

GESETZLICHE BEGRENZUNG VON ABWASSEREMMISSIONEN AUS DER HERSTELLUNG VON ANORGANISCHEN PIGMENTEN

(BGBl. II Nr. 6/1999)

1. Allgemeines

Im Sinne der klassischen Definition (sh. z.B. DIN 55944) bezeichnet der Ausdruck Pigment ein im jeweiligen Anwendungsmedium praktisch unlösliches anorganisches oder organisches buntes oder unbuntes Farbmittel. Diese Definition trägt dem Umstand Rechnung, daß man Pigmente und Füllstoffe zusammen mit den Farbstoffen dem Oberbegriff Farbmittel als Sammelnamen für alle farbgebenden Stoffe zurechnet. Geläufige Bezeichnungen für Pigmente sind auch die umgangssprachlich verwendeten Worte „Farbpulver“ oder „Trockenfarbe“ sowie die veraltete Bezeichnung „Mineralfarbe“.

Diese Art der Definition schränkt aber den Pigmentbegriff auf die Tätigkeit des Färbens ein, was angesichts der über den Bereich des Färbens weit hinausgehenden Bedeutung der Pigmente eine unzweckmäßige Vereinfachung ist. Der Einsatz der Pigmente erstreckt sich über das Einfärben von Gegenständen hinaus auch auf die Herstellung schützender Oberflächen (Korrosionsschutzpigmente), auf die Erzielung von Glanzeffekten (Glanzpigmente, Perlglanzpigmente, Metalleffektpigmente), auf die Erreichung von Luminiszenz-, Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzeffekten sowie auf die Herstellung von Aufdampfschichten.

Aufgrund der im Pigmentmolekül enthaltenen Elemente wird grundsätzlich zwischen anorganischen und organischen Pigmenten unterschieden. Die nachfolgenden Ausführungen beschränken sich ausschließlich auf anorganische Pigmente.

Die anorganischen Pigmente lassen sich nach ihrem Einsatzgebiet in verschiedene Gruppen unterteilen. Die grobe Unterscheidung erfolgt dabei nach dem Verwendungszweck in Farbpigmente und Funktionspigmente.

Bei den **Farbpigmenten** ist folgende Gliederung gebräuchlich:

1. **Weißpigmente** (z.B. Titandioxid, Zinksulfid, Zinkoxid, Lithopone, Bariumsulfat). Die optische Wirkung beruht auf nicht selektiver Lichtstreuung.

2. Buntpigmente (z.B. Eisenoxide, Mischphasenpigmente wie Cobaltblau, Cadmiumpigmente, Chromatpigmente, Wismutvanadatpigmente, Ultramarinblau-pigmente, Eisenblaupigmente, Cerpigmente). Die optische Wirkung beruht auf selektiver Lichtabsorption, verbunden mit Lichtstreuung.
3. Schwarzpigmente (z.B. verschiedene Ruße, Eisenoxidpigmente). Die optische Wirkung beruht auf nicht selektiver Lichtabsorption.

Bei den **Funktionspigmenten** ist folgende Gliederung gebräuchlich:

1. Magnetpigmente (z.B. Eisenoxidpigmente dotiert oder undotiert, Chromdioxid-pigmente, metallische Eisenpigmente, Bariumferritpigmente)
2. Korrosionsschutzpigmente, die wiederum in eine Vielzahl von Unterklassen gegliedert sind (z.B. Phosphatpigmente, Boratpigmente, Chromatpigmente, Molybdatpigmente, Cyanidpigmente, Metalloxide)
3. Interferenzpigmente (z.B. auf der Basis von Bleicarbonaten, Wismutoxidchlorid oder Titanoxid)
4. Transparenzpigmente (z.B. Eisenoxid, Cobaltblau)
5. Luminiszenzpigmente (z.B. Erdalkalisulfide und -selenide, Strontiumfluoroborate, Gallium-, Cer-, Ythrium-, Thallium-, Germanium- oder Wolframverbindungen)
6. Füllstoffe (z.B. gefälltes Calciumcarbonat, gefällte Kieselsäure oder gefällte Silicate, Ruß).

Von wenigen Ausnahmen abgesehen sind die anorganischen Pigmente Oxide, Sulfide, Oxidhydroxide, Silicate, Sulfate oder Carbonate. Sie bestehen im allgemeinen aus Einzelteilchen einheitlicher chemischer Zusammensetzung.

Nicht einheitlich zusammengesetzte Pigmente nennt man Verschnitt- oder Substrat-pigmente. Verschnittpigmente sind mit Pigmenten oder Füllstoffen auf trockenem Weg abgemischte oder gemahlene Pigmente. Bei den Substratpigmenten wird auf einem Substrat (Füllstoff oder anderes Pigment) mindestens eine weitere Komponente abgeschieden. Eine Sonderstellung unter den Substratpigmenten nehmen die Kern- und Hüllenpigmente ein. Bei den Hüllenpigmenten werden die Pigmente mit dünnen Hüllen anorganischer oder organischer Substanzen umgeben, um unerwünschte Eigenschaften (z.B. Reaktivität) zu unterdrücken oder die Dispergierbarkeit zu verbessern. Bei den Kernpigmenten dagegen wird hochwertiges Pigmentmaterial auf einem Füllstoff aufgefällt (bzw. durch nasses Vermischen der Komponenten) und bei höherer Temperatur bis zur Komplexverbindung ausgeglüht.

1.1 Herstellung von anorganischen Pigmenten

Die technische Synthese der anorganischen Pigmente steht heute unter strenger Kontrolle durch qualitative und quantitative chemische Analysen in modernst einge-

richteten Betriebslaboratorien. Die quantitative chemische und röntgenografische Analyse der Rohstoffe, der Zwischen- und Endprodukte sowie der eingesetzten Hilfsstoffe und Reaktionsneben- und Abfallprodukte dient nicht nur der Erfüllung der an die Pigmente gestellten Qualitätsanforderungen, sondern auch zur Einhaltung von Umweltschutzaufgaben.

Bei der Herstellung der anorganischen Pigmente kommen die folgenden Verfahrensgruppen zur Anwendung, wobei auch eine Kombination von Verfahren aus beiden Gruppen im Einzelfall angewandt wird (z.B. Fällungsreaktion mit anschließender Calcinierung).

a) Naßchemische Verfahren

Die Rohstoffe werden in Wasser oder wäßrigen Lösungsmitteln (Säuren, Basen, Salzlösungen) getrennt voneinander aufgelöst und in einem Reaktor (Fällbottich) miteinander vereinigt. Sobald die gelösten Edukte miteinander in Kontakt treten, reagieren sie und bilden ein Reaktionsprodukt, dessen Löslichkeit wesentlich niedriger ist als jenes der Edukte. Das schwerlösliche Reaktionsprodukt wird auf Kammerfilterpressen gefördert und mechanisch entwässert; anschließend wird es von anhaftenden Reststoffen durch Waschen befreit. Dabei werden leicht lösliche Eduktreste oder Reaktionsrückstände mit dem Waschwasser entfernt. Die feuchten gereinigten Preßkuchen werden in brockenförmigem Zustand in Trockenöfen getrocknet, gemahlen und verpackt. Nach diesem Vorgang werden Farbpigmente wie z.B. Chromgelb, Molybdorange, Eisenblau, Cadmiumgelb und Wismuthvanadat, aber auch Korrosionsschutzpigmente wie Zinkkalium-, Zinktetraoxid- oder Strontiumchromat, Zink- und Chromphosphate u.ä. hergestellt.

b) Pyrogene Verfahren

Bei den pyrogenen Verfahren ist zu unterscheiden zwischen der thermischen Zersetzung und dem Hochtemperaturtempern. Bei der thermischen Zersetzung wird unter dem Einfluß von Hitze eine gezielt ausgewählte Vorläufersubstanz zersetzt (z.B. die oxidative Zersetzung von Eisensulfat unter Sauerstoffeinwirkung zu Fe_2O_3 und SO_3). Wichtig bei diesen Methoden ist die genaue Einhaltung der stöchiometrischen Massenverhältnisse und des Temperaturzeitprofils der Reaktion. Beim Hochtemperaturtempern reagieren die Ausgangssubstanzen miteinander. Bei Temperaturen zwischen 800 und 1 400 °C finden Festkörperreaktionen statt, die zur Bildung des gewünschten Pigmentes führen. Bevorzugt kommen Metallcarbonate und -hydroxide zur Anwendung, ebenso können aber auch Oxide und Nitrats eingesetzt werden. Gasförmige Reaktionsprodukte verlassen mit der Abluft des Prozeß.

1.2 Abwasseranfall bei der Herstellung anorganischer Pigmente

Bei naßchemisch erzeugten Pigmenten entstehen bis auf wenige Ausnahmen (z.B. Darstellung von Bariumchromat aus $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und CrO_3) wasserlösliche Reaktionsnebenprodukte. Meist handelt es sich um die Alkalisalze der eingesetzten Mineralsäuren. Das Reaktionsprodukt selbst muß mit Wasser gereinigt werden; damit gelangen die

Reaktionsnebenprodukte ins (Ab)Wasser. Die verbrauchten Reaktionslösungen müssen, sofern keine Kreislaufführung möglich ist, verworfen werden und stellen ebenfalls Abwasser dar. Pigmente, die mit pyrogenen Verfahren hergestellt werden, verursachen demgegenüber nur geringe Abwasserbelastungen, da die entstehenden Reaktionsnebenprodukte in der Regel gasförmig entweichen und das Produkt bereits relativ sauber anfällt; allenfalls finden sie sich im Abluftwaschwasser wieder. Bei der Nachbearbeitung (Sedimentieren, Schlämmen, Naßmahlen) wird Wasser eingesetzt. Derartiges Wasser ist überwiegend feststoffbelastet, enthält aber kaum lösliche Substanzen. Bei der Trocknung von nassen Produkten können bei allen Verfahren Kondensate entstehen. Werden nasse Abluftreinigungssysteme betrieben (z.B. bei der Mahlung oder Verpackung), so fällt dort ebenso Abwasser wie bei der Anlagenreinigung an.

1.3 Herstellung ausgewählter anorganischer Pigmente

Im folgenden werden die Verfahren zur Herstellung ausgewählter Pigmentgruppen beschrieben, soweit diese abwassertechnisch bedeutsam sind und/oder in Österreich hergestellt werden.

1.3.1 Chromatpigmente

Zu den Chromatfarbpigmenten, deren wesentliche Charakteristika brillante Farbtöne, hohes Deckvermögen und Farbstärke, Lichtechtheit sowie Lösungsmittel- und Migrationsbeständigkeit sind, gehören die Bleichromate (Chromgelb und Chromorange), Bleichromate/-molybdate (Molybdatorange und Molybdatro) und die Mischgrünpigmente (Chromgrün, Chromechtgrün, Zinkgrün und Zinkechtgrün).

Den Chromatfunktionspigmenten, zu deren hervorragenden Eigenschaften der Korrosionsschutz zählt, werden Zinkchromat, Zinkkaliumchromat, Zinkgelb, Zinktetroxichromat, Strontiumchromat und Bariumchromat zugezählt.

Die technische Herstellung wird auf naßchemischem Wege vollzogen. Ausgangsstoffe sind Bleinitratlösungen, die mit Natriumdichromat umgesetzt werden. Für die Molybdatherstellung wird zusätzlich Ammoniummolybdat und Schwefelsäure eingesetzt. Das Bleinitrat wird in der Regel durch Umsetzen von Bleioxid mit Salpetersäure (in manchen Fällen auch mit Schwefelsäure) gewonnen. Chromorange und Chromrot werden durch Fällungsprozesse im alkalischen Bereich aus Bleinitratlösungen, denen Chromate oder Dichromate zugesetzt werden, gewonnen. Die schwerlöslichen Niederschläge werden abgefiltert, ausgewaschen und getrocknet.

Bei der Chromatpigmentherstellung können 30 bis 200 m³ Abwasser pro Tonne erzeugtem Fertigprodukt anfallen. Das Abwasser stammt aus den Lösungsprozessen, aus den Spül- und Reinigungsprozessen bei der Fällung, aus der Produktreinigung und -entwässerung, aus der nassen Abluftreinigung für die Produkttrocknung und -mahlung sowie aus der Anlagenreinigung.

1.3.2 Lithopone, Zinksulfid und gefälltes Bariumsulfat

Rohstoffe für die genannten Weißpigmente sind Zinksalzlösungen, Barium- und Natriumsulfidlösungen und Natriumsulfatlösungen. Die Rohzinklaugen werden durch Zementation sowie durch oxidierende Neutralisationsfällung von Begleitschwermetallen befreit. Die Schwermetallschlämme können recycelt werden. Durch Reduktion von Schwerspat mit Kohlenstoff und anschließende Laugung wird eine Bariumsulfidlösung hergestellt (BaS). Der dabei anfallende bariumhaltige Schlamm wird mit Salzsäure behandelt; dabei entsteht Bariumchlorid, welches zur Herstellung von hochreinem Bariumsulfat eingesetzt werden kann.

Lithopone entsteht durch gemeinsames Fällern von Zinksulfid und Bariumsulfat. Zinksulfid wird in einem zweistufigen Prozeß hergestellt. Als erster Schritt wird aus einer Bariumsulfidlösung mit Na_2SO_4 (Glaubersalz) Natriumsulfid und Bariumsulfat hergestellt. Die Natriumsulfidlösung wird in der zweiten Stufe mit einer Zinksalzlösung zur Reaktion gebracht. Die Fällprodukte werden mechanisch entwässert und getrocknet. In beheizten Öfen bilden sich bei 650 bis 700 °C durch Umwandlung der Kristallstruktur Rohpigmente. Die geglühten Rohpigmente werden zur Entfernung wasserlöslicher Anteile mit verdünnter Säure und mit Wasser gewaschen. Danach wird getrocknet, gemahlen und abgepackt.

Gefälltes Bariumsulfat entsteht aus einer Bariumsulfidlösung durch Zusatz von Natriumsulfat. Die bei der Fällung als Nebenprodukt entstehende Natriumsulfidlösung kann wiederverwertet werden. Das Fällprodukt wird gewaschen, entwässert und getrocknet, sodann vermahlen und abgepackt.

Abwasser entsteht bei der Herstellung von Lithopone, Zinksulfid und gefälltem Bariumsulfat aus der Entwässerung von Vorprodukten (Filtratwasser), bei der nassen Produktreinigung sowie bei der Anlagenreinigung. Die mittleren spezifischen Abwassermengen betragen:

- 40 m³/t bei Lithopone
- 85 m³/t bei Zinksulfid
- 25 m³/t bei Bariumsulfat aus Bariumsulfid
- 40 m³/t bei Bariumsulfat aus Bariumchlorid.

1.3.3 Cadmiumpigmente

Unter den anorganischen Pigmenten weisen die Cadmiumpigmente besonders schöne Rot- und Gelbtöne bei hoher Langzeitbeständigkeit auf. Alle Cadmiumpigmente beruhen auf Cadmiumsulfid, welches im hexagonalen Wurzit-Gitter kristallisiert. Im Kristallgitter können sowohl die Schwefelatome wie auch die Cadmiumatome durch chemisch verwandte Elemente ersetzt werden (Schwefel durch Selen, Cadmium durch Quecksilber oder Zink). Je nach Zusammensetzung reichen die Farben der Cadmiumpigmente von Gelb bis Tiefrot (Bordeaux).

Die Herstellung der Cadmiumpigmente verläuft zweistufig. Cadmiummetall wird in reinen Mineralsäuren oder deren Gemischen gelöst. Aus der entstehenden Cadmiumsalzlösung

wird entweder mit Soda Cadmiumcarbonat oder mit einer Natriumsulfidlösung Cadmiumsulfid (bei zusätzlicher Zugabe von Selen Cadmiumsulfid/-selenid) gefällt. Die Fällungsprodukte werden durch Waschen von Begleitsalzen befreit, entwässert und getrocknet. Die weitere Verarbeitung richtet sich nach dem ersten Prozeßschritt. Cadmiumcarbonat wird mit Schwefel, Schwefelverbindungen und sonstigen Zuschlagstoffen bzw. mit Schwefel, Selen und Zuschlagstoffen vermahlen. Naß hergestelltes Cadmiumsulfid bzw. Cadmiumsulfid/-selenid wird mit Zuschlagsstoffen vermahlen. Die Mahlprodukte werden bei 450 bis 600 °C geglüht, wobei durch Kristallmodifikationen die Pigmente entstehen. Beim Glühprozeß laufen neben den physikalischen Kristallmodifikationen auch chemische Umwandlungsreaktionen ab. Die Reaktionsprodukte werden durch Wäsche mit verdünnter Schwefelsäure und anschließend mit Wasser entfernt. Es folgt mechanische Entwässerung, Trocknung, Mahlung und Verpackung.

Abwasser fällt bei der nassen Abluftreinigung, der Produktwäsche und der Reinigung der Vorprodukte sowie bei der Anlagenreinigung an. Die Herstellung von Cadmiumpigmenten ist durch einen hohen Wasserverbrauch gekennzeichnet. Wasserverbräuche bis 800 m³/t Fertigprodukt sind keine Seltenheit.

1.3.4 Eisenblaupigmente

Eisenblau ist eine Normbezeichnung, die eine Vielzahl älterer Namen wie Pariser Blau, Preußisch Blau, Berliner Blau, Miloriblau, Turnballs Blau etc. abgelöst hat. All diese Namen standen in der Regel für unlösliche Pigmente, die auf der Basis von Cyano-komplexen des zwei- und dreiwertigen Eisens beruhen. Eisenblaupigmente werden durch Fällung von komplexen Eisen(II)-cyaniden mit Eisen(II)salzen in wäßriger Lösung hergestellt. Es entsteht zunächst der sogenannte Weißteig. Die Umsetzung erfolgt chargenweise in Reaktoren (Rührbottichen). Der Weißteig wird durch Zugabe von Natriumchlorat und Salzsäure zum Eisen(III)-hexacyanoferrat, dem Eisenblau, oxidiert. Die löslichen Begleitsalze werden durch mehrmaliges Waschen entfernt. Danach wird mechanisch entwässert und schonend getrocknet; der letzte Waschvorgang erfolgt meist in der Filterpresse.

Abwasser fällt bei der chemischen Umsetzung selbst als Dekantat sowie bei der Produktreinigung als Waschwasser an. Für die Herstellung von 1 t Pigment sind bis zu 200 m³ Wasser erforderlich.

1.3.5 Eisenoxidpigmente

Die wirtschaftliche Bedeutung der Eisenoxidpigmente weist steigende Tendenz auf. Grund dafür ist vor allem die breite Farbskala, die von Gelb über Rot und Braun bis zum Schwarz reicht sowie die Lichtechtheit, Wetterbeständigkeit und die Preisgestaltung. Eisenoxidpigmente bestehen im wesentlichen aus Eisenoxiden oder Eisenoxidhydroxiden in unterschiedlichen Kristallmodifikationen. Rohpasten für Eisenoxidpigmente lassen sich nach 3 Verfahren gewinnen.

Anilinverfahren: Durch Reduktion von Nitrobenzol in Gegenwart von Eisenspänen können in einer Koppelproduktion Aminobenzol (Anilin) und Eisenoxid gewonnen werden. Die Reaktion wird in saurer Metallsalzlösung durchgeführt. Die Steuerung der

Pigmentfarbe erfolgt über die Wahl der Metallsalzlösung und die Hilfsstoffe Schwefel- und Phosphorsäure. Nach Reaktionsende wird die organische Phase abgetrennt, das Rohprodukt wird einer Wasserdampfdestillation unterworfen.

Pennimanverfahren: Als Ausgangsstoffe dienen Eisenschrott, Eisen(II)sulfat und Natronlauge. Der Eisenschrott muß frei sein von Legierungsbestandteilen. Zunächst werden durch Umsetzen von Eisen(II)sulfat mit Natronlauge unter Luftzufuhr eisenhaltige Kristallkeime gebildet. Die Keimsuspension wird in Behälter gepumpt, die mit Eisenschrot gefüllt sind. Dort vollzieht sich das Aufwachsen der Oxide bzw. Oxidhydroxide an den Keimen. Das restliche Eisen(II)sulfat wird durch Einblasen von Luft oxidiert. Die freiwerdende Schwefelsäure reagiert mit dem Eisenschrott unter Bildung von weiterem FeSO_4 .

Fällverfahren: Eisen(II)sulfatlösungen werden mit Luftsauerstoff oxidiert. Durch Hydrolyse fällt Eisen(III)oxid aus. Die dabei entstehende Säure wird mit Natronlauge neutralisiert. Die Rohprodukte müssen von Resteisen befreit werden. Die gefällten Pigmente werden gewaschen, mechanisch entwässert und getrocknet. In manchen Fällen folgt darauf eine Calzinierung. Der getrocknete (und allenfalls geglühte) Pigmentklinker wird vermahlen und abgepackt.

Abwasser fällt als Spül- und Reinigungswasser bei der Pastenerzeugung, als Dekantat und Filtrat bei der Pigmentreinigung und Entwässerung sowie als Reinigungswasser aus der Anlagenreinigung an. Der spezifische Wasserverbrauch kann bis $100 \text{ m}^3/\text{t}$ Pigment gehen.

1.3.6 Fällungskieselsäuren und gefällte Silikate (Silikatische Füllstoffe)

Synthetisch gewonnene Füllstoffe haben in den vergangenen Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Sie werden nach ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften in nachfolgende Gruppen unterteilt:

- Kieselsäuren, Kieselgele
- Hydrophobe Kieselsäuren
- Amorphe Metallsilikate
- Kristalline Metallsilikate
- Modifizierte kristalline Metallsilikate.

Kieselsäuren und Kieselgele sind für die Herstellung von Autoreifen und Lacken von großer Bedeutung. Hydrophobe Kieselsäuren werden durch chemische Nachbehandlung von Kieselsäuren oder Kieselgelen erhalten; ihr Haupteinsatzgebiet sind Polymere und Feuerlöschpulver. Amorphe Metallsilikate finden im Bereich der Papier-, Lack- und Gummiherstellung Verwendung. Kristalline Metallsilikate finden in der Wasserenthärtung ihr Hauptanwendungsgebiet (Zeolithe). In modifizierter Form werden sie in der erdölverarbeitenden Industrie und als Molekularsiebe in Mehrfach-Isolierglasscheiben eingesetzt.

Ausgangsmaterial für die Herstellung von Kieselsäuren sind Alkalisilikat-Lösungen (bevorzugt Natronwasserglas), aus denen durch Mineralsäurezugabe amorphe Kieselsäuren ausgefällt werden. Die Umsetzung erfolgt in großen Rührkesseln bei erhöhter Temperatur. Die Geschwindigkeit der Säurezugabe, die Durchmischungsverhältnisse, der pH-Wert, die Fällgeschwindigkeit und die Temperaturverteilung entscheiden über die Qualität des Produktes. Die entstandenen Suspensionen werden filtriert. Die nach der Filtration zurückbleibenden Fällungsrückstände werden gewaschen (zwecks Entfernung von löslichen Salzen). Der Filterkuchen wird getrocknet, gemahlen, gesiebt und abgepackt.

Kieselsäuren sind auf Grund der Si-OH Gruppen (Silanolgruppen) hydrophil. Durch Reaktion mit z. B. Chlorsilanen können hydrophobe Produkte hergestellt werden. Auch Produkte, die durch Reaktionen von Kieselsäuren mit Organosilanen bzw. Silikonölen entstehen, haben erhebliche technische Bedeutung erlangt.

Ausgangsstoffe für amorphe Metallsilikate sind Alkalisilikat-Lösungen (ebenfalls vorzugsweise Natronwassergläser), aus denen durch Zugabe entsprechender Mengen von Calcium-, Magnesium- oder Aluminiumsalzlösungen Silikate gefällt werden. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie bei den gefällten Kieselsäuren.

Bei der Umsetzung von Alkaliwasserglas mit Natriumaluminatlösung in bestimmten quantitativen Verhältnissen und unter bestimmten Reaktionsbedingungen werden Zeolithe erhalten. Die entstehenden Suspensionen werden filtriert und gewaschen; das Filtrat und Waschwasseranteile können in die Produktion zurückgenommen werden. Der Zeolith-Filterkuchen wird verflüssigt und durch Tensidzugabe gegen vorzeitiges Sedimentieren geschützt. Die Zeolithe gelangen als Slurry oder sprühgetrocknet in den Handel. Durch Behandlung mit Alkali- oder Erdalkalisalzen oder mit katalytisch aktiven Ionentauschern (insbesondere kupfer- oder eisenhaltigen) können die Zeolitheigenschaften modifiziert werden.

Für die Herstellung der silikatischen Füllstoffe werden pro Tonne Fertigprodukt 50 m^3 Wasser benötigt, wobei auf die Filtration rund $20 \text{ m}^3/\text{t}$ und auf die Waschung rund $30 \text{ m}^3/\text{t}$ entfallen.

1.3.7 Chromoxidpigmente

Chromoxidpigmente sind chemisch Oxide bzw. Oxidhydrate des dreiwertigen Chrom. Ihre Farbe ist grün. Die technische Herstellung von Chromoxidpigmenten erfolgt durch Reduktion von Alkalichromaten. Als Reduktionsmittel dienen kohlenstoffhaltige Verbindungen oder elementarer Schwefel. Die Reduktion kann in fester Phase, in einer Dichromatlösung oder durch Zersetzung von Ammoniumchromaten erfolgen. Bevorzugt wird die Festphasenreaktion, die als stark exothermer Ofenprozeß geführt wird. Das Reaktionsgut wird mit Wasser versetzt; das Pigment wird als Suspension abfiltriert. Durch Waschen werden lösliche Salze entfernt. Der Filterkuchen wird einer Ofentrocknung unterworfen, danach wird abgemischt, gemahlen und verpackt.

Abwasser fällt beim Abmischen des Ofenproduktes, bei der Pigmententwässerung und -waschung sowie bei der Anlagenreinigung an. Der Wasserverbrauch kann bis zu 100 m³/t Fertigprodukt betragen.

1.3.8 Mischphasenpigmente, Pigment- und Farbkörpermischungen, Fritten

Als Mischphasenpigmente bezeichnet man Pigmente, die in einem stabilen Oxidgitter kristallisieren und ihre Farbe dem Einbau von farbgebenden Kationen verdanken. Kristallchemisch betrachtet sind sie Mischkristalle. Wichtige Gruppen der Mischphasenpigmente sind Spinell-Mischphasenpigmente (Cobaltblau, Cobaltgrün, Zinkeisenbraun, Spinellschwarz), Rutilmischphasenpigmente (Nickelrutilgelb, Chromrutilgelb) und Mischphasenpigmente mit Hämatitstruktur.

Die Herstellung von Mischphasenpigmenten erfolgt durch Reaktion oxidischer Komponenten in festem Zustand bei Temperaturen zwischen 800 und 1 400 °C. In einem geeigneten Apparat werden die oxidischen Komponenten gemischt. Das anschließende Glühen erfolgt kontinuierlich in Drehrohr-, Ringherd- oder Tunnelöfen bzw. diskontinuierlich in Herd- oder Trommelöfen. Bei den ablaufenden Festkörperreaktionen bilden sich auch wasserlösliche Salze. Nach dem Glühen werden die Pigmente naß gemahlen und durch Waschen von den löslichen Salzen befreit. Die gewaschenen Pigmente werden mechanisch entwässert, getrocknet, neuerlich vermahlen und verpackt. Die Herstellung von Mischphasenpigmenten erfordert einen Wasserverbrauch von bis zu 150 m³/t Fertigprodukt.

Als keramische Farben im weitesten Sinn des Wortes werden temperaturbeständige Materialien bezeichnet, die zur Herstellung farbiger silikatischer Überzüge und zur feuerbeständigen Einfärbung von keramischen Werkstoffen verwendet werden. Keramische Farben bestehen aus Farbkörpern (Pigmenten), aus Flüssen sowie aus Glasurfritten als Bindemittel, die nach dem Brand auf den dekorierten Gegenständen haften, sowie aus organischen Anmachmedien, die sich beim keramischen Brand nahezu vollständig verflüchtigen. Der keramische Festkörper entspricht in seiner Anwendungsfunktion dem Pigment in einer Anstrichfarbe; dabei ist das Pigment in eine keramische Masse oder ein silikatisches Glas eingebunden. Die größten Mengen an keramischen Farbkörpern finden in der Baukeramik zur Fertigung von Fliesen, Bodenplatten, Sanitärartikeln etc. Verwendung.

Fritten und Flüsse sind silikatische Gläser. Sie stellen das Bindemittel in der keramischen Farbe dar. Fritten bilden den wesentlichsten Bestandteil der Glasuren für Kunstkeramik und Steingut; sie bilden bei der Einfärbung mit Farbkörpern das Bindemittel. Die vorrangigen Vertreter dieser Substanzgruppe sind Oxide aller gängigen Schwermetalle oder Metalloide, aber auch von Elementen wie Aluminium, Cer, Lithium, Kalium, Natrium etc.

Keramische Farbkörper entstehen überwiegend durch Festkörperreaktionen. Die Reaktionspartner werden durch Naß- oder Trockenmahlung zerkleinert und innig vermischt. Daran schließt sich der Glühprozeß an, der heute überwiegend in Tunnelöfen durchgeführt wird. Nach dem Glühen wird das zu harten Klumpen gesinterte Glühprodukt naß vermahlen. Die Farbkörper müssen durch einen Waschprozeß von löslichen Bestandtei-

len und anorganischen Salzen befreit werden. Man wäscht in Filterpressen oder Dekantern, in denen die Mahlgutsuspension solange mit Wasser extrahiert wird, bis die geforderten Spezifikationen erreicht sind. Im Anschluß daran wird die Feuchtigkeit zunächst mechanisch abgetrennt und der Rest durch Trocknung entfernt. Anschließend wird gemahlen und verpackt.

Bei der Frittenherstellung wird das Ausgangsmaterial (ähnlich den Verfahren der Glasindustrie) in Wannen-, Tunnel- oder Drehrohröfen aufgeschmolzen und durch Einleiten in ein Wasserbad granuliert. Durch das plötzliche Abschrecken im Wasserbad entstehen gläserne feste Flocken und Granulate. Diese werden mechanisch entwässert und thermisch getrocknet.

Rohstoffe für die Herstellung keramischer Farbkörper sind Eisenoxid, Zinnoxid, Quarz, Kalkspat, Chromoxid, Aluminiumoxid, Cobaltoxid, Alkalichromate, Alkaliborate, aber auch Vanadium-, Zirkonium- sowie Seltene Erden-Oxide. Ausgangsstoffe für Fritten sind Quarzmehl und Metalloxide (Bleioxid, Aluminiumoxid sowie Alkali- und Erdalkaliverbindungen, Borverbindungen).

1.3.9 Titandioxidpigmente

Obwohl Österreich über keine tauglichen Rohstoffe verfügt und keine TiO_2 -Produktion betreibt, ist es gezwungen zwecks Umsetzung einer EU-Richtlinie Grenzwertfestlegungen für die Titandioxid Herstellung zu treffen (sh. Kap. 6). Daher soll eine kurze Beschreibung der Verfahren erfolgen.

Titandioxid entwickelte sich im Laufe der letzten 50 Jahre zum wichtigsten Weißpigment. In der Natur kommt es in 3 Modifikationen: Rutil, Anatas und Brookit. Rohstoffe für die TiO_2 -Herstellung sind Ilmenit (aus Erzlagerstätten gewonnen), Rutil (aus Fluß-, Küsten- und Dünen sandablagerungen gewonnen) und Titanschlacke (aus der Eisenabtrennung bei der Ilmenitverwertung gewonnen).

Die Herstellung kann nach dem Sulfatverfahren oder dem Chloridverfahren erfolgen. Das Sulfatverfahren beruht auf dem Aufschluß titanhaltiger Rohstoffe mit konzentrierter Schwefelsäure bei Temperaturen von 150 bis 200 °C. Aus der Lösung wird relativ reines Titandioxidhydrat durch Hydrolyse gefällt. In weiteren Reinigungsschritten werden die Verunreinigungen entfernt. Das Hydrat wird geglüht, gemahlen und nachbehandelt.

Beim Chlorid-Verfahren werden titanhaltige Rohstoffe bei 700 - 1 200 °C durch gasförmiges Chlor aufgeschlossen. Durch Destillation wird Titan tetrachlorid von anderen dabei entstehenden Chloriden abgetrennt; Vanadiumtetrachlorid und Vanadiumoxichlorid müssen vorher durch Reduktion in feste Chloride übergeführt werden. Das Titan tetrachlorid wird bei 900 - 1 400 °C zu Titandioxid verbrannt. Das sehr reine Pigment wird in verschiedener Weise nachbehandelt.

Die TiO_2 -Herstellung nach dem Sulfat-Verfahren ist mit beträchtlichen Umweltproblemen behaftet. Pro Tonne Rohstoff müssen 2,5 bis 3,5 Tonnen konzentrierte H_2SO_4 zugesetzt werden. Diese Schwefelsäure wird als Sulfat (besonders als Eisensulfat) und zum Teil als freie Säure (Dünnsäure) aus dem Prozeß abgegeben. Eine gängige Methode der

Entsorgung war lange Zeit die Verklappung ins Meer. Nunmehr werden Verfahren der Rückgewinnung von freier und gebundener Säure eingesetzt (Bayer-Verfahren).

Beim Chloridverfahren fallen hochkonzentrierte Eisenchloridlösungen an (allerdings in wesentlich geringerer Menge als beim Sulfatverfahren). Wiederverwertungsmöglichkeiten für die FeCl_3 -Lösungen bestehen.

Der spezifische Abwasseranfall beträgt beim Sulfatverfahren rund $160 \text{ m}^3/\text{t}$ (davon $120 \text{ m}^3/\text{t}$ gering belastete Kühlwässer) und beim Chloridverfahren rund $5 \text{ m}^3/\text{t}$. Dazu kommen bei beiden Verfahren rund $120 \text{ m}^3/\text{t}$ aus der Nachbehandlung der Rohpigmente (Mahlung, Filtration, Trocknung etc.)

1.3.10 Phosphatpigmente

Phosphat-Ionen bilden auf der Eisenoberfläche Schutzschichten aus basischem Eisen(III)-phosphat. Daher werden Phosphatpigmente in steigendem Umfang als Korrosionsschutzpigmente eingesetzt. Hauptsächlich eingesetzte Substanzen sind Zink- und Chromphosphate. Zur Herstellung der Phosphatpigmente werden ausschließlich naßchemische Verfahren eingesetzt. Zinkphosphat wird aus Zinkoxid und Phosphorsäure hergestellt. Chromphosphat entsteht aus Chrom(III)-salzen und Alkaliphosphaten.

1.3.11 Ultramarinpigmente

Ultramarinpigmente gehören zu den Alumosilikaten, in denen weitmaschige Gerüste aus AlO_4^- und SiO_4 -Tetraedern vorliegen. In den Hohlräumen der Gerüste sind Schwefelverbindungen als chromophore Gruppen eingelagert, welche die Farbe bewirken. Bei den Ultramarinpigmenten wird zwischen blauen und grünen Ultramarinen einerseits und violetten und roten Ultramarinen andererseits unterschieden.

Die Herstellung der grünen/blauen Ultramarine gliedert sich in die Stufen Brennprozeß, Naßaufbereitung und Trockenaufbereitung. Als Rohstoffe dienen Kaolin, calcinierte Soda, Schwefel, Quarzmehl, kieselsaure Kreide und Steinkohlenteerpech. Die Rohstoffe werden gemischt und in Kugelmöhlen feinst vermahlen. Das Brennen erfolgt in Kammeröfen oder Muffelöfen. Der Brennprozeß verläuft unter reduzierenden Bedingungen bei 750 bis $1\ 000$ °C und einer Verweilzeit von 24 bis 72 Stunden. Daran schließt sich eine Abkühlphase mit gesteuerter Oxidation. Das Produkt aus dem thermischen Prozeß enthält einen hohen Anteil an wasserlöslichen Salzen, die durch einen anschließenden Waschprozeß entfernt werden (hauptsächlich Natriumsulfat). Das entsalzte Rohblau wird in wäßriger Suspension gemahlen. Dann folgt eine Flotation zur Korngrößentrennung. Die Feinstfraktionen werden elektrolytisch geflockt und abfiltriert. In der anschließenden Trockenaufbereitung wird bei 150 °C in Trockenöfen getrocknet.

Die Herstellung der Violett-/Rotpigmente schließt an die Herstellung der Blau-/Grünpigmente an. Die Natriumionen des Ultramarinblaugitters werden durch NH_4^- oder H^- Ionen ersetzt. Dieser Na-Entzug wird in oxidierender Atmosphäre bei 150 - 250 °C im NH_4Cl -Nebel, HCl - oder Cl_2 -Gas durchgeführt. Das entstehende NaCl wird ausgewaschen und das Pigment durch Trockenaufbereitung weiterbehandelt.

2. Geltungsbereich

Es ist nicht möglich, den Herkunftsbereich der Herstellung von anorganischen Pigmenten in seiner Gesamtheit durch eine einzige Abwasseremissionsverordnung abzudecken. Die Auswahl der in den Geltungsbereich der AEW einzubeziehenden Pigmente richtet sich daher nach deren abwassertechnischer Relevanz sowie nach den gegenwärtig existierenden und zukünftig allenfalls erwartbaren Pigmentproduktionen in Österreich. Dementsprechend fällt die Erzeugung folgender anorganischer Pigmente in den Geltungsbereich der AEW:

1. Chrompigmente (Barium-, Blei-, Strontium- und Zinkchromate, Bleichromate/-molybdate)
2. Lithophone, Zinksulfid und gefälltes Bariumsulfat
3. Cadmiumpigmente (Cadmiumcarbonate, Cadmiumsulfide/-selenide)
4. Eisenblaupigmente
5. Eisenoxidpigmente
6. Fällungskieselsäuren und gefällte Silikate (silikatische Füllstoffe)
7. Chromoxidpigmente
8. Mischphasenpigmente
9. Titandioxidpigmente
10. Phosphatpigmente (Al-,Cr- oder Zn-Phosphate)
11. Ultramarinpigmente

Werden in einem Betrieb oder einer Anlage Pigmente hergestellt, die mehreren der unter Z 1 bis 11 genannten Gruppen zugeteilt werden können, dann sind die Abwässer aus diesen unterschiedlichen Produktionen als Teilströme im Sinne des § 4 Abs. 7 AAEV zu behandeln.

Bei der Herstellung anorganischer Pigmente fällt sehr häufig belastete Abluft an. Diese wird mit Naßwäschern gereinigt; das Washwasser wird im Kreis geführt. Das Abluftwaschwasser aus den Washkreisläufen stellt mitunter einen beträchtlichen Anteil des Gesamtabwassers dar. Da die Abluftwäsche sehr oft in die Produktionsanlagen integriert sind und eine Teilstrombehandlung ein technisch überzogener Aufwand wäre, wird die Abluftreinigung in den Geltungsbereich der AEW mit einbezogen und auf die Einhaltung der Teilstromanforderung § 4 Abs. 7 AAEV am Abluftwaschwasser nach verzichtet. Teilstrombehandlung wird aber sehr wohl gefordert, wenn in einem Betrieb

verschiedene Pigmente aus der vorstehend genannten Einteilung erzeugt werden; in einem solchen Fall ist § 4 Abs. 7 AAEV anzuwenden.

Abwasser aus

- a) Kühlsystemen und Dampferzeugern
- b) der Wasseraufbereitung
- c) der Herstellung von hochdispersen Oxiden oder Tonträgerpigmenten
- d) Sanitärräumen, Küchen, Waschküchen etc. in einschlägigen Betrieben

fällt nicht in den Geltungsbereich der AEV Anorganische Pigmente. Wird derartiges Abwasser vermischt mit Abwasser aus der Pigmentherstellung abgeleitet, so ist auf eine derartige Mischung gleichfalls § 4 Abs. 7 AAEV anzuwenden.

3. Gegenwärtige Situation der Abwasserentsorgung

Gegenwärtig existieren in Österreich 4 Anlagen, in denen anorganische Pigmente hergestellt werden. Die Abwassereinleitungen aus diesen Anlagen erfüllen erst teilweise die Anforderungen nach dem Stand der Technik. Die AEV löst Anpassungsbedarf aus und wird lokal zur Verbesserung der wasserwirtschaftlichen Verhältnisse beitragen.

4. Stand der Technik

Nachstehend genannte Verfahren des Standes der Technik können angewandt werden, um die verordneten Emissionsbegrenzungen einzuhalten:

1. Beim Einsatz von Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffen sowie bei der Auswahl der Herstellungsverfahren sind jene zu bevorzugen, die eine stoffliche Verwertung der im Abwasser verbleibenden Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe sowie Herstellungsrückstände erlauben (Abfallsäuren, Mutterlaugen, Fällmittel oder Fällungsprodukte)
2. Größte Bedeutung für die Reduktion des Abwasseranfalles hat der Einsatz optimierter Waschverfahren in der Pigmentwäsche. Hier liegen auch die größten Möglichkeiten zur Reduktion der abgegebenen Schmutzfrachten.
3. Durch Anwendung sonstiger wassersparender Maßnahmen wie Auftrennung in stark und schwach belastete Teilströme mit Weiterverwendung der schwachbelasteten Wässer (z. B. Kondensate aus der Produkttrocknung), Einsatz wassersparender Reinigungstechniken etc. kann der Wasserverbrauch und damit der Abwasseranfall gesenkt werden.

4. Bei der Herstellung anorganischer Pigmente wird eine große Anzahl an Substanzen mit toxischen Eigenschaften eingesetzt. Soweit es aufgrund der Zielprodukte möglich ist, ist darauf zu achten, daß durch Auswahl von Substanzen mit niedrigem human- und ökotoxikologischem Potential die Gefährlichkeit des Abwassers gering gehalten wird.
5. Trocken Verfahren in der Reinigung von Abluft mit Trockenabscheidung der Rückstände ist bei Abluftreinigung aus der Produktrocknung der Vorzug zu geben.
6. Misch- und Ausgleichsbecken können Spitzen von Abwassermengen und Schmutzfrachten ausgleichen.
7. Physikalische, physikalisch-chemische oder chemische Abwasserreinigungsverfahren können an Abwasserteilströmen und am Gesamtabwasser eingesetzt werden (z.B. Neutralisation, Sedimentation, Fällung/Flockung, Oxidation/Reduktion, Filtration oder Membrantechnik am Gesamtabwasser; Chromatreduktion, Cyanidoxidation oder Cadmiumentfernung am Teilstrom).
8. Die Rückstände aus der Produktion und der Abwasserreinigung, die keiner Verwertung zugeführt werden können, sind extern als Abfälle zu entsorgen.

5. **Parameterauswahl und Emissionsbegrenzungen**

Das Abwasser aus der Pigmentherstellung enthält - bedingt durch die eingesetzten Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe sowie die angestrebten Zielprodukte - überwiegend anorganische Inhaltsstoffe. Daher kommen für die Abwasserreinigung vorwiegend physikalische, physikalisch-chemisch oder chemische Verfahren in Betracht. Da bei einer einzelnen Pigmentherstellung immer nur eine eng begrenzte Zahl an Stoffen zum Einsatz kommt, ist auch bei der Parameterauswahl für die Abwasserüberwachung § 4 Abs. 1 erster und zweiter Satz AAEV mit besonderem Augenmerk anzuwenden.

Die Temperaturbelastung des Abwassers stammt aus der Pigmentherstellung selbst (Reaktionswärme von chemischen Umwandlungen, Hochtemperaturprozesse mit nasser Abluftreinigung), aber auch aus der Produktrocknung. Die Toxizität des Abwassers ist primär durch die Belastung mit Neutralsalzen verursacht (Chloride, Sulfate etc.), die als Reaktionsnebenprodukte nicht vermeidbar sind.

Die Feststoffbelastung des Abwassers resultiert aus der nicht vollständig vermeidbaren Abgabe von Ziel- und Reaktionsnebenprodukten, die in ungelöster Form vorliegen. Ein Großteil der im Abwasser enthaltenen Schwermetalle ist in die Feststoffe inkorporiert oder an diese adsorbiert.

Die Schwermetalle Barium, Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt, Eisen, Kupfer, Molybdän, Nickel und Zink stammen ebenso wie das Selen aus den eingesetzten Rohstoffen oder

den Zielprodukten. Quecksilber tritt häufig als Begleitelement dieser Rohstoffe auf. Sechswertiges Chrom gelangt u.a. als Rohstoff aus der Herstellung von Chromat- oder Phosphatpigmenten ins Abwasser.

Ammonium wird als Arbeitsstoff bei der Herstellung diverser Pigmente eingesetzt (z.B. Ultramarinpigmente). Cyanide (leicht freisetzbar und Gesamt) können bei der Herstellung von Eisenblaupigmenten im Abwasser auftreten. Phosphorverbindungen treten bei einer Vielzahl von Pigmenten im Abwasser auf. Schwefelverbindungen, insbesondere Sulfat, stammen aus dem Schwefelsäureeinsatz in der Produktion, dem Einsatz von reduzierten Schwefelverbindungen in der Abwasserreinigung (Sulfidfällung) oder aus dem Aufluftwaschwasser bei pyrogenen Prozessen.

Organische Inhaltsstoffe spielen im Abwasser aus der Herstellung anorganischer Pigmente nur eine untergeordnete Rolle. Der für ihre Überwachung eingesetzte Parameter CSB erfaßt zusätzlich die oxidierbaren anorganischen Inhaltsstoffe (z.B. Ammonium, Cyanide, zweiwertiges Eisen, reduzierte Schwefelverbindungen). Aromaten können bei der Herstellung von Eisenoxidpigmenten nach dem Anilinverfahren im Abwasser auftreten.

Die Emissionsbegrenzungen der Anlage A der AEV Anorganische Pigmente beziehen sich auf die Beschaffenheit des Gesamtabwassers an der Einleitungsstelle in ein Fließgewässer oder eine öffentliche Kanalisation. Teilstromanforderungen innerhalb eines einzelnen Herstellungsprozesses für eine Pigmentart werden nicht gestellt. Im Hinblick auf die eindeutige Abgrenzbarkeit einzelner Produkte oder Produktgruppen bei der Pigmentherstellung sind die Emissionsbegrenzungen überwiegend als produktionsspezifische Frachten definiert. Die produktspezifischen Frachten beziehen sich auf die der wasserrechtlichen Bewilligung zugrundeliegende Produktionskapazität. Beim Parameter Cadmium bezieht sich die produktionsspezifische Emissionsbegrenzung auf die der wasserrechtlichen Bewilligung zugrundeliegende Einsatzkapazität für Cadmium (sh. hierzu auch Kap. 6). Werden in einer Anlage zur Herstellung von anorganischen Pigmenten mehrere Gruppen von Pigmenten hergestellt, so sind für die Festlegung des Maßes der Wasserbenutzung und für die Überwachung der Abwassereinleitung die den jeweiligen Produktgruppen entsprechenden Produktionskapazitäten zu berücksichtigen.

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 Stoffe der Liste II (Graue Liste) legen die Mitgliedstaaten Programme zur Vermeidung der Gewässerbelastung fest; weiters legen sie für jene Stoffe der Liste I, die seitens der EU noch nicht geregelt sind, interimistisch autonome Regelungen fest.

Für nachstehend genannte Stoffe der Liste I hat die EU eine Einzelregelung erlassen, die für den Herkunftsbereich der AEV Anorganische Pigmente von Bedeutung ist:

RL 83/514/EWG

betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für Cadmiumableitungen aus der Pigmentherstellung.

Die auf dem österreichischen Chemikaliengesetz fußende Cadmiumverordnung (BGB. Nr. 855/1993) verbietet zwar die Verwendung von Cd-Verbindungen in Farben, Lacken, Anstrichmitteln, als Farbmittel und Stabilisatoren für Kunststoffe (insbesondere PVC) sowie in der Beschichtung metallischer Oberflächen, dekretiert aber kein totales Verbot des Einsatzes. In allgemeinen und besonderen Ausnahmefällen ist die Verwendung derartiger Verbindungen zulässig. Damit scheidet die österreichische Cd-Verordnung als Argumentationshilfe gegenüber der EU aus und es müssen die abwasserrelevanten Bestimmungen der RL 76/464/EWG direkt umgesetzt werden. Die österreichische Cd-Verordnung verbietet auch die Herstellung und Verwendung von Bleiweiß (Bleicarbonat, Bleisulfat und Mischsalze). Auch diesbezüglich ist das Verbot nicht lückenlos, so daß eine Regelung der Abwasserproblematik für die Herstellung von Weißpigmenten auf Bleibasis getroffen werden muß.

Für nachstehend genannte Stoffe der Listen I und II, die für Abwasser aus der Herstellung anorganischer Pigmente von Bedeutung sind, haben die Mitgliedstaaten eigenständige Regelungen gemäß Art. 7 zu treffen:

Barium, Blei, Chrom-Gesamt, Chrom-VI, Cobalt, Kupfer, Molybdän, Nickel, Quecksilber, Selen, Zink, Ammonium, Cyanide (leicht freisetzbar und Gesamt), Sulfid und Aromaten (BTXE).

Die AEV Anorganische Pigmente stellt die Umsetzung der von der EU geforderten nationalen Aktionsprogramme (Art. 7 der RL) zur Verminderung der Abwasseremissionen der genannten Stoffe dar.

6.2 RL 92/112/EWG

Die Unterbindung der Einbringung von festen und flüssigen Abfällen aus der Titandioxidproduktion in die Binnengewässer und Meere war der EU ein besonderes Anliegen. In insgesamt 3 Richtlinien (78/176/EWG, 82/883/EWG und 92/112/EWG) wurden einschlägige Vorgaben festgelegt; abwasserrelevant ist nur die letztgenannte Richtlinie.

Gemäß RL 92/112/EWG ist die Einbringung von

- festen Abfällen, stark sauren Abfällen und behandelten Abfällen aus Anlagen, die nach dem Sulfatverfahren arbeiten, bis 15. Juni 1993
- festen und stark sauren Abfällen aus Anlagen, die nach dem Chloridverfahren arbeiten, bis 15. Juni 1993

einzustellen.

Bei der Einleitung sonstiger Abwässer und flüssiger Abfälle sind produktionsspezifische Emissionsbegrenzungen von 800 kg/t erzeugtes TiO₂ beim Sulfatverfahren und 130 bis 450 kg/t erzeugtes TiO₂ beim Chloridverfahren (in Abhängigkeit vom eingesetzten Rohstoff) einzuhalten.

Da Österreich keine Lagerstätten mit titanhaltigen Mineralen besitzt kommt der Aufnahme derartiger Grenzwerte in die AEV Anorganische Pigmente nur formalrechtliche Bedeutung zu.

7. Fristen

Die AEV Anorganische Pigmente wurde am 12. Jänner 1999 kundgemacht. Sie tritt ein Jahr nach der Kundmachung in Kraft. Am Tag des Inkrafttretens rechtmäßig bestehende Abwassereinleitungen müssen innerhalb von 5 Jahren den Anforderungen der AEV entsprechen.