

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

(AEV Organische Chemikalien BGBl. II Nr. 272/2003)

Inhaltsverzeichnis		Seite
1	Allgemeines	2
1.1	Metallorganische Verbindungen	4
1.2	Gewinnung oder Derivatisierung von organischen Naturstoffen	11
1.2.1	Cellulose – Derivate	13
1.2.2	Protein – Derivate	16
1.2.3	Tallöl	18
1.2.4	Pektine	18
1.2.5	Xanthan	19
1.3	Organische Zwischenprodukte und Feinchemikalien	20
1.4	Abwasseranfall und –beschaffenheit	23
2	Geltungsbereich	25
3	Gegenwärtige Entsorgungssituation	26
4	Stand der Technik	27
5	Parameterauswahl und Emissionsbegrenzungen	29
5.1	Parameterauswahl	29
5.2	Emissionsbegrenzungen	30
6	Umsetzung wasserbezogener EU – Richtlinien	32
7	Fristen	34

1 Allgemeines

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

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

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

Hersteller von Chemikalien im technischen Maßstab ist die chemische Industrie. Ausgangsprodukt der Entwicklung der chemischen Industrie war das 1791 von Leblanc entwickelte Soda – Verfahren; bereits im 19. Jahrhundert wurden große Produktionen für synthetische Düngemittel und Farbstoffe aufgebaut. Chemieunternehmen zeichnen sich durch hohe Kapitalinvestitionen, weitgehende Automation in der Produktion, zumeist mehrere Veredelungsstufen und hohe Wertsteigerungen bei den verarbeiteten Rohstoffen, aufwändige Forschung und Verfahrenstechnik sowie durch eine kaum überschaubare Vielfalt an Produkten aus. Die Erzeugnisse werden sowohl als Grundstoffe wie auch als Zwischen- oder Fertigprodukte eingesetzt.

Aus Gründen der Rohstoff- und Energienutzung sowie der Abfallvermeidung sind die Produktionen in der chemischen Industrie zumeist innerhalb eines Großverbunds gekoppelt; hoher Energieverbrauch und integrierte Produktionen sind typische Merkmale der chemischen Industrie. Als Energieträger und Rohstoffquelle spielt in der Produktion sowohl von anorganischen wie auch von organischen Chemikalien das Erdöl eine herausragende Rolle. Dominierende Produktgruppen der chemischen Industrie sind ua. anorganische oder organische Grundchemikalien, anorganische Düngemittel, Farbstoffe, Kunststoffe und –harze, Chemiefasern, Pharmazeutika, petrochemische Erzeugnisse, Lacke und Anstrichstoffe, Wasch- und Reinigungsmittel, Herbizide, Pestizide etc.

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

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

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

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

Nachfolgend werden die Prozesse der

- Herstellung von metallorganischen Verbindungen mit chemischen oder physikalisch - chemischen Verfahren
- Gewinnung oder Derivatisierung von organischen Naturstoffen mit chemischen oder physikalisch - chemischen Verfahren
- Herstellung von organischen Zwischenprodukten und Feinchemikalien mit chemischen oder physikalisch - chemischen Verfahren

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

1.1 Metallorganische Verbindungen

Der Begriff „metallorganische Verbindungen“ ist eine Sammelbezeichnung für elementorganische Verbindungen mit einer direkten Metall – Kohlenstoff - Bindung. Die direkte Metall - Kohlestoff-Bindung kann auf verschiedene Weise zustande kommen:

- als ionogene Bindung (vorwiegend bei den Alkalimetallen der 1. Gruppe des Periodensystems)
- als kovalente Mehrzentrenbindung (bei Metallen der 1., 2. und 13. Gruppe des Periodensystems, insbesondere bei den Elementen Lithium, Beryllium, Magnesium, Bor und Aluminium)
- als kovalente Element – Kohlenstoff - σ - Bindung bei Elementen der 13. bis 16. Gruppe des Periodensystems (Elementorganische Verbindung)
- als kovalente Metall - σ - oder - π - Bindung bei den Elementen der 3. bis 11. Gruppe des Periodensystems (Übergangsmetalle).

Bei den metallorganischen Verbindungen der Hauptgruppen des Periodensystems bestimmt die Natur des Metalls die Eigenschaften, während bei den metallorganischen Verbindungen der Übergangsmetalle die Natur der Liganden das Reaktionsverhalten dominiert.

Nicht zu den metallorganischen Verbindungen werden gerechnet

- Metallsalze der organischen Säuren
- Metall - Alkoholate
- Kronen- und Einschlussverbindungen
- Metallacetylacetonate- und -chelat, in denen keine direkte Metall – Kohlenstoff - Bindung vorliegt
- Metallcarbonyle, Carbonylkomplexe und Clusterverbindungen, in denen die Kohlenstoffatome nicht Bestandteil einer organischen Gruppe sind.

Die Metall - Kohlenstoffbindung ist im Vergleich zu anderen Metall – Element - Verbindungen schwach. Darauf beruht die Nützlichkeit dieser Verbindungsklasse für organische Synthesen. Die Bindungsenergien variieren von relativ schwach bis relativ stark. Metallorganische Verbindungen mit kovalenten Bindungen sind flüchtig und gut löslich in organischen Lösungsmitteln. Aufgrund ihrer thermodynamischen Instabilität lassen sich alle metallorganischen Verbindungen mehr oder weniger leicht oxidieren.

Einige metallorganische Verbindungen sind äußerst giftig, insbesondere jene der Schwermetalle (zB. Blei, Zinn, Quecksilber). Für die Toxizität ist primär das Eintrittsvermögen in enzymatisch gesteuerte Abläufe verantwortlich (zB. Störung des Zentralnervensystems durch quecksilberhaltige

Verbindungen). Die Variationsmöglichkeiten zur Ausbildung von metallorganischen Verbindungen sind besonders vielfältig im Bereich der Übergangsmetalle.

Die Herstellung von metallorganischen Verbindungen der Hauptgruppenelemente kann durch oxidative Addition, Austauschreaktion (Transmetallierung, Metallaustausch, Metathese etc.), Insertionsreaktionen (Hydrometallierung, Carbometallierung) und Eliminierungsreaktionen erfolgen.

Die Herstellung von metallorganischen Verbindungen der Übergangsmetalle orientiert sich an der Natur der einzuführenden Liganden. Gängig sind die Verfahren der oxidativen Addition, aber auch Methoden, wie sie bei der Herstellung von Verbindungen mit Hauptgruppenelementen ausgeführt werden. Die große Gruppe der Übergangsmetallkomplexe mit π -Liganden beinhaltet sowohl π -Donator- als auch π -Acceptor-Liganden mit fließenden Übergängen bezüglich mehr oder weniger stark ausgeprägter σ -Donator-Eigenschaften; sie werden ua. durch Olefin- oder Alkinkomplexe, Allyl- und Enylkomplexe, Carben-, Carbin- und Aromatenkomplexe (Metallocene) repräsentiert, für die spezielle Herstellungsmethoden existieren.

Metallorganische Verbindungen sind wichtige Hilfsmittel für chemische Synthesen, wobei heute vor allem die Verbindungen mit Übergangsmetallen im Mittelpunkt des Interesses stehen. Neben dem Einsatz für chemische Synthesen finden sie Verwendung als Antiklopfmittel in der Fahrzeugtechnik, als Cytostatika, als Katalysatoren in technischen Prozessen (zB. Oxo-Synthesen), bei der Kunststoffherstellung (zB. Niederdruckpolymerisation mit Ziegler – Natta - Katalysatoren), bei der katalytischen Hydrierung (Wilkinson - Katalysator), bei Affinitätschromatografie (Reinigung von Interferonen, Serumproteinen, Lecithinen und Nucleotiden), als Bestandteile von Brennstoffzellen, als Zusätze zu Polymeren, als Schädlingsbekämpfungsmittel etc.

Im Folgenden werden einige Gruppen metallorganischer Verbindungen besprochen, die von herausragender technischer Bedeutung sind.

Lithiumorganische Verbindungen

Lithiumorganische Verbindungen sind polare metallorganische Verbindungen mit direkter Li – C - Bindung. Sie sind im Gegensatz zu den salzartigen metallorganischen Verbindungen des Natrium oder Kalium in vielen organischen Lösungsmitteln wie Ether, Kohlenwasserstoffen etc. löslich. Sie sind empfindlich gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit und können in reinem Zustand bzw. bei Kontakt mit Luft spontan entflammen.

Die Herstellung von lithiumorganischen Verbindungen geschieht bevorzugt durch Umsetzung von Alkylhalogeniden mit metallischem Lithium (Halogen – Metall - Austausch). Als zweite Methode ist die Lithiierung von sauren CH - Verbindungen oder anderen lithiumorganischen Verbindungen in Gebrauch.

Verwendet werden lithiumorganische Verbindungen als Homogenkatalysatoren für Olefin - Polymerisationen, für Dehydroalkylierungen, Wittig - Reaktionen, Carbonylierungen zu Carbonsäuren, Alkylierungen, Arylierungen, Herstellung anderer metallorganischer Verbindungen (zB. kupferorganische Verbindungen), Synthese von Carbenen etc.

Magnesiumorganische Verbindungen

Die wichtigsten Organometallverbindungen des Magnesiums sind die Grignard - Verbindungen. Diese bilden sich, wenn Alkyl- oder Arylhalogenide in wasserfreien polaren Lösungsmitteln wie Diethylether oder Tetrahydrofuran mit Magnesiumspänen zur Reaktion gebracht werden. Die hauptsächliche Verwendung der Grignard - Verbindungen in der organischen Synthese liegt in ihrem Carbanionen - Charakter begründet, der sich in der leichten nucleophilen Addition an elektrophile Substrate äußert.

Andere Magnesiumdiorganyle erhält man durch Transmetallierung (zB. aus quecksilberorganischen Verbindungen) oder durch Disproportionierung von Grignard - Verbindungen. Auf diesem Weg lassen sich Magnesia - Cyclen herstellen; Alkene wie 1,3 - Butadien können auch direkt mit metallischem Magnesium reagieren. Magnesiumorganische Verbindungen dienen generell als Katalysatoren für die Polymerisation von Alkenen.

Aluminiumorganische Verbindungen

Aluminiumorganische Verbindungen sind elementorganische Verbindungen, in denen Aluminium direkt mindestens an ein Kohlenstoffatom eines organischen Restes gebunden ist. Große industrielle Bedeutung erhielten die äußerst reaktiven und an der Luft selbstentzündlichen Verbindungen mit der Niederdruckpolymerisation von Ethylen und des Direktverfahrens zur Herstellung von Trialkylaluminium durch K. Ziegler im Jahr 1953.

Die wichtigsten aluminiumorganischen Verbindungen sind Alkylverbindungen, die im allgemeinen als Dimere oder Trimere vorliegen. Zu dieser Gruppe gehören Trialkylaluminiumverbindungen der Form R_3Al (R für Alkylrest), Dialkylaluminiumhydride R_2AlH , Dialkylaluminiumchloride R_2AlCl , Alkylaluminiumdichloride $AlCl_2$ und die sogenannten Alkylaluminiumsesquichloride $R_2Al\cdot Cl\cdot R\cdot AlCl_2$. Die technisch gebräuchlichen Alkylaluminiumverbindungen sind in der Mehrzahl farblose Flüssigkeiten, die sich in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln gut lösen. Die wichtigsten Verbindungen sind Triethylaluminium, Tributylaluminium, Triisobutylaluminium, Diethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumjodid, Ethylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid und Diisobutylaluminiumhydrid. An der Luft sind die unverdünnten Produkte selbstentzündlich; mit Wasser reagieren sie äußerst heftig.

Die Herstellung von aluminiumorganischen Verbindungen geht aus von zerkleinertem Aluminium und geeigneten Alkylchloriden bei erhöhter Temperatur und Anwesenheit eines geeigneten Katalysators. Das Ziegler - Direktverfahren ermöglicht die Herstellung von Trialkylaluminiumverbindungen ausgehend von aktiviertem Aluminiumpulver, Wasserstoff und dem benötigten α - Olefin; die Synthese erfolgt unter Druck und erhöhter Temperatur und kann einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden.

Titanorganische Verbindungen

Titanorganische Verbindungen sind vom dreiwertigen und vierwertigen Titan bekannt. Verbindungen des Typs R_4Ti sind chemisch sehr labil, wogegen Halogen-, Amin- oder Alkoxyderivate (R_nTiX_{4-n} mit $n = 1$ bis 3) relativ stabil sind. Analoges gilt für die Verbindungen des dreiwertigen Titan. Die beständigsten titanorganischen Verbindungen sind diejenigen mit Cyclopentadienyl, die einen den Sandwichverbindungen ähnlichen Aufbau haben. Das rote sogenannte Titanocendichlorid wirkt bei manchen Warmblütern als Cytostatikum und eignet sich – ebenso wie andere titanorganische Verbindungen – in Kombination mit Aluminiumalkylen als Katalysator für Olefinpolymerisationen.

Kupferorganische Verbindungen

Kupferorganische Verbindungen leiten sich primär von einwertigem Kupfer ab. Bei ihrer Herstellung geht man von lithiumorganischen Verbindungen oder Grignard - Verbindungen aus, die mit Halogeniden des einwertigen Kupfers umgesetzt werden. Eine direkte Einführung des Kupfers ist bei terminalen Alkinen, Arylhalogeniden und Verbindungen mit NH - Gruppen möglich. In Rea-

gentien mit Überschuss an lithiumorganischen Verbindungen sind kupferorganische Verbindungen unter Bildung von sogenannten organischen Lithiumcupraten löslich. Derartige kupferorganische Verbindungen sind wegen ihrer vielfältigen Substitutionsreaktionen von Nutzen in der präparativen Anwendung.

Zinkorganische Verbindungen

Zinkorganische Verbindungen weisen die allgemeine Form R_2Zn und $R-Zn-X$ (R für organischen Alkyl- oder Arylrest, X für Halogen). Diethylzink war eine der ersten technisch hergestellten metallorganischen Verbindungen; sie ist pyrophor (selbstentzündlich an der Luft) und wird als Polymerisationskatalysator verwendet (wie auch zB. Diphenylzink).

Die niederen aliphatischen zinkorganischen Verbindungen sind an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeiten, die höheren aliphatischen und die aromatischen zinkorganischen Verbindungen sind fest. Technisch spielen die halogenhaltigen zinkorganischen Verbindungen eine Rolle bei Synthesen, die analog zur Grignard - Reaktion verlaufen sowie bei Polymerisationskatalysen. Als Konservierungsmittel für Bücher findet Diethylzink Verwendung.

Cadmiumorganische Verbindungen

Dialkyl-Cadmium-Verbindungen werden aus $CdBr_2$ oder $CdCl_2$ und den entsprechenden Grignard - Verbindungen hergestellt. Diethyl- und Dimethylcadmium sind farblose Flüssigkeiten, die sich mit Wasser zersetzen, aber an Luft relativ stabil sind.

Die wichtigste Anwendung der cadmiumorganischen Verbindungen liegt in der Umsetzung mit Säurechloriden, die zur Bildung von Ketonen führt. Einige cadmiumorganische Verbindungen werden als Katalysatoren für organische Synthesen verwendet. Cadmiumdialkyl - Dithiocarbamate haben fungizide Eigenschaften.

Zinnorganische Verbindungen

Zinnorganische Verbindungen sind metallorganische Verbindungen mit einer oder mehrerer Sn – C - Bindungen, die sich mit wenigen Ausnahmen vom vierwertigen Zinn ableiten. Diese Verbindungen haben die allgemeine Formel $R_{(n+1)}SnX_{(3-n)}$ (R für Alkyl- oder Arylgruppen, X für Halogen, Wasserstoff-, Hydroxy- oder Acyloxy-Gruppen).

Von den zahlreichen bekannten zinnorganischen Verbindungen, deren erster Vertreter bereits 1849 hergestellt wurde $[(C_2H_5)_2SnJ_2]$, haben eine ganze Reihe erhebliche technische Bedeutung erlangt, insbesondere die Di- und Tributyl-, Dioctyl- und Triphenyl - Verbindungen. Bei der Herstellung dieser zinnorganischen Verbindungen geht man zumeist von den Tetraalkyl – Zinnverbindungen aus, die aus Sn - Halogeniden durch Grignard - Reaktion oder Transmetallierung mit Al-, Li- oder Na-organischen Verbindungen oder aus Alkylhalogeniden mit Zinntetrachlorid und Natrium hergestellt werden. Tetraorganozinnverbindungen mit vier verschiedenen organischen Resten sind optisch aktiv. Auch die Umsetzung der Verbindungen R_4Sn mit Zinnhalogeniden liefert durch Komproportionierung Alkylzinnhalogenide, aus denen die meisten übrigen zinnorganischen Verbindungen hergestellt werden können (zB. Alkylzinnhydroxide, -oxide oder -hydride).

Zinnorganische Verbindungen sind flüssig oder fest. Die Vertreter mit kleinen Alkylresten sind äußerst toxisch; Triorganozinnverbindungen mit den Resten $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$ und $-C_6H_5$ gelten als giftig (Einstufung nach Chemikalienrecht).

Zinnorganische Verbindungen finden Anwendung in der Landwirtschaft als Biozide (Fungizide), im medizinischen Bereich als Desinfektionsmittel, in der Farbenindustrie als Antifoulingmittel, in der Kunststoffherstellung als Stabilisatoren, als Beschichtungsstoffe für Glas, als Hydrophobierungsmittel für Textilien sowie als Katalysatoren für die Kunststoffherstellung.

Quecksilberorganische Verbindungen

Von Quecksilber sind zahlreiche metallorganische Verbindungen mit einer gegen Wasser und Luft bemerkenswerten Beständigkeit bekannt. Die quecksilberorganischen Verbindungen leiten sich fast ausnahmslos vom zweiwertigen Quecksilber ab, wobei zwei Verbindungstypen auftreten: zum einen die Dialkyl-, Diaryl- und Alkylarylquecksilberverbindungen (R_1-Hg-R_2 mit R_1 und R_2 als organischen Resten) und zum anderen die Alkyl- oder Arylquecksilberverbindungen mit einem Heteroatomrest am Quecksilber ($R-Hg-X$ mit R als organischem Rest und X als Halogen oä.).

Quecksilberorganische Verbindungen werden in der Regel durch Umsetzung von $HgCl_2$ mit lithiumorganischen Verbindungen, durch Umsetzung von $Hg(O-CO-CH_3)_2$ mit Alkylboranen, durch Mercurierung (Wasserstoff – Metall - Austausch an Quecksilberacetat) oder durch Elektroalkylierung hergestellt. Verwendung finden quecksilberorganische Verbindungen in der organischen Synthese (als Katalysatoren) und als antimykotische und antibakterielle Haut- und Schleimhautantiseptika (insbesondere Quecksilber – Phenyl - Verbindungen).

Bleiorganische Verbindungen

Bei der Herstellung von bleiorganischen Verbindungen setzt man reaktive metallorganische Verbindungen (Grignard - Verbindungen oder aluminiumorganische Verbindungen) mit zweiwertigen Bleisalzen um, wobei zunächst PbR_2 - Verbindungen entstehen, die über Hexaalkyldiblei (Pb_2R_6) in Tetraalkylblei übergehen; analog entstehen die Bleiaryle. Andere Verfahren bedienen sich elektrolytischer Methoden oder der Umsetzung von Bleilegierungen mit organischen Haliden oder Estern.

Bleiorganische Verbindungen sind in der Regel hochtoxisch und werden daher nur sehr eingeschränkt verwendet. Prominentester Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das Tetraethylblei, welches als Antiklopfmittel für benzingetriebene Motoren viele Jahrzehnte in Verwendung stand. Weitere Anwendungsgebiete sind die Polymerherstellung (Stabilisatoren) und die Katalyse (radikalische Polymerisationen).

1.2 Gewinnung oder Derivatisierung von Naturstoffen

Als Naturstoffe bezeichnet man Substanzen aus Pflanzen, Tieren oder Mikroorganismen, die überwiegend aus deren Sekundär-, im weiteren Sinn aber auch aus deren Primärstoffwechsel stammen. Die Primärstoffe kommen dabei ubiquitär in der belebten Natur vor, das Vorkommen der Sekundärstoffe beschränkt sich zumeist auf bestimmte Organismen(arten).

Während der Begriff Naturstoffe heute nahezu ausschließlich auf bestimmte organische Stoffe natürlichen Ursprungs bezogen wird, wurden früher auch Stoffe mineralischen Ursprungs hinzugerechnet (zB. Steine, Mineralien, Siedesalz etc.).

Die Naturstoffe werden eingeteilt nach

- ihrer chemischen Struktur (zB. Alkaloide, Amine, Aminosäuren, aromatischen Verbindungen, Fettsäuren, Flavonoide, Kohlenwasserstoffe, Lipide, Nucleotide, Nucleinsäuren, Mono-, Oligo- und Polysaccharide, Steroide, Terpene etc.)
- ihrer biogenetischen Herkunft (zB. Acetogenine, Eicosanoide, Isoprenoide, Polyketide etc.).
- ihrer Funktion und Wirkung (zB. Antibiotika, Antikörper, Farbstoffe, Enzyme, Gifte, Hormone, Wuchsstoffe, Pheromone, Vitamine etc.).

Naturstoffe zeichnen sich durch außerordentliche strukturelle Vielfalt aus und besitzen vielfältige Wirkungen. Die Bedeutung und Funktion der meisten Primärstoffe wird in der Regel gut verstanden, über die Bedeutung und Funktion vieler Sekundärstoffe ist dagegen oft nur wenig bekannt. Zahlreiche Naturstoffe wurden und werden in der volksmedizinischen Heilkunde verwendet; aus zahlreichen Naturstoffen werden durch Abwandlung der natürlichen Strukturen auf chemischem oder biochemischem Weg zB. Wirkstoffe für Arzneimittel oder Pflanzenschutzmittel hergestellt. Für die Gewinnung komplizierter natürlicher Wirkstoffe oder Naturstoffderivate, deren chemisch - synthetische Herstellung nicht möglich oder zu teuer ist, werden mittlerweile biotechnische oder gentechnische Methoden wichtig (zB. Gewinnung von wertvollen Inhaltsstoffen aus pflanzlichen Zellkulturen, Peptidhormonen und Proteinen wie Insulin, Wachstumshormonen etc.).

In manchen Anwendungsgebieten wie zB. der Lebensmittelchemie oder der Kosmetik unterscheidet man mittlerweile zwischen natürlichen Zusatzstoffen und „naturidenten“ Stoffen, wenn letztere total synthetisch hergestellt werden.

Die Chemie der Naturstoffe befasst sich mit der Isolierung, Partial- und Totalsynthese, Strukturaufklärung und Aufklärung der Biogenese von Naturstoffen. Wesentliche Fortschritte bei der Strukturaufklärung und Synthese wurden in jüngster Zeit bei Stoffen wie Terpenoiden, Morphinen, Penicillin, Chlorophyll, Campher, Hämin, Chinin, Tropin, Vitamin B₁₂, Erythromycin etc. erzielt.

Eine scharfe Abgrenzung der Naturstoffchemie von der übrigen organischen Chemie ist heute nicht mehr möglich. Daher wird das Gesamtgebiet der extensiv erweiterten Naturstoff - Chemie auch als „bioorganische Chemie“ bezeichnet.

Im folgenden werden beispielhaft einige Prozesse der Gewinnung oder Derivatisierung von Naturstoffen dargestellt, die abwasserrelevant sind und teilweise in Österreich ausgeführt werden. Beschrieben werden nur solche Prozesse, deren Abwasserprobleme noch nicht im Geltungsbereich anderer Spartenverordnungen behandelt wurden. Unter Derivatisierung versteht man dabei die Umwandlung einer chemischen Verbindung in ein Folgeprodukt (einen Abkömmling) in einem oder mehreren Reaktionsschritten. Das Derivat steht zur Ausgangssubstanz in enger chemischer Verwandtschaft.

1.2.1 Cellulose - Derivate

Cellulose ist ein wasserunlösliches Polysaccharid der formalen Bruttozusammensetzung $[(C_6H_{10}O_5)_n]$. Cellulose wird als Naturprodukt direkt geerntet (Baumwolle) oder durch chemischen Aufschluss cellulosehaltiger natürlicher Rohstoffe gewonnen (Leinen, Holz, Schilf, Gras etc.). Das Verfahren der Gewinnung von Cellulose durch chemischen Aufschluss von pflanzlichen Rohstoffen wird in den Erläuterungen zur AEV Gebleichter Zellstoff ausführlich beschrieben.

Die weitaus größten Mengen an Cellulose werden in der Papier- und Textilindustrie direkt verbraucht. Ein ständig steigender Celluloseanteil wird jedoch einer chemischen Derivatisierung zugeführt. Bei dieser Derivatisierung werden durch polymeranaloge Reaktionen chemisch modifizierte Cellulosen erzeugt. Gängige Reaktionen sind Veresterungs- oder Veretherungsreaktionen (Substitution der Hydroxy - Wasserstoffatome der Anhydroglucose - Einheiten durch anorganische oder organische Gruppen), formaler Austausch von Hydroxy - Gruppen gegen funktionelle Gruppen ohne Bindung an ein Sauerstoffatom (zB. Desoxycellulosen), intramolekulare Wasserabspaltung (Anhydrocellulosen) oder Oxidationsreaktionen (Aldehyd-, Keto- oder Carboxycellulosen). Cellulose - Derivate sind auch über andere Reaktionen herstellbar, zB. durch Vernetzungs- oder Propfco-polymerisationen.

Da bei all diesen Reaktionen eine Vielzahl von Reagenzien eingesetzt wird bzw. eine Vielzahl von Reaktionen ablaufen und zusätzlich die Substitutions- und Polymerisationsgrade der Derivate stark variiert werden können, ist eine umfangreiche Palette von wasserlöslichen und -unlöslichen Cellulosederivaten bekannt. Großtechnisch produzierte Cellulose - Derivate sind die Cellulose - Ester und die Cellulose - Ether.

Cellulose-Ester

Cellulose-Ester sind Derivate, die durch Veresterung von Zellstoff oder Linters (Baumwolle) mit anorganischen und/oder organischen Säuren (-derivaten) hergestellt werden; eingesetzt werden auch Säuregemische. Von den organischen Estern haben jene der C_2 - bis C_4 - Monocarbonsäuren wie zB. Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Celluloseacetopropionat und Cellulosepropionat sehr große technische Bedeutung erlangt. Auch Ester der organischen Dicarbonsäuren sind bekannt (Celluloseacetophthalat). Die wichtigsten anorganischen Celluloseester sind Cellulosenitrat und das intermediäre Cellulosexanthogenat. Auch Celluloseester, die organische und anorganische Säurereste enthalten, sind technisch in Verwendung (zB. Celluloseacetosulfat).

Für die Herstellung der organischen Celluloseester werden bevorzugt die Anhydride der organischen Säuren als Veresterungsreagenzien eingesetzt; die Umsetzung erfolgt in einem organischen Lösungsmittel (zB. Eisessig oder Methylenchlorid) meist in Gegenwart starker Säuren (Schwefel- oder Perchlorsäure) als Katalysatoren. Parallel mit der Umsetzung findet ein gewollter teilweiser hydrolytischer Abbau der Cellulose statt. Die organischen Celluloseester und das Cellulosenitrat sind wasserunlösliche thermoplastische Massen (ausgenommen die Halbestere der Dicarbonsäuren), deren Eigenschaften und Verwendung vom Säurerest sowie vom Substitutions- und Polymerisationsgrad abhängen.

Bei Celluloseacetat (CA) entstehen während der Herstellung zunächst in den Lösungsmitteln lösliche, vollständig acetylierte Produkte (Primäracetate, Triacetate). Für viele Einsatzgebiete ist eine vollständige Acetylierung der Cellulose nicht erwünscht oder erforderlich, daher werden die Primäracetate zu Sekundäracetaten partiell hydrolysiert (durch Wasserzugabe). Die Verarbeitung erfolgt zu Spritzguss, Rotations- und Extrusionsformen, Fasern etc. Betreffend die Herstellung von Celluloseacetat-Fasern wird auf die Erläuterungen zur AEV Chemiefasern verwiesen.

Celluloseacetobutyrate (CAB) werden durch Mischveresterung von Cellulose mit den Anhydriden der Essig- und Buttersäure hergestellt. CAB zeichnen sich durch hohe Festigkeit und Zähigkeit sowie geringes Wasseraufnahmevermögen aus.

Als Celluloseacetopropionat (CAP) werden Mischester der Cellulose mit Essig- und Propionsäure bezeichnet. Sie werden analog zu CA oder CAB hergestellt und als thermoplastische Kunststoffe verwendet.

Cellulosenitrat (CN) ist der wichtigste anorganische Celluloseester. Cellulosenitrat ist eine weiße, faserige Masse, die beim Entzünden (auch in Abwesenheit von Sauerstoff) spontan und ohne Rauchentwicklung verbrennt. CN wird in unterschiedlichen Veresterungsgraden, die über den Stickstoffgehalt des Produkts bestimmt werden, hergestellt. Dabei wird Cellulose oder Linters mit Nitriersäuren behandelt (ternäres System von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser). Verwendung findet CN bei der Herstellung von Lacken, plastischen Massen, Collodium, Klebstoffen und Explosivstoffen.

Celluloseether

Celluloseether sind Derivate, die durch partielle oder vollständige Substitution der Wasserstoffatome der Hydroxy - Gruppen der Cellulose durch Alkyl- oder Arylgruppen, die funktionelle anionische, kationische oder nichtionische Gruppen enthalten, hergestellt werden. Die Veretherung der Cellulose wird in der Regel durch Einwirkung von Alkyl- oder Arylhalogeniden (zB. Methyl-, Ethyl- oder Benzylchlorid, 2 - Chlorethyl - Diethylamin, Chloressigsäure), Epoxiden (zB. Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxid, Glycidol, Glycidiltrimethylammoniumchlorid) oder aktivierten Olefinen (zB. Acrylnitril, Acrylamid, Vinylsulfonsäure) auf mit Basen (meist mit NaOH) aktivierte Cellulose durchgeführt; die Veretherung kann auch in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels erfolgen.

Rohe Celluloseether enthalten herstellungsbedingt Nebenprodukte (anorganische Salze, Hydrolyseprodukte der Veretherungsreagenzien), die mittels Waschen mit wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln oder nur mittels heißem Wasser entfernt werden müssen. Derivate aus der Umsetzung mit mehr als einem Veretherungsmittel werden als Cellulose - Mischether bezeichnet (zB. Methylhydroxyethyl - Cellulose).

Die einzelnen Derivate werden in einem breiten Typenspektrum (variierend mit Substitutionsgrad, Polymerisationsgrad und Lösungsviskosität) angeboten. Sie werden eingesetzt als Filmbildner, Klebstoff, Emulgatoren, Schutzkolloide, Stabilisatoren, Waschhilfsmittel, Avivagemittel, Plastifizierungs- und Retentionsmittel sowie als Verdickungsmittel für Lösungen auf der Basis von Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Mengenmäßig bedeutendste Celluloseether sind Carboxymethylcellulose, gefolgt von Methylcellulose (einschließlich Methylhydroxyalkylcellulosen) und Hydroxyethylcellulose. Weitere technisch bedeutsame Celluloseether sind Carboxymethylhydroxyethylcellulose, Ethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose und Hydroxypropylcellulose.

Carboxymethylcellulose (CMC) ist das Natriumsalz des Glykolsäureethers der Cellulose (Celluloseglykolat). CMC wird technisch hergestellt durch Umsetzung von Alkalicellulose mit Monochloressigsäure bzw. deren Natriumsalz in Ab- oder Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels (zB. Isopropanol). Die bei der Veretherung anfallende CMC enthält NaCl, Natriumglykolat und Natriumdiglykolat als Reaktionsprodukte; sie wird mit einem wasserhaltigen organischen Lösungsmittel gewaschen. Handelsübliche CMC ist ein farbloses Granulat, welches mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1,5 und einem weiten Bereich von Lösungsviskositäten angeboten wird. CMC besitzt ein sehr breites Einsatzspektrum (Haupt Einsatzgebiet als Builder in Wasch- und Rei-

nigungsmitteln, daneben in pharmazeutischen und kosmetischen Produkten, in Nahrungs- und Genussmitteln als Emulgator und Bindemittel etc.).

Als Methylcellulose (MC) werden die Methylether der Cellulose bezeichnet, die bei Einwirkung von Methylierungsmitteln wie Dimethylsulfat, Methylchlorid oder Methyljodid auf Cellulose in alkalisch reagierenden Verbindungen entstehen. Die technische Herstellung von MC erfolgt ausschließlich durch Umsetzung von Alkalicellulose mit Methylchlorid in Gegenwart oder Abwesenheit organischer Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur und unter Druck. Das entstehende MC wird mit heißem Wasser gewaschen, um Reaktionsnebenprodukte wie Methanol, Dimethylether oder Kochsalz zu entfernen. Als MC werden auch Cellulosemischether bezeichnet, die neben einem dominierenden Gehalt an Methylgruppen zusätzlich Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylgruppen enthalten, die über die entsprechenden Epoxide im Verlauf des Methylierungsprozesses durch Mischveretherung eingeführt werden.

Hydroxyethylcellulosen (HEC) sind Celluloseether, die technisch durch Veretherung von Alkalicellulose mit Ethylenoxid hergestellt werden. Die primären Hydroxy - Gruppen der bei dieser Veretherungsreaktion in das Cellulosemolekül eingeführten (2-Hydroxyethyl) - Gruppen zeichnen sich gegenüber den cellulosischen Hydroxygruppen durch erhöhte Reaktivität aus und reagieren mit Ethylenoxid weiter unter Bildung von Polyethylenseitenketten. Verwendung finden sie als Verdickungsmittel, Bindemittel oder Schutzkolloide in verschiedenen Einsatzgebieten.

Ethylcellulosen (EC) sind nichtionische Celluloseether, die ebenfalls technisch durch Umsetzung von Alkalicellulose mit Ethylenoxid hergestellt werden. Handelsübliche Ethylcellulosen mit einem Substitutionsgrad von 2,2 bis 2,6 sind thermoplastisch und werden mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden angeboten. Sie dienen zur Herstellung von Folien, Lacken, thermoplastischen Massen, Bindemitteln für Druckfarben etc.

Hydroxypropylcellulosen (HPC) sind Derivate, die durch Umsetzung von Alkalicellulosen mit Propylenoxid (Methyloxiran) hergestellt werden. Verwendet werden sie als Verdickungsmittel, Bindemittel, Emulgatoren, Stabilisatoren, Schutzkolloide und Filmbildner.

1.2.2 Protein - Derivate

Der Begriff Protein ist eine Sammelbezeichnung für natürlich vorkommende Copolymere, die sich in der Regel aus 20 verschiedenen α - Aminosäuren als Monomeren zusammensetzen. Von den

nahe verwandten Polypeptiden werden sie auf Grund ihrer Größe unterschieden, wobei die Abgrenzung nicht immer streng durchführbar ist; ab etwa 100 Monomerresten (Aminosäuren) spricht man in der Regel von Proteinen. Es ergeben sich dabei Copolymere mit Molmassen von 10 000 bis mehrere Millionen.

Proteine können durch chemische, biochemische, gentechnische oder biologische Verfahren hergestellt oder aus Naturstoffen gewonnen werden. Die Isolierung einzelner Proteine aus biologischem Material (zB. aus Zellkulturen) und ihre Reinigung erfolgt klassischerweise durch fraktionierte Fällung mit Salzen (zB. Ammoniumsulfat) oder mit organischen Lösungsmitteln (zB. Aceton), durch Adsorption (zB. an Hydroxylapatit), durch Ionentausch- oder Gelchromatografie, diverse Elektrophoreseverfahren, präparative Ultrazentrifugation uä. Neben den Haupteinsatzgebieten von Proteinen und Proteinprodukten in der Nahrungs- und Futtermittelindustrie finden diese auch Verwendung in Form von Eiweißfasern, Kunststoffen und -leimen, Gelatine, Kollagen, Eiweiß-Hydrolysaten für kosmetische Zwecke etc.

Proteinfasern können aus regeneriertem pflanzlichem (Ardein aus Erdnüssen, Zein aus Mais) oder tierischem (Casein aus Milch) Eiweiß bestehen. Die Eiweißprodukte werden in Alkalien gelöst, filtriert, gereinigt, durch Düsen in ein Säurebad gepresst, verstreckt und mit Formaldehyd oder Aluminiumsulfat gehärtet. Mit Peroxiden, Natriumhypochlorit oder Natriumhydrogensulfid sind die Proteinfasern bleichbar und mit allen für die Wollfärberei anwendbaren Farbstoffen färbbar.

Caseinate stellt man durch Neutralisation der Casein - Phosphorsäureester mit Alkalien oder Erdalkalien her. Casein ist ein Folgeprodukt der Milchverarbeitung; bezüglich seiner Gewinnung siehe die Erläuterungen zur AEV Milchwirtschaft. Caseinate sind salzartige, farb-, geruch- und geschmacklose Verbindungen, die in Wasser löslich sind. Man verwendet sie als Textilhilfsmittel, Netzmittel, Nährpräparate und Anstrichstoffe. Caseinkunststoffe entstehen durch Einwirkung von Formaldehyd auf plastifiziertes Casein (Härtung).

Alginate gewinnt man durch Extraktion von Alginsäure aus Algen mittels Sodalösung. Die entstandene Natriumalginat - Lösung wird gereinigt und in ein Fällbad mit schwach saurer CaCl_2 - Lösung gepresst; es entstehen Alginatfasern. Nach dem Nassspinnen kann eine Metallisierung der Filamente angeschlossen werden. Als Nachbehandlung wird oft zur Erhöhung der Beständigkeit Berylliumacetat eingesetzt.

1.2.3 Tallöl

Tallöl ist ein wichtiges Nebenprodukt der Sulfatzellstoffherzeugung. Es wird aus der Schwarzlauge des Aufschlusses von harzreichen Hölzern (Kiefer, Fichte) mit $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH}$ gewonnen. Beim Eindampfen der Schwarzlauge fällt Tallölseife an. Aus der Tallölseife wird durch Ansäuern das Roh-tallöl als dunkelbraune übelriechende zähflüssige Masse gewonnen.

Tallöl ist ein Gemisch aus Fettsäuren, Harzsäuren, Oxysäuren und anderen oxidierten Harz- oder Fettsäuren sowie unverseifbaren Komponenten. Die Zusammensetzung schwankt in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Holzes mit dessen geografischer Herkunft mit einem Gehalt von 15 – 55 % Fettsäuren, 20 – 65 % Harzsäuren, 1 – 8 % Oxysäuren und 6 – 30 % Unverseifbarem.

Durch Destillation wird Tallöl in Fettsäuren und Tallharz sowie in einen Vorlauf und in Tallpech fraktioniert. Vorlauf und Tallpech werden verbrannt. Die Tallöl - Fettsäuren bestehen aus Linol- und konjugierten C_{18} - Fettsäuren (45 – 65 % der Gesamtfettsäuren), Ölsäure (25 – 45 % der Gesamtfettsäuren), 5-9-12 - Octadecatriensäure (5 – 12 % der Gesamtfettsäuren) und gesättigten Fettsäuren (1 – 3 % der Gesamtfettsäuren). Tallharz ist zusammengesetzt aus Abietinsäure (30 – 43 %), Dehydroabietinsäure (21 – 35 %), Palustrinsäure (8 – 12 %) sowie Dihydroabietinsäure (7 %), Neoabietinsäure sowie anderen Harzsäuren.

Die Fettsäuren sind Rohstoffe für diverse technische Produkte (zB. Alkydharze für die Lackherstellung), die Harzsäuren werden – teilweise nach chemischer Modifikation – zu Papierleimungsmitteln oder Rohstoffen für Klebstoffe etc. verarbeitet.

1.2.4 Pektine

Pektine sind als hochpolymere Kohlenhydrate Bestandteile des pflanzlichen Zellgewebes, wo sie zusammen mit Cellulose und Hemicellulose ein wichtiges Strukturelement darstellen, welches entscheidend ist für die Konsistenz der Pflanzen und deren Veränderung im Zuge des Wachstums. Technisches Pektin wird als isoliertes gereinigtes Polymer durch Extraktion aus geeignetem pflanzlichen Material - zumeist Zitrusfrüchteschnitzeln oder Apfeltrester - gewonnen. Handelspektin (Trockenpektin) wird als Lebensmittelzusatzstoff verwendet und kommt auf Grund seiner Eigenschaften wie zB. Geliervermögen, stabilisierende und viskositätserhöhende Wirkung, relative Hitzebeständigkeit im sauren Milieu in einer Vielzahl von Produkten zur Anwendung (Speiseeis, Ketchup, Gelierzucker, Saucen, Marmeladen, Gelees, Milchprodukten, Süßwaren etc.).

Die Herstellung läuft in den Prozessschritten Hydrolyse und Extraktion des pflanzlichen Rohmaterials, Trennung und Reinigung des flüssigen Extraktes, Entesterung (bei Herstellung niedrig veresterter Pektine), Isolierung des Pektins aus der Lösung, Trocknung, Mahlung mit Homogenisierung des Reinpektins ab. Die als Ausgangsmaterial verwendeten getrockneten pflanzlichen Rohstoffe (in der Regel Apfel- oder Zitrusfrüchtetrester) werden mit heißem Wasser unter Zusatz von Mineralsäure (Salpetersäure) extrahiert. Die im Extrakt enthaltenen Pektine werden abfiltriert (unter Einsatz von Siebmaschinen, Pressen, Filtern oder Zentrifugen sowie einer großen Menge an Filterhilfsmitteln wie Kieselgur, Perlit etc.). Der Reinextrakt aus der Filtration (Flüssigpektin) wird durch Fällung mit Aluminiumsalzen oder mit Alkohol weiterverarbeitet. Bei der Aluminiumfällung werden konzentrierte Lösungen von Aluminiumsulfat oder -chlorid sowie Ammoniak oder Soda dem Reinextrakt zugesetzt. Bei der Alkoholfällung kommen Methanol, Ethanol oder Isopropanol zum Einsatz, die großteils wiedergewonnen und im Kreislauf geführt werden können. Im Anschluss an die Fällung wird der Fällungsniederschlag mit stark saurer alkoholischer Lösung gewaschen. Das Endprodukt dieser Operationen ist eine alkoholische Pektin - Suspension.

Durch weitere Säurebehandlung der Suspension in alkalischer Lösung können die gewünschten Eigenschaften des Pektins eingestellt werden, wobei durch Wahl der Alkoholart Entesterungen (Verseifungen) oder Veresterungen stattfinden können (bei Ethanol oder Isopropanol Entesterung, bei Methanol Veresterung). Das fertige Reinpektin wird gewaschen, entwässert und getrocknet. Das Reinpektin kommt als weißes (Zitrus) bis leicht bräunliches (Apfel) Pulver in den Handel.

1.2.5 Xanthan

Xanthan ist ein vom Bakterienstamm *Xanthomonas campestris* abgeschiedenes hochpolymeres Heteropolysaccharid. Zur industriellen Herstellung wird eine submerse Gärung unter starker Belüftung im Chargenverfahren oder kontinuierlich durchgeführt. Dem Gärmedium werden Glucose, eine Stickstoffquelle, Phosphat- und Magnesiumverbindungen sowie Spurenelemente zugesetzt. Die Aufarbeitung des Gäransatzes besteht aus einer Zentrifugation oder Filtration und einer Fällung mit Methanol oder Isopropanol (ähnlich der Pektinherstellung). Die hohe Viskosität der Gärflüssigkeit erfordert vor der Filtration eine Verdünnung mit Wasser. Der im Vakuum oder mit Heißluft getrocknete Niederschlag wird durch Mahlen und Sieben zum Handelsprodukt aufbereitet.

Die Anwendungsmöglichkeiten von Xanthan sind vor allem vom Viskositätsverhalten und stabilisierenden Vermögen seiner Hydrokolloides bestimmt. Es wird bevorzugt als Stabilisierungs-, Binde-, Verdickungs- und Papierhilfsmittel eingesetzt.

1.3 Organische Zwischenprodukte und Feinchemikalien

Der Begriff Zwischenprodukt (Intermediate) wird in der Chemie in unterschiedlicher Weise gebraucht. In der chemischen Industrie oder technischen Chemie bezeichnet man damit chemisch reine Verbindungen, die man aus Rohstoffen oder daraus gewonnenen Substanzen oft in sehr großen Mengen gewinnt und zur Synthese von Fertigprodukten verwendet. Eine früher gebräuchliche Bezeichnung für Zwischenprodukte war Halbfabrikate.

In der Präparativen Chemie versteht man unter Zwischenprodukten auch komplizierter aufgebaute Produkte, die aus einfachen Ausgangsstoffen (Edukten) in gegebenenfalls mehrstufiger Synthese aufgebaut – ihrerseits als Ausgangsstoffe für weitere Synthesen dienen. Gelegentlich verwendet man für diese Zwischenprodukte – insbesondere in der Naturstoffchemie – auch die Bezeichnung Relais - Substanzen oder Synthons. Synthesezwischenprodukte werden als solche isoliert und gereinigt, ehe sie weiterverarbeitet werden; lediglich bei Eintopfreaktionen verzichtet man auf die Abtrennung.

Feinchemikalien sind Produkte (Endprodukte) hoher Reinheit aus chemischen Reaktionen, die im technischen Maßstab oder im Labormaßstab hergestellt werden. Die chemische Reinheit bezieht sich auf den Grad der Freiheit von Verunreinigungen. Eine scharfe begriffliche Abgrenzung zwischen den Bezeichnungen Ausgangsmaterial (Edukte), Zwischenprodukte (Intermediate) und Endprodukt zu ziehen fällt schwer und ist im Einzelfall nicht ohne Willkür möglich. Beispielsweise kann Acrylnitril für einen Produzenten ein Endprodukt sein, für einen Verarbeiter und Kunststoffhersteller jedoch ein Rohstoff bzw. Ausgangsmaterial und für einen Dritten ein in der eigenen Produktionsanlage hergestelltes Zwischenprodukt. Nicht selten wird auch der Begriff Zwischenprodukt für instabile und kurzlebige, intermediär bei Stufenreaktionen auftretende Verbindungen benutzt.

Organische Zwischenprodukte und Feinchemikalien werden in einer nicht überblickbaren Vielfalt hergestellt. Die dazu verwendeten Anlagen können einerseits Großanlagen sein, in denen wenige Produkte stets gleichbleibend in hohen Tonnagen hergestellt werden, und andererseits Mehrzweckanlagen, in denen im Zuge stark variierender Produktionsprogramme mit hoher Flexibilität

und kleiner Tonnage (oft nur einige Hundert Kilogramm) eine Vielzahl von Stoffen produziert wird. Die chemischen Reaktionen werden zumeist in beheizbaren und/oder kühlbaren Rührwerkskesseln unterschiedlicher Bauart und Materialien ausgeführt. Anschließend an die Reaktionen erfolgt die Produktgewinnung durch Reinigungsmaßnahmen wie Filtration, Zentrifugieren, Destillation oder Extraktion. Der Vorteil von Mehrzweckanlagen liegt dabei darin, dass ohne anlagentechnische Änderungen jederzeit ein Produktwechsel stattfinden kann - durch anlagentechnische Ausgestaltung und variable Produktionsplanung können Produktpaletten bis zu 500 Endprodukten hergestellt werden.

Anschließend werden beispielhaft einige stark abwasserrelevante Verfahren der Herstellung von organischen Zwischenprodukten und Feinchemikalien beschrieben.

Ortho - Phthaldialdehyd

Ortho - Phthaldialdehyd ($C_8H_6O_2$) wird verwendet zur Fluoreszenzanalyse von primären Aminen, Harnstoffen, Aminoazuckern und Aminosäuren sowie als Reagenz zur Derivatisierung von Aminen oder Aminosäuren bei der Trennung mittels HPLC u.ä. Es wird hergestellt aus Dichlorxylyl (Xylylendichlorid) durch Reaktion mit Natriumnitrit in verdünnter Salpetersäure. Das Reaktionsprodukt wird mit Toluol extrahiert. Der Toluolextrakt wird mit $NaHCO_3/NaCl$ - Lösung gewaschen. Der gewaschene Extrakt wird eingeengt im Vakuum, mit Kieselgel versetzt und filtriert. Von dem entstehenden Konzentrat wird das Toluol im Vakuum abdestilliert, danach das Produkt in Diisopropylether übergeführt und abgekühlt. Durch Zentrifugieren wird das Endprodukt vom Lösungsmittel abgetrennt.

Formamidinsulfinsäure (FAS)

Als Sulfinsäuren bezeichnet man organische Verbindungen der allgemeinen Formel $R-S(O)OH$, wobei R ein Alkyl- oder Arylrest sein kann und der Schwefel die Oxidationszahl + 4 aufweist. Sulfinsäuren haben asymmetrische, pyramidale Molekülstruktur mit Schwefel als chiralem Zentrum. Die freien Säuren sind instabile Verbindungen, die bei längerer Aufbewahrung unter Abspaltung von Wasser zu Sulfonsäuren und Thiosulfonsäureestern disproportionieren.

Eine chemisch stabile Verbindung mit großtechnischer Bedeutung ist die Formamidinsulfinsäure (Aminoiminomethansulfonsäure, $CH_4N_2O_2S$). Die Herstellung von FAS erfolgt aus Thioharnstoff und Wasserstoffperoxid. Bei der Produktion wird Thioharnstoff in Wasser gelöst und die Lösung

mit H_2O_2 zur Reaktion gebracht. Dies erfolgt durch gleichzeitiges Dosieren der Reaktionspartner in einem mit Rührern ausgestattetem Reaktor; die Reaktionswärme wird durch Verdampfungskühlung abgeführt. Das Reaktionsprodukt fällt als Kristallbrei an, der unter Abkühlung der Mutterlauge diskontinuierlich aus dem Reaktor abgezogen werden muss. Die Feststoffabtrennung erfolgt mittels Zentrifuge; anschließend wird das Produkt in einem Wirbelschichttrockner getrocknet. Die aus der Reaktion abgezogene Mutterlauge stellt das Abwasser dar, welches aufgrund der Instabilität von FAS in wässriger Lösung einer starken chemischen Umwandlung unterliegt und mit einer Vielzahl unterschiedlicher schwefel- und stickstofforganischer Verbindungen belastet ist.

FAS wird als reduktives, alkalisch aktivierbares Bleichmittel in der Papierindustrie, speziell der Altpapierverwertung, eingesetzt. Weiters wird es als Reduktions- und Bleichmittel in der Textil- und Faserindustrie (zB. Nachbehandlung von Dispersionsdrucken, Abziehen von Fehlfärbungen, Reinigung von Färbeanlagen) sowie als Starter für Acrylfaser- und Melaminharzherstellung eingesetzt.

Glyoxylsäure

Glyoxylsäure (auch Oxo - Essigsäure, OHC-COOH) ist die einfachste Aldehydcarbonsäure. Sie ist in der Natur weit verbreitet und tritt besonders in unreifen Früchten häufig auf. Sie findet technische Verwendung bei der Desaminierung oder Transaminierung von Purinen und Aminosäuren, bei der Synthese von Alanin, Vanillin, Wirkstoffen für Antibiotika und Pflanzenschutzmitteln, bei der Herstellung von Komplexbildnern etc. Glyoxylsäure reagiert bifunktionell als Aldehyd und als Säure, so dass sie zu einer Reihe von großtechnisch interessanten Reaktionen mit Säuren und Basen, Aldehyden oder Aminen befähigt ist.

Die Herstellung der Glyoxylsäure kann auf mehreren Wegen erfolgen

- Oxidation von Glyoxal (Glyoxal wird in 10 – 50 %iger Lösung mit Salpetersäure oder Stickoxiden behandelt; die Gewinnung des Endproduktes erfolgt durch Abkühlung und Kristallisation)
- Oxidation von Acetaldehyd (bei der Oxidation von Acetaldehyd zu Glyoxyl kann durch Änderung der Temperatur und der Salpetersäurekonzentration die Reaktion zugunsten der Bildung von Glyoxylsäure verschoben werden)
- Oxidation von Ethylen (in Gegenwart von Palladium - Salzen oxidiert man in einer Gas – Flüssigkeits - Reaktion Ethylen mit Salpetersäure)

- Ozonolyse (durch Einwirkung von Ozon auf wässrige Malein- oder Fumarsäurelösungen erhält man Glyoxylsäure mit äquimolaren Mengen an Ameisensäure und Kohlensäure)
- kathodische Reduktion von Oxalsäure in wässriger Lösung.

1.4 Abwasseranfall und –beschaffenheit

Bei den in Kapitel 1.1 bis 1.3 geschilderten organisch - chemischen Herstellungsprozessen können folgende Anfallstellen für Abwasser identifiziert werden:

- Reaktionslösungen und Mutterlaugen
- Waschwasser aus der Rohstoff-, Zwischen- und Endproduktreinigung
- Vakuumerzeugung (Dampfinjektion, Wasserringpumpen)
- wässrige Kondensate aus der Produktkühlung
- Abluftreinigung mit wässrigen Systemen
- Anlagenreinigung, Verluste.

Abwasser aus organisch - chemischen Herstellungsprozessen ist immer hoch belastet mit organischen Inhaltsstoffen, wobei deren Zusammensetzung - speziell bei Mehrzweckanlagen - starken Schwankungen unterworfen ist.

Die Reaktionen in organisch - chemischen Synthesen verlaufen meist vielstufig, wobei die Methoden und Zwischenprodukte sowie die anfallenden unerwünschten Reststoffe denen anderer Zweige der chemischen Industrie (zB. Herstellung von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, Pharmazeutika) stark ähneln. Die Konzentrationen der Inhaltsstoffe des ungereinigten Abwassers können sehr hoch liegen. Mit folgenden Schwankungsbreiten der Konzentrationen (in Milligramm pro Liter) kann im Einzelfall gerechnet werden:

	Gesamtabwasser		Teilstrom	
CSB	1000	- 10000	50000	- 200000
BSB₅	500	- 5000	10000	- 40000
TN_b	100	- 500	1000	- 2000
P - Ges.	15	- 30	70	- 150

Zusätzlich kann auch der Gehalt an anorganischen Stoffen wie zB. Sulfat, Nitrat, Ammonium oder Chlorid sehr hoch sein (einige Tausend Milligramm pro Liter).

Werden halogenierte organische Lösungsmittel eingesetzt (zB. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Methylenchlorid), so weist das Abwasser auch eine entsprechende Belastung mit diesen Inhaltsstoffen auf (bestimmt als AOX oder POX). Durch den in den letzten Jahren konsequent verfolgten Ausstieg aus dem Einsatz derartiger Stoffe konnten die abgeleiteten Frachten bedeutend gesenkt werden, eine vollständige Substitution (insbesondere von Methylenchlorid) ist aber nicht erreichbar.

Ein großer Teil der oxidierbaren Inhaltsstoffe des Abwassers wird von halogenfreien Lösungsmitteln verursacht (insbesondere Alkohol, Ester, Ether oder Ketone), welche in vielen Fällen nicht mehr mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand aus dem Abwasser zurückgewonnen werden können.

Weitere organische Stoffe, die im Rohabwasser des Herkunftsbereiches in Abhängigkeit von den hergestellten Produkten gefunden werden, sind Kohlenwasserstoffe, Tenside, Phenole und Aromaten, wobei letztere sehr häufig auf den Einsatz aromatischer Lösungsmittel zurückzuführen sind (insbesondere Toluol und Xylol).

Im Abwasser aus organisch - chemischen Herstellungsprozessen können auch Schwermetalle auftreten, wenn sie Bestandteil der Zielprodukte sind (zB. bei Herstellung von metallorganischen Verbindungen oder Schwermetallsalzen organischer Säuren) oder als Katalysatoren ua. in der Produktion verwendet werden.

Der produktionsspezifische und der Gesamtabwasseranfall aus der Herstellung organischer Chemikalien ist abhängig von der Produktionspalette und dem Produktionsumfang der einzelnen Werke. Allgemeingültige Zahlenangaben sind daher schwer möglich; die Spanne des spezifischen Abwasseranfalles für ein bestimmtes Produkt reicht von kleiner als 1 m³/t bis über 100 m³/t.

Abwasser aus organisch - chemischen Herstellungsprozessen ist prinzipiell einer biologischen Reinigung zugänglich. Diese Reinigung kann in einer eigenen Reinigungsanlage erfolgen oder gemeinsam mit organisch belastetem Abwasser aus anderen Herkunftsbereichen (zB. gemeinsam mit kommunalem Abwasser). Eine Vorbehandlung eines einzelnen Teilstromes ist immer dann erforderlich, wenn in dem Teilstrom organische oder anorganische Stoffe enthalten sind, die den bio-

logischen Abbau hemmen oder unter den biologischen Bedingungen der gemeinsamen Reinigung nicht oder zu langsam abgebaut werden. Eine Vorbehandlung kann aber auch aus Gesichtspunkten der Reduktion von Behandlungskosten oder der Vermeidung von Überlastungen der Anlage für die gemeinsame Reinigung erstrebenswert sein. Für die Vorbehandlung bieten sich sowohl physikalische wie auch chemische Verfahren oder deren Kombinationen an.

2 Geltungsbereich

Im Hinblick auf die in Kapitel 1 dargestellten Herstellungsprozesse wird der Geltungsbereich der AEV Organische Chemikalien eingegrenzt wie folgt:

1. Herstellung von metallorganischen Verbindungen mit chemischen oder physikalisch - chemischen Verfahren
2. Gewinnen oder Derivatisieren von organischen Naturstoffen mit biochemischen, chemischen oder physikalisch - chemischen Verfahren
3. Herstellen von organischen Zwischenprodukten (Intermediates) und Feinchemikalien mit chemischen oder physikalisch - chemischen Verfahren.

Jeweils mit eingeschlossen in den Geltungsbereich nach Z 1 bis 3 ist das Abwasser aus der Reinigung von Abluft und wässrigen Kondensaten sowie das Abwasser aus der Reinigung der für die Herstellung erforderlichen Anlagen einschließlich des Innenreinigens der Transportbehälter für die Anlieferung der verwendeten Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe.

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

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

4. Kühlsysteme und Dampferzeuger

5. Wasseraufbereitung
6. häusliches Abwasser.

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

Wesentlich für die Anwendung der AEV Organische Chemikalien ist die Grenzziehung zu den Geltungsbereichen der anderen Abwasseremissionsverordnungen für die Chemische Industrie. Die AEV Organische Chemikalien hat in Bezug auf die Anwendung jener Verordnungen nachgeordnete Wirksamkeit, das heißt sie ist immer nur dann anzuwenden, wenn das Abwasser aus einer organisch - chemischen Produktion von keiner anderen AEV für die Chemische Industrie erfasst ist.

3 Gegenwärtige Entsorgungssituation

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt werden in Österreich an 10 Standorten Produktionen organischer Zwischenprodukte und Feinchemikalien durchgeführt, deren Abwasser in den Geltungsbereich der AEV Organische Chemikalien fällt. Produziert werden unter anderem Cellulosederivate, Caseinderivate, Tallöl, Xanthan, Metallsalze organischer Säuren als Stabilisatoren für Kunststoffe, Thioharnstoff - Oxidationsprodukte und eine große Anzahl von organischen Feinchemikalien. Die Produktionen erfolgen teilweise in stand – alone - Anlagen und teilweise integriert in andere Produktionsanlagen der Chemischen Industrie. Das Abwasser aus diesen Produktionen wird teilweise direkt in Gewässer eingeleitet und teilweise gemeinsam mit kommunalem Abwasser behandelt und eingeleitet (Indirekteinleiter).

Der Stand der innerbetrieblichen Vermeidungs-, Verminderungs- oder Verwertungsmaßnahmen sowie der externen Abwasserreinigungsmaßnahmen befindet sich auf unterschiedlichem technischem Niveau; bei den meisten Einleitungen sind in begrenztem Umfang Anpassungsmaßnahmen erforderlich, von deren Durchführung die Beschaffenheit der von der Einleitung betroffenen Vorfluter profitieren wird. Die AEV Organische Chemikalien wird darüber hinaus eine Ver-

einheitlichung in den technischen Anforderungen und eine Festschreibung des Standes der Technik bewirken.

4 Stand der Technik

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

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 schwach belasteter oder gereinigter Prozesswässer in den Kreislaufkühlsystemen
 - d) Einsatz wassersparender Reinigungsverfahren (zB. Gegenstromwäsche bei der Produktreinigung); Kreislaufführung oder Mehrfachverwendung schwachbelasteter wässriger Kondensate oder Wasch- und Spülwässer, erforderlichenfalls unter Einsatz von Zwischenreinigungsmaßnahmen
 - e) Einsatz wasserfreier Verfahren zur Vakuumerzeugung sowie zur Reinigung von Abluft; weitestgehender Verzicht auf den Einsatz von Mischkondensatoren;
2. Erfassung und Ableitung von Niederschlagswasser, Kühlwasser und Abwasser in getrennten Kanalsystemen; vom Abwassersystem weitestgehend gesonderte Erfassung und Entsorgung des Niederschlagswassers jener Oberflächen einer Anlage gemäß Kapitel 1, auf denen keine oder nur geringe Rohstoff- oder Produktverunreinigungen anfallen;
3. Bevorzugter Einsatz solcher Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe sowie Herstellungsverfahren, die eine stoffliche Verwertung der im Abwasser enthaltenen Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe oder der Herstellungsrückstände erlauben (zB. Katalysatoren, Extraktions-, Destillationshilfs- oder Lösungsmittel, Waschflüssigkeiten);
4. Einsatz von Herstellungsverfahren und Katalysatoren mit optimierter Prozessausbeute, welche das Entstehen von Stoffgemischen verhindern, die nachfolgende abwasserintensive Trennoperationen erfordern;

5. Auftrennung des Abwassers in stark und schwachbelastete Teilströme mit gesonderter Erfassung und Verwertung hochkonzentrierter Abwässer oder wässriger Rückstände;
6. Beachtung der ökotoxikologischen Angaben in den Sicherheitsdatenblättern der eingesetzten Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe; Auswahl und bevorzugter Einsatz solcher Stoffe, die selbst keine gefährlichen Eigenschaften gemäß § 33a WRG 1959 aufweisen, bei denen möglichst keine gefährlichen Reaktionsprodukte aus den Herstellungsprozessen zu erwarten sind und die durch bevorzugt biologische Reinigungsverfahren aus dem Abwasser entfernt 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 zur Entfernung der Kohlenstoffverbindungen, Nitrifikation sowie zur Entfernung der Stickstoff- und Phosphorverbindungen bei Direkteinleitern;
10. vom Abwasser gesonderte Erfassung und Verwertung von Rückständen aus der Produktion oder Verarbeitung sowie aus der Abwasserreinigung oder deren externe Entsorgung als Abfall (Abfallwirtschaftsgesetz 2002 BGBl. Nr. 102).

5 Parameterauswahl und Emissionsbegrenzungen

Abwasser aus der Herstellung von organischen Chemikalien enthält eine unüberblickbare Fülle von Einzelstoffen, die aus Rohstoffen, Arbeits- und Hilfsstoffen, Zielprodukten sowie Neben- und Koppelprodukten der Synthesereaktionen stammen. Die Überwachung der Abwasserbeschaffenheit wird daher zweckmäßigerweise nicht mit Einzelstoffanalytik sondern mit chemischen und biologischen Summenparametern durchgeführt.

5.1 Parameterauswahl

Die allgemeinen Parameter Temperatur, Abfiltrierbare Stoffe und pH - Wert kontrollieren den Inhalt des Abwassers an thermischer Energie, Feststoffen sowie Säuren und Basen.

Der Parameter Toxizität erfasst unter Einsatz von Testorganismen der verschiedenen trophischen Niveaus akut schädigende Auswirkungen auf die aquatischen Biozöten. Bei Einleitung in eine öffentliche Kanalisation wird mittels Hemmtest geprüft, ob das Abwasser nachteilige Auswirkungen auf die Abbauvorgänge in der Biomasse der öffentlichen Abwasserreinigungsanlage hat (Prüfkriterien sind Hemmung des Sauerstoffverbrauches von Belebtschlamm bzw. Hemmung der Nitrifikation). Das zugehörige Prüfinstrumentarium ist in Anhang C der AAEV festgelegt.

Aluminium ist sowohl Bestandteil von Endprodukten (zB. aluminiumorganische Verbindungen) wie auch Hilfsstoff bei Synthesen (zB. Katalysator) oder Hilfsmittel in der Abwasserreinigung. Die Elemente Arsen, Barium, Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt, Eisen, Kupfer, Molybdän, Nickel, Quecksilber, Silber, Vanadium, Zink und Zinn können sowohl als Bestandteile von Zielprodukten als auch als Hilfsstoffe in den Syntheseprozessen abwasserrelevant sein.

Chlorverbindungen (als Gesamtchlor) stammen aus Chlorierungsschritten im Zuge von Synthesen. Ammonium stammt aus stickstoffhaltigen Rohstoffen, aber auch aus dem Einsatz von Ammoniumverbindungen in Arbeits- und Hilfsstoffen. Cyanide, Fluoride und Nitrite stammen ebenfalls aus dem Einsatz von Arbeits- und Hilfsstoffen, Nitrit vorwiegend aus dem Einsatz salpetriger Säure oder Salpetersäure im Zuge von Nitrierungen oder sonstigen Syntheseschritten, aber auch aus dem Abbau stickstoffhaltiger Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe.

Ähnliches gilt für die Schwefelverbindungen; Sulfat stammt zum größten Teil aus dem Einsatz von Schwefelsäure (zB. als Katalysator bei Synthesen). Die Gesamtheit aller Stickstoffverbindungen (anorganisch und organisch) wird durch den Parameter TN_b erfasst. Phosphorverbindungen stammen aus Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffen sowie aus Zielprodukten.

Die Parameter TOC, CSB und BSB_5 erfassen summarisch die organischen Inhaltsstoffe des Abwassers, der CSB zusätzlich auch oxidierbare anorganische Stoffe (zB. Nitrit, Sulfid, Sulfit). Der nach wie vor nicht völlig vermeidbare Einsatz von halogenorganischen Verbindungen als Roh-, Arbeits- oder Hilfsstoffe sowie die Entstehung bei Syntheseschritten (zB. Chlorierungsreaktionen) wird durch den Parameter AOX summarisch überwacht. Der Parameter POX ist anzuwenden bei Einsatz leichtflüchtiger halogenierten Verbindungen in der Produktion. Das Auftreten fettartiger Substanzen im Abwasser wird über den Parameter Schwerflüchtige lipophile Stoffe kontrolliert. Kohlenwasserstoffe sind bei vielen Produktionen als Roh- und Arbeitsstoff im Einsatz. Der Phenolindex erfasst wasserdampfflüchtige Phenole im Abwasser, resultierend aus dem Einsatz phenolischer Grundstoffe bei Synthesen. Aromaten dienen in der Synthese in großem Umfang als Rohstoffe, Lösungsmittel, Reinigungsmittel und Katalysatoren; die diesbezügliche Abwasserbelastung wird mittels des Parameters BTXE kontrolliert.

5.2 Emissionsbegrenzungen

Die Emissionsbegrenzungen der Anhänge A bis C der AEV Organische Chemikalien beziehen sich auf die Beschaffenheit des Gesamtabwassers einer Produktion in ein Fließgewässer oder eine wasserrechtlich bewilligte Kanalisation.

Teilstromanforderungen, die im Abwasser vor Vermischung mit sonstigem (Ab)Wasser einzuhalten sind, werden gestellt für

- Cadmium und Quecksilber bei Abwasser aus der Herstellung von cadmium- oder quecksilberorganischen Verbindungen (Anhang A) oder cadmium- oder quecksilberhaltigen Zwischenprodukten und Feinchemikalien (Anhang C)
- POX bei Abwasser aus der Gewinnung oder Derivatisierung von organischen Naturstoffen (Anhang B) oder der Herstellung von organischen Zwischenprodukten und Feinchemikalien (Anhang C)
- gefährliche Abwasserinhaltsstoffe (§ 2 der AEV Organische Chemikalien), wenn an einem Standort mehrere Produktionen von organischen Chemikalien durchgeführt werden, deren Abwässer unterschiedlichen Anhängen der AEV Organische Chemikalien unterliegen.

Die Emissionsbegrenzungen der Anhänge A bis C können erwiesenermaßen bei kombiniertem Einsatz physikalisch - chemischer und biologischer Abwasserreinigungsverfahren eingehalten werden. Besondere Festlegungen sind bei den organischen Parametern TOC, CSB und BSB₅ erforderlich. Abwasser aus organisch - chemischen Synthesen kann mitunter extrem hohe Belastungen mit organischen Stoffen aufweisen (siehe Kapitel 1.4). In derartigen Fällen darf an Stelle eines starren Konzentrationsgrenzwertes für TOC, CSB oder BSB₅ bei Nachweis einer bestimmtem Mindesteliminationsleistung (85 % bei TOC und CSB, 97,5 % bei BSB₅) eine Gleitregelung in Anspruch genommen werden. Der Nachweis der Mindesteliminationsleistung hat sich auf die Zu- und Abauffrachten der biologischen Stufe der Abwasserreinigungsanlage zu beziehen.

Die Emissionsbegrenzungen der Anhänge A bis C sind im Hinblick auf die außerordentliche Vielfalt der Produkte und Verfahren in der chemischen Industrie als Konzentrationen festgelegt. In jenen Fällen, wo eingrenzbar Produkte oder Produktgruppen vorliegen, können produktionsspezifische Frachten als Emissionsbegrenzungen definiert werden. Dies betrifft Grenzwerte für

- Cadmium und Quecksilber in den Anhängen A und C (Herstellung cadmium- oder quecksilberorganischen Verbindungen bzw. cadmium- oder quecksilberhaltiger Zwischenprodukte und Feinchemikalien, Bezugsgröße ist die Tonne installierte Einsatzkapazität für diese Elemente)
- TOC, CSB und BSB₅ in Anhang B (Gewinnung von Tallölprodukten, Bezugsgröße ist die Tonne installierte Produktionskapazität für Tallölprodukte)
- TN_b, TOC und CSB in Anhang C (Herstellung von Thioharnstoff - Oxidationsprodukten, Bezugsgröße ist die Tonne installierte Produktionskapazität für Thioharnstoff - Oxidationsprodukte).

Die Grenzwertfestlegung für AOX in Anhang C trägt dem Umstand Rechnung, dass aus Synthesen mit Einsatz von halogenorganischen Grundstoffen oder mit halogenierenden Reaktionsschritten Abwasser anfällt, welches Gehalte an halogenorganischen Verbindungen von weit über 10 000 mg/l enthalten kann. Der Grenzwert von 10 mg/l entspricht in solchen Fällen einer AOX – Entfernungsrate von mehr als 99,9 %, was bezogen auf die verfügbaren Reinigungstechnologien einen außerordentlichen Aufwand bedeutet. Die Entfernungsrate von 100 % könnte in solchen Fällen nur durch stoffliche Verwertung (sofern in der Produktionsstätte die Möglichkeiten vorhanden sind) oder thermische Verwertung erreicht werden. Die thermische Verwertung derartiger Abwässer setzt die Verfügbarkeit geeigneter Verbrennungsanlagen voraus - eine solche ist nur in den seltensten Fällen vorhanden (extrem hohe Salzbelastung der zu verbrennenden Abwässer !). Ab-

gesichert wird der im Vergleich durch die Festlegungen für sonstige Abwasserherkunftsbereiche hohe AOX - Grenzwert durch die Festlegungen zur Überwachung der Abwassertoxizität. Nicht erfasst wird durch diese Art der Kontrolle der Toxizität allerdings die Anreicherungsproblematik. Eine ähnliche Regelung ist bereits in der AEV Pflanzenschutzmittel enthalten; bei Herstellungsprozessen für PSM mit Halogenierungsreaktionen treten vergleichbare Abwasserprobleme auf.

Die gemeinsame Reinigung von Abwasser aus der Herstellung von organischen Chemikalien mit kommunalem Abwasser kann in Einzelfällen zweckmäßig sein, wenn die von der Einleitung betroffene öffentliche Abwasserreinigungsanlage über ausreichende Kapazität verfügt und toxische Einwirkungen auf die Biozönose der öffentlichen Kläranlage ausgeschlossen werden können. In einem derartigen Fall kann auf die Vorschreibung der Parameter AOX und BTXE für die Einleiterüberwachung verzichtet werden, wenn als Kompensation dafür die erforderlichen Toxizitätstests laufend durchgeführt werden und gesonderte Emissionsbegrenzungen für AOX und BTXE im Ablauf der öffentlichen Abwasserreinigungsanlage eingehalten werden (siehe Anhang C der AEV Organische Chemikalien).

6 Umsetzung wasserbezogener EU-Richtlinien

6.1 RL 76/464/EWG

Gemäß Richtlinie 76/464/EWG legt die EU Programme zur Vermeidung und Verminderung der Gewässerbelastung durch Stoffe der Liste I (Schwarze Liste) fest. Für Stoffe der Liste II (Graue Liste) legen die Mitgliedstaaten autonome Programme zur Verminderung der Gewässerbelastung fest. Weiters legen die Mitgliedstaaten für jene Stoffe der Liste I, für welche die EU noch keine Regelungen erlassen hat, autonome Regelungen fest; diese werden damit interimistisch zu Stoffen der Liste II.

Für folgende Stoffe der Liste I wurden bisher durch Einzelrichtlinien Emissionsbegrenzungen seitens der EU festgelegt:

RL 83/514/EWG	Herstellung von Cadmiumverbindungen
RL 84/156/EWG	Herstellung von Quecksilberverbindungen
RL 88/347/EWG	Einsatz von Chloroform als Lösungsmittel

RL 90/414/EWG Einsatz von 1,2 - Dichlorethan, Trichlorethen oder Tetrachlorethen als Lösungs- oder Extraktionsmittel

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

Als Stoffe der Liste II kommen in Betracht:

Arsen, Barium, Blei, Chrom, Cobalt, Kupfer, Molybdän, Nickel, Silber, Zink, Zinn, Gesamtchlor (Bi-ozide), Ammonium, Cyanide, Nitrit, Sulfid, sonstige halogenorganische Verbindungen (als AOX und POX), Kohlenwasserstoffe, Phenole und Aromaten.

Die AEV Organische Chemikalien stellt das nationale Programm (Art. 7 der RL) zur Verminderung der Gewässerbelastung durch diese Stoffe der Liste II aus dem Bereich der Herstellung von Arzneimitteln, Kosmetika und deren Vorprodukten 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 welchem Maßnahmen zum Schutz aller Umweltkompartimente auf der Basis des Standes der Technik (BAT) vorzunehmen sind.

In Anhang I der Richtlinie sind unter Z 4.1 Chemieanlagen zur Herstellung von organischen Chemikalien unter Verwendung eines chemischen Verfahrens genannt, bei welchen ein derartiges konzentriertes Genehmigungsverfahren durchgeführt werden muss (insbesondere Z 4.1 lit. g - metallorganische Verbindungen).

Gemäß Art. 16 der Richtlinie organisiert die EU einen Informationsaustausch unter den Mitgliedstaaten betreffend die in den Genehmigungsverfahren vorgeschriebenen Maßnahmen nach dem Stand der Technik zum Schutz der Umwelt (hier der Gewässer). Bei Bedarf können gemäß Art. 18 der Richtlinie auf der Basis der Ergebnisse des Informationsaustausches gemeinschaftseinheitliche Emissionsgrenzwerte erlassen werden. Derartige Grenzwerte können im Rahmen der AEV Organische Chemikalien in nationales Recht umgesetzt werden.

7 Fristen

Die AEV Organische Chemikalien BGBl. II Nr. 272/2003 wurde am 27. Mai 2003 kundgemacht. Sie tritt ein Jahr nach der Kundmachung in Kraft. Am Tag des Inkrafttretens der AEV rechtmäßig bestehende Abwassereinleitungen der Branche haben innerhalb von 5 Jahren den Anforderungen der AEV zu entsprechen.