

TECHNISCHE ANLEITUNG ZUR BEGRENZUNG VON ABWASSEREMISSIONEN AUS DER STELLUNG UND WEITERVERARBEITUNG VON EXPLOSIVSTOFFEN

(AEV Explosivstoffe BGBl. II Nr. 270/2003)

| Inhaltsverzeichnis | | Seite |
|---------------------------|---|--------------|
| 1 | Allgemeines | 2 |
| 1.1 | Einteilung der Explosivstoffe | 3 |
| 1.2 | Eigenschaften der Explosivstoffe | 5 |
| 1.3 | Herstellung von Explosivstoffen | 7 |
| 1.3.1 | Chemisch einheitliche Explosivstoffe | 7 |
| 1.3.2 | Explosivstoffgemische | 13 |
| 1.4 | Abwasseranfall und –beschaffenheit | 20 |
| 2 | Geltungsbereich | 22 |
| 3 | Gegenwärtige Entsorgungssituation | 23 |
| 4 | Stand der Technik | 23 |
| 5 | Parameterauswahl und Emissionsbegrenzungen | 25 |
| 5.1 | Parameterauswahl | 25 |
| 5.2 | Emissionsbegrenzungen | 26 |
| 6 | Umsetzung wasserbezogener EU-Richtlinien | 27 |
| 7 | Fristen | 29 |

1. Allgemeines

Als Explosion bezeichnet man einen Vorgang, bei welchem unter Auftreten von Stoßwellen potenzielle Energie in Ausdehnungs- oder Verdichtungsarbeit oder in beide Arten von Arbeit umgewandelt wird. Das Auftreten der Stoßwellen bei einer Explosion wird in der Regel durch große Mengen heißer Gase bewirkt, die während der Explosion durch schnell ablaufende chemische Reaktionen explosionsfähiger Stoffe oder Stoffgemische gebildet werden oder auf sonstige Weise (zB. durch chemischen Zerfall) entstehen.

Folgende Arten von Explosionen werden unterschieden:

- Explosionen durch Gemische von Luft mit brennbaren Gasen, Dämpfen oder Stäuben wie zB. mit Wasserstoff (Knallgasexplosion), Methan (schlagende Wetter), Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstaub, Benzindämpfen, Leuchtgas uä.
- Geregelt schiebend verlaufende Explosionen fester Stoffe, durch welche in Feuerwaffen (zB. Gewehren, Geschützen) Geschosse aus dem Lauf hinausgestoßen werden; bei Raketentreibstoffen verwendet man auch flüssige Systeme
- Ungeregelt rasch verlaufende zertrümmernd wirkende Explosionen fester Stoffe (Bergbau, Stollen- und Kraftwerksbau sowie Bomben, Granaten etc.)
- Nukleare Explosionen infolge explosionsartig ablaufender Kettenreaktionen von Atomkernen.

Explosionsfähige Stoffe sind feste, flüssige oder gasförmige Stoffe oder deren Gemische, die sich in Form einer Explosion chemisch umsetzen können. Die chemische Umsetzung wird durch einen Zündherd ausgelöst und breitet sich ohne Hinzutritt weiterer Reaktionsteilnehmer aus, wobei die Entstehung hoch komprimierter Gase zu einer plötzlichen Druckwirkung führt. Die Auslösung der Explosion kann auf folgende Weise erfolgen:

- mechanische Beanspruchung (Druck, Reibung)
- thermische Beanspruchung (Zündfunken oder –flamme, glühende Gegenstände)
- Detonationsstoß (Sprengzünder, Detonator, Verstärkerladung).

1.1 Einteilung der Explosivstoffe

Als Explosivstoffe bezeichnet man feste, flüssige oder plastische explosionsfähige Stoffe, die gezielt hergestellt werden, um in Sprengstoffen, Schieß- und Treibstoffen, Zündstoffen, Anzündstoffen oder pyrotechnischen Erzeugnissen eingesetzt zu werden. Folgende Grobeinteilung ist gebräuchlich:

Sprengstoffe

Sprengstoffe sind Explosivstoffe, die dazu bestimmt sind, eine Sprengwirkung zu erzeugen. Sprengstoffe werden für gewerbliche Zwecke in Sprengmitteln und für militärische Zwecke in Munition eingesetzt. Für den jeweiligen Verwendungszweck ist ausschlaggebend, ob der Explosivstoff mehr schiebend wirkt oder mehr zertrümmernd. Bei Sprengstoffen handelt es sich um Verbindungen wie Salpetersäureester (Glycerintrinitrat, Glykoldinitrat, Mannitolhexanitrat), Nitroverbindungen (Trinitrotoluol TNT), Nitroamine (Hexogen), Nitrosamine (Trimethyltrinitrosamin), Ammoniumpikrat, explosionsfähige Substanzgemische wie zB. Schwarzpulver, Dynamit, Ammoniumsalpeter - Salze, Chlorat - Sprengstoffe, Flüssig - Luft - Sprengstoffe (Oxyliquite), Treibstoff - Luft - Sprengstoffe, Kohlenwasserstoff - Stickstoffdioxid - Sprengstoffe (Panclastit).

Schieß- und Treibstoffe

Schieß- und Treibstoffe sind dazu bestimmt, eine Treibwirkung hervorzurufen. Es handelt sich um relativ langsam abbrennende Stoffe ohne stark zertrümmernde Wirkung. Eingesetzt werden Nitrocellulosepulver, Nitroglycerinpulver, Nitroguanidinpulver, Fest - Treibstoffe (zB. Schwarzpulver) und Flüssig - Treibstoffe.

Zündstoffe

Zündstoffe sind dazu bestimmt, die Detonation anderer Explosionsstoffe auszulösen; eine gängige Bezeichnung ist auch Initialsprengstoffe. Als Initialsprengstoffe kommen Substanzen wie Knallquecksilber, Bleiazid, Diazodinitrophenol, Bleisalze der Nitrophenole, Tetrazen, Silberfulminat uä. zum Einsatz.

Anzündstoffe

Anzündstoffe haben den Zweck, eine Anzündwirkung auf andere Explosivstoffe zu übertragen, ohne selbst in der angewandten Menge, Verarbeitung oder Verpackung zu detonieren. Sie werden durch Schlag, Stoß, Reibung, Wärme oder elektrischen Funken zum Abbrand gebracht. Verwendet werden verschiedene Schwarzpulversorten oder pyrotechnische Mischungen.

Pyrotechnische Stoffe

Pyrotechnische Stoffe sind dazu bestimmt, Licht-, Schall-, Rauch-, Nebel-, Heiz-, Druck- oder Bewegungswirkungen hervorzurufen. Hergestellt werden Leucht- und Signalsätze, Knallsätze, Treibsätze, Rauch- und Nebelsätze sowie Blitzlichtsätze.

Eine Einteilung der Explosivstoffe kann auch anwendungstechnisch nach dem Grad ihrer Sensibilität erfolgen. Man unterscheidet zwischen

- sehr sensiblen Explosivstoffen, die nur in kleinen Mengen hergestellt und verarbeitet werden (zB. Bleiazid oder Quecksilberfulminat)
- weniger sensiblen Explosivstoffen, wie sie in vielen gewerblichen Sprengstoffen eingesetzt werden (zB. Glycerintrinitrat, Glykoldinitrat, Ammoniumnitrat)
- unsensiblen Explosivstoffen, die zur vollständigen explosiven Umsetzung neben einem Zündmittel oft auch noch Verstärkerladungen (booster) benötigen (zB. gewisse Arten pulver- oder schlammförmiger Sprengstoffe, die im englischen Sprachraum nicht mehr „explosives“ sondern „blasting agents“ genannt werden).

Die chemische Industrie stellt eine große Anzahl von Substanzen her, die zwar explosive Eigenschaften haben, deren primäres Einsatzgebiet aber nicht in der Herstellung von Sprengstoffen o.ä. liegt. Derartige Stoffe sind zum Beispiel:

- Ammoniumnitrat (als anorganisches Düngemittel)
- Nitroverbindungen
- anorganische Mischungen aus Nitraten und Chloraten (für Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel)
- Sulfonylhydrazide
- Dinitrosopentaethylentetramin (als Blähmittel für die Kunststoff- und Gummiherstellung)
- Nitrocellulose (für Lacke etc.).

Zahlreiche in der Laborchemie und verwandten Einsatzgebieten eingesetzte Chemikalien haben gleichfalls explosive Eigenschaften und werden nicht zu den Explosivstoffen gezählt wie zB.

- Ammoniumchlorat oder –nitrat
- Etherperoxide
- Jodstickstoff
- Schwefelstickstoff
- Dijodacethylen
- Calcium- und Halogenazide
- Manganheptoxid
- Metallsalze des Hydrazins und Hydrazinnitrat etc.

1.2 Eigenschaften der Explosivstoffe

Explosivstoffe bestehen aus chemischen Verbindungen, die disponiblen Sauerstoff enthalten, welcher die brennbaren Bestandteile des Explosivstoffmoleküls oxidiert unter Freisetzung von Wärme und heißen Gasen. Der disponible Sauerstoff ist meist an Stickstoff (zB. in Nitriten, Nitraten, Nitro- oder Nitroverbindungen) oder an Chlor (in Chloraten oder Perchloraten) gebunden. Die brennbaren Bestandteile sind fast immer Kohlenstoff und Wasserstoff, in Gemischen auch Schwefel, Mineralöle oder Aluminium.

Bei einigen Explosivstoffen findet keine Umsetzung von disponiblen Sauerstoff statt (zB. bei Bleiazid, Quecksilberfulminat oder Tetrazen); dort liefert der bloße chemische Zerfall in die Elemente der Verbindung genügend Energie und Gasvolumen (zB. als Stickstoff) für den Explosionsvorgang.

Nach der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion, die bei der explosiven Umsetzung abläuft, unterscheidet man zwischen Deflagration und Detonation.

Als *Deflagration* bezeichnet man eine Zersetzungsreaktion, die sich durch die freiwerdende Reaktionswärme fortpflanzt und unterhalb der Schallgeschwindigkeit abläuft (zB. beim Abbrand eines Raketentreibsatzes).

Bei der *Detonation* pflanzt sich die chemische Reaktionszone mit Überschallgeschwindigkeit fort. Durch den auftretenden Verdichtungsstoß erhöhen sich in der Detonationszone Druck, Dichte und

Energie auf extrem hohe Werte, wodurch in äußerst kurzer Zeit (in 10^{-5} bis 10^{-7} Sekunden) eine fast vollständige chemische Reaktion erzwungen wird. Die Detonationsgeschwindigkeiten betragen bei Gasen 1500 bis 3000 Meter pro Sekunde, bei festen und flüssigen Explosivstoffen bis zu 9000 Meter pro Sekunde. Trifft die eine Detonationswelle begleitende Stoßwelle auf Widerstand (zB. Metall oder Gestein), so kommt es zur Zerstörung des Materialgefüges. Damit die Detonation weitergeleitet wird, muss die Sprengladung eine bestimmte Mindestgröße aufweisen.

Die verformende und/oder zertrümmernde Wirkung von Explosivstoffen mit hoher Detonationsgeschwindigkeit nennt man Brisanz. Diese ist abhängig von der entwickelten Gasmenge, der Explosionswärme, der Detonationsgeschwindigkeit und der Ladedichte. Zur Prüfung der Brisanz wird die Stauchung eines Kupfer- oder Bleizylinders unter dem Einfluss der Detonation gemessen. Das Ergebnis der Prüfung wird als Brisanzwert angegeben; dieser ist das Produkt aus Dichte, spezifischem Druck und Detonationsgeschwindigkeit.

Die Reaktionswärme, die beim explosiven Zerfall pro Masseneinheit eines Explosivstoffes frei wird, nennt man Explosionswärme. Sie liegt für Trinitrotoluol (TNT) bei 4,5 MJ/kg, für Hexogen bei 5,7 MJ/kg und für Nitroglycerin bei 6,8 MJ/kg.

Die durch die plötzliche Druckerhöhung eines begrenzten Luftvolumens erzeugten Druckwellen nennt man Explosionswellen. Ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist bei starker Verdichtung größer als die normale Schallgeschwindigkeit.

Zur Charakterisierung der Eigenschaften der Explosivstoffe dienen bekannte physikalische Parameter wie Siede- und Flammpunkt, Verdunstungszahl, Dampfdruck und –dichte, Entzündungs- und Zündtemperatur, Explosionsgrenzen etc. Zusätzlich werden auch noch folgende spezielle Parameter zur Beschreibung des Explosivstoffverhaltens verwendet:

Sauerstoffbilanz : jene Sauerstoffmenge in Masseprozent eines Explosivstoffes, die bei vollständiger Umsetzung frei wird.

Normalgasvolumen (Schwadenvolumen) : Gasvolumen, welches bei vollständiger Umsetzung eines Explosivstoffes entsteht (bezogen auf 0 °C und 1013 Millibar)

Ladedichte : Verhältnis des Gewichts des Explosivstoffes zum Volumen des Explosionsraumes.

Die Empfindlichkeit eines Explosivstoffs gegen mechanische Einwirkung (Schlag, Stoß, Erschütterung) kann durch Zusatz von Stoffen wie Öl, Paraffin, Wachs, Dimethylphthalat, Centralit uä. herabgesetzt werden (Phlegmatisierung). Die Phlegmatisierung explosionsfähiger Gemische bezeichnet man als Inertisierung.

1.3 Herstellung von Explosivstoffen

Im Folgenden wird die Herstellung einiger ausgewählter Explosivstoffe beschrieben, soweit sie teilweise in Österreich hergestellt werden und abwasserrelevant sind.

1.3.1 Chemisch einheitliche Explosivstoffe

1.3.1.1 Salpetersäureester

Die flüssigen Salpetersäureester nehmen bei der Herstellung gewerblicher Sprengstoffe eine herausragende Position ein, weil sie sehr energiereiche Bestandteile liefern und so detonationsfähig sind, dass sie andere energieliefernde Systeme (zB. Natronsalpeter mit Holzmehl in Dynamit oder Ammonsalpeter mit aromatischen Nitrokörpern oder Holzmehl in Geliten oder Donariten) auf eine genügend hohe Umsetzungsgeschwindigkeit bringen.

Der erste Salpetersäureester, der von Alfred Nobel in die Sprengtechnik eingeführt wurde, war das Nitroglycerin, welches heute teilweise durch Nitroglykol oder ein Gemisch aus Nitroglycerin und Nitroglykol ersetzt wird.

Nitroglycerin, Nitroglykol und deren Gemische werden auch als Sprengöle bezeichnet. Diglykoldinitrat ist anstelle von Nitroglycerin ein wichtiger Bestandteil für rauchloses Pulver ohne Lösungsmittel. Als Explosivstoffe verwendete feste Salpetersäureester sind insbesondere Pentaerythrit - Tetranitrat, Mannitolhexanitrat und Nitrocellulose.

Nitroglycerin

Chemisch reines Nitroglycerin (Glycerintrinitrat, $C_3H_5N_3O_9$) ist farblos, bei Zimmertemperatur geruchlos und wenig flüchtig; es verdampft oberhalb 50 °C mit merkbarem Geruch. Das technische Produkt ist gelblich gefärbt. Mit vielen organischen Lösungsmitteln (Ester, Ketone, Aromaten, halogenorganische Lösungsmittel) ist es in jedem beliebigen Verhältnis mischbar.

Die Herstellung geht von Glycerin aus, welches frei sein muss von sonstigen oxidierbaren Stoffen und einen Wassergehalt von nicht größer als 0,5 % aufweist. Die Veresterungsreaktion findet in einem Gemisch aus Glycerin und der fünffachen Menge an Nitriersäure (Säuregemisch bestehend aus 55 % Salpetersäure und 45 – 50 % Oleum mit etwa 27 % freiem SO_3) statt. Der Gehalt der Nitriersäure an freiem SO_3 liegt bei 7 – 9 %. Die Reaktionswärme bei der Nitrierung beträgt 500 – 710 kJ/kg Glycerin. Das gebildete Nitroglycerin ist in der Restsäure nahezu unlöslich und wird abzentrifugiert. Durch mehrmaliges Waschen mit Wasser und Sodalösung wird es von der Säure befreit. Die Abfallsäure besteht – abgesehen von einigen Prozent organischer Stoffe - aus 70 – 73 % Schwefelsäure, 12 – 15 % Salpetersäure und 15 – 16 % Wasser. Diese Zusammensetzung verschiebt einerseits das Gleichgewicht bei der Veresterung weit in Richtung des Salpetersäureesters und verursacht andererseits eine geringe Löslichkeit des gebildeten Nitroglycerins, sodass ein Optimum an Ausbeute (96 % der theoretisch möglichen Menge) erzielt wird. Das Herstellungsverfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden.

Die Abfallsäure lässt man einige Tage in Speicherbehältern stehen, sodass sich emulgiertes Nitroglycerin abscheiden kann. Danach wird in einer Denitrierungsanlage die Abfallsäure destillativ in Schwefelsäure und Salpetersäure zerlegt. Die ablaufende Schwefelsäure muss von Restgehalten an Salpetersäure und salpetriger Säure befreit werden. Durch Einblasen von Wasserdampf werden noch vorhandene Salpetersäureester zersetzt; die dabei entstehenden nitrosen Gase werden oxidiert und wieder in Salpetersäure rückgewandelt.

Nitroglykol

Nitroglykol (Ethylenglykoldinitrat, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$) hat seit seiner Markteinführung in vielen Anwendungen das Nitroglycerin teilweise oder zur Gänze verdrängt. Es ist eine farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Seine Flüchtigkeit ist etwa 20 mal höher als jene von Nitroglycerin. Es ist mit zahlreichen organischen Lösungsmitteln in beliebigem Verhältnis mischbar. Mit einer entsprechenden Menge an Nitrocellulose gemischt bildet es bereits bei Zimmertemperatur eine gelatinöse Masse.

Nitroglykol wird in ähnlicher Weise hergestellt wie Nitroglycerin. Durch Mischen von 98 %iger Salpetersäure und 65 %iger Schwefelsäure (Oleum) wird unter Kühlung eine Mischsäure hergestellt, die mit der aus der Nitroglykol - Herstellung stammenden Abfallsäure zur „Nitriersäure“ verdünnt wird (HNO_3 - Gehalt cirka 25,5 %). Die gekühlte Nitriersäure (Temperatur 0 bis $-3\text{ }^\circ\text{C}$) wird mit E-

thylenglykol intensiv vermischt; die bei der stark exothermen Reaktion anfallende Abfallwärme muss abgeführt werden. Die Trennung von Nitroglykol und Abfallsäure erfolgt durch Zentrifugation. Die Abfallsäure fließt zur Säurestation und wird entweder direkt zur Nitriersäureherstellung verwendet oder in einer Destillationsanlage in 70 %ige Schwefelsäure und 98 %ige Salpetersäure getrennt. Das rohe Nitroglykol wird mit Wasser und Sodalösung säurefrei gewaschen. Die Abtrennung des Waschwassers vom Nitroglykol erfolgt in statischen Separatoren. Das gewaschene Nitroglykol wird filtriert, in Wasser emulgiert und gespeichert.

Diglykoldinitrat

Die Herstellung von Diglykoldinitrat ($C_4H_8N_2O_7$) erfolgt mit den gleichen Verfahren und Apparaten wie für Nitroglycerin bzw. Nitroglykol. Die Abfallsäure neigt zur Selbstersetzung, da das Dinitrat relativ gut in ihr löslich ist. Es wird daher mit hohem Salpetersäureüberschuss gearbeitet, um die Löslichkeit des Diglykoldinitrats zu verringern. Das rohe Diglykoldinitrat enthält daher mehr als 30 % HNO_3 und muss sofort weiterverarbeitet werden.

Pentaerythrit-Tetranitrat (Nitropenta)

Nitropenta ($C_5H_8N_4O_{12}$) ist von allen festen technisch verwendeten Explosivstoffen am leichtesten zur Detonation zu bringen. Nitropenta wird technisch durch Einwirkung eines großen Überschusses (1:5 bis 1:8) konzentrierter Salpetersäure auf Pentaerythrit unter stark sauren Bedingungen hergestellt; durch Verdünnung der Reaktionslösung mit Wasser fällt es als farblose Kristallmasse an. Das Rohprodukt muss zur Gänze von der Nitriersäure befreit werden; zu diesem Zweck wird es unter Zugabe von Neutralisationsmitteln aus Aceton umgefällt. Auf Grund seiner hohen Detonationsgeschwindigkeit und seines hohen Energieinhalts ist Nitropenta ein bevorzugter Explosivstoff für Sprengkapseln und Sprengschnüre.

Mannitolhexanitrat

Mannitolhexanitrat wird durch Einbringen von Mannitol in Mischsäure (HNO_3/H_2SO_4) hergestellt. Da seine chemische Stabilität geringer ist als die von Nitroglycerin, kann es technisch nur unter Zusatz von Stabilisatoren eingesetzt werden.

Nitrocellulose

Für die Herstellung von Explosivstoffen werden Nitrocellulosen mit Stickstoffgehalten von 12 bis 13,4 % verwendet. Gereinigte und von instabilen Nebenprodukten befreite Nitrocellulose besitzt eine höhere chemische Stabilität als Nitroglycerin, zersetzt sich aber bei höheren Temperaturen rascher als dieses.

Als Rohstoffe werden Baumwoll - Linters oder Holzcellulosen verwendet. Je nach Verwendungszweck werden die Rohstoffe gereinigt und gebleicht. Als Nitriermittel werden Gemische von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser verwendet, wobei der Salpetersäureanteil bei 25 % liegt und der Schwefelsäure-/Wasseranteil bei 67/8 %. Die Nitriertemperatur liegt bei 10 °C. Die Veresterung erfolgt mit Chargen- oder kontinuierlichen Verfahren. Nach Abschluss der Veresterungsreaktion wird die Abfallsäure abzentrifugiert und das Produkt mit Wasser versetzt. Daran anschließend muss zur Stabilisierung (Verseifung anhaftender Schwefelsäure - Mischester) die Nitrocellulose in Wasser gekocht werden. Die stabilisierte Nitrocellulose wird gemahlen (unter gleichzeitiger Waschung) und durch eine weitere Kochung entstabilisiert, neuerlich gewaschen, zentrifugiert und eingedickt, so dass letztlich ein Produkt mit etwa 25 bis 35 % Wassergehalt entsteht.

1.3.1.2 Nitroverbindungen

Aromatische Nitroverbindungen mit mindestens zwei Nitrogruppen je Sechsering sind trotz negativer Sauerstoffbilanz explosionsfähig. Mit drei Nitrogruppen je Sechsering werden sie in gegossener oder gepresster Form in militärischen Sprengstoffen hoher Brisanz eingesetzt. Nitroverbindungen zeichnen sich durch große chemische Beständigkeit sowie Temperatur- und Säurebeständigkeit aus. Die negative Sauerstoffbilanz führt bei der Detonation zur Bildung brennbarer und giftiger Gase (zB. CO) und schließt daher ihren Einsatz in einigen Verwendungsgebieten aus (zB. Bergbau). Im Gemisch mit sauerstoffabgebenden Verbindungen (zB. Ammoniumnitrat) spielen Dinitro- und Trinitroverbindungen eine wichtige Rolle als eine die Detonation unterstützende Komponente in gewerblichen Sprengstoffen.

Pikrinsäure

Pikrinsäure (2,4,6 - Trinitrophenol, $C_6H_3N_3O_7$) bildet gelbe Blättchen, hat bitteren Geschmack und ist giftig. Sie wird technisch durch Nitrierung von Phenol oder Dinitrophenol hergestellt. Dinitrophenol wird aus dem großtechnisch erzeugten Dinitrochlorbenzol durch Kochen mit wässrigem Alkali gewonnen. Die Nitrierreaktion erfolgt unter Einsatz von Schwefel- und Salpetersäure, die jeweils separat beigegeben werden. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches scheidet sich die Pikrin-

säure als Kristallbrei ab und wird durch Zentrifugieren gewonnen. Die Rohsäure wird in Wasser gewaschen und notfalls umkristallisiert.

Trinitrotoluol

Trinitrotoluol (TNT, $C_7H_5N_3O_6$) hat von allen in der Sprengtechnik benutzten Nitroverbindungen die weitaus größte Bedeutung erlangt. Es wird sowohl allein wie auch im Gemisch mit anderen Explosivstoffen angewendet. Seine Sprengwirkung ist zum Maßstab der Wirkung von Atombomben geworden, die in Tonnen Trinitrotoluol gewertet wird. Ausgangsstoff zur Herstellung von TNT ist Toluol oder Mononitrotoluol; letzteres ist auch Rohstoff für die Herstellung von Farbstoffen, Pflanzenschutzmitteln etc. Die Nitrierung geht in drei Stufen über das Mono- und Dinitrotoluol zum Trinitrotoluol. Je höher die Nitrierstufe, umso höhere Konzentrationen der Nitriersäure, höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten sind erforderlich. Die Nitrierungen sind sowohl kontinuierlich wie auch diskontinuierlich möglich. Gearbeitet wird mit Mischsäuren (HNO_3 , H_2SO_4 und SO_3), deren Konzentrationen mit jedem Nitrierschritt ansteigen. Die gebildeten Nitrokörper werden zur Auswaschung gelöster nitroser Gase und Salpetersäure in einen Ausrührbehälter gedrückt, der mit warmer Schwefelsäure gefüllt ist. Das aus der Nitrierung abgezogene TNT muss einer Reinigung unterzogen werden. Die Reinigungsverfahren arbeiten mit HNO_3 oder mit Natriumsulfit.

Hexanitrodiphenylamin

Hexanitrodiphenylamin (Hexamin, $C_{12}H_5O_{12}N_7$) ist ein intensiv gelb gefärbtes Produkt, das nur schwer in reiner und gut handhabbarer Form erhalten wird. Es entsteht durch Nitrierung einer Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure; man erhält jedoch ein nicht gut stabilisierbares Produkt.

1.3.1.3 Nitroamine

Nitroamine unterscheiden sich von den Nitroverbindungen durch eine positivere Sauerstoffbindung und ein größeres Gasvolumen bei der explosiven Umsetzung. In Form von Presskörpern liefern sie wegen ihrer hohen Explosionswärme und des günstigen Gasvolumens in Kombination mit einer hohen Dichte sehr hohe Detonationsgeschwindigkeiten. Sie sind daher regelmäßig Bestandteile von militärischen Sprengstoffen.

Hexogen

Hexogen (1,3,5 – Trinitro - 1,3,5 - triazinan, Cyclotrimethylentrinitramin oder Cyclonit, $C_3H_6N_6O_6$) bildet farblose Kristalle, die bei 204 °C schmelzen. Es ist in Salpetersäure ohne Zersetzung löslich. Hexogen ist einer der wichtigsten hochbrisanten Explosivstoffe. Es vereint die Eigenschaften Sprengkraft und Brisanz mit hoher chemischer Stabilität und Unempfindlichkeit gegen mechanische Beanspruchung.

Ausgangssubstanz für Hexogen ist Hexamethylentetramin (SH - Verfahren) oder Hexamethylentetramindinitrat (KA - Verfahren). Beim SH - Verfahren wird die Ausgangssubstanz mit hochkonzentrierter Salpetersäure direkt nitriert, das KA - Verfahren dagegen arbeitet mit Ammoniumnitrat, Essigsäureanhydrid und Salpetersäure.

Weitere Nitroamin - Explosivstoffe sind Octagen (als Nebenprodukt der Hexogen - Herstellung nach dem KA - Verfahren), Nitroguanidin und Tetryl, die jedoch nur eingeschränkte wirtschaftliche Bedeutung haben und daher an dieser Stelle nicht näher besprochen werden.

1.3.1.4 Bleiazid

Bleiazid $[Pb(N_3)_2]$ ist seit seiner ersten Verwendung als Initialsprengstoff zum wichtigsten Initialsprengstoff geworden, der das früher übliche Knallquecksilber fast völlig verdrängt hat. Bleiazid entsteht durch doppelte Umsetzung von wasserlöslichen Bleisalzen mit Salzen der Stickstoffwasserstoffsäure (Azoimid, HN_3). Je nach Verwendungszweck werden durch Variation der Verfahrensbedingungen (Art des Bleisalzes, Temperatur, Konzentration der Lösungen) Produkte kolloidaler Konsistenz bis zu regelmäßig ausgebildeten Kristallen gewonnen. Die Steuerung der Kristallisation erfolgt durch Zugabe von Stoffen wie Dextrin, Polyvinylalkohol uä.

1.3.1.5 Knallquecksilber

Quecksilberfulminat $[Hg(ONC)_2]$ wird durch Mischung von Quecksilber, Salpetersäure und Alkohol hergestellt. Die Reaktion verläuft exotherm und stürmisch. Es entstehen braune bis graue oktaedrische Kristalle, die immer mit metallischem Quecksilber verunreinigt sind. Wegen seiner geringen Lagerfähigkeit ist Quecksilberfulminat durch Bleiazid als Initialsprengstoff vollständig verdrängt worden.

1.3.1.6 Diazodinitrophenol

5,7 – Dinitro - 1,2,3 - benzoxadiazol ($C_6H_2N_4O_5$) entsteht in Form eines kristallinen Pulvers beim Diazotieren von Pikraminsäure mit Natriumnitrit in saurer Lösung. Nach Umkristallisieren aus Aceton erhält man hellgelbe Kristalle.

1.3.1.7 Bleisalze der Nitrophenole

Trinitrophenolblei (Bleipikrat), Trinitroresorcinblei (Trizinat), Trinitrochloroglucinblei (Bleiglucinat) sowie die Bleisalze der entsprechenden Mononitro- und Dinitroverbindungen haben den Charakter von Initialexplosivstoffen, die zur Erzeugung einer Flamme oder zur Erhöhung der Zündempfindlichkeit, meist in Form von Mischungen mit anderen Stoffen für Zündsätze oder elektrische Zünder verwendet werden.

Die wichtigste dieser Verbindungen ist das Trizinat. Es entsteht durch Reaktion von wasserlöslichen Bleisalzen mit wasserlöslichen Salzen der Styphninsäure in schwach saurer Lösung in Form von braunroten rhombischen Kristallen.

1.3.1.8 Tetrazen

Tetrazen ($C_2H_8N_{10}O$) entsteht durch Behandlung eines Aminoguanidinsalzes mit Natriumnitrit in wässriger saurer Lösung. Es ist kein Initialexplosivstoff im eigentlichen Sinn, kann aber andere Explosivstoffe sensibilisieren. Bleiazid wird durch Zumischung von Tetrazen gegen Stich und Schlag empfindlich, während andere Explosivstoffe durch Mischung mit Tetrazen detonationsfähig werden bei Einwirkung von Hitze.

1.3.2 Explosivstoff - Gemische

1.3.2.1 Schwarzpulver

Schwarzpulver ist ein mechanisches Gemenge aus Kaliumnitrat, Schwefel und Holzkohle. Die Bestandteile werden verdichtet, gekörnt, auf Korngrößen klassiert und mit Graphit poliert. Die Grundzusammensetzung besteht aus 75 % Kaliumnitrat, 10 % Schwefel und 15 % Holzkohle. Schwarzpulver ist der am längsten bekannte Sprengstoff, seine Zusammensetzung ist seit rund 600 Jahren gleich geblieben. Zur Herstellung werden Kaliumnitrat einerseits und Schwefel mit Holzkohle andererseits fein gemahlen, sodann in Kollergängen unter Zusatz von etwas Wasser gemischt und ineinander eingearbeitet. Das Rohgemisch wird hydraulisch gepresst und zwischen rotierenden

Walzen und mit Kunststoffkugeln in Klassiersiebpolygonen (Körntonnen) auf die gewünschte Korngröße gebracht.

1.3.2.2 Gewerbliche Explosivstoffe (Sprengstoffe)

Gewerbliche Explosivstoffe werden in erheblichem Umfang zur Gewinnung von Kohlen, Erzen und Industriemineralen sowie im Straßen-, Eisenbahn-, Tunnel- und Kanalbau verwendet. Auf Grund ihrer Zusammensetzung, Beschaffenheit und Anwendungsmöglichkeiten können vier Gruppen von Produkten unterschieden werden:

- Pulverförmige Explosivstoffe (schüttbar zur losen Verwendung oder patroniert)
- gelatinöse patronierte Explosivstoffe
- wasserhaltige Explosivstoffe (schlammförmig[slurries, lose oder patroniert] oder plastisch [watergels, patroniert])
- Emulsionsexplosivstoffe.

Vom Standpunkt der Anwendung unterscheidet man die Hauptgruppen Gesteinsexplosivstoffe und Wetterexplosivstoffe.

Wetterexplosivstoffe werden im untertägigen Kohlebergbau eingesetzt und dürfen unter bestimmten Bedingungen (Gefahr von Schlagwettern [Methan – Luft - Gemische] oder Auftreten von Kohlenstaub – Luft - Gemischen) nicht zünden.

Gesteinsexplosivstoffe sind heute in der Regel Ammoniumnitrat - Explosivstoffe.

Pulverförmige Explosivstoffe

Die pulverförmigen Explosivstoffe enthalten in der Regel als sauerstofflieferndes Agens Ammoniumnitrat im Gemisch mit brennbaren Stoffen wie Holzmehl, Dinitrotoluol, Kohlenstaub oder Kohlenwasserstoffen. Bevorzugter Kohlenwasserstoff ist dabei Dieselöl (ANFO – Ammoniumnitrate – Fuel - Oil). Die Explosivstoffe werden als lose Pulver oder in patronierter Form angeboten. Früher waren in diesem Bereich auch Nitroglycerin – Kieselgur - Gemische oder Gemische aus Kaliumchlorat mit Petroleum, Öl und Holzmehl im Gebrauch (Chlorat - Explosivstoffe).

Gemische aus Ammoniumnitrat und aromatischen Nitroverbindungen (zB. Di- oder Trinitrotoluol) haben große Bedeutung als Sprengmittel erlangt (Ammonite, Donarite). Ammonite enthalten zur Leistungssteigerung noch zusätzlich Aluminium; die Wasserfestigkeit dieser Explosivstoffe wird durch Zugabe von Quellmitteln und grenzflächenaktiven Substanzen eingestellt. Werden zur Erhöhung der Detonationsfähigkeit Nitroglycerin oder Nitroglykol beigegeben, so bezeichnet man derartige Explosivstoffe als Donarite.

Gelatinöse Explosivstoffe

Ein Gemisch aus Nitroglycerin und Nitrocellulose (zB. Massenverhältnis 93% zu 7 %) bildet bei Erwärmung auf 40 – 60 °C eine gelatinös - elastische Masse. Diese Masse bezeichnet man als Sprenggelatine; sie verliert auch bei langer Lagerung kein Nitroglycerin. Nitroglycerin oder ein Gemisch aus Nitroglykol und Nitroglycerin gelieren bereits bei Zimmertemperatur. Bei ausreichender Initiierung ist Sprenggelatine der energiereichste Explosivstoff, der für gewerbliche Zwecke hergestellt wird. Durch Abstufung des Gehalts an Nitrocellulose kann die Weichheit der Sprenggelatine und ihre Brisanz variiert werden. Durch Zusatz von brennbaren Stoffen (zB. Holzmehl) und Natriumnitrat erhält man die Gelatinedynamite (Zusammensetzung zB. 65 % Sprenggelatine, 27 % Natriumnitrat und 8 % Holzmehl).

Wird das Natriumnitrat in den Gelatindynamiten durch Ammoniumnitrat sowie das Nitroglycerin teilweise oder gänzlich durch Nitroglykol ersetzt, so erhält man die gelatinösen Ammoniumnitrat-Sprengstoffe oder Ammon - Gelite. Auf Grund ihrer besseren Handhabungseigenschaften (vollständige Umsetzung zu gasförmigen Reaktionsprodukten, höheres Schwadenvolumen, höhere Sicherheit gegen mechanische Beanspruchung) haben die Ammon - Gelite die anderen gelatinösen Explosivstoffe weitestgehend verdrängt. Für spezielle Anwendungen werden den Ammon - Geliten Zusätze von hochbrisanten Explosivstoffen (zB. Hexogen, Nitropenta uä.) zugesetzt.

Wasserhaltige Explosivstoffe

Wasserhaltige Explosivstoffe auf der Basis von 55 % Ammoniumnitrat, 15 % Wasser und 30 % TNT sind seit 1958 in Verwendung. Anstelle des TNT werden auch andere wasserunlösliche Explosivstoffe wie Hexogen, Gemische von TNT und Hexogen oder Nitrocellulosepulver verwendet; auch wasserlösliche Explosivstoffe wie Monomethylammoniumnitrat oder -perchlorat kommen zur Anwendung. Schließlich können die Explosivstoffe ganz oder teilweise durch wasserlösliche oder -unlösliche Brennstoffe wie Glykol, Zucker, Mineralöl, Kohlenstaub, Schwefel und insbesondere

pulverförmiges Aluminium ersetzt sein. Ebenso kann ein Teil des Ammoniumnitrates durch Calcium- oder Natriumnitrat ersetzt sein. Da Explosivstoffe dieser Art 8 – 18 % Wasser enthalten können, liegt ein nicht unwesentlicher Teil der sauerstoffliefernden Salze in wässriger Lösung vor. Ein weiterer wichtiger Bestandteil derartiger Explosivstoffe ist ein Quellmittel, das aus makromolekularen Stoffen wie Agar - Agar, Stärke oder Polyacrylamid besteht. Die Quellmittel können in den gesättigten Salzlösungen mit Hilfe von Antimon-V- oder Chrom-VI - Salzen vernetzt werden. Weiters werden die Explosivstoffe durch Zugabe von Inertstoffen (Bentonit, Kieselsäure u.ä.) andickt. Das Andicken der Salzlösungen durch ein Quellmittel verhindert die Sedimentation von Feststoffen und damit eine Entmischung. Die Detonationsfähigkeit der wasserhaltigen Explosivstoffe ist – ähnlich wie bei den gelatinösen Explosivstoffen - abhängig von der Anwesenheit von Gasbläschen; eine wichtige Aufgabe der Andickmittel ist es, das Zusammentreten und Entweichen der Gasbläschen zu verhindern.

Emulsionsartige Explosivstoffe

Basis dieser Art von Explosivstoffen ist die Emulsion einer wässrigen hochkonzentrierten Nitratlösung (Ammonium- oder Natriumnitrat) in einer Ölphase (Mineralöl, Wachs oder Paraffin). In einem Emulsionsmischer wird die Nitratlösung unter Zusatz eines Emulgators in feinste Tröpfchen zerschlagen und von der Ölphase eingehüllt (Wasser in Öl - Emulsion).

Der Emulsion werden in weiterer Folge feste Zusatzstoffe wie Aluminiumgrieß oder Mikrohohlkörper zudosiert. Der Aluminiumgrieß dient der Steuerung der Detonationscharakteristik sowie des Energieinhalts des Explosivstoffs. Durch Mikrohohlkörper (gasgefüllte Glas- oder Kunststoffkugeln mit Durchmesser ca. 0,1 mm) entsteht aus der nicht sprengkräftigen Emulsionsmatrix ein Explosivstoff, der durch ein Zündmittel oder einen elektrischen Zünder initiiert werden kann.

Der Explosivstoff wird anschließend patroniert. Während des Patroniervorganges wird Natriumnitrit eingemischt. Das Natriumnitrit wird durch spezielle Zusätze in der Nitratlösung zu gasförmigem Stickstoff zersetzt. Dies ergibt feine, gleichmäßig in der Emulsion verteilte Bläschen, die dieselbe Wirkung haben wie Mikrohohlkörper. Die fertigen Patronen gelangen zwecks Kühlung in ein Wasserbad, um die Emulsion und die gebildeten Gasblasen zu stabilisieren.

Wetter - Explosivstoffe

Im Kohlebergbau können gefährliche Gesteinsexplosivstoffe nicht verwendet werden, da sie Schlagwetter- oder Kohlestaubexplosionen mit verheerenden Folgen zünden können. Wetterexplosivstoffe müssen sich schnell (detonativ) möglichst ohne Flammerscheinungen und bei möglichst niedriger Temperatur umsetzen. Die geforderte Senkung der Explosionstemperatur führt zu einer Erniedrigung des Energieinhalts und der Detonationsgeschwindigkeit. Dies wird erreicht durch Zusatz inerter Stoffe, die an der chemischen Umsetzung während der Explosion nicht teilnehmen, jedoch einen Teil der Explosionswärme aufnehmen. Zu diesem Zweck wird meist Natriumchlorid verwendet, welches seiner spezifischen Wärme entsprechend Umgebungswärme aufnimmt. Das Wärmeaufnahmevermögen hängt eng mit der spezifischen Oberfläche zusammen und damit von der Größe der Salzteilchen ab.

Die Wetterexplosivstoffe werden in drei Kategorien unterteilt, wobei die höchsten Anforderungen in Klasse III gestellt werden. Die Explosivstoffe der Klassen II und III arbeiten nach dem Prinzip der selektiven Detonation. Nach der Zündung leitet ein Anteil von etwa 10 % eines Nitroglycerin - Nitroglykol - Gemisches die Detonation weiter. 90 % des Explosivstoffes besteht aus einem Alkalinitrat – Ammoniumchlorid - Gemisch, dh. aus einer Mischung von Salzkörnern, die zum einen Teil aus sauerstoffabgebenden und zum anderen Teil aus verbrennenden Stoffen besteht. Die hochsicheren Wetterexplosivstoffe enthalten darüber hinaus Zusätze, die eine bestimmte Wasserfestigkeit und Deflagrationssicherheit garantieren.

1.3.2.3 Zünd- und Anzündmittel

Die Einleitung einer Detonation bezeichnet man als Zündvorgang, die Einleitung eines Brand- oder Deflagationsvorganges als Anzündvorgang. Dementsprechend werden die dazu erforderlichen Hilfsmittel als Zünd- oder Anzündmittel bezeichnet.

Die Einleitung eines Zünd- oder Anzündvorganges kann auf mechanischem (Schlag, Stich, Reibung) oder elektrischen Weg (Aufheizen eines hochohmigen Widerstandsdrahtes oder Funkenüberschlag) erfolgen. Die auf diese Weise zur Reaktion gebrachten Mischungen von Zündstoffen, Oxidations- und Reduktionsmitteln sowie Sensibilisierungsmitteln haben je nach Verwendungszweck unterschiedliche Zusammensetzung.

Zündkapseln

Zündkapseln enthalten in einer Hülse aus Metall (Kupfer oder Aluminium) einen flammenempfindlichen Initialexplosivstoff (zB. Quecksilberfulminat, Bleiazid oder ähnliche Mischungen) und eine Ladung eines energiereichen Sekunden - Explosivstoffes (zB. Nitropenta, Tetryl). Die Ladung ist stark verdichtet und füllt nur einen Teil der Kapsel aus; der Leerraum enthält zB. eine Zündschnur.

Zündschnur

Die Zündschnur ist im Prinzip eine gestreckte Explosivstoffladung unendlicher Länge, die es gestattet, eine Detonation von einem Ausgangspunkt zu einem anderen Punkt ohne nennenswerte Verzögerung zu übertragen. Zündschnüre bestehen meist aus einer gedrehten oder gewirkten Schnur (Textil- oder Kunstfaser, Durchmesser 5 bis 6 mm), die eine Seele aus Explosivstoff (meist Nitropenta) enthält und von einer wasserdichten Hülle umgeben ist. Die Zündschnur wird mit einer Zündkapsel gezündet, wobei sich die Detonation mit ca. 7000 m/s fortpflanzt.

Anzündschnur

Zum Anzünden von entflammaren Stoffen verwendet man Luntten. Diese bestanden früher aus salpetergetränkten Baumwollfäden, heute dagegen aus gedrehten oder gewickelten Schnüren mit einer Seele aus Schwarzpulver. Zum Schutz gegen Feuchtigkeit sind sie mit einem Teer- oder thermoplastischen Überzug versehen.

Elektrische Anzünder

Beim elektrischen Anzünder werden leicht entzündbare Stoffe (zB. Bleisalze der Nitrophenole) durch Wärme infolge Übergang von elektrischem Strom gezündet.

1.3.2.4 Treibladungspulver

Als Treibladungspulver bezeichnet man ein Gemisch aus chemischen Verbindungen, das nach einer Anzündung unter Gasentwicklung selbstständig und ohne zusätzlichen Sauerstoffverbrauch raucharm verbrennt. Verbrennungsaktive Bestandteile derartiger Pulver sind Salpetersäureester, Nitroamine, Nitroverbindungen oder Kaliumperchlorat. Bei der Anwendung verbrennt das Treibladungspulver unter hohem Druck; die dabei entstehenden heißen Verbrennungsgase treiben Geschosse aus Rohrwaffen. Der Ausdruck „Pulver“ ist historisch bedingt; er stammt aus der Zeit der

Anwendung von Schwarzpulver für derartige Zwecke und wurde auch nach Einführung der rauchschwachen Pulver beibehalten.

Nach der Zusammensetzung werden folgende Arten von Treibladungspulvern unterschieden:

- einbasige Pulver
Diese Pulver bestehen aus der Grundkomponente Nitrocellulose. Gemische aus 80 % Schießbaumwolle und 20 % Colloidiumwolle werden in einem Alkohol – Ether - Gemisch gelatinert, stranggepresst und betrocknet und mit einer alkoholischen Lösung von Centralit, Dibutylphthalat, Campher, Dinitrotoluol u.ä. phlegmatisiert.
- zweibasige Pulver
Diese Pulver bestehen aus einem Gemisch von Diethylenglykoldinitrat oder Glycerintrinitrat und Cellulosenitrat. Die Mischungen werden auf beheizten Walzwerken gelatinert und maschinell geformt; dabei wird der Wassergehalt auf kleiner als 1 % gedrückt (POL - Pulver)
- dreibasige Pulver
Diese Pulver bestehen aus einem Gemisch von Di- oder Triethylenglykoldinitrat und Cellulosenitrat; als dritte Komponente wird Nitroguanidin eingesetzt. Derartige Pulver haben einen niedrigen Energieinhalt bei großem Gasvolumen.

1.3.2.5 Pyrotechnische Erzeugnisse

Pyrotechnische Erzeugnisse sind Gegenstände, die Vergnügungs- oder technischen Zwecken dienen und in denen explosionsgefährliche Stoffe oder Stoffgemische (pyrotechnische Sätze) enthalten sind, die dazu bestimmt sind, unter Ausnutzung der in ihnen enthaltenen chemisch gebundenen Energie Licht-, Schall-, Rauch- oder Nebel-, Heiz-, Druck- oder Bewegungswirkung zu erzeugen.

Hauptbestandteile sind Oxidationsmittel bzw. Sauerstoff abgebende Chemikalien (zB. Nitrate, Chlorate, Perchlorate, Oxide und Peroxide), Brennstoffe (zB. Holzkohle, Schwefel, Aluminium, Magnesium, Phosphor etc.) sowie eine Vielzahl von Hilfsstoffen zB. zur Flammenfärbung, Abbrandregelung etc.

Den größten Anteil an den pyrotechnischen Erzeugnissen haben die Feuerwerkskörper. Unterschieden wird zwischen Groß-, Mittel- und Kleinfeuerwerkskörpern. Eine Vielzahl von Produkten ist auf dem Markt. Raketen enthalten Treibsätze (in der Regel Schwarzpulver) und Effektfüllungen (Leucht-, Knall- oder Pfeifsätze bestehend zB. aus Holzkohle, Metallspänen u.ä.). Pfeif- und Knallsätze enthalten in der Regel Chlorate oder Perchlorate mit Aluminiumpulver oder Bariumnitrat.

Für technische Zwecke werden Gassätze (für die Auslösung sicherheitstechnischer Vorgänge – zB. Airbag - Auslösung im Kfz - Bereich), Heizsätze (Verschweißen von Kunststoffen oder Schmelzen von Metallen), Rauch- und Schwelsätze (für die Schädlingsbekämpfung) etc. angewandt.

1.4 Abwasseranfall und –beschaffenheit

Bei den in Kapitel 1.3 geschilderten Herstellungsverfahren für Explosivstoffe können in Abhängigkeit von den produzierten Substanzen und den angewandten Herstellungsverfahren folgende Abwasseranfallstellen identifiziert werden:

- Mutterlaugen und Reaktionslösungen
- Waschwasser aus der Rohstoff-, Zwischenprodukt- und Endproduktreinigung
- Vakuumerzeugung (zB. Wasserringpumpen)
- Abluftreinigung mit nassen Verfahren
- wässrige Kondensate aus der Prozess- oder Produktkühlung
- Anlagenreinigung, Verluste.

Die bei der Herstellung chemisch einheitlicher Explosivstoffe angewandten Verfahren und Anlagen sind vergleichbar mit denen anderer Sparten der organisch - chemischen Chemie. Die Synthesen können ein- oder mehrstufig ablaufen; bei mehrstufigen Prozessen sind häufig Zwischentrenn- und -reinigungsoperationen durchzuführen, die zum Anfall von Abwasser mit hoher Belastung führen. Zu den in der chemischen Industrie üblichen Anforderungen an Sicherheitsmaßnahmen für Anlagenbau und -betrieb sind bei der Herstellung von Explosivstoffen zusätzliche Sicherheitsauflagen zu beachten (dislozierte Anlagenauslegung, Fluchtwege, Explosionsschutz, Schutz vor elektrostatischer Aufladung etc.).

Die spezifischen und gesamten Abwassermengen können im Hinblick auf die große Produkt- und Verfahrensvielfalt stark schwanken; konkrete Zahlenangaben sind daher generell nicht möglich.

Bei der Herstellung von Salpetersäureestern kann größenordnungsmäßig ein spezifischer Abwasseranfall von 2,5 Kubikmeter pro Tonne Salpetersäureester veranschlagt werden.

Abwasser aus der Herstellung der in Kap. 1.3 beschriebenen chemisch einheitlichen Explosivstoffe ist in der Regel hochbelastet mit organischen Kohlenstoffverbindungen; bei Herstellung stickstoffhaltiger Explosivstoffe treten im Abwasser auch stickstoffhaltige Verbindungen auf. CSB – Konzentrationen und TN_b - Konzentrationen von jeweils mehreren Tausend Milligramm pro Liter sind keine Seltenheit. Die Stickstoffverbindungen liegen in anorganischer Form (Ammonium, Nitrit, Nitrat) und auch in organischer Form vor (zB. Nitroverbindungen, Amine, Triazine, Guanidine etc.). Das im Vergleich mit anderen Abwässern (Lebensmittelindustrie, organische Chemie, Kommunen) extrem in Richtung Stickstoff verschobene C/N - Verhältnis (oft kleiner als 1) zwingt zu besonderen abwassertechnischen Lösungen. Neben den über TOC und CSB erfassten Abwasserinhaltsstoffen spielen – in Abhängigkeit von der angestrebten Produktpalette – auch Parameter wie Summe der Kohlenwasserstoffe, Phenole, Aromaten etc. eine wesentliche Rolle.

Metalle können im Abwasser aus der Herstellung von Explosivstoffen auftreten, wenn sie als Rohstoffe zum Einsatz kommen (Aluminium, Blei, Chrom, Quecksilber). Schwefelsäure stammt im wesentlichen aus dem Einsatz in Veresterungsreaktionen (Nitriersäure u.ä.).

Halogenierte organische Verbindungen können vereinzelt im Abwasser vorkommen, wenn derartige Stoffe als Rohstoffe für Synthesen oder als Hilfsmittel für Produkte eingesetzt werden.

Abwasser aus Betrieben, die lediglich Formulierungen durchführen, ist in der Regel weit weniger belastet als jenes aus Produktionsanlagen mit Synthesen und fällt auch in wesentlich geringerer Menge an. Trotzdem findet man an Inhaltsstoffen das gesamte Stoffinventar, das in der Produktion eingesetzt wird.

Abwasser aus der Herstellung von Explosivstoffen ist prinzipiell einer biologischen Reinigung zugänglich. Diese Reinigung kann in einer eigenen Reinigungsanlage erfolgen oder durch gemeinsame Reinigung mit organisch belastetem Abwasser aus anderen Herkunftsbereichen (zB. gemeinsam mit kommunalem Abwasser). Die Vorbehandlung einzelner Teilströme ist immer dann erforderlich, wenn darin Teilstrom anorganische oder organische Stoffe enthalten sind, die den biologischen Abbau hemmen oder unter den biologischen Bedingungen der gemeinsamen Reinigung nicht oder nur unzureichend (zu langsam) abgebaut werden. Eine Vorbehandlung kann aber auch aus dem Gesichtspunkt der Reduktion von Behandlungskosten oder der Vermeidung einer

Überlastung der Anlage für die gemeinsame Reinigung erstrebenswert sein. Für eine allfällige Vorbehandlung bieten sich sowohl physikalisch wie auch chemisch Verfahren oder deren Kombinationen an.

2 Geltungsbereich

Im Hinblick auf die in Kapitel 1 geschilderten Verfahren der Herstellung von Explosivstoffen wird der Geltungsbereich der AEV Explosivstoffe eingegrenzt wie folgt:

1. Herstellen von Explosivstoffen unter Einsatz von chemischen Synthesen
2. Herstellen von Sprengstoffen, Treib- und Schießstoffen, Zündstoffen oder pyrotechnischen Erzeugnissen unter Einsatz von gemäß Z 1 hergestellten oder sonstigen Explosivstoffen
3. Reinigen von Abluft und wässrigen Kondensaten aus Tätigkeiten der Z 1 und 2.

Das Abwasser aus der Reinigung von Abluft und wässrigen Kondensaten weist in der Regel die gleiche Zusammensetzung auf wie das Prozessabwasser. Eine Anwendung der AEV Abluftreinigung (einschließlich Teilstromreinigung nach § 4 Abs. 7 AAEV) erscheint in diesem Fall ein überzogener Aufwand, daher wird das Abwasser aus der Abluftreinigung in den Geltungsbereich der AEV Explosivstoffe miteinbezogen.

Nicht in den Geltungsbereich der AEV Explosivstoffe fallen die Abwässer aus folgenden Herkunftsbereichen:

4. Kühlsysteme und Dampferzeuger
5. Wasseraufbereitung
6. Herstellung von explosionsfähigen Stoffen im Zuge der
 - Herstellung von Kohlenwasserstoffen und organischen Grundchemikalien
 - Herstellung von Wirk- oder Hilfsstoffen für Arzneimittel oder Kosmetika
 - Herstellung von anorganischen Düngemitteln
 - Herstellung von Wirk- oder Hilfsstoffen für Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel
 - Herstellung von technischen Gasen
 - Erdölverarbeitung
7. häusliches Abwasser.

Für Abwasser der in Z 4 bis 7 genannten Herkunftsbereiche gelten jeweils eigene Abwasseremissionsverordnungen. Bei gemeinsamer Ableitung und/oder Reinigung von Abwasser gemäß Z 1 bis 3 mit Abwasser gemäß Z 4 bis 7 sind die Mischungs- und Teilstrombehandlungsregeln nach § 4 Abs. 5 bis 7 AAEV anzuwenden.

3 Gegenwärtige Entsorgungssituation

Explosivstoffe werden im Wege chemischer Synthesen gegenwärtig an einem Standort in Österreich produziert. Das unter die AEV Explosivstoffe fallende Abwasser aus dieser Produktion wird in ein Fließgewässer eingeleitet. Hergestellt werden Nitroglykol, gelatinöse Sprengstoffe und Emulsionssprengstoffe.

Das Abwasser aus den Herstellungsprozessen weist im Vergleich zu anderen gewerblich – industriellen Abwässern eine außergewöhnliche Zusammensetzung auf – die Konzentration der Stickstoffkomponenten ist signifikant höher als die Konzentration der Kohlenstoffverbindungen. Die Reinigung mit biologischen Verfahren gelingt nur bei Einsatz spezieller Techniken (dreistufige Reinigung mit Wechsel aerob – anaerob - aerob). Die anzuwendende Verfahrenstechnik wurde im Rahmen eines aufwändigen Forschungsprojekts entwickelt und technisch erprobt. Die Realisierung des Vorhabens erfolgte in den Jahren 1999/2000. Die in der AEV Explosivstoffe festgelegten Emissionsbegrenzungen tragen den Erkenntnissen aus der Entwicklung und Implementierung des Verfahrens Rechnung und stellen bis auf weiteres den neuesten Stand der Reinigungstechnik für Abwasser aus der Herstellung von Explosivstoffen dar.

4 Stand der Technik

Nachstehend genannte innerbetriebliche und externe Maßnahmen des Standes der Technik können in Erwägung gezogen werden, um die geforderten Emissionsbegrenzungen gesichert einhalten zu können:

1. Verminderung des Frischwasserverbrauches und des Abwasseranfalles durch
 - a) weitestgehenden Ersatz nasser Kühlverfahren durch Trockenkühlverfahren

- b) Anwendung des Kreislaufkühlverfahrens bei unerlässlichem Einsatz nasser Kühlverfahren
 - c) Einsatz gereinigter Prozesswässer in den Kreislaufkühlsystemen
 - d) Einsatz wassersparender Reinigungsverfahren (zB. Gegenstromwäsche bei der Produktreinigung, automatengesteuerte Anlagenreinigung); 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 Anlage gemäß Abs. 3, 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, Extraktionsmittel, Säuren und Laugen, Waschflüssigkeiten);
4. Einsatz von Herstellungsverfahren und Katalysatoren mit optimierter Prozessausbeute, welche das Entstehen von Stoffgemischen verhindern, die nachfolgende abwasserintensive Trennoperationen erfordern;
5. Gesonderte Erfassung und bevorzugt thermische Verwertung hochkonzentrierter Abwässer oder wässriger Rückstände, die nicht gemäß Z 3 stofflich verwertet werden können;
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, bei denen möglichst keine gefährlichen Reaktionsprodukte aus den Herstellungsprozessen zu erwarten sind und welche durch bevorzugt biologische Abwasserreinigungsverfahren eliminiert werden können;

7. Einsatz von automationsunterstützten Maßnahmen zur reaktionstechnischen Überwachung der ablaufenden Herstellungsprozesse zwecks Optimierung der Stoffausbeuten, Minimierung des Anfalles an unerwünschten Nebenprodukten oder Reststoffen sowie zur frühzeitigen Erkennung und Behebung von Betriebsstörungen;
8. Abpuffern von hydraulischen Belastungsstößen und Schmutzfrachtspitzen durch Mengenausgleich;
9. Einsatz physikalischer, chemischer oder physikalisch - chemischer Abwasserreinigungsverfahren oder deren Kombinationen (zB. Sedimentation, Neutralisation, Flotation, Fällung/Flockung, Strippung, Adsorption/Absorption, Extraktion, Oxidation/Reduktion, Membrantechnik) für Abwasserteilströme oder für das Gesamtabwasser bei Direkt- und Indirekt-einleitern; Einsatz biologischer Abwasserreinigungsverfahren bei Direkteinleitern;
10. vom Abwasser gesonderte Erfassung und Verwertung von Rückständen aus der Produktion oder der Verarbeitung sowie aus der Abwasserreinigung oder deren Entsorgung als Abfall (Abfallwirtschaftsgesetz 2002 BGBl. I Nr. 102).

5 Parameterauswahl und Emissionsbegrenzungen

5.1 Parameterauswahl

Abwasser aus der Herstellung von Explosivstoffen kann im Einzelfall eine nicht überblickbare Vielfalt an chemischen Einzelsubstanzen enthalten, die aus Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffen, Zielprodukten sowie Nebenreaktionen stammen. Die Überwachung der Abwasserbeschaffenheit kann daher nicht über Einzelstoffanalytik erfolgen, sondern bedient sich der chemischen und biologischen Summenparameter.

Die allgemeinen Parameter Temperatur, Abfiltrierbare Stoffe und pH - Wert kontrollieren den Wärmeinhalt, den Feststoffgehalt und den Säure – Basen - Gehalt des Abwassers.

Der Parameter Toxizität erfasst unter Einsatz von Testorganismen verschiedener trophischer Niveaus schädigende Auswirkungen der Abwasserinhaltsstoffe auf die aquatischen Biozöten. Bei Einleitung in eine öffentliche Kanalisation wird mittels Hemmtest geprüft, ob das Abwasser nachtei-

lige Auswirkungen auf die Abbauvorgänge in der Biomasse der öffentlichen Abwasserreinigungsanlage ausübt (Prüfkriterien sind die Hemmung des Sauerstoffverbrauches von Belebtschlamm bzw. die Hemmung der Nitrifikation). Das zugehörige Prüfinstrumentarium ist in Anhang C der AAEV festgelegt.

Metalle (Aluminium, Blei, Chrom und Quecksilber) sind im Einzelfall als aktive Bestandteile in Explosivstoffen enthalten (siehe Kapitel 1.3) und treten daher im Abwasser auf.

Die Stickstoffparameter Ammonium, Nitrit und TN_b (der letztere erfasst auch $NO_3 - N$) sind charakteristisch für das Abwasser aus der Herstellung von Explosivstoffen. Sie stammen aus dem Einsatz von Salpetersäure, ammonium- und nitrathaltigen Salzen, organischen Nitro- und Aminoverbindungen sowie sonstigen stickstoffhaltigen organischen Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffen.

Phosphor stammt aus phosphorhaltigen Roh- oder Hilfsstoffen (zB. pyrotechnische Produkte), aber auch aus dem Einsatz in der Abwasserreinigung. Schwefelverbindungen (insbesondere Sulfat) resultieren primär aus dem Einsatz in Nitriersäuren; Sulfid wird auch im Zuge der Abwasserreinigung eingesetzt (Fällungsmittel für Schwermetalle).

Die organischen Inhaltstoffe des Abwassers werden durch die Parameter TOC, CSB und BSB_5 überwacht; der Parameter CSB erfasst auch oxidierbare anorganische Verbindungen. Der in Einzelfällen nicht vermeidbare Einsatz von halogenorganischen Verbindungen macht die Vorschreibung des Parameters AOX notwendig. Kohlenwasserstoffe, Phenole und Aromaten sind Rohstoffe in der Herstellung und Besteinteile der Endprodukte von Explosivstoffen und scheinen im Abwasser auf.

5.2 Emissionsbegrenzungen

Die Emissionsbegrenzungen des Anhanges A der AEV Explosivstoffe beziehen sich auf die Beschaffenheit des Gesamtabwassers einer Produktion von Explosivstoffen an der Einleitungsstelle in ein Fließgewässer oder eine wasserrechtlich bewilligte Kanalisation.

Eine Teilstromanforderung, die im Abwasser vor Vermischung mit sonstigem (Ab)Wasser einzuhalten ist, wird für den Parameter Quecksilber gestellt, wenn die Produktion quecksilberhaltiger Explosivstoffe gemeinsam mit der Produktion anderer Explosivstoffe erfolgt und das Abwasser aus diesen Produktionen gemeinsam abgeleitet wird.

Die Emissionsbegrenzungen des Anhangs A können durch Einsatz physikalisch - chemischer oder biologischer Verfahren oder deren Kombinationen gesichert eingehalten werden. Im Hinblick auf die große Produktvielfalt werden die Grenzwerte als Konzentrationen festgelegt. Bei definierten Produktgruppen (zB. Salpetersäureester) ist die Festlegung produktionspezifischer Grenzwerte möglich (für die Parameter TN_b, P - Gesamt, Nitrit - N, TOC, CSB und BSB₅). Diese produktions-spezifischen Emissionsbegrenzungen beziehen sich auf die Tonne installierte Produktionskapazität der jeweiligen Produktgruppe.

Bei den Parametern TN_b, NO₂ - N, TOC, CSB und BSB₅ enthält Anhang A der AEV Explosivstoffe für Abwasser aus Produktionen, die keine produktions-spezifischen Frachten als Grenzwerte erhalten, eine Gleitregelung in der Art, dass die Einhaltung eines starren Konzentrationsgrenzwertes nicht erforderlich ist, wenn der Nachweis eine Mindesteliminationsleistung in der Abwasserreinigungsanlage gelingt. Voraussetzung für die Anwendung der Gleitregelung ist, dass die Konzentrationen der Inhaltsstoffe des Abwasser im Zulauf zur biologischen Stufe der Abwasserreinigungsanlage über definierten Schwellenwerten liegen.

6 Umsetzung wasserbezogener EU-Richtlinien

6.1 RL 76/464/EWG

Gemäß Richtlinie 76/464/EWG legt die EU Programme zur Vermeidung oder Verminderung der Gewässerbelastung durch Stoffe der Liste I (Schwarze Liste) fest. Für die Stoffe der Liste II (Graue Liste) legen die Mitgliedstaaten autonome Programme zur 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 wurden bisher durch Einzelrichtlinien Emissionsbegrenzungen seitens der EU festgelegt:

| | |
|---------------|---|
| RL 84/156/EWG | Herstellung organischer oder anorganischer Quecksilberverbindungen |
| RL 88/347/EWG | Einsatz von Hexachlorbenzol bei der Herstellung pyrotechnischer Erzeugnisse; Einsatz von Chloroform als Lösungsmittel |

RL 90/415/EWG Einsatz halogenorganischer Verbindungen (1,2 - Dichlorethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen oder Trichlorbenzol) als Lösungsmittel

Die AEV Explosivstoffe stellt die Umsetzung dieser Vorgaben in nationales Recht im Bereich der Herstellung von Explosivstoffen dar.

Als Stoffe der Liste II kommen in Betracht:

Blei, Chrom VI, Ammonium, TN_b, Nitrit, AOX, Aromaten (BTXE).

Die AEV Explosivstoffe stellt das nationale Programm (Art. 7 der RL) zur Verminderung der Gewässerbelastung durch diese Stoffe der Liste II aus dem Bereich Herstellung von Explosivstoffen dar.

6.2 RL 96/61/EG (IPPC)

Am 24. September 1996 veröffentlichte der Rat eine Richtlinie, wonach für bestimmte Typen und Größen von Industrieanlagen ein integriertes 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 4.6 Chemieanlagen zur Herstellung von Explosivstoffen 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 RL auf der Basis der Ergebnisse des Informationsaustausches gemeinschaftseinheitliche Emissionsgrenzwerte erlassen werden. Derartige Grenzwerte können im Rahmen der AEV Explosivstoffe in nationales Recht umgesetzt werden.

7 Fristen

Die AEV Explosivstoffe BGBl. II Nr. 270/2003 wurde am 27. Mai 2003 kundgemacht. Sie tritt ein Jahr nach der Kundmachung in Kraft. Am Tag des Inkrafttretens der AEV Explosivstoffe rechtmäßig bestehende Einleitungen sind innerhalb von 5 Jahren an die Emissionsbegrenzungen des BGBl. II Nr. 270/2003 anzupassen.