwimmschlamm aus Becken.
- Abdeckung oder Einhausung von Erfassungs- und Behandlungssystemen für Abwässer und Schlämme zur Erfassung geruchsbehafteter Abgase und deren weiterer Behandlung, z.B. thermische Oxidation oder biologische Behandlung.

Um Lärmemissionen zu vermeiden bzw. zu verringern, ist vom Betreiber ein Lärmmanagementplan als Teil des Umweltmanagementsystems insbesondere mit den nachfolgend aufgeführten Elementen aufzustellen, sofern eine Lärmbelästigung zu erwarten ist oder nachgewiesen wurde:

- Protokoll angemessener Maßnahmen und Fristen,
- Protokoll für die Lärmüberwachung,
- Protokoll mit Handlungsanweisungen bei tatsächlich festgestellten Lärmereignissen,
- Programm zur Vermeidung und Verminderung von Lärm (Ermittlung von Lärmquellen, Messung/Schätzung der Lärmbelastung, quellenbezogene Charakterisierung der Lärmeinträge, Durchführung von Maßnahmen zur Lärmvermeidung oder -verminderung).

Folgende technische Möglichkeiten sind insbesondere zu berücksichtigen:

- Vergrößerung des Abstands zwischen Lärmquelle und Lärmempfänger und Nutzung von Gebäuden als Schallschutz,
- Verbesserte Inspektion und Wartung von Aggregaten,
- Schließen von Türen und Fenstern in abgeschlossenen Räumlichkeiten,
- Vermeidung lärmintensiver Tätigkeiten in den Nachtstunden,
- Bedienung der Aggregate durch erfahrenes Personal,

- Vorkehrungen zur Lärmsteuerung bei Wartungsmaßnahmen,
- Verwendung geräuscharmer Aggregate wie Kompressoren, Pumpen oder Fackelanlagen,
- Verwendung von Lärmschutzausrüstung wie Schalldämpfer, Aggregatisolierung, Einhausung von Aggregaten mit hohen Lärmemissionen, Schalldämmung von Gebäuden,
- Errichtung von Hindernissen zwischen Lärmquelle und Lärmempfängern (z.B. Schutzwände, Böschungen und Gebäude).

2.2 Anforderungen an das Abwasser für die Einleitstelle (Teil C)

2.2.1 Kurzzeitanforderungen (Teil C Absatz 1)

Teil C Abs. 1 enthält Anforderungen an die in der qualifizierten Stichprobe oder 2-h-Mischprobe einzuhaltenden Konzentrationen für die folgenden Parameter:

- Organisch gebundener Kohlenstoff, gesamt (TOC) und Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)
- Stickstoff, gesamt, als Summe von Ammonium-, Nitrit- und Nitratstickstoff (N_{ges})
- Phosphor, gesamt
- Kohlenwasserstoffe, gesamt
- Giftigkeit gegenüber Fischeiern (G_{EI})

Hierfür werden folgende Hinweise gegeben:

TOC/CSB: Die organische Belastung des Rohabwassers ist im Vergleich zu manchen anderen Chemiesektoren eher niedrig.

Der Parameter CSB wurde trotz Aufnahme des TOC beibehalten, aus abgaberechtlichen Gründen.

Stickstoff: Da in der Regel weder die Edukte noch die Produkte Stickstoff enthalten, kann der Gehalt im Rohabwasser so niedrig liegen, dass für die biologische Behandlung eine Zudosierung von Stickstoffverbindungen erforderlich ist. Die Überwachung des Anforderungswertes für N_{ges} kann bei Einhaltung der Bedingungen nach § 6 Abs. 3a AbwV durch Messung des TN_b erfolgen.

Phosphor: Das Rohabwasser ist typischerweise phosphorarm, sodass für die biologische Behandlung eine gezielte Zudosierung von Phosphorverbindungen erforderlich ist (sofern nicht eine gemeinsame Behandlung mit anderem, phosphorhaltigen Abwasser erfolgt). Die Anforderung begrenzt in diesem Fall die Gewässerbelastung durch Überdosierung.

Kohlenwasserstoffe: Bei der Produktion von Kohlenwasserstoffen sind diese naturgemäß auch im Abwasser zu erwarten. Abhängig vom Gehalt und der Flüchtigkeit kann eine Vorbehandlung erforderlich sein.

Fischeigiftigkeit: Mit dem Parameter Fischeigiftigkeit wird eine Begrenzung der akuten Toxizität des Abwassers eingeführt.

Die Anforderungen an die chemischen Parameter (TOC, CSB, N_{ges} , P_{ges} , Kohlenwasserstoffe, gesamt) im Teil C entsprechen denen im Anhang 45, sodass hierfür an Raffineriestandorten keine Mischungsrechnung erforderlich ist.

2.2.2 Jahresmittelwerte (Teil C Abs. 2 und 3)

Für Direkteinleiter wird die Konzentration im Jahresmittel in Teil C Abs. 2 für den Parameter Abfiltrierbare Stoffe (AFS) und in Teil C Abs. 3 für die Schwermetalle Chrom, Kupfer, Nickel und Zink begrenzt. Alle Begrenzungen gelten nur bei Überschreiten der jeweils angegebenen Schwellenwerte (Jahresfrachten). Die Einhaltung der Anforderungen ist im Jahresbericht (Teil H) durch Auswertung der Selbstüberwachungsergebnisse unter Beachtung von § 6 Abs. 6 AbwV, d. h. mit schrittweiser Mittelung unter Einbeziehung aller Messwerte nachzuweisen. Die Anforderungen sind gemäß § 1 Absatz 2 Satz 1 der AbwV direkt geltende Emissionsgrenzwerte.

Die AFS-Konzentration im Ablauf der Endbehandlung hängt von der Wirksamkeit der Feststoffabtrennung nach der biologischen Behandlung ab. Im günstigsten Fall kann die Anforderung bereits durch einfache Sedimentation eingehalten werden; bei störanfälligem Betrieb (Auftreten von aufschwimmendem Blähschlamm) sind ggf. aufwändigere Maßnahmen erforderlich (Filtration, Membranverfahren). Kurzzeitige Überschreitungen der AFS-Konzentration wirken sich ggf. wenig auf den Jahresmittelwert aus, können aber zu Überschreitungen der zulässigen Kurzzeitwerte für die TOC- bzw. CSB-Konzentration gemäß Teil C Absatz 1 führen.

Die Belastungen an den genannten Schwermetallen sind in der Regel niedrig. Im Einzelfall können erhöhte Belastungen durch Einträge aus dem Einsatz von schwermetallhaltigen Katalysatoren (z.B. Nickel für Hydrierungen) anfallen. Die Belastungen können durch Vorbehandlung mittels Fällung/Flockung weitgehend beseitigt werden.

Eine weitere Quelle für die hier begrenzten Schwermetalle können Abrieb und Korrosion von Werkstoffen sein.

2.3 Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung (Teil D)

In Teil D wird die Konzentration an AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene) in der Stichprobe begrenzt. Weiterhin wird die Konzentration des Phenolindex, von Benzol und Derivaten (BTEX) und leicht freisetzbarem Sulfid in der 2h-Mischprobe oder qualifizierten Stichprobe begrenzt.

Die Anforderungen bezüglich AOX, Phenolindex und Sulfid sind identisch mit den Anforderungen im Anhang 45, sodass hierfür an Raffineriestandorten mit gemeinsamer Behandlung eine Mischungsrechnung entfällt. Dagegen ist der Parameter BTEX im Anhang 45 nicht begrenzt, jedoch Benzol mit dem gleichen Anforderungswert, aber im Jahresmittel. Hier ist zu prüfen, ob der Anforderungswert für den Parameter BTEX in der qualifizierten Stichprobe oder 2-Stunden-Mischprobe im Gesamtabwasser einhaltbar ist oder eine komplexere Betrachtung erforderlich ist.

Sulfidbelastungen im Rohabwasser stammen insbesondere aus der Verarbeitung von mit Schwefelverbindungen belasteten Raffinerie- oder Crackerprodukten, z.B. bei der alkalischen Wäsche des Crackerprozessgases oder der Vorreinigung von Pyrolysebenzin zur Aromatengewinnung oder von Rohpropen. Bei Steamcrackern kann die Belastung prozessintegriert durch den Einsatz von schwefelarmen Ausgangsmaterial und – an Raffineriestandorten mit Schwefelrückgewinnung – einer Aminwäsche des Prozessgases vor der abschließenden alkalischen Wäsche verringert werden. Die Belastung hängt auch davon ab, ob bzw. in welcher Menge ggf. schwefelarmes Rohgas mit Schwefelverbindungen zur Reduzierung von Rußablagerungen versetzt wurde.

Durch das prozessintegrierte Strippen des alkalischen Waschwassers wird auch ein Teil der enthaltenen Schwefelverbindungen gestrippt (und durch die anschließende Verbrennung als SO₂ in die Luft emittiert).

Abwassertechnisch kann die Belastung an organischen und anorganischen Sulfiden durch oxidative Behandlung des Teilstroms (mit Luftsauerstoff oder Wasserstoffperoxid) weitgehend beseitigt werden. Damit wird auch verhindert, dass im weiteren Abwassersystem bei niedrigeren pH-Werten toxische Ausgasungen (Schwefelwasserstoff) und Geruchsbelästigungen auftreten.

2.4 Anforderungen an das Abwasser für den Ort des Anfalls (Teil E)

Zusätzliche Anforderungen für den Ort des Anfalls werden nicht gestellt.

2.5 Anforderungen für vorhandene Einleitungen (Teil F)

Gemäß Teil B Absatz 2 ist nicht behandlungsbedürftiges Abwasser getrennt von behandlungsbedürftigem Abwasser abzuleiten (siehe Kapitel 2.1.5).

Bei vorhandenen Entwässerungssystemen kann die zuständige Behörde gemäß Teil F zustimmen, dass über die Anlagen zur Ableitung von behandlungsbedürftigem Abwasser auch nicht behandlungsbedürftiges Abwasser abgeleitet werden kann. Dadurch können unverhältnismäßige Kosten, die sich aufgrund bestehender baulicher Gegebenheiten für Entflechtungen von gemeinsamen Ableitungen im Einzelfall ergeben könnten, vermieden werden. Kleinsteinleitungen können vernachlässigt werden, da sie nicht zu einer verminderten Reinigungseffizienz der Abwasserbehandlung führen.

Nicht durch diese Ausnahmeregelung abgedeckt sind vorhandene Einleitungen von behandlungsbedürftigem Abwasser, die ohne adäquate Behandlung über Anlagen zur

Ableitung von nicht behandlungsbedürftigem Abwasser erfolgen. Dabei handelt es sich insbesondere um Fehlschlüsse von Prozessabwasserteilströmen an Regenwasser- oder Kühlwassereinleitungen. Diese sind in jedem Fall zu beseitigen.

2.6 Abfallrechtliche Anforderungen (Teil G)

Abfallrechtliche Anforderungen werden nicht gestellt.

2.7 Betreiberpflichten (Teil H)

Teil H enthält (als Umsetzung von BVT) Anforderungen an die Selbstüberwachung der Einleitungsstelle bzw. an den Ablauf der Endbehandlung bei Direkteinleitungen. Die Anforderungen gelten unabhängig davon, ob der betreffende Parameter in Teil C begrenzt wird. Sie richten sich gemäß § 1 Abs. 2 AbwV unmittelbar an den Einleiter, d. h., sie gelten als im Bescheid umgesetzt. Dies betrifft die Parameter

- TOC, AFS, N_{ges} oder TN_b , P_{ges} (Mindesthäufigkeit: täglich, also durchgehende Überwachung)
- AOX und einzelne Schwermetalle (Mindesthäufigkeit: monatlich).

Die Messungen sind grundsätzlich in der durchflussproportionalen 24-Stunden-Mischprobe durchzuführen. Dabei wird über 24 Stunden in festen Zeitabständen jeweils eine Teilprobe entnommen, deren Volumen sich proportional zum Volumenstrom zwischen den Probenahme-Zeitpunkten verhält. Diese Teilproben werden zu einer Mischprobe vereinigt. Auf diese Weise erhält man bei schwankenden Abwasserverhältnissen eine repräsentativere Probe für die Bestimmung der mittleren Konzentrationen und Frachten als bei einer zeitproportionalen Probenahme, bei der für die Teilproben in festen Zeitabständen ein konstantes Volumen entnommen wird.

Von den vorgenannten Anforderungen kann die zuständige Behörde Abweichungen wie folgt zulassen:

- Anstelle der aufwändigeren durchflussproportionalen Probenahme kann die zeitproportionale Probenahme angewendet werden, wenn die vorgelegten Daten aus der Selbstüberwachung nur geringe Schwankungen im Volumenstrom und in der Konzentration belegen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die durchflussproportionale Probenahme keinen wesentlichen Erkenntnisgewinn bringen würde.
- Die Mindesthäufigkeit der Messungen kann verringert werden, wenn aus den vorgelegten Daten der Selbstüberwachung eine deutliche Stabilität der Messergebnisse hervorgeht. Davon ist auszugehen, wenn ein Parameter nicht im Abwasser zu erwarten ist oder die Belastung weit unter den Jahresfrachten oder den Jahresmittelwerten nach Teil C Absatz 2 bzw. 3 liegt, so dass die zu erwartenden Schwankungen der Messwerte nicht von Bedeutung sind für die Einhaltung dieser Werte.

- Anstelle von Analyse- und Messverfahren der Anlage 1 können andere Überwachungsverfahren eingesetzt werden, soweit diese von der zuständigen Behörde für den jeweiligen Parameter anerkannt worden sind.

Die landesrechtlichen Vorschriften für die Selbstüberwachung sowie ggf. zusätzliche Regelungen in der wasserrechtlichen Erlaubnis, z.B. zur näheren Festlegung der Probenahmetage, bleiben durch die Anforderungen des Teil H unberührt.

Die geforderte Selbstüberwachung dient gemäß Teil H Abs. 2 auch dem Zweck, die Einhaltung der in Teil C festgelegten Jahresmittelwerte nachzuweisen. Der Nachweis erfolgt für das abgelaufene Kalenderjahr, zweckmäßigerweise als Teil des in Teil H Abs. 3 geforderten Jahresberichtes. Bei freiwilligen zusätzlichen Messungen über die geforderte Häufigkeit hinaus sind auch deren Ergebnisse für den Nachweis in der in § 6 Abs. 6 AbwV festgelegten Weise einzubeziehen. Die zusätzlichen Messungen müssen berücksichtigt werden, sofern sie mit den gleichen Verfahren bzgl. Probenahme und Analytik durchgeführt worden sind.

Im Übrigen beinhaltet der Jahresbericht nach Teil H Abs. 3 gemäß Anlage 2 Nr. 3 AbwV insbesondere Angaben zum Abwasseranfall und Wasserverbrauch, zu besonderen Betriebsbedingungen und zur Umsetzung der allgemeinen Anforderungen.

3 Hinweise zur Fortschreibung

Mit der Neufassung der Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 24. November 2010 über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung) wurden die europäischen Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken (BVT-Schlussfolgerungen) in den Rang von Festlegungsausführungen für Genehmigungsaufgaben erhoben. Mit dem Durchführungsbeschluss 2016/902 der Kommission wurden BVT-Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken für die Abwasser-/Abgasbehandlung und Abwasser-/Abgasmanagementsysteme in der chemischen Industrie veröffentlicht. Mit dem Durchführungsbeschluss 2017/2117 der Kommission wurden BVT-Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken für die Herstellung von organischen Grundchemikalien veröffentlicht. Beide Durchführungsbeschlüsse betreffen unter anderem die Herstellung von Kohlenwasserstoffen und waren in nationales Recht umzusetzen.

Bei Fortentwicklung des Standes der Technik und insbesondere bei zukünftiger Revision der zugrundeliegenden BREFs und der damit verbundenen BVT-Schlussfolgerungen kann eine Anpassung des Anhangs 36 erforderlich werden.

4 Literatur

- [1] Zwölfte Verordnung zur Änderung der Abwasserverordnung vom 27. Februar 2024 (BGBl. 2024 I Nr. 66)
- [2] Thomas Brinkmann, Germán Giner Santonja, Hande Yükseler, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho; Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector; EUR 28112 EN; doi:10.2791/37535;
https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/CWW_Bref_2016_published.pdf
- [3] BVT-Schlussfolgerungen CWW; Durchführungsbeschluss (EU) 2016/902 der Kommission vom 30. Mai 2016 zur Festlegung der Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken (BVT) gemäß der Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates für eine einheitliche Abwasser-/Abgasbehandlung und einheitliche Abwasser-/Abgasmanagementsysteme in der Chemiebranche;
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?qid=1579188127132> HYPERLINK "<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?qid=1579188127132&uri=CELEX%3A32016D0902>"& HYPERLINK "<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?qid=1579188127132&uri=CELEX%3A32016D0902>"uri=CELEX%3A32016D0902
- [4] Heino Falcke, Simon Holbrook, Iain Glenahan, Alfredo Lopez Carretero, Teoman Sanalan, Thomas Brinkmann, Joze Roth, Benoit Zenger, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho; Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Large Volume Organic Chemicals; EUR 28882 EN; ISBN 978-92-79-76589-6; ISSN 1831-9424; doi:10.2760/77304; JRC109279
https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/JRC109279_LVOC_Bref.pdf
- [5] BVT-Schlussfolgerungen LVOC; Durchführungsbeschluss (EU) 2017/2117 der Kommission vom 21. November 2017 zur Festlegung der Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken (BVT) gemäß der Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und

des Rates in Bezug auf die Herstellung von organischen Grundchemikalien

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32017D2117&from=EN>

5 Erarbeitung der Grundlagen

Die Grundlagen für den Anhang 36 wurden in der Zeit vom Oktober 2017 bis Dezember 2019 erarbeitet und daran anschließend die Grundlagen für das vorliegende Hintergrundpapier in einer Arbeitsgruppe unter Leitung von Herrn ORR Dr. Heino Falcke (Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW) erarbeitet. Mitglieder der Arbeitsgruppe waren:

Frau Traute Fiedler Umweltbundesamt, Dessau-Rosslau

Frau Dr. Angela Kordts, Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt,
Halle (Saale)

Herr Dr. Kurt Müller, Bayerisches Staatsministerium für Umwelt und
Verbraucherschutz, München

Frau Dr. Kristin Schaefer, Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz, Mainz

Bei der Überarbeitung des Hintergrundpapiers durch die Arbeitsgruppe waren für das Umweltbundesamt Herr David Kuntze und für Nordrhein-Westfalen zusätzlich Herr Felix Löffler (Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW) beteiligt.