

TECHNISCHE ANLEITUNG ZUR BEGRENZUNG VON ABWASSEREMISSIONEN AUS DER HERSTELLUNG VON ANORGANISCHEN CHEMIKALIEN

(AEV Anorganische Chemikalien BGBl. II Nr. 273/2003)

Inhaltsverzeichnis	Seite
1 Allgemeines	2
1.1 Anorganische Säuren, Basen und Salze	4
1.1.1 Herstellung von anorganischen Säuren und Basen	6
1.1.2 Herstellung von anorganischen Salzen	11
1.2 Anorganische Persauerstoffverbindungen	14
1.3 Carbide	17
1.4 Abwasseranfall und –beschaffenheit	19
2 Geltungsbereich	20
3 Gegenwärtige Entsorgungssituation	21
4 Stand der Technik	22
5 Parameterauswahl und Emissionsbegrenzungen	24
5.1 Parameterauswahl	24
5.2 Emissionsbegrenzungen	25
6 Umsetzung wasserbezogener EU - Richtlinien	26
7 Fristen	28

1. Allgemeines

Der Begriff „Chemikalien“ ist eine Sammelbezeichnung für alle durch chemische Verfahren im Labor – oder Industriemaßstab hergestellten chemischen Verbindungen. Nach ihrem Reinheitsgrad, ihrer Zusammensetzung und ihrem bevorzugten Einsatzgebiet werden die Chemikalien üblicherweise in folgende Kategorien unterteilt:

- **Grund- oder Basischemikalien** (einfach zusammengesetzte Chemikalien, die in großindustriellem Maßstab hergestellt werden – bulk chemicals)
- **Zwischenprodukte** (Produkte ein- oder mehrstufiger Synthesen, die für weitere Reaktionsschritte benötigt werden, aber noch keine Endprodukte sind – intermediates)
- **Feinchemikalien** (chemische Verbindungen hoher chemischer Reinheit als Endprodukte von chemischen Verfahren – chemische Spezialität, fine chemicals)
- **Technische Chemikalien** (Chemikalien technischer Reinheit)
- **Schwerchemikalien** (anorganische Grundchemikalien).

Der Terminus „chemische Reinheit“ bezeichnet heute den Grad der Freiheit von chemischen Verunreinigungen einer Substanz. Die ursprüngliche Bedeutung des Begriffes der „chemisch reinen“ Substanz, an welcher sich Verunreinigungen, Beimengungen oder Begleitsubstanzen mit chemischen Verfahren nicht mehr nachweisen lassen, hat an Bedeutung verloren, da heute - je nach gefordertem Reinheitsgrad – entsprechend empfindliche Nachweismethoden zur Verfügung stehen. Überlieferte Bezeichnungen wie zb. roh (crudum, crd.), technisch (pract., techn.), gereinigt (depuratum, dep.), rein (purum, pur.), reinst (purissimum, puriss.), zur Analyse (pro analysi, p.a.), sublimiert (sublimatum, subl.) oder gefällt (praecipitatum, praec.) stehen aber nach wie vor in Verwendung. Auch Begriffe, die sich auf den Verwendungszweck einer Chemikalie beziehen, sind üblich (zB. spektroskopisch rein oder für die Spurenanalyse). Aus Kostengründen bestimmt in der Regel der Verwendungszweck die chemische Reinheit einer Substanz; für bestimmte Zwecke werden von IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) Standards mit besonderer chemischer Reinheit definiert.

Hersteller von Chemikalien im technischen Maßstab ist die chemische Industrie. Ausgangsprodukt der Entwicklung der chemischen Industrie war das 1791 von Leblanc entwickelte Soda – Verfahren; bereits im 19. Jahrhundert wurden große Produktionen für synthetische Düngemittel und Farbstoffe aufgebaut. Chemieunternehmen zeichnen sich durch hohe Kapitalinvestitionen, weitgehende Automation in der Produktion, zumeist mehrere Veredelungsstufen und hohe Wertsteigerungen bei den verarbeiteten Rohstoffen, aufwändige Forschung und Verfahrenstechnik sowie durch eine kaum überschaubare Vielfalt an Produkten aus. Die Erzeugnisse werden sowohl als Grundstoffe wie auch als Zwischen- oder Fertigprodukte eingesetzt. Aus Gründen der Rohstoff- und Energienutzung sowie der Abfallvermeidung sind die Produktionen in der chemischen Industrie zumeist innerhalb eines Großverbundes gekoppelt; hoher Energieverbrauch und integrierte Produktionen sind typische Merkmale der chemischen Industrie. Als Energieträger und Rohstoffquelle spielt in der Produktion sowohl von anorganischen wie auch von organischen Chemikalien das Erdöl eine herausragende Rolle. Dominierende Produktgruppen der chemischen Industrie sind u.a. anorganische Grundchemikalien, anorganische Düngemittel, Farbstoffe, Kunststoffe und –harze, Chemiefasern, Pharmazeutika, petrochemische Erzeugnisse, Lacke und Anstrichstoffe, Wasch- und Reinigungsmittel, Herbizide, Pestizide etc.

Die komplexen Strukturen und die kaum überschaubare Vielfalt der Produkte in der chemischen Industrie bedingen, dass auch die Fragen des Umweltschutzes, insbesondere auch der Abwasserwirtschaft, nur in äußerst komplexer Weise zu betrachten und zu behandeln sind. Einfache Lösungsansätze sind aufgrund der historisch gewachsenen Strukturen und der in der Praxis anzutreffenden komplexen Anlagenkonfigurationen in der Regel nicht möglich. Im Regelungsregime der Abwasseremissionsverordnungen wird daher die gesamte chemische Industrie in einer größeren Anzahl von Spezialverordnungen abgehandelt (siehe § 4 Abs. 2 Z 6.3 der Allgemeinen Abwasseremissionsverordnung AAEV):

- a) Herstellung von Kohlenwasserstoffen und organischen Grundchemikalien
- b) Herstellung anorganischer Pigmente
- c) Herstellung und Verarbeitung von Kunststoffen, Gummi und Kautschuk
- d) Herstellung von Arzneimitteln, Kosmetika und deren Vorprodukten
- e) Herstellung von anorganischen Düngemitteln, Phosphorsäure und deren Salzen
- f) Herstellung von Klebstoffen, Druckfarben, Farben und Lacken, Holz- und Bautenschutzmitteln
- g) Herstellung von Seifen und Wasch-, Putz- und Pflegemitteln

- h) Herstellung von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
- i) Herstellung von technischen Gasen
- j) Herstellung von Schmier- und Gießereimitteln
- k) Herstellung von Textil-, Leder- und Papierhilfsmitteln
- l) Herstellung von Soda nach dem Ammoniak – Soda - Verfahren
- m) Chlor – Alkali - Elektrolyse
- n) Herstellung von Chemiefasern
- o) Herstellung anorganischer Chemikalien
- p) Herstellung organischer Chemikalien.

Die beiden letztgenannten Herkunftsbereiche dienen dabei als Auffangpositionen für Abwässer aus der Herstellung von Chemikalien, die unter den Positionen der lit. a bis n nicht erfasst werden. Auch unter den beiden letztgenannten Herkunftsbereichen wird eine schwer überschaubare Vielfalt an Substanzen produziert. Die Eingrenzung des Geltungsbereiches (siehe dazu auch Kap. 2) erfolgt daher unter dem Gesichtspunkt, dass vorwiegend Produktionen erfasst werden, die gegenwärtig oder zukünftig in Österreich durchgeführt werden oder bei denen die Notwendigkeit der Umsetzung von Gemeinschaftsrecht besteht oder bestehen wird.

Nachfolgend werden die Prozesse der Herstellung von

- anorganischen Säuren, Basen oder Salzen
- anorganischen Persauerstoffverbindungen
- Carbiden mit elektrothermischen Verfahren

beschrieben, soweit sie in Österreich ausgeübt werden und abwasserrelevant sind.

1.1 Anorganische Säuren, Basen oder Salze

Mineralsäuren und –laugen repräsentieren zusammen mit Chlor und Soda die wichtigsten anorganischen Grundstoffe, die die chemische Industrie erzeugt und zum größten Teil auch selbst wieder verbraucht. Neben der chemischen Industrie treten auch andere Industriezweige als Her-

steller auf (zB. Nichteisenmetallindustrie für Schwefelsäure und Salze, Chemiefaserindustrie für H_2SO_4 etc.). Folgende anorganische Säuren und Basen sind von großtechnischer Bedeutung:

- Schwefelsäure
- Salpetersäure
- Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure)
- Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure)
- Phosphorsäure
- Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure
- Chromsäure
- Natronlauge
- Kalilauge.

Rohstofffragen, Energieverwertung und Abfallverwertung in anderen Herstellungsprozessen sowie Transportprobleme haben dazu beigetragen, dass es praktisch kaum eine chemische Produktionsanlage gibt, die lediglich einen einzigen der genannten Grundstoffe erzeugt. Nicht nur der Aggregatzustand der häufig gasförmigen Zwischenprodukte, sondern auch die Tatsache, dass das vorläufige Endprodukt oft in großen Mengen Rohstoff für weitere Produktionen ist, ließ im Lauf der Geschichte Betriebe entstehen, die oft mehr als hundert Einzelsubstanzen erzeugen. Der Abfall einer Produktionseinheit wird häufig zum Wirtschaftsgut, wenn er Ausgangspunkt für eine neue chemische Verbindung wird; die Abgrenzungen einer Tätigkeit zu anderen Herkunftsbereichen bereitet auch hier mitunter Schwierigkeiten.

Mit Ausnahme der Herstellung von Phosphorsäure im Nassverfahren (siehe hierzu die Erläuterungen zur AEV Anorganische Düngemittel) erfolgt die Gewinnung aller wichtigen Mineralsäuren über gasförmige Zwischen- und Abfallprodukte. Soweit es sich um sauerstoffhaltige Säuren handelt, ist allen Verfahren eine Oxidationsstufe und eine Absorptionsstufe des gebildeten Säureanhydrids gemeinsam (Schwefel-, Salpeter- und thermische Phosphorsäure). Halogenwasserstoffsäuren werden durch direkte Reaktion des gasförmigen Halogens mit Wasserstoff oder durch Umsetzung von Salzen mit Schwefelsäure gewonnen. Durch das Auftreten von Reaktionsgasen sind die Umweltschutzmaßnahmen bei der Säuregewinnung durch die Produktion selbst, aber auch durch die Behandlung der Abluft zwecks Vermeidung gasförmiger Emissionen charakterisiert (Abluftwäsche). Da derartige Reaktionsgase auch andernorts in Verbrennungs- oder Abgasen vorkommen, haben sich auf diesem Sektor die Verfahren zur Erhöhung der Ausbeuten bei der Säuregewinnung und zur Emissionsminderung gegenseitig ergänzt. Bei der Abluftwäsche treten pro-

dukthältige wässrige Lösungen auf, die durch Gewinnung dieser Stoffe im Kreislauf gehalten werden. Aus diesem Grund fallen bei der Herstellung von Mineralsäuren über gasförmige Zwischenprodukte abgesehen von Leckagen, Reinigungswässern und Störfällen kaum Abwässer an.

1.1.1 Herstellung von anorganischen Säuren und Basen

Im folgenden werden Kurzbeschreibungen der Herstellungsverfahren gegeben.

Schwefelsäure

Ausgangsstoffe zur Herstellung von Schwefelsäure sind Elementarschwefel, sulfidische Erze, Abfallschwefelsäure, Sulfate (Gips, Anhydrit, Eisen[II]-sulfat), H₂S - haltige Abgase und Verbrennungsgase schwefelhaltiger fossiler Brennstoffe. Den größten Anteil an der Schwefelsäureerzeugung hat derzeit europaweit der Elementarschwefel, was auf den Einsatz von Rekuperationschwefel aus der Reinigung von Erdgas oder Erdöl zurückzuführen ist. Bei der Verröstung sulfidischer Erze zur Nichteisen- und Eisenmetallgewinnung entsteht zwangsweise Schwefeldioxid, das aus der Abluft entfernt werden muss. In Österreich wird gegenwärtig an vier Standorten Schwefelsäure in großtechnischem Maßstab erzeugt.

Das Ausgangsprodukt für die Gewinnung von Schwefelsäure ist Schwefeldioxid [SO₂]. Sofern es nicht bereits als Reaktionsprodukt vorliegt, wird es durch nachstehende Reaktionen bereitgestellt:

- Verbrennung (Reinschwefel, schwefelwasserstoffhaltige Abgase)
- Röstung (bei sulfidischen Erzen)
- Thermische Spaltung (Abfallschwefelsäure, Sulfate).

Durch Oxidation des Schwefeldioxid mit Luftsauerstoff zu Schwefeltrioxid in Gegenwart eines Katalysators bei 420 bis 440 °C und anschließender Absorption des gebildeten SO₃ in Wasser entsteht Schwefelsäure (Kontaktverfahren). Voraussetzungen für den Einsatz des Kontaktverfahrens ist ein trockenes und staubfreies Reaktionsgas mit einem SO₂ - Gehalt von größer als 4 Volumsprozent. Bei Verwendung SO₂ - haltiger Gase aus der Röstung oder thermischen Spaltung muss das Gas einer mehrstufigen Aufbereitung unterzogen werden (Partikelabscheidung durch Zyklone oder Elektrofilter, Nasswäsche oder Nasselektrofilter, Kühlung und Kondensation zur Entfernung überschüssiger Wasseranteile).

Im Kontaktofen wird das SO_2 durch den im Reaktionsgas enthaltenen Luftsauerstoff in Gegenwart von vanadiumpentoxidhaltigen Keramikatalysatoren zu SO_3 aufoxidiert. Der Katalysator ist meist in vier Ebenen (Horden) angeordnet. Der Prozess kann in mehreren Varianten gefahren werden (Normalkatalyseverfahren, Doppelkatalyseverfahren). Die bei der exothermen Reaktion frei werdende Wärme muss abgeführt werden und dient der Aufheizung des SO_2 - haltigen Rohgases nach der Gasreinigung.

Im Normalkontaktverfahren ist nach dem letzten Katalysatordurchgang ein maximal möglicher SO_2 - Umsatz von 98 % erreichbar. Das gebildete SO_3 wird auf 180 – 200 °C abgekühlt und in einem Gegenstromwäscher oder Strahlwäscher zu 98,5 – 99 %iger Schwefelsäure absorbiert. Die aus dem Prozess entweichenden Restgase werden in einer Wäsche (NH_3 - Wäsche, Na_2SO_3 / NaHSO_3 – Wäsche nach Wellmann - Lord) gereinigt.

Beim Doppelkontaktverfahren wird nach Passieren der 3. Katalysatorebene das gebildete SO_3 in einem Zwischenabsorber vollständig entfernt und das verbleibende Rest - SO_2 auf eine vierte oder fünfte Katalysatorebene geleitet. Damit erreicht man einen SO_2 - Umsatz von 99,6 – 99,7 %; danach ist keine Reinigung des Endgases erforderlich.

Die Erzeugung von H_2SO_4 aus Elementarschwefel verläuft in allen Prozessschritten exotherm. Pro Tonne Schwefelsäure (100%) fällt im Gesamtprozess eine Wärmemenge von rund $5,4 \cdot 10^3$ MJ an, die größtenteils in der Dampferzeugung genutzt wird.

Salpetersäure

Ausgangsprodukt für die großtechnische Herstellung von Salpetersäure ist Ammoniak. Dessen Herstellung erfolgt in Österreich im Verbund mit der Produktion stickstoffhaltiger Düngemittel. Die Herstellung von NH_3 bzw. Salpetersäure werden in den Erläuterungen zu den AEVEN Technische Gase bzw. Anorganische Düngemittel ausführlich beschrieben.

Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure)

Salzsäure lässt sich auf verschiedene Weise erzeugen. Die größte Menge an HCl entsteht bei Chlorierungsreaktionen zur Herstellung organischer Verbindungen als Reaktionsprodukt. Sofern dies möglich ist, wird sie an Ort und Stelle in Form von Chlorwasserstoffgas wiederverwendet oder daraus erneut Chlorgas erzeugt.

Die Herstellung hochreinen Chlorwasserstoffgases erfolgt über die Elemente Wasserstoff und Chlorgas (zB. im Anschluss an eine Chlor – Alkali - Elektrolyse) mit Hilfe eines Quarzbrenners, dem beide Gase konzentrisch zugeführt werden. Die stark exotherme Reaktion erzeugt eine Flammentemperatur von größer als 2000 °C. Um das Reaktionsgleichgewicht so zu verschieben, dass das Reaktionsprodukt kein gelöstes Chlor enthält, wird der Verbrennungsprozess mit Wasserstoffüberschuss gefahren. Das Reaktionsprodukt wird entweder in gasförmigem Zustand zum Verbraucher weitergeleitet oder in Absorptionskolonnen ausgewaschen.

Abfälle von chlorierten Kohlenwasserstoffen können zur Gewinnung von Salzsäure mittels Verbrennung unter Sauerstoffüberschuss in feuerfest ausgekleideten Öfen eingesetzt werden. Der gebildete Chlorwasserstoff wird in einer Absorptionskolonne ausgewaschen.

Bei der Chlorierung ungesättigter organischer Verbindungen wird in einer Sekundärreaktion Salzsäure abgespalten; ebenso wird bei der Chlorierung gesättigter organischer Verbindungen HCl direkt abgespalten. Der als Reaktionsprodukt entstehende Chlorwasserstoff muss abgetrennt werden und einer chemischen Verwertung zugeführt werden. Dies kann zB. durch Rückgewinnung als Salzsäure oder Umwandlung und Wiedereinsatz als Chlorgas erfolgen. Auch eine Gewinnung von Cl₂ durch Elektrolyse HCl - haltiger Waschwässer ist möglich.

Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure)

Flusssäure und Fluoride werden in einer Reihe von technischen Prozessen als wichtige Einsatzstoffe verwendet (Beizen von Eisenguss und legierten Stählen, Chemisches Glänzen von Aluminium, Herstellung von Kryolith, Entemillieren, Ätzen und Mattieren von Glas, Herstellen von Fluorkohlenwasserstoffen).

Die Herstellung von Flusssäure erfolgt ausschließlich über den Flussspat [CaF₂]. Der Flussspat wird gemahlen, getrocknet und in Drehrohröfen mit Schwefelsäure (98 %) und Zusatz von Oleum oder SO₃ und Wasserdampf aufgeschlossen. Der SiO₂ - Gehalt des Flussspates soll kleiner sein als 1 %, um die Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure zu verhindern. Die Reaktion verläuft endotherm, sodass die Reaktionsausgangsprodukte aufgeheizt werden müssen. Im Flussspat enthaltenes SiO₂ geht in SiF₄ über, welches mit HF zu H₂SiF₆ umgesetzt werden kann (für die Kryolithproduktion). Pro Tonne HF entstehen 3,8 Tonnen Anhydrit [CaSO₄]; dieser muss einer Verwertung (zB. im Bauwesen) zugeführt oder deponiert werden. Das gebildete Fluorwasserstoffgas wird

durch Gegenstromwäsche zuerst von Staub und Wasser (durch Wäsche mit konzentrierter Schwefelsäure) und anschließend von SO_3 und H_2SO_4 (durch Wäsche mit konzentrierter Flusssäure) befreit. Das gereinigte Gas wird abgekühlt (kondensiert), wobei nahezu 100 %ige Flusssäure entsteht.

Phosphorsäure

Bei der Gewinnung von Phosphorsäure (Orthophosphorsäure H_3PO_4) ist zu unterscheiden zwischen dem nassen und den thermischen Verfahren.

Das nasse Verfahren geht vom Rohphosphat (Apatit) aus und setzt Schwefelsäure ein. Der Prozess ist in den Erläuterungen der AEV Anorganische Düngemittel beschrieben. Mit dem Verfahren werden rund 90 % der weltweit eingesetzten Phosphorsäure produziert.

Beim thermischen Verfahren wird elementarer Phosphor durch Reduktion aus Rohphosphat gewonnen, dann zu Phosphorpentoxid verbrannt und letzteres in verdünnter Phosphorsäure absorbiert.

Zur Herstellung des Elementphosphors wird das Rohphosphat mit Kieselsäure und Koks im elektrischen Widerstandsofen bei 1400 – 1500 °C verschmolzen. Der Phosphor fällt dabei gasförmig an und wird mit den heißen Ofengasen über Elektrofilter geleitet und anschließend mit Wasser kondensiert. Er wird flüssig in Speicher gepumpt und mit Wasser überschichtet. Anschließend wird der Phosphor am Kopf eines Verbrennungsofens verdüst und unter Luftzufuhr zu Phosphorpentoxid verbrannt [P_2O_5]. Das P_2O_5 wird im Verbrennungsturm unter Zusatz von verdünnter Phosphorsäure verbrannt. Je nach eingesetztem Rohphosphat enthält die Phosphorsäure Arsen trioxid. Dieses wird durch Zugabe von Schwefelwasserstoff gefällt und mittels Kieselsäure oder Aktivkohle abfiltriert.

Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure

Kieselsäure ist die Sammelbezeichnung für Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Orthokieselsäure [H_4SiO_4] ist eine sehr schwache Säure, die nur in geringer Konzentration und bei niedrigen pH - Werten eine gewisse Zeit beständig ist. Die Kieselsäure neigt stark zur Bildung von Kondensationsprodukten unter Wasserabspaltung. Endprodukt der Kondensation ist polymeres Siliciumdioxid (Anhydrid der Kieselsäure).

Kieselsäure kann durch Nassverfahren oder pyrogene Verfahren hergestellt werden. Bei den Nassverfahren werden aus einer wässrigen Alkalisilikatlösung (Wasserglas) durch Fällung mit Mineralsäuren (zB. Schwefelsäure) die Fällungskieselsäuren hergestellt. Dabei bilden sich kolloidale Primärteilchen, die mit fortschreitender Reaktion agglomerieren.

Unter der Bezeichnung pyrogene Kieselsäuren werden hochdisperse Kieselsäuren zusammengefasst, die durch Flammhydrolyse hergestellt werden. Dabei wird Siliciumtetrachlorid in einer Knallgasflamme zersetzt. Durch chemische Nachbehandlungen werden die Oberflächeneigenschaften verändert.

Bei der Herstellung von Phosphorsäure im Nassverfahren sowie von Phosphatdüngemitteln durch Säureaufschluss von Apatit bildet die Flusssäure mit der in den Ausgangsmaterialien enthaltenen Kieselsäure gasförmiges Siliciumtetrafluorid $[\text{SiF}_4]$. Aus diesem SiF_4 lässt sich durch Nasswäsche der Abgase 15 bis 25 %ige Kieselfluorwasserstoffsäure gewinnen. Durch Zusatz von Kieselsäure lässt sich die Ausbeute erhöhen, wenn der Kieselsäuregehalt des Rohapatites nicht ausreicht. Reine Kieselfluorwasserstoffsäure stellt man durch Einleiten von SiF_4 in Flusssäure oder durch Auflösen von Kieselsäure in Flusssäure her.

Chromsäure

Chromsäuren sind in freiem Zustand nicht bekannt. In Abhängigkeit von der Darstellungsmethode liegen in wässrigen Lösungen Mono-, Di-, Tri- oder Tetrachromsäure vor. In alkalischer Lösung oder verdünnter Lösung wird die Bildung des gelben Monochromat - Ions in saurer Lösung oder bei hoher Konzentration das Entstehen des orangeroten Dichromat - Ions begünstigt.

Chromsäurelösungen sind starke Oxidationsmittel mit stark saurem Charakter. Sie bilden mit Metallen und Basen Salze. Von der Chromsäure leiten sich die sechswertigen Monochromate $[\text{Me}_2\text{CrO}_4]$ ab, die in wässriger Lösung alkalisch reagieren.

Chromsäure(lösungen) werden in erster Linie durch Lösen von Chrom[VI]oxid in Wasser gewonnen. Reinste Chromsäurelösungen erhält man durch anodische Oxidation an Bleielektroden; dabei wird das Chrom[III] - Ion, welches als Verunreinigung der Chrom[VI] - Lösung auftritt, oxidiert. Technisch wird Chromsäure häufig aus Natriumdichromat[VI] und Schwefelsäure hergestellt. Auch die Elektrolyse (anodische Oxidation von Chrom[III]sulfat - Lösungen) wird angewandt.

Natronlauge

Natronlauge ist eine der wichtigsten chemischen Grundstoffe mit zahlreichen Anwendungsgebieten (chemische Industrie, Waschmittelindustrie, Aluminiumhütten, Zellstoff- und Papierindustrie, Chemiefaserherstellung, Textilveredelung, Energietechnik, Abwasserbehandlung etc.). Natronlauge kann großtechnisch mittels Kalk – Soda - Verfahren oder mittels Chlor – Alkali - Elektrolyse hergestellt werden. Das erstgenannte Verfahren wird heute nicht mehr angewandt; bezüglich der NaOH - Herstellung durch Chlor – Alkali - Elektrolyse wird auf die Erläuterungen zur AEV Chlor – Alkali - Elektrolyse verwiesen.

Kalilauge

Kalilauge ist die Lösung von Kaliumhydroxid in Wasser. Kaliumhydroxid wird durch Eindampfung der bei der Kaliumchlorid - Elektrolyse entstehenden Kalilauge hergestellt. Kaliumchlorid - Elektrolyse wird in Österreich nicht durchgeführt.

1.1.2 Herstellung von anorganischen Salzen

Salze sind heteropolare kristalline Verbindungen, an deren Kristallgitter mindestens eine von Wasserstoff - Ionen verschiedene Kationenart und mindestens eine von Hydroxid - Ionen verschiedene Anionenart beteiligt sind. Salze werden in anorganische und organische Salze unterteilt. Anorganische Salze (Metallsalze) entstehen bei der Reaktion von Metallen, Metalloxiden, Metallhydroxiden oder Carbonaten mit Säuren oder Säureanhydriden sowie bei der Reaktion von anorganischen Metallsalzen untereinander oder mit chemischen Elementen.

Charakteristische Eigenschaften der Salze sind der kristalline Aufbau (Ionenbindung, Kristallgitter aus Kationen und Anionen), die hohe Schmelztemperatur (zB. 801 °C bei Siedesalz) und die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln (zB. Wasser), wobei elektrisch leitende Lösungen (Elektrolyte) entstehen.

Man unterscheidet bei den Salzen zwischen neutralen, sauren und basischen Salzen. Bei den neutralen Salzen sind alle ionisierbaren Wasserstoff - Atome der Säure durch andere Kationen bzw. alle ionisierbaren OH - Gruppen der Base durch Anionen ersetzt. Bei den sauren Salzen sind nicht alle in wässriger Lösung ionisierbaren H - Atome der Säure durch Metallionen ersetzt. Bei

den basischen Salzen sind nicht alle in wässriger Lösung als OH⁻ - Ionen abspaltbaren Hydroxid-Gruppen der salzbildenden Basen durch Säurereste ersetzt.

Bei der Herstellung von Salzen kommt die gesamte Maßnahmenpalette der anorganisch – chemischen Technologie zum Einsatz. Angewendet werden sowohl einfache Neutralisations-, Fällungs-, Sedimentations- oder Filtrationsoperationen als auch komplexe Verfahren wie chemischer Aufschluss, Hydro- und Elektrolyse, Membranverfahren, Mehrfachfällung etc.

Wie bei Säuren und Basen gehören auch die Salze zu den wichtigen Grundstoffen der chemischen Industrie. Sie werden in nicht überschaubarer Vielfalt hergestellt. Eine geschlossene Darstellung der Produktionsvorgänge ist nicht möglich. An drei ausgewählten Beispielen sollen daher mögliche Produktionsvorgänge beschrieben werden.

Eisenchlorid

Von den Eisenchloriden haben Eisen[II]- und Eisen[III]chlorid technische Bedeutung.

Trockenes Eisen[III]chlorid wird technisch durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Eisenteile (Späne, Schrott uä.) bei Temperaturen um 650 °C hergestellt. Bei geeigneter Prozessführung kann die bei der Reaktion entstehende Wärme die notwendige Reaktionstemperatur aufrecht erhalten. Bei Einhaltung eines Chlorüberschusses von 10 bis 30 % wird die Bildung von Eisen[II]chlorid verhindert.

Eisen[III]chlorid - Lösungen werden durch Auflösen von Eisen in Salzsäure und Oxidation des Eisen[II]chlorid durch Chlor oder HCl hergestellt. Beim kontinuierlichen Kreislaufverfahren wird Eisen[III]chlorid - Lösung mit Eisen reduziert und die Eisen[II]chlorid - Lösung mit Chlor wieder oxidiert.

Wasserfreies Eisen[II]chlorid wird durch Erhitzen von Eisenspänen im Chlorwasserstoffstrom bei Rotglut erhalten und fällt als weiße sublimierbare Masse an. Überleiten von Wasserstoff über erhitztes Eisen[III]chlorid führt ebenfalls zu wasserfreiem Eisen[II]chlorid. Eisen[II]chlorid - Lösungen werden durch Auflösen von Eisen in Salzsäure unter Luftabschluss oder Reduktion einer Eisen[III]chlorid - Lösung mittels metallischem Eisen hergestellt; aus der gesättigten Lösung kristallisiert bei der Abkühlung das blassgrüne Eisensalz aus (als $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Durch Einengen der Lösung erhält man $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das unter Luftabschluss bei 230 °C entwässert wird. Im Chlor-

wasserstoffstrom kann das Eisen[II]chlorid - Hydrat in das wasserfreie Produkt übergeführt werden.

Vanadate

Vanadate sind Salze, die sich von der Orthovanadiumsäure $[H_3VO_4]$ ableiten. Sie entstehen durch Reaktion von Vanadiumpentoxid mit Alkalihydroxiden in stark alkalischer Lösung. Vanadate und Vandiumoxide stellen wichtige Rohstoffe für die chemische Industrie und die Metallurgie dar (Druckfarben, keramische Industrie, Ferrovandium etc.).

Vanadiumsalze werden überwiegend aus vanadiumhaltiger Stahlwerkschlacke hergestellt; daneben können auch andere vanadiumhaltige Vormaterialien eingesetzt werden (zB. verbrauchte Vanadiumkatalysatoren, Kesselrückstände, Filterstäube etc.). Die Rohstoffe werden zerkleinert und einem Sodaaufschluss unterworfen. Dabei wird die Schlacke mit Soda und Kochsalz in einem Etagenofen unter stark oxidierenden Bedingungen geröstet. Neben dem Möller wird zur gezielten Temperatur- und Schmelzphasensteuerung auch eine definierte Menge an Inertmaterialien (Rückstände aus dem Herstellungsprozess) beigegeben. Im Anschluss an die Röstung erfolgt eine Laugung des Röstproduktes in alkalischer Lösung. Aus der entstehenden Alkali – Vanadat - Lösung lässt sich mit überschüssigem Ammoniumchlorid oder Ammoniumsulfat das Ammoniumpolyvanadat (APV, $[NH_4]_2V_6O_{16}$) ausfällen. Das Fällungsprodukt wird über Bandfiltration von der wässrigen Phase getrennt und in indirekt beheizten Drehrohröfen getrocknet. Die weitere Verarbeitung kann in einer thermischen Spaltung (zur Herstellung von V_2O_5 - Pulver) oder in einer Reduktion zur Herstellung von Vanadiumoxiden (V_2O_4 , V_2O_3) bestehen. Die abwasserliefernden Operationen sind die Schritte Laugung, Fällung und Filtration zur Herstellung von APV.

Chlorate

Von der großen Anzahl der bekannten Chlorate haben nur Natriumchlorat und Kaliumchlorat technische Bedeutung; beispielsweise wird Natriumchlorat in großem Umfang zur Herstellung von Chlordioxid verwendet.

Natriumchlorat wird in technischem Maßstab durch Elektrolyse einer wässrigen Kochsalzlösung gewonnen. Die Elektrolyse erfolgt – anders als bei der Herstellung von Chlogas und Wasserstoff - ohne Diaphragma zwischen Kathode und Anode. Wie bei der Chlor – Alkali - Elektrolyse bildet sich an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Chlor. Das Chlor entweicht aber nicht als Gas,

sondern hydrolisiert unter Bildung von Chlorid und unterchloriger Säure. Das Chlorat bildet sich durch Disproportionierung von Hypochlorit und unterchloriger Säure. An der Kathode erfolgt neben der Wasserstoffbildung auch eine Reduktion von Hypochlorit und Chlorat; zur Unterdrückung dieser Reaktion wird dem Elektrolyten Dichromat zugegeben (1 bis 5 Gramm pro Liter).

Das Endprodukt des Herstellungsvorganges ist entweder eine wässrige Chloratlösung oder festes getrocknetes Chlorat. In all jenen Fällen, wo das Chlorat nicht unmittelbar am Standort weiterverarbeitet wird, erfolgt die Abgabe in fester Form. Zu diesem Zweck wird das Chlorat aus der Lösung entweder durch Kühlung oder durch Lösungsmittelentzug abgeschieden. Zuvor muss nicht umgesetztes Hypochlorit durch Zugabe von Sulfid, Harnstoff oder Natriumformiat entfernt werden; dies geschieht im Zuge einer Mehrstufenverdampfung, in deren 1. oder 2. Stufe NaCl ausgeschleust wird. Bei der Eindampfung entweichen mit den Brüden Chlorat, Chlor und Chromat; zum Rückhalt der in den Brüden enthaltenen Substanzen sind entsprechende technische Vorkehrungen notwendig (Tröpfchenabscheider, Kühler/Kondensatoren etc.).

1.2 Anorganische Persauerstoffverbindungen

Als Persauerstoffverbindungen bezeichnet man Verbindungen, die aus Wasserstoffperoxid [H_2O_2] entstehen, wenn ein oder beide Wasserstoffatome durch andere Reste ersetzt werden. Das typische Kennzeichen der Persauerstoffverbindungen sind die beiden direkt aneinander gebundenen Sauerstoffatome [-O-O-]. Wird ein Wasserstoff - Atom des H_2O_2 ersetzt, so entsteht ein Hydroperoxid; sind beide H - Atome ersetzt, so entsteht ein Peroxid. Verbindungen dieser Art sind neben Wasserstoffperoxid selbst die Peroxy- und Peroxosäuren und ihre Salze, die als Bleich-, Oxidations- und Ätzmittel in der chemischen Wasseranalyse, der Fotografie und der Leiterplattenherstellung sowie als Reinigungs-, Bleich- und Desinfektionsmittel in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden.

Zu den Peroxiden werden auch Verbindungen der Beschaffenheit $\text{Me}[\text{I}]_2\text{O}_2$ oder $\text{Me}[\text{II}]\text{O}_2$ gerechnet (zB. Natriumperoxid Na_2O_2 oder Bariumperoxid BaO_2). Derartige Verbindungen sind von Alkali- und Erdalkalimetallen sowie von Cadmium, Quecksilber, Zink und einigen Übergangsmetallen bekannt.

Die technisch wichtigsten Persauerstoffverbindungen sind:

- Peroxoschwefelsäure (Peroxomonoschwefelsäure oder Caro'sche Säure, Peroxodischwefelsäure oder Perschwefelsäure) und ihre Salze (Peroxosulfate)
- Peroxykohlenensäuren und ihre Salze (Peroxycarbonate oder Percarbonate)
- Peroxoborsäuren und ihre Salze (Peroxoborate, umgangssprachlich Perborate)
- Peroxochromsäuren und ihre Salze (Peroxochromate)
- Peroxophosphorsäuren und ihre Salze (Peroxophosphate)
- Peroxide der Metalle Barium, Calcium, Magnesium und Natrium
- Wasserstoffperoxid.

Im Hinblick auf die in Österreich derzeit betriebenen Produktionen wird im folgenden die Herstellung von H_2O_2 und Perboraten beschrieben.

Wasserstoffperoxid

Die Herstellung von Wasserstoffperoxid kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Von lediglich historischer Bedeutung ist das Verfahren der Umsetzung von Bariumperoxid mit Salpetersäure (Thenard - Verfahren). Heute wird H_2O_2 entweder durch Elektrolyse von Wasser oder nach dem Anthrachinonverfahren erzeugt. Da derzeit der überwiegende Anteil der H_2O_2 - Produktion in Österreich über das Anthrachinon - Verfahren erfolgt, wird dieses beschrieben.

Das Verfahren beruht darauf, dass Hydrochinone mit Sauerstoff in Chinone bzw. Azobenzole unter H_2O_2 - Bildung überführt werden. Bei dem als AO - Verfahren bekannten Prozess werden 2-Alkyl-Anthrachinone in Gegenwart eines Katalysators (Palladiumpulver) mit Wasserstoff in die Hydrochinone übergeführt. Nach Abtrennung des Katalysators werden die Hydrochinone mit Sauerstoff (Luft- oder technischer Sauerstoff) zu den Chinonen oxidiert. Bei dieser Reaktion, die ohne Katalysator abläuft, wird gleichzeitig H_2O_2 gebildet. Nach der Oxidation wird das H_2O_2 mit Wasser extrahiert und die Chinone werden erneut der Hydrierung zugeführt.

Zur Durchführung der Hydrierung, Oxidation und Extraktion wird das 2-Alkylanthrachinon (auch Reaktionsträger genannt) in einem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch gelöst (Arbeitslösung). Wegen der unterschiedlichen Lösungsseigenschaften der Chinone und der Hydrochinone kommen Lösungsmittelgemische bestehend aus Chinonlösern (Benzol, Butylbenzol, Trimethylbenzol, Toluol, Xylol, Aromatenbenzin) und Hydrochinonlösern (Phosphorsäureester, Phosphon-

säureester, Diisobutylcarbinol, Methylcyclohexanolester, N,N-Dialkylcarbonsäureamide, Tetraalkylharnstoffe) zum Einsatz. Als Reaktionsträger werden bevorzugt Ethyl-Anthrachinon, 2-tert-Butyl-Anthrachinon oder 2-Amyl-Anthrachinon eingesetzt.

Die Produktion erfolgt in einem Kreislaufverfahren. Die Arbeitslösung wird aus der Vorlage in die Hydrierstufe eingespeist und dort mit Wasserstoff hydriert. Der Katalysator wird nach der Hydrierung durch Filtration zurückgehalten, um zu verhindern, dass er in den nachfolgenden Prozessstufen eine H_2O_2 - Zersetzung katalysiert. In der Oxidationsstufe wird die hydrierte Arbeitslösung mit Luft oder Sauerstoff begast. Die die Oxidationsstufe verlassende Arbeitslösung wird einer Extraktionsstufe zugeführt, wo das H_2O_2 in das Extraktionsmittel (Wasser) übergeht. Die aus der Extraktion abfließende Arbeitslösung wird in einem Wasserabscheider von mitgerissenen Wasseranteilen befreit und erforderlichenfalls getrocknet. Im Reaktionsträger (Arbeitslösung) bilden sich im Zuge der Produktion Abbauprodukte, die – soweit es sich um regenerierbare Chinoderivate handelt – regeneriert werden müssen. Zur Regeneration der Arbeitslösung werden aktivierte Al- oder Mg- Verbindungen oder Na – Al - Silikate eingesetzt.

Das aus der Extraktion abfließende H_2O_2 - haltige Rohprodukt durchläuft eine Reinigungsstufe und wird anschließend durch Destillation aufkonzentriert (50 – 70 Gew. %).

Perborate

Rohstoffe für die Herstellung von Perboraten sind Natronlauge, Wasserstoffperoxid, Magnesiumsulfat und Tinkal (Dinatriumtetraborat $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, auch Borax genannt). Tinkal wird zerkleinert und mit Natronlauge und Mutterlauge aus dem nachfolgenden Kristallisationsprozess versetzt, wodurch Metaboratlauge entsteht. Letztere muss in einem Reinigungsprozess unter Zugabe von Flockungsmitteln von lehmigen Bestandteilen, die aus dem Tinkal stammen, befreit werden. Die bei diesem Reinigungsschritt anfallenden mineralischen Reststoffe können einer externen Verwertung zugeführt werden (zB. Zementherstellung).

Die gereinigte Metaboratlauge wird mit Wasserstoffperoxid versetzt und einer Vakuumkristallisation zugeführt. Das Vakuum in dieser Kristallisationsstufe wird durch Dampfinjektion oder Wasserringpumpen erzeugt. Der im Kristallisator entstehende Kristallbrei wird über Kühlrührwerke geführt; anschließend werden die Perboratkristalle mit einer Restfeuchte von 3 – 4 Masse % abzentrifugiert. Das zentrifugenfeuchte Natriumperborat wird einer Trocknungsanlage zugeführt.

Die Mutterlauge aus dem Kristallisationsprozess geht zum größten Teil in die Tinkallösung zurück; lediglich ein geringer Teil wird in Nebenkristallisatoren unter Zugabe von Natronlauge und H_2O_2 auf den kleinstmöglichen Restgehalt an Bor auskristallisiert. Die verbleibende Lösung wird verworfen und stellt das Prozessabwasser dar.

1.3 Carbide

Carbide sind binäre Verbindungen von Elementen mit Kohlenstoff. Die Namen dieser Verbindungen enden (in der anorganischen Chemie) auf –id, wobei der elektropositive Bestandteil der Verbindungen vorangestellt wird. Man unterscheidet

- salzartige
- kovalente (diamantartige)
- metallische

Carbide.

Salzartige Carbide werden durch Wasser oder verdünnte Säuren zu Kohlenwasserstoffen zersetzt, und zwar die Carbide des Calcium, Silber und Kupfer zu Azetylen, das Carbid des Aluminium zu Methan. Salzartige Carbide werden daher auch mit dem Sammelnamen Acetylide bezeichnet (allgemeine Formel $Me[I]_2C_2$ oder $Me[II]C_2$).

Kovalente Carbide sind Verbindungen des Kohlenstoffes mit Nichtmetallen. Primär werden zu dieser Gruppe von Stoffen die Carbide des Bor und des Silicium gerechnet; theoretisch zählen auch Methan, Schwefelkohlenstoff und Dicyan $(CN)_2$ dazu.

Metallische Carbide sind nichtstöchiometrische Verbindungen mit Legierungscharakter; sie leiten den elektrischen Strom und sind säurebeständig. Technisch wichtige Carbide werden gebildet von Chrom, Wolfram, Hafnium, Molybdän, Vanadium und Titan.

Die Herstellung der Carbide erfolgt durch Reaktion von elementarem Kohlenstoff oder von Gasen, die Kohlenstoff abspalten, mit Elementen oder Elementoxiden bei Temperaturen von 1200 bis 1300 °C. Die Carburierung erfolgt unter Schutzgas oder im Vakuum. Im Hinblick auf die in Österreich getätigten Produktionen wird beispielhaft die Herstellung von Calciumcarbid beschrieben.

Calciumcarbid

Calciumcarbid wird durch Reaktion von gebranntem Kalk [CaO] mit kohlenstoffhaltigen Reduktionsmitteln (zB. Koks, Kohle, Anthrazit, Petrolkoks, beladene Aktivkohlen oder –kokse) im elektrischen Lichtbogenofen hergestellt. Die Reaktion läuft bei Temperaturen größer 1850 °C ab, daher müssen die Rohstoffe auf diese Temperatur erhitzt und die notwendige Reaktionswärme (465 KJ/Mol) zugeführt werden. Die notwendigen Temperaturen und Energiemengen werden durch den im Elektroofen erzeugten Lichtbogen bereitgestellt (Temperatur bis 3000 °C in der unmittelbaren Nähe des Lichtbogens). Als Nebenprodukt entsteht bei der Calciumcarbid - Produktion gasförmiges Kohlenstoffmonoxid [CO], welches mit geringen Anteilen von Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff vermischt ist (Ofengas).

Der Schmelzpunkt des CaC_2 ist abhängig vom Gehalt an unverbrauchtem CaO; er liegt bei einem Masseverhältnis von CaC_2 zu CaO von 70 % zu 30 % bei 1700 °C. Bei Erhöhung des CaC_2 - Gehalts in der Mischung steigt der Schmelzpunkt auf bis zu 2200 °C bei 100 % CaC_2 .an Da über 2200 °C bereits wieder Zersetzungsreaktionen des CaC_2 beginnen und bei diesen hohen Temperaturen der Ofenbetrieb sehr schwierig wird, wird technisches Carbid mit einem CaC_2 - Anteil von rund 80 % erzeugt. Für die Herstellung von 1 Tonne technischem Carbid (80 %) benötigt man 3200 kWh sowie 920 Kilogramm CaO und 600 Kilogramm Reduktionsmittel.

Die Carbidherstellung erfolgt im Carbidofen. Dieser besteht aus einem Blechmantel, einer feuerfesten Ausmauerung und dem Kohleboden. In Höhe des Bodens sind Absticheinrichtungen angeordnet (wassergekühlte Abstichschnauzen). Von diesen rinnt das schmelzflüssige Carbid beim Abstich in fahrbare Transporteinrichtungen. In das Ofengefäß ragen drei Elektroden, die in Form eines gleichseitigen Dreiecks angeordnet sind. Verwendet werden sogenannte selbstbackende Elektroden (Söderbergelektroden), die mit stückiger Elektrodenmasse gefüllt werden und zwischen Kontaktbacken bei Temperaturen von 200 bis 400 °C fest werden. Der Elektrodenabbrand im Ofen kann damit kontinuierlich ersetzt werden. In der Mitte jeder Elektrode befindet sich ein Rohr (Hohlelektrode), durch welches Koks- und Kohlestaub direkt in das schmelzflüssige Carbid gebracht werden kann. Damit kann nicht direkt verwertbarer Koks- und Kohlestaub eingesetzt werden; durch die Hohlelektrode kann bis zu 20 % der Gesamtbeaufschlagung des Ofens (Möller) eingebracht werden. Die Elektroden sind vertikal beweglich angeordnet, um die Lichtbogenhöhe bei variablem Stand der Schmelze konstant zu halten.

Die Carbidbildung findet im Carbidschmelzbad statt. Branntkalk und feste Kohlenstoffträger lösen sich in der Schmelze und werden zu neuem CaC_2 umgesetzt. Die über dem Schmelzbad befindliche Mischung aus Kalk und Koks (Möller) wird durch Wärmeabstrahlung des Schmelzbades, durch Widerstandsheizung und durch die aufsteigenden Ofengase vorgewärmt. Das schmelzflüssig aus dem Ofen abgezogene Carbid wird nach Abkühlung gebrochen, klassiert und abgepackt.

Das beim Schmelzprozess anfallende Ofengas wird aufgefangen und einer thermischen Verwertung zugeführt (zB. im Kalkofen). Zuvor wird es einer Nassreinigung unterzogen, bei welcher staubförmige Bestandteile, Phosphor- und Schwefelverbindungen (aus den Rohstoffen) und Cyanide (aus dem Hochtemperaturprozess) ausgewaschen werden. Das Waschwasser wird teilweise im Kreis geführt; der nicht wiederverwendbare Teil stellt das Prozessabwasser aus der Carbidherstellung dar. Daneben fallen noch geringe Mengen an Reinigungswässern etc. an.

1.4 Abwasseranfall und -beschaffenheit

Bei den in den Kap. 1.1 bis 1.3 geschilderten Herstellungsprozessen können folgende Anfallstellen für Prozessabwasser identifiziert werden:

- Mutterlauge oder Reaktionslösungen
- Waschwasser aus der Rohstoff- oder Produktreinigung
- Vakuumerzeugung (Dampfinjektion, Wasserringpumpen)
- wässrige Kondensate aus der Produktkühlung
- Abluftreinigung mit wässrigen Systemen
- Anlagenreinigung, Verluste.

Das Prozessabwasser ist zum größten Teil mit anorganischen Inhaltsstoffen belastet (Feststoffe, Metalle, Salze, Säuren- und Basenreste, Sulfide, Cyanide etc.). Eine diesbezügliche Ausnahme stellt das Abwasser aus der Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren dar, welches auf Grund der eingesetzten Arbeits- und Hilfsstoffe eine hohe organische Belastung aufweist.

Für die Abwasserreinigung kommen alle bekannten Verfahren zur Behandlung anorganischer Abwässer in Betracht (Feststoffabscheidung, Neutralisation, Fällung/Flockung, Membranverfahren, Oxidation/Reduktion, Elektrodialyse, Adsorption etc.). Für die Neutralisation kann die Zusammen-

führung saurer und basischer Teilströme erfolgen zwecks Vermeidung unnötiger Aufsalzungen. Sulfidische Abwässer sind gesondert zu behandeln (in der Regel durch Oxidation), um gefährliche Ausgasungen zu vermeiden. Die Schwermetallelimination erfolgt über hydroxidische, carbonatische oder sulfidische Fällung, erforderlichenfalls nach vorhergehender Zerstörung von Komplexbildnern. Einsetzbar sind auch Anreicherungsverfahren (zB. Ionentauscher, Umkehrosmose), bei denen hochangereicherte Konzentrate anfallen, die – sofern sie nicht rückführbar sind – entsprechend aufgearbeitet bzw. entsorgt werden müssen. Zur Entfernung von störenden Anionen (Fluoride, Phosphate) werden Fällungsverfahren mit Calcium, Aluminium oder Eisen eingesetzt.

Abwasser mit anorganischen Stickstoffverbindungen (Ammonium, Nitrit, Nitrat) kann sowohl mit anorganischen wie auch mit organischen Verfahren behandelt werden (zB. Ammonium durch Abwasseralkalisierung und –strippung oder Einleitung in eine nitrifizierende biologische Kläranlage). Abwasser aus der Herstellung von H_2O_2 nach dem Anthrachinonverfahren ist bevorzugt biologisch zu behandeln (entweder in eigener biologischer Kläranlage oder durch Übergabe an einen kommunalen Abwasserentsorger), wobei auf Grund des ungünstigen BSB_5/CSB - Verhältnisses besondere verfahrenstechnische Lösungen ergriffen werden müssen (zB. Voroxidation der schwer abbaubaren Anteile oä.).

2 Geltungsbereich

Im Hinblick auf die in Kapitel 1 dargestellten Produktionsprozesse wird der Geltungsbereich der AEV Anorganische Chemikalien abgegrenzt wie folgt:

1. Herstellen von anorganischen Säuren, Basen oder Salzen mit chemischen oder physikalisch - chemischen Verfahren
2. Herstellen von anorganischen Persauerstoffverbindungen (Wasserstoffperoxid, Peroxosäuren und Persalze) mit chemischen oder physikalisch - chemischen Verfahren
3. Herstellen von Carbiden mit elektrothermischen Verfahren.

Jeweils mit eingeschlossen in den Geltungsbereich nach Z 1 bis 3 ist das Abwasser aus der Reinigung von Abluft und wässrigen Kondensaten sowie das Abwasser aus der Reinigung der für die

Herstellung erforderlichen Anlagen einschließlich der Innenreinigung der Transportbehälter für die Anlieferung der eingesetzten Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe.

Werden an einem Standort mehrere Produktionen von Stoffen der Z 1 bis 3 durchgeführt, so gelten bei gemeinsamer Ableitung und Reinigung für die Abwässer aus diesen Produktionen die Mischungs- und Teilstrombehandlungsregeln nach § 4 Abs. 5 bis 7 AAEV.

Nicht in den Geltungsbereich der AEV Anorganische Chemikalien fallen die Abwässer folgender Herkunftsbereiche:

4. Kühltssysteme und Dampferzeiger
5. Wasseraufbereitung
6. häusliches Abwasser.

Für Abwässer aus diesen Herkunftsbereichen gelten jeweils eigene Abwasseremissionsverordnungen. Bei gemeinsamer Ableitung und/oder Behandlung von Abwasser gemäß Z 1 bis 3 mit Abwasser gemäß Z 4 bis 6 sind gleichfalls die Mischungs- und Teilstrombehandlungsregeln nach § 4 Abs. 5 bis 7 AAEV anzuwenden.

Wesentlich für die Anwendung der AEV Anorganische Chemikalien ist die Grenzziehung zu den Geltungsbereichen der anderen Spartenverordnungen für die Chemische Industrie. Die AEV Anorganische Chemikalien hat in Bezug auf die Anwendung jener Verordnungen nachgeordnete Wirksamkeit, dh. sie ist immer nur dann anzuwenden, wenn das Abwasser aus einer anorganisch - chemischen Produktion von keiner anderen AEV für die Chemische Industrie erfasst wird. Das gleiche gilt bezüglich einer AEV eines anderen Herkunftsbereiches, in welchem eine anorganische Chemikalie (zB. als Nebenprodukt oder Reststoff) hergestellt wird oder anfällt.

3. Gegenwärtige Entsorgungssituation

Gegenwärtig werden in Österreich an 10 Standorten Produktionen anorganischer Chemikalien durchgeführt, deren Abwasser in den Geltungsbereich der AEV Anorganische Chemikalien fällt.

Produziert werden ua. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Chromsäure, Kalilauge und eine im einzelnen nicht überblickbare Anzahl von anorganischen Salzen, weiters Peroxyverbindungen (Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat), Calciumcarbid und Metallcarbid. Die Produktionen erfolgen teilweise in stand – alone - Anlagen und teilweise in integrierten Produktionsanlagen. Das Abwasser aus diesen Produktionen wird überwiegend in Fließgewässer eingebracht (Direkteinleiter). Von den Einleitungen gehen zum Teil merkbare Gewässerbelastungen aus.

Der Stand der innerbetrieblichen Vermeidung-, Verminderung- oder Verwertungsmaßnahmen sowie der externen Abwasserreinigungsmaßnahmen befindet sich auf unterschiedlichem technischen Niveau; bei den meisten Einleitungen sind in begrenztem Umfang Anpassungsmaßnahmen erforderlich, von deren Durchführung die Beschaffenheit der von der Einleitung betroffenen Vorfluter profitieren wird. Die AEV Anorganische Chemikalien wird darüber hinaus eine Vereinheitlichung in den technischen Anordnungen und eine Festschreibung des Standes der Technik bewirken.

4. Stand der Technik

Nachstehend genannte Maßnahmen des Standes der Technik können in Erwägung gezogen werden, um die geforderten Emissionsbegrenzungen gesichert einhalten zu können (Stand der Vermeidung-, Rückhalte- und Reinigungstechnik):

1. Verminderung des Frischwasserverbrauches und des Abwasseranfalles durch
 - a) weitestgehenden Ersatz nasser Kühlverfahren durch Trockenkühlverfahren
 - b) Anwendung des Kreislaufkühlverfahren bei unerlässlichem Einsatz nasser Kühlverfahren
 - c) Einsatz schwach belasteter oder gereinigter Prozesswässer in den Kreislaufkühlsystemen
 - d) Einsatz wassersparender Reinigungsverfahren (zB. Gegenstromwäsche bei der Produktreinigung); Kreislaufführung oder Mehrfachverwendung schwachbelasteter wässriger Kondensate oder Wasch- und Spülwässer, erforderlichenfalls unter Einsatz von Zwischenreinigungsmaßnahmen
 - e) Einsatz wasserfreier Verfahren zur Vakuumerzeugung sowie zur Reinigung von Abluft; weitestgehender Verzicht auf den Einsatz von Mischkondensatoren;

2. Erfassung und Ableitung von Niederschlagswasser, Kühlwasser und Abwasser in getrennten Kanalsystemen; vom Abwassersystem weitestgehend gesonderte Erfassung und Entsorgung des Niederschlagswassers jener Oberflächen einer Produktionsanlage, auf denen keine oder nur geringe Rohstoff- oder Produktverunreinigungen anfallen;
3. Bevorzugter Einsatz solcher Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe sowie Herstellungsverfahren, die eine stoffliche Verwertung der im Abwasser enthaltenen Roh- Arbeits- und Hilfsstoffe oder der Herstellungsrückstände erlauben (zB. Katalysatoren, Extraktions- oder Destillationshilfsmittel, Waschflüssigkeiten);
4. Einsatz von Herstellungsverfahren und Katalysatoren mit optimierter Prozessausbeute, welche das Entstehen von Stoffgemischen verhindern, die nachfolgende abwasserintensive Trennoperationen erfordern;
5. Auftrennung des Abwasser in stark und schwach belastete Teilströme mit gesonderter Erfassung und Verwertung hochkonzentrierter Abwässer oder wässriger Rückstände;
6. Beachtung der ökotoxikologischen Angaben in den Sicherheitsdatenblättern der eingesetzten Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe; Auswahl und bevorzugter Einsatz solcher Stoffe, die selbst keine gefährlichen Eigenschaften gemäß § 33a WRG 1959 aufweisen und bei denen möglichst keine gefährlichen Reaktionsprodukte aus den Herstellungsprozessen zu erwarten sind;
7. Einsatz von automationsunterstützten Maßnahmen zur reaktionstechnischen Überwachung der ablaufenden Herstellungsprozesse zwecks Optimierung der Stoffausbeuten, Minimierung des Anfalles von unerwünschten Nebenprodukten und Behebung von Betriebsstörungen;
8. Abpuffern von hydraulischen Belastungstößen und Schmutzfrachtpitzen durch Mengenausgleich;
9. Einsatz physikalischer, chemischer oder physikalisch - chemischer Abwasserreinigungsverfahren oder deren Kombinationen (zB. Sedimentation, Neutralisation, Flotation, Fällung/Flockung, Strippung, Adsorption, Extraktion, Oxidation/Reduktion, Membrantechnik) für Abwasserteilströme oder für das Gesamtabwasser bei Direkt- und Indirekteinleitern;

10. Vom Abwasser gesonderte Erfassung und Verwertung von Rückständen aus der Produktion oder Verarbeitung sowie aus der Abwasserreinigung oder deren externe Entsorgung als Abfall (Abfallwirtschaftsgesetz 2002 BGBl. I Nr. 102).

5 Parameterauswahl und Emissionsbegrenzungen

5.1 Parameterauswahl

Abwasser aus der Herstellung anorganischer Chemikalien kann aufgrund der Vielzahl eingesetzter Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe sowie Zwischen- und Endprodukte eine im einzelnen nicht kontrollierbare Anzahl von Stoffen enthalten. Aufgabe der Behörde (und des Kanalisationsunternehmens bei Indirekteinleitung) ist es, in sinnvoller Weise Stoffe und Parameter so auszuwählen, dass eine wirkungsvolle und gleichzeitig kostenmäßig angemessene Überwachung der Abwasserbeschaffenheit möglich wird.

Allgemein eingesetzt zur Überwachung der Abwasserbeschaffenheit werden die Parameter Temperatur, Abfiltrierbare Stoffe und pH - Wert. Sie kontrollieren den Wärmeinhalt, den Feststoffgehalt und den Säure – Basen - Gehalt des Abwassers.

Der Parameter Toxizität soll eine summarische Aussage über die Gefährlichkeit der Abwasserinhaltsstoffe gegenüber Wasserorganismen ermöglichen. Bei Indirekteinleitung des Abwasser ist zu gewährleisten, dass keine Gefahr für die Biozönose der öffentlichen Abwasserreinigungsanlage besteht und die Abbauprozesse in der öffentlichen Kläranlage nicht beeinträchtigt werden.

Als Metalle oder Metalloide können im Einzelfall Aluminium, Antimon, Arsen, Barium, Blei, Cadmium, Chrom, Eisen, Kupfer, Molybdän, Nickel, Quecksilber, Strontium, Vanadium, Wolfram, Zink oder Zinn am Abwasser auftreten. Sie stammen aus Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffen, Zwischen- oder Zielprodukten sowie aus Chemikalien, die in der Abwasserreinigung zugesetzt werden (Eisen, Aluminium etc.).

Freies Chlor stammt aus Zielprodukten (zB. Chlorwasserstoffsäure), aber auch aus der Cyanid- oder Nitritoxidation. Ammonium ist Zielprodukt (zB. als Salz) oder Arbeitsstoff (zB. bei der Vanadatherstellung), entsteht aber auch bei der Cyanidoxidation.

Cyanid entsteht bei Hochtemperaturprozessen (zB. bei der Carbidherstellung); es kann als Freies Cyanid und als komplex gebundenes Cyanid vorliegen.

Bor, Fluorid, Phosphor, Sulfit, Sulfat und Nitrit stammen aus dem Einsatz von Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffen, sind aber auch Bestandteile von Zwischen- oder Endprodukten. Sulfid stammt teilweise aus Rohstoffen (zB. bei der Carbidherstellung); zusätzlich wird es fallweise in der Metallfällung bei der Abwasserreinigung eingesetzt.

Organische Inhaltsstoffe spielen im Abwasser aus der Herstellung Anorganischer Chemikalien im allgemeinen keine dominierende Rolle (Ausnahme Abwasser aus den Anthrachinonverfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid). Sie werden über die Parameter TOC, CSB und Summe der Kohlenwasserstoffe erfasst; bei Abwasser aus der H_2O_2 - Herstellung kommt aufgrund der Beschaffenheit der Arbeitslösung der Parameter BTXE (Summe der Aromaten) zum Einsatz. Durch den Parameter CSB werden auch oxidierbare anorganische Inhaltsstoffe des Abwassers (zB. zweiwertiges Eisen, Sulfid, Nitrit etc.) mit erfasst.

Halogenierte organische Verbindungen werden durch den Parameter AOX erfasst. Derartige Verbindungen werden als Roh-, Arbeits- oder Hilfsstoffe ins Abwasser eingebracht (zB. durch Salzsäure, Eisenchlorid uä.), entstehen aber auch durch chemische Reaktion im Abwasser selbst (zB. bei der Cyanidoxidation mit Hypochloritlauge).

Der Parameter Summe der Kohlenwasserstoffe erfasst Fette, Öle, Kohlenwasserstoffe und sonstige hydrophobe Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe, die einerseits gefährlichen Charakter haben können und andererseits zu gravierenden Problemen bei der Abwasserreinigung führen können (speziell bei Indirekteinleitung in eine öffentliche Kanalisation).

5.2 Emissionsbegrenzungen

Die Emissionsbegrenzungen für Abwasser aus den in Kapitel 2 Z 1 bis 3 genannten Tätigkeiten werden gesondert in den Anhängen A bis C der AEV Anorganische Chemikalien festgelegt. Die Emissionsbegrenzungen beziehen sich auf die Beschaffenheit des Abwassers an der Einleitungsstelle in ein Fließgewässer oder in eine wasserrechtlich bewilligte Kanalisation. Zusätzlich werden in Anhang A für die Parameter Cadmium und Quecksilber Teilstromanforderungen gestellt; diese leiten sich aus den Vorgaben des EU - Rechts ab (RL 76/464/EG und Tochterrichtlinien, siehe Ka-

pitel 6). Teilstromanforderungen nach § 4 Abs. 7 AAEV können sich auch ergeben, wenn Abwasser aus mehreren Produktionen gemäß Kapitel 2 Z 1 bis 3 gemeinsam abgeleitet und gereinigt werden sollen.

Die Emissionsbegrenzungen der Anhänge A bis C sind im Hinblick auf die Produktvielfalt der betrachteten Herkunftsbereiche generell als Konzentrationen definiert. Abweichend davon ist für Abwasser aus der Herstellung von Perboraten eine produktspezifische Frachtbegrenzung für Bor möglich; die Emissionsbegrenzung bezieht sich auf die installierte Produktionskapazität für anorganische borhaltige Persauerstoffverbindungen (berechnet als Natriumperborat - Tetrahydrat).

Beim organisch hochbelasteten Abwasser aus der Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren werden in Analogie zu den Regelungen für organisch hochbelastetes Abwasser aus anderen Herkunftsbereichen Gleitklauseln bei den Parametern TOC und CSB eingeführt derart, dass bei Überschreiten einer Mindestkonzentration für TOC oder CSB im Zulauf zur biologischen Stufe der Abwasserreinigungsanlage eine Ablaufkonzentration entsprechend einem Mindestabbaugrad von 70 % zulässig ist. Der relativ niedrig angesetzte Mindestabbaugrad erklärt sich durch einen hohen Anteil an schlecht abbaubaren organischen Verbindungen im ungereinigtem Abwasser (Verhältnis CSB/BSB₅ größer 5).

6 Umsetzung wasserbezogener EU-Richtlinien

6.1 Richtlinie 76/464/EWG

Gemäß Richtlinie 76/464/EWG legt die EU Programme zur Vermeidung oder Verminderung der Bewässerbelastung durch Stoffe der Liste I (Schwarze Liste) fest. Für die Stoffe der Liste II (Graue Liste) legen die Mitgliedstaaten autonome Programme zur Verringerung der Gewässerbelastung fest; weiters legen sie 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 der Richtlinie 76/464/EWG wurden Einzelregelungen erlassen, die für den Herkunftsbereich Herstellung Anorganischer Chemikalien von Bedeutung sind:

83/514/EWG	Cadmium aus der Herstellung von Cadmiumverbindungen
84/156/EWG	Quecksilber aus der Herstellung von Quecksilberverbindungen.

Folgende Abwasserinhaltsstoffe des Herkunftsbereiches fallen in den Regelungsbereich der Listen I und II der Richtlinie 76/464/EWG, für welche die Mitgliedsstaaten Festlegungen zu treffen haben:

Antimon, Arsen, Barium, Blei, Chrom, Cobalt, Kupfer, Molybdän, Nickel, Strontium, Vanadium, Wolfram, Zink, Zinn, Freies Chlor (Biozide), Ammonium/Ammoniak, Cyanide, Fluoride, Nitrit, Sulfid, AOX und Summe der Kohlenwasserstoffe.

Die AEV Anorganische Chemikalien stellt aus österreichischer Sicht das Aktionsprogramm zur Umsetzung der Richtlinie 76/464/EWG im Bereich der Herstellung anorganischer Chemikalien dar.

6.2 Richtlinie 96/61/EG (IPPC)

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

In Anhang I der Richtlinie sind unter Z 4.2 Anlagen zur Herstellung von anorganischen Grundchemikalien durch chemische Umwandlung genannt, bei welchen ein derartiges konzentriertes Genehmigungsverfahren durchgeführt werden muss.

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 Richtlinie auf der Basis der Ergebnisse des Informationsaustausches gemeinschaftseinheitliche Emissionsgrenzwerte erlassen werden. Derartige Grenzwerte können im Rahmen der AEV Anorganische Chemikalien in nationales Recht umgesetzt werden.

7 Fristen

Die AEV Anorganische Chemikalien BGBl. II Nr. 273/2003 wurde am 27. Mai 2003 kundgemacht. Sie tritt ein Jahr nach der Kundmachung in Kraft. Bei Inkrafttreten der AEV rechtmäßig bestehende Einleitungen sind innerhalb von 5 Jahren an die Emissionsbegrenzungen des BGBl. II Nr. 273/2003 anzupassen.