

**Integrierte Vermeidung und Verminderung der
Umweltverschmutzung (IVU)**

**Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken für
die Herstellung organischer Grundchemikalien**

Februar 2002

Zusammenfassung in deutscher Übersetzung*

* Diese Übersetzung ist noch nicht mit der Europäischen Kommission abgestimmt.

Umweltbundesamt
(German Federal Environmental Agency)
National Focal Point - IPPC
Wörlitzer Platz 1
D-06844 Dessau
Tel.: + 49 (0)340 2103-0
Fax: + 49 (0)340 2103-2236
E-Mail: nfp-ippc@uba.de (Subject: NFP-IPPC)

ZUSAMMENFASSUNG

Das vorliegende BVT-Merkblatt (Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken) für die Herstellung organischer Grundchemikalien (Large Volume Organic Chemicals-LVOC) beruht auf einem Informationsaustausch nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie). Die vorliegende Zusammenfassung sollte der Leser im Zusammenhang mit der allgemeinen Einleitung zu den BVT-Kapiteln und mit den im Vorwort zum BVT-Merkblatt enthaltenen Erläuterungen der Zielsetzungen, der beabsichtigten Verwendung und des rechtlichen Rahmens betrachten. In ihr werden die wichtigsten Erkenntnisse, die wesentlichen Schlussfolgerungen zu den BVT und die damit verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte vorgestellt. Die Zusammenfassung kann als eigenständiges Dokument betrachtet werden, das jedoch nicht die gesamte Vielschichtigkeit der vollständigen Textfassung des Referenzdokuments widerspiegelt. So stellt die Zusammenfassung keinen Ersatz für die vollständige Textversion des Dokuments dar, bei dem es sich um ein Hilfsmittel zur Bestimmung der BVT handelt.

Anwendungsbereich des Dokuments und Aufbau: Für die Zwecke des BVT-Informationsaustauschs wurde die organisch-chemische Industrie in die folgenden Sektoren unterteilt: „Organische Grundchemikalien“, „Polymere“ und „Organische Feinchemikalien“. Da der Begriff „Organische Grundchemikalien“ in der IVU-Richtlinie nicht verwendet wird, bietet sie bei der Begriffsbestimmung keine Hilfe. Die technische Arbeitsgruppe legt diesen Begriff aber so aus, dass er jene Aktivitäten gemäß Nummer 4.1 Buchstaben a) bis g) des Anhangs I der Richtlinie umfasst, bei denen der Produktionsausstoß für Europa 100 kt/a überschreitet. In Europa trifft dies auf etwa 90 organische Chemikalien zu. Wegen der Vielzahl organischer Grundchemikalien war es nicht möglich, zu jedem dieser LVOC-Prozesse einen umfassenden Meinungs austausch durchzuführen. Das BVT-Merkblatt enthält daher eine Mischung aus generischen und detaillierten Informationen zu LVOC-Prozessen:

- **Allgemeine Informationen:** Hier werden die Prozesse zur Herstellung organischer Grundchemikalien beschrieben, indem sowohl auf häufig angewandte Grundprozesse, Grundverfahren und die Infrastruktur eingegangen wird (Kapitel 2) als auch kurze Beschreibungen der wichtigsten LVOC-Prozesse gegeben werden (Kapitel 3). Kapitel 4 befasst sich mit den generellen Quellen und möglichen Zusammensetzungen von LVOC-Emissionen, und Kapitel 5 gibt einen Überblick über die verfügbaren Emissionsvermeidungs- und -verminderungstechniken. Kapitel 6 schließt die Ausführungen ab, indem es die Techniken benennt, die als allgemeine BVT für die LVOC-Branche als Ganzes angesehen werden.
- **Detaillierte Informationen:** Die LVOC-Industrie wurde in acht Teilsektoren unterteilt (auf der Basis der funktionellen Chemie), und aus diesen wiederum wurden „Beispielprozesse“ ausgewählt, mit denen gezeigt werden soll, auf welche Weise die BVT angewendet werden. Die sieben der Veranschaulichung dienenden Prozesse sind dadurch gekennzeichnet, dass sie eine große industrielle Bedeutung haben, mit wesentlichen Auswirkungen auf die Umwelt verbunden sind und an mehreren Standorten in Europa eingesetzt werden. Es gibt zwar keine Beispielprozesse für die LVOC-Teilsektoren, die mit Schwefel-, Phosphor- und metallorganischen Verbindungen zu tun haben, dafür aber für die folgenden anderen Teilsektoren:

Teilsektor	Als Veranschaulichungsbeispiel dienender Prozess
Kurzkettige Olefine	Kurzkettige Olefine (durch Crackverfahren hergestellt) - Kapitel 7
Aromaten	Benzol / Toluol / Xylol (BTX) Aromaten – Kapitel 8
Sauerstoffhaltige Verbindungen	Ethylenoxid und Ethylenglykol – Kapitel 9 Formaldehyd – Kapitel 10
Stickstoffhaltige Verbindungen	Acrylnitril – Kapitel 11 Toluylendiisocyanat – Kapitel 13
Halogenierte Verbindungen	Ethylendichlorid (EDC) und Vinylchloridmonomer (VCM)-Kap.12

Wertvolle Informationen zu LVOC-Prozessen finden sich auch in anderen BVT-Merkblättern. Von besonderer Bedeutung sind die „horizontalen BVT-Merkblätter“ (insbesondere die für Abwasser- und Abgasbehandlungssysteme und -management in der chemischen Industrie, für die Lagerung und für industrielle Kühlsysteme) und die vertikalen BVT-Merkblätter für ähnliche Prozesse (insbesondere Großfeuerungsanlagen).

Hintergrundinformationen (Kapitel 1)

Hinter dem Begriff LVOC verbirgt sich eine Vielzahl von Chemikalien und Prozessen. Stark vereinfachend ließe sich sagen, dass Raffinerieprodukte eingesetzt werden und mit Hilfe einer komplexen Kombination

physikalischer und chemischer Verfahren zu unterschiedlichsten „Grundchemikalien“ oder „chemischen Massenprodukten“ umgewandelt werden. Dies erfolgt normalerweise in kontinuierlich betriebenen Anlagen. LVOC-Produkte werden gewöhnlich nach ihrer jeweiligen chemischen Spezifikation und nicht unter einem Handelsnamen vertrieben, da sie selbst im eigentlichen Sinne nur selten Konsumgüter sind. LVOC-Produkte werden meistens in großen Mengen als Rohstoffe bei der weiteren Synthese von hochwertigeren Chemikalien (z. B. Lösemitteln, Kunststoffen, Medikamenten) eingesetzt.

LVOC-Prozesse werden gewöhnlich in großen Produktionsanlagen mit hohem Integrationsgrad durchgeführt, zu deren Vorteilen neben der Prozessflexibilität die Energieoptimierung, die Wiederverwendung von Nebenprodukten und die Wirtschaftlichkeit der Anlagengröße zählen. Die Produktionszahlen in Europa werden durch relativ wenige, von großen Unternehmen hergestellte Chemikalien bestimmt. In Europa ist Deutschland der größte Produzent, daneben gibt es aber auch eine bedeutende LVOC-Industrie in den Niederlanden, Frankreich, dem Vereinigten Königreich, Italien, Spanien und Belgien.

Die LVOC-Produktion besitzt in Europa eine große wirtschaftliche Bedeutung. 1995 war die Europäische Union ein Exporteur von Grundchemikalien. Die Hauptabnehmer waren die USA sowie EFTA-Staaten. Auf dem Markt für Massenchemikalien herrscht ein starker Wettbewerb, wobei die Produktionskosten eine sehr große Rolle spielen und der Marktanteil häufig nur global gemessen wird. Die Rentabilität in der europäischen LVOC-Branche weist schon immer einen sehr zyklischen Verlauf auf. Verstärkend wirken dabei die hohen Investitionskosten und die langen Vorlaufzeiten bei der Einführung neuer Technologien. Dies führt dazu, dass sich die Herstellungskosten im Allgemeinen nur geringfügig senken lassen und viele Anlagen relativ alt sind. Die LVOC-Branche ist auch äußerst energieintensiv, und die Rentabilität ist häufig an die Ölpreise gebunden.

In den neunziger Jahren war eine stärkere Nachfrage nach Produkten und bei den größeren Chemieunternehmen der Trend zu verzeichnen, strategische Bündnisse und Gemeinschaftsunternehmen zu bilden. Dies wiederum führte zu einer Rationalisierung der Forschung, der Produktion und des Zugangs zu den Märkten sowie zu einer größeren Rentabilität. Die Beschäftigtenzahlen in der Chemieindustrie fallen weiter und haben sich in einem Zeitraum von zehn Jahren (1985-1995) um 23 % verringert. 1998 waren in der chemischen Industrie der EU 1,6 Millionen Personen beschäftigt.

Allgemeine LVOC-Produktionsprozess (Kapitel 2)

Obwohl die bei der Produktion von chemischen Grundchemikalien zum Einsatz kommenden Prozesse außerordentlich verschiedenartig und kompliziert sind, bestehen sie normalerweise aus einer Kombination einfacherer Operationen und Anlagen, die auf ähnlichen wissenschaftlichen und technischen Prinzipien basieren. Kapitel 2 beschreibt, wie die Grundprozesse, Grundverfahren, Standortinfrastruktur sowie Energieminderungs- und Managementsysteme mit dem Ziel kombiniert und modifiziert werden, einen Produktionsablauf für das gewünschte LVOC-Produkt zu bilden. Die meisten LVOC-Prozesse lassen sich mit fünf von einander unterschiedlichen Schritten beschreiben, und zwar: Anlieferung von Rohstoffen / Aufbereitung, Synthese, Produkttrennung / Veredlung, Produkthandhabung / Lagerung und Emissionsminderung.

Allgemein angewandte Prozesse und Techniken (Kapitel 3)

Da es zu der bei weitem größten Anzahl der LVOC-Produktionsprozesse keinen ausführlichen Informationsaustausch gab, finden sich in Kapitel 3 überblicksartige Beschreibungen zu 65 wichtigen LVOC-Prozessen. Die Beschreibung beschränkt sich auf eine kurze Darstellung des Prozesses, der wesentlichen Emissionen und spezieller Techniken für die Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung. Da lediglich ein erster Überblick über den Prozess gegeben werden soll, sind nicht unbedingt alle Bereiche der Produktion beschrieben, so dass eventuell noch weitere Informationen erforderlich sind, um eine Entscheidung zu den BVT treffen zu können.

Allgemeine Emissionen aus LVOC-Prozessen (Kapitel 4)

Die Verbrauchs- und Emissionswerte unterscheiden sich von Prozess zu Prozess und lassen sich ohne eine gründliche Untersuchung nur schwer definieren und quantifizieren. Derartige Untersuchungen sind für die Beispielprozesse vorgenommen worden, während für die anderen LVOC-Prozesse Kapitel 4 generelle Hinweise auf mögliche Schadstoffe und deren Quellen liefert. In der nachfolgenden Aufstellung sind die wichtigsten Ursachen für Prozessemissionen aufgeführt [InfoMil, 2000 #83]:

- In den Rohstoffen enthaltene Schadstoffe können den Prozess ohne Veränderung durchlaufen und zum Schluss als Abfall anfallen.
- Während des Prozesses kann Luft als Oxidationsmittel genutzt werden, wodurch ein Abgas entsteht, das abgeführt werden muss.
- Bei Prozessreaktionen können Wasser / andere Nebenprodukte entstehen, die vom Produkt getrennt werden müssen.
- Dem Prozess können Hilfsstoffe zugeführt werden, die nicht vollständig zurückgewonnen werden.
- Es gibt nicht umgesetzte Einsatzstoffe, die sich nicht wirtschaftlich wiedergewinnen oder wiederverwenden lassen.

Welcher Art die Emissionen sind und welchen Umfang sie haben, hängt von Faktoren ab wie dem Alter der Anlage, der Zusammensetzung der Rohstoffe, dem Produktsortiment, der Art der anfallenden Zwischenprodukte, der Verwendung von Hilfsmaterialien, den Prozessbedingungen, dem Umfang der Emissionsvermeidung während des Prozesses, der prozessnachgeschalteten Behandlungstechnik sowie dem Betriebsszenario (d. h. laufender Betrieb, unregelmäßiger Betrieb, Notbetrieb). Darüber hinaus muss unbedingt Klarheit zur tatsächlichen Relevanz bestimmter Faktoren für die Umwelt bestehen. Dazu zählen beispielsweise: die Definition der Anlagengrenze, der Grad der Prozessintegration, die Definition der Emissionsbasis, Messverfahren, die Definition des Abfalls sowie der Anlagenstandort.

Bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigende Techniken (Kapitel 5)

Kapitel 5 bietet einen Überblick über allgemeinen Techniken zur Vermeidung und Verminderung der in LVOC-Prozessen anfallenden Emissionen. Viele dieser Techniken werden auch in den entsprechenden horizontalen BVT-Merkblättern beschrieben. Der Schutz der Umwelt wird bei LVOC-Prozessen gewöhnlich dadurch erreicht, dass Techniken für die Prozessentwicklung, Prozessgestaltung und Konstruktion von Anlagen, prozessintegrierte Techniken und nachgeschaltete Techniken miteinander kombiniert werden. In Kapitel 5 findet sich eine Beschreibung dieser Techniken anhand von Managementsystemen und Verfahren zur Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (für Luft, Wasser und Abfälle).

Managementsysteme. Es wird darauf hingewiesen, dass Managementsysteme bei der Minimierung der Auswirkungen von LVOC-Prozessen auf die Umwelt eine zentrale Rolle spielen. Anforderungen des Umweltschutzes werden gewöhnlich dann am wirksamsten erfüllt, wenn die besten Techniken installiert und auf die effektivste und effizienteste Art und Weise betrieben werden. Zwar gibt es kein allgemeingültiges Umweltmanagementsystem (EMS), doch sind solche Systeme immer dann am wirksamsten, wenn sie einen untrennbaren Bestandteil des Managements und Betriebs eines LVOC-Prozesses bilden. Angesprochen werden im Rahmen eines EMS normalerweise die Organisationsstruktur, Verantwortlichkeiten, Praktiken, Verfahren, Prozesse und Ressourcen für die Entwicklung, Implementierung, Erzielung, Überprüfung und Überwachung der Umweltpolitik [InfoMil, 2000 #83]:

Vermeidung der Umweltverschmutzung. Bei der integrierten Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung gilt, dass Vermeidungstechniken zum Einsatz kommen sollten, bevor die Nutzung prozessnachgeschalteter Verminderungstechniken in Betracht gezogen wird. Viele Techniken zur Vermeidung der Umweltverschmutzung können auch für LVOC-Prozesse eingesetzt werden. In Abschnitt 5.2 werden solche Techniken anhand von Initiativen zur Quellenreduzierung (Vermeidung der Entstehung von Abfall durch Änderungen an den Produkten, Einsatzstoffen, Anlagen und Verfahren), zum Recycling und zur Abfallminimierung beschrieben.

Verminderung der Luftschadstoffe. Flüchtige organische Verbindungen (VOC) machen den Hauptanteil der bei LVOC-Prozessen anfallenden Luftschadstoffe aus, aber auch Emissionen von Verbrennungsgasen, sauren Gasen und Schwebstoffteilchen können eine große Rolle spielen. Abgasbehandlungsanlagen sind speziell für eine bestimmte Abgaszusammensetzung ausgelegt und damit eventuell nicht in der Lage, alle Schadstoffe zu behandeln. Besondere Aufmerksamkeit gilt der Freisetzung toxischer / gefährlicher Bestandteile. In Abschnitt 5.3 finden sich Ausführungen zu Techniken zur Verminderung von Luftschadstoffgruppen.

Flüchtige organische Verbindungen (VOC). Als Quellen für VOC kommen zumeist Prozessabgase, die Lagerung und der Transport von Flüssigkeiten und Gasen, flüchtige Emissionen und ungleichmäßig emittierte Abgase in Frage. Die Wirksamkeit und Kosten der VOC-Vermeidung und -Verminderung hängen von der Art

der VOC, deren Konzentration, dem Volumenstrom, der Quelle und dem angestrebten Emissionswert ab. Die Umweltschutzmaßnahmen werden zwar überwiegend auf Prozessabgase mit hohen Volumenströmen und hohen Konzentrationen konzentriert, es gilt aber auch, sich der kumulativen Auswirkungen flüchtiger Emissionen mit niedriger Konzentration bewusst zu werden, insbesondere da die Emissionen an den Punktquellen zunehmend gemindert werden.

Sofern möglich, werden aus Prozessabgasen stammende VOC wieder den Prozessen zugeführt. Dies hängt aber von solchen Faktoren ab wie der Zusammensetzung der VOC, den Beschränkungen, die hinsichtlich einer Wiederverwendung gelten, und dem VOC-Wert. Die nächste Alternative besteht darin, den Heizwert der VOC in Form von Brennstoff zurückzugewinnen. Wenn diese Alternative nicht genutzt wird, müssen unter Umständen andere Minderungsmaßnahmen ergriffen werden. Es kann auch erforderlich sein, mehrere Techniken zu kombinieren, um die gewünschten Emissionswerte zu erreichen. Dazu zählen zum Beispiel das Vorbehandeln (zur Beseitigung von Feuchtigkeit und Feststoffteilchen), das Aufkonzentrieren eines verdünnten Gasstroms, die Primäreliminierung zur Verminderung hoher Konzentrationen und schließlich die Endbehandlung. Allgemein lässt sich sagen, dass Kondensation, Absorption und Adsorption Möglichkeiten bieten, VOC aufzukonzentrieren und zurückzugewinnen, während die Oxidationstechniken genutzt werden, um VOC zu beseitigen.

Flüchtige VOC-Emissionen entstehen dadurch, dass Gase aus Anlagenteilen austreten, weil deren geforderte Dichtheit allmählich nachlässt. Als allgemeine Quellen kommen die Dichtung von Ventilspindeln / Regelventilspindeln, Flansche / Stutzen, Entlüftungsstutzen, Sicherheitsventile, Pumpen- / Kompressordichtungen, Mannlöcher bei Anlagenteilen und Probenahmestellen in Frage. Obwohl die Verluste, die sich durch flüchtige Emissionen aus einzelnen Emissionsquellen ergeben, im Allgemeinen gering sind, enthält eine typische LVOC-Anlage so viele Einrichtungen, dass sich insgesamt erhebliche VOC-Verluste ergeben können. In vielen Fällen kann durch den Einsatz von Anlagenteilen, die eine bessere Qualität aufweisen, eine wesentliche Reduzierung flüchtiger Emissionen erreicht werden. Dadurch erhöhen sich zwar die Investitionskosten für neue Anlagen im Allgemeinen nicht, für bereits bestehende Anlagen können sie aber doch ins Gewicht fallen, so dass zur Verminderung der Emissionen in stärkerem Umfang Lecksuch- und Reparaturprogramme (LDAR) zur Anwendung kommen. Zu den allgemeinen Faktoren, die für alle Anlagen gelten, zählen:

- Minimierung der Zahl von Ventilen, Regelarmaturen und Flansche auf eine Weise, die den Anforderungen an einen sicheren Betrieb und die Wartung der Anlagen gerecht wird.
- Schaffung verbesserter Zugangsmöglichkeiten zu Bauteilen, an denen Undichtigkeiten auftreten können, um eine wirksamere Wartung zu ermöglichen.
- Verluste durch Undichtigkeiten lassen sich nur schwer bestimmen, und ein Überwachungsprogramm ist ein guter Ausgangspunkt, um Informationen über Emissionen und deren Ursachen zu erhalten. Dies kann als Grundlage für einen Maßnahmenplan dienen.
- Die erfolgreiche Minderung von Leckagen hängt in starkem Maße sowohl von technischen Verbesserungen als auch von Managementaspekten ab, da die Motivation des Personals einen wichtigen Faktor darstellt.
- Durch Minderungsprogramme können die bis dahin nicht geminderten Verluste (berechnet mit Hilfe der durchschnittlichen Emissionsfaktoren der US-Umweltbehörde EPA) um 80-95 % verringert werden.
- Besondere Aufmerksamkeit sollte Maßnahmen gewidmet werden, die langfristige Verbesserungen mit sich bringen.
- Bei den meisten dokumentierten flüchtigen Emissionen handelt es sich um berechnete und nicht um im Rahmen von Überwachungsmaßnahmen ermittelte Emissionen, und nicht alle Berechnungsformate sind vergleichbar. Mittlere Emissionsfaktoren sind im Allgemeinen höher als gemessene Werte.

Feuerungsanlagen (Prozessöfen, Dampfkessel und Gasturbinen) führen zu Kohlendioxid-, Stickstoffoxid-, Schwefeldioxid- und Staubemissionen. Stickstoffoxidemissionen werden in den meisten Fällen reduziert, indem Änderungen am Verbrennungsprozess vorgenommen werden, die zu niedrigeren Temperaturen führen und damit die Bildung von thermischem NO_x vermindern. Zu den verwendeten Techniken zählen NO_x-arme Brenner, die Rauchgasrezirkulation und verminderte Vorheizung. Stickoxide können auch noch eliminiert werden, nachdem sie sich gebildet haben, indem sie mit Hilfe der selektiven nicht katalytischen Reduktion (SNCR-Verfahren) oder der selektiven katalytischen Reduktion (SCR-Verfahren) zu Stickstoff reduziert werden.

Verminderung von Wasserschadstoffen. Zu den Belastungen im Abwasser, die bei den LVOC-Prozessen anfallen, zählen vor allem Mischungen aus Öl / organischen Verbindungen, biologisch abbaubare organische Verbindungen, schwer abbaubare organische Verbindungen, flüchtige organische Verbindungen, Schwermetalle, saure / alkalische Abwässer, Schwebstoffe und Abwärme. Bei bestehenden Anlagen kann es sein, dass sich die zur Auswahl stehenden Schadstoffverminderungstechniken auf prozessintegrierte (betriebsinterne) Maßnahmen, die betriebsinterne Behandlung einzelner Teilströme und die Endbehandlung beschränken. Neue Anlagen bieten durch die Verwendung alternativer Techniken zur Abwasservermeidung bessere Möglichkeiten für die Erreichung umweltverträglicher Lösungen.

Die meisten Inhaltsstoffe des in LVOC-Prozessen anfallenden Abwassers sind biologisch abbaubar und werden häufig in zentralen Abwasserbehandlungsanlagen biologisch behandelt. Dies erfordert aber, dass zuvor alle Abwasserströme, die Schwermetalle oder toxische oder nicht biologisch abbaubare organische Verbindungen enthalten, behandelt oder zurückgewonnen werden, zum Beispiel durch (chemische) Oxidation, Adsorption, Filterung, Extraktion, (Wasserdampf-) Destillation, Hydrolyse (um die biologische Abbaubarkeit zu verbessern) oder eine anaerobe Vorbehandlung.

Verminderung von Abfällen. Abfälle hängen zwar in hohem Maße von dem jeweils eingesetzten Prozess ab. Wenn aber der Prozess, die eingesetzten Werkstoffe, auftretende Korrosions- und Erosionsmechanismen sowie die Wartungsmaterialien bekannt sind, lassen sich daraus die wichtigsten Schadstoffe herleiten. Abfall-Audits dienen dazu, Informationen zu Quelle, Zusammensetzung, Menge und Variabilität aller Abfälle zu beschaffen. Bei der Abfallvermeidung geht es normalerweise darum, die Entstehung von Abfällen an der Quelle zu vermeiden, die Menge der anfallenden Abfälle zu verringern und den erzeugten Abfall zu recyceln. Welche Minderungsstechniken eingesetzt werden, hängt in starkem Maße von dem Prozess und der Art der anfallenden Abfälle ab. Mit der Ermittlung der geeigneten Technik werden häufig Fachbetriebe beauftragt. Da in Katalysatoren häufig wertvolle Metalle enthalten sind, ist ihre Regenerierung üblich. Am Ende der Nutzungsdauer werden die Metalle zurückgewonnen und die inerten Trägersubstanzen auf Mülldeponien entsorgt. Reinigungsmittel (z. B. Aktivkohle, Molekularsiebe, Filtermaterialien, Trocknungsmittel und Ionenaustauschharze) werden möglichst regeneriert, eine Entsorgung auf Deponien und durch Verbrennung (unter geeigneten Bedingungen) ist aber ebenfalls möglich. Die schweren organischen Rückstände aus Destillationskolonnen und Behälterschlämme können als Einsatzgut für andere Prozesse oder als Brennstoff (zur Nutzung des Brennwertes) verwendet werden, oder sie können in einer Abfallverbrennungsanlage verbrannt werden (unter geeigneten Bedingungen). Verbrauchte Hilfsstoffe (z. B. organische Lösemittel), die nicht zurückgewonnen werden oder sich nicht als Brennstoff eignen, werden normalerweise in einer Abfallverbrennungsanlage verbrannt (unter geeigneten Bedingungen).

Wärmeemissionen können mit Hilfe von Techniken auf der „Hardwareseite“ vermindert werden (z. B. Kraft-Wärme-Kopplung, Prozessanpassungen, Wärmeaustausch, Wärmeisolierung). Es werden Managementsysteme (z. B. Zuordnung von Energiekosten zu Prozessanlagen, innerbetriebliches Berichtswesen zur Energienutzung/Energieeffizienz, externes Benchmarking, Energie-Audits) eingesetzt, um die Bereiche zu ermitteln, in denen technische Möglichkeiten optimal eingesetzt werden können.

Zu den Verfahren, die der Verringerung von Erschütterungen dienen, zählen die Verwendung von vibrationsarmen Anlagen, die schwingungsisierte Aufstellung, die Trennung der Vibrationsquellen von der Umgebung und die Berücksichtigung in der Nähe vorhandener potenzieller Rezeptoren bereits in der Entwurfsphase.

Lärm kann durch Einrichtungen wie zum Beispiel Kompressoren, Pumpen, Gasfackeln und Dampfauslassöffnungen verursacht werden. Zu den eingesetzten Techniken zählen die Lärmvermeidung durch geeignete Konstruktionen, Schallabsorber, Schallschutzkabinen / Einhausung von Lärmquellen, lärm mindernde Anordnung von Gebäuden und die Berücksichtigung in der Nähe vorhandener potenzieller Rezeptoren bereits in der Entwurfsphase.

Zur Auswahl der geeignetsten Emissionsvermeidungs- und -verminderungstechniken für LVOC-Prozesse steht eine Reihe von Bewertungsinstrumenten zur Verfügung. Hierzu gehören Risikoanalyse- und -ausbreitungsmodelle, Kettenanalyseverfahren, Planungsinstrumente, Wirtschaftlichkeitsanalyseverfahren und Umweltbewertungsverfahren.

Allgemeine BVT (Kapitel 6)

Die Bestandteile der allgemeinen BVT werden anhand von Managementsystemen, der Vermeidung / Verminderung der Umweltverschmutzung, Verminderung von Luftschadstoffen, Verminderung von Wasserschadstoffen und Verminderung von Abfällen / Rückständen beschrieben. Die allgemeinen BVT gelten für die LVOC-Branche als Ganzes, unabhängig vom jeweiligen Prozess oder Produkt. Die BVT für einen bestimmten LVOC-Prozess ergeben sich, indem die drei BVT-Ebenen in der folgenden Reihenfolge berücksichtigt werden:

1. BVT für Beispielprozesse (sofern vorhanden)
2. Allgemeine BVT für organische Grundchemikalien (LVOC)
3. Alle in Frage kommenden horizontalen BVT (besonders die BVT Abwasser- und Abgasbehandlung und -management, Lagerung und Handhabung, industrielle Kühlsysteme und Monitoring).

Managementsysteme: Effektive und effiziente Managementsysteme spielen für die Erzielung umweltgerechter Prozesse eine sehr große Rolle. Die BVT für Umweltmanagementsysteme stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl unter anderem der folgenden Techniken dar:

- Umweltstrategie und Verpflichtung zur Verfolgung dieser Strategie
- Organisatorische Strukturen, die gewährleisten, dass Umweltfragen in die Entscheidungsfindung eingehen
- Schriftliche Verfahren oder Praktiken für sämtliche umweltrelevanten Aspekte der Konstruktion, des Betriebs, der Wartung, Inbetriebnahme und Stilllegung einer Anlage
- Interne Auditsysteme zur Überprüfung der Umsetzung der Umweltpolitiken und zur Prüfung der Einhaltung der Verfahren, Normen und rechtlichen Anforderungen
- Buchführungspraktiken, bei denen die Rohstoff- und Abfallkosten vollständig erfasst werden
- Langfristige finanzielle und technische Planung für Umweltinvestitionen
- Regelsysteme (Hardware / Software) für den Hauptprozess und Anlagen für die Verminderung der Umweltverschmutzung zur Gewährleistung eines stabilen Betriebs, einer hohen Ausbeute und eines umweltgerechten Betriebs unter allen Betriebsbedingungen
- Systeme zur Gewährleistung des Umweltbewusstseins der Betreiber und zu ihrer Schulung zu Fragen des Umweltschutzes
- Inspektions- und Wartungsstrategien zur Prozessoptimierung
- Genau festgelegte Verfahren für die Reaktion auf ungewöhnliche Vorkommnisse
- Fortlaufende Anstrengungen zur Abfallminimierung.

Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung: Bei der Auswahl der BVT für LVOC-Prozesse sind für alle Medien Techniken in der folgenden Rangfolge in Betracht zu ziehen:

- a) Vermeidung der Entstehung aller Abfallströme (gasförmig, wässrig und fest) durch eine entsprechende Prozessentwicklung und -planung, insbesondere durch Reaktionsschritte hoher Selektivität und Einsatz geeigneter Katalysatoren
- b) Verminderung der Abfallströme an der Quelle durch prozessintegrierte Änderungen bei den Rohstoffen, Anlagen und Betriebsverfahren
- c) Recycling von Abfallströmen durch direkte Wiederverwendung oder Weiterverwertung / Wiederverwendung
- d) Rückgewinnung von in den Abfallströmen vorhandenen wertvollen Ressourcen
- e) Behandlung und Entsorgung der Abfallströme mit Hilfe von prozessnachgelagerten Techniken.

Die BVT für die Planung neuer LVOC-Prozesse und für umfangreichere Abänderungen an bestehenden Prozessen stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl aus den folgenden Techniken dar:

- Durchführung von chemischen Reaktionen und Trennungsprozessen im kontinuierlichen Betrieb in geschlossenen Anlagen
- Nutzung der kontinuierlich aus den Prozessbehältern anfallenden Abfallströme in der folgenden Rangfolge: Wiederverwendung, Rückgewinnung, Verbrennung in Anlagen zur Verminderung der Luftverschmutzung und Verbrennung in allgemeinen Feuerungsanlagen
- Verringerung des Energieverbrauchs und Maximierung der Energierückgewinnung

- Einsatz von Stoffen mit niedrigem oder niedrigerem Dampfdruck
- Berücksichtigung der Grundsätze der „Grünen Chemie“.

Die BVT für die Vermeidung und Verminderung **flüchtiger Emissionen** stellen eine geeignete Kombination oder Auswahl unter anderem der folgenden Techniken dar:

- Ein Lecksuch- und Reparaturprogramm (LDAR), bei dem das Hauptaugenmerk auf Leckstellen von Rohrleitungen und Anlagen liegt, bei denen sich bei gleichem Aufwand die größten Emissionsverminderungen erzielen lassen
- Stufenweise Reparatur von undichten Rohrleitungen und Anlagen, wobei kleinere Reparaturen an Stellen, an denen die Leckverluste einen bestimmten unteren Grenzwert übersteigen, sofort durchgeführt werden (sofern dies nicht unmöglich ist), und rechtzeitig eine umfangreichere Reparatur vorgenommen wird, sobald ein bestimmter höherer Grenzwert überschritten wird. Der genaue Leckverlustgrenzwert, bei dem Reparaturen vorgenommen werden, hängt von der jeweils in der Anlage vorliegenden Situation und von der Art der durchzuführenden Reparatur ab.
- Ersatz bestehender Anlagen durch Anlagen mit besseren Leistungsparametern im Falle größerer Undichtigkeiten, die sich nicht auf andere Weise vermindern lassen
- Installation neuer Anlagen, die so konstruiert sind, dass in Bezug auf flüchtige Emissionen strengste Anforderungen eingehalten werden
- Die nachstehend aufgeführten oder andere gleichermaßen effiziente hochwertigen Ausrüstungen:
 - Ventile:** Mit Doppeldichtungen ausgestattete Ventile mit niedrigen Leckverlusten. Balgabdichtungen für Bereiche mit hohem Gefahrenpotential
 - Pumpen:** Doppeldichtungen mit Flüssigkeits- oder Gassperre, oder dichtungslose Pumpen
 - Kompressoren und Vakuumpumpen:** Doppeldichtungen mit Flüssigkeits- oder Gassperre, oder dichtungslose Pumpen oder mit Einzeldichtungen ausgestattete Einheiten mit äquivalenten Emissionswerten
 - Flansche:** Minimierung der Anzahl, Einsatz wirksamer Dichtungen
 - Entlüftungsstutzen:** Anbringung von Blindflanschen, Kappen oder Stopfen an nur selten genutzten Armaturen; Einsatz geschlossener Kreisläufe für die Spülung an Flüssigkeitsprobenahmestellen, und Optimierung des Probenahmevermögens/der Probenahmehäufigkeit bei Probenahmesystemen / Analysegeräten; Verminderung der Länge von Probenahmeleitungen oder Verwendung von Ummantelungen.
 - Sicherheitsventile:** Installation einer Berstscheibe vor dem Ventil (sofern dadurch die Sicherheit nicht beeinträchtigt wird).

Die BVT für die **Lagerung, Umschlag und den Transport** stellen zusätzlich zu den Techniken des BVT-Merkblatts Lagerung eine geeignete Kombination oder Auswahl unter anderem der folgenden Techniken dar:

- Schwimmdach mit Sekundärdichtungen (nicht für gefährliche Stoffe), Festdach tanks mit innerer Schwimmdecke und Randabdichtungen (für Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck), Festdach tanks mit Inertgasfüllung, Lagerung unter Druck (bei sehr gefährlichen oder geruchsintensiven Stoffen)
- Gaspandlung bei verbundenen Lagerbehältern und mobilen Behältern
- Minimierung der Lagerungstemperatur
- Einsatz von Instrumenten und Verfahren zur Überfüllsicherung
- Einsatz undurchlässiger Auffangbehälter, deren Fassungsvermögen 110 % des Fassungsvermögens des größten Tanks beträgt
- Rückgewinnung von in Abgasen enthaltenen VOC (durch Kondensation, Absorption oder Adsorption) bevorzugt vor Rezyklierung oder vor dem Vernichten durch Verbrennung in einer Energierückgewinnungsanlage, einer Abfallverbrennungsanlage oder durch Abfackeln
- Kontinuierliche Überwachung des Flüssigkeitsniveaus und der Änderungen des Flüssigkeitsniveaus
- Tankbefüllungsrohre, die unter den Flüssigkeitsspiegel reichen
- Unterbodenbefüllung, um das Verspritzen des Einfüllguts zu vermeiden
- Anbringung von Sensoren an Befüllungsarmen, um übermäßige Bewegungen festzustellen
- Selbstdichtende Schlauchverbindungen / Schlauchkupplung mit Abreißsicherung
- Einsatz von Sperren und Verriegelungssystemen, um zu verhindern, dass Fahrzeuge unbeabsichtigt bewegen oder weggefahren werden.

Die BVT für die Vermeidung und Verminderung der Emission von **Wasserschadstoffen** stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl aus den folgenden Techniken dar:

- A. Bestimmung aller entstehenden Abwasserströme und Charakterisierung ihrer Zusammensetzung, Menge und Veränderungen
- B. Verringerung des Wassereinsatzes beim Prozess
- C. Minimierung der Prozesswasserverschmutzung durch Rohstoffe, Produkt oder Abfälle
- D. Maximierung der Wiederverwendung des Abwassers
- E. Maximierung der Rückgewinnung / Rückhaltung derjenigen Stoffe aus den Mutterlaugen, die sich nicht für eine Wiederverwendung eignen.

Die BVT für die **Energieeffizienz** stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl aus den folgenden Techniken dar: Optimierung der sparsamen Energieverwendung; Einrichtung von Bilanzierungssystemen; häufige Durchführung von Energie-Audits; Optimierung der Wärmeintegration; Verringerung der Fälle, in denen Kühlsysteme notwendig sind, und Einsatz von Wärmekopplungssystemen in den Fällen, in denen dies wirtschaftlich und technisch machbar ist.

Die BVT für die Vermeidung und Verringerung von **Lärm und Erschütterungen** stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl aus den folgenden Techniken dar:

- Verwendung von Konstruktionen, bei denen die Lärm- / Vibrationsquellen von den Empfängern getrennt sind
- Einsatz von geräusch- / vibrationsarmen Anlagen; Einsatz schwingungsisolierter Aufstellungen; Verwendung von Schallabsorbern oder Einhausung der Schallquellen
- Durchführung von Lärm- und Vibrationsuntersuchungen in regelmäßigen Abständen.

Verminderung des Ausstoßes von Luftschadstoffen: Bei der Auswahl der BVT müssen Parameter berücksichtigt werden wie die Art der Schadstoffe und Rohgaskonzentrationen, der Gasvolumenstrom, das Vorhandensein von Verunreinigungen, die zulässige Abgaskonzentration, Sicherheit, Investitions- und Betriebskosten, das Anlagenlayout und die Verfügbarkeit von Betriebsmitteln. Bei hohen Rohgaskonzentrationen oder Techniken mit geringerer Minderungsleistung kann eine Kombination von Techniken erforderlich sein. Die allgemeinen BVT für Luftschadstoffe stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl aus den in Tabelle A (für VOC) und Tabelle B (für andere verfahrenstechnische Luftschadstoffe) angegebenen Techniken dar.

Technik	BVT-Werte ⁽¹⁾	Bemerkungen
Selektives Membran-trennverfahren	90 - >99,9 % Rückgewinnung VOC < 20 mg/m ³	Richtwerte für den Anwendungsbereich: 1 - >10g VOC/m ³ Die Wirksamkeit kann zum Beispiel durch korrosive Produkte, staubhaltiges Gas oder dem Taupunkt nahes Gas beeinträchtigt werden.
Kondensation	Kondensation: 50 - 98 % Rückgewinnung + zusätzliche Bekämpfungsmaßnahmen. Kryokondensation: ⁽²⁾ 95 – 99,95 % Rückgewinnung	Richtwerte für den Anwendungsbereich: Volumenstrom 100 - >100000 m ³ /h, 50 - >100g VOC/m ³ . Bei Kryokondensation: Volumenstrom 10 – 1000 m ³ /h, 200 – 1000 g VOC/m ³ , 20 mbar-6 bar
Adsorption ⁽²⁾	95 – 99,99 % Rückgewinnung	Richtwerte für den Anwendungsbereich für regenerative Adsorption: Volumenstrom 100 - >100000 m ³ /h, 0,01 - 10g VOC/m ³ , 1 – 20 atm. Nichtregenerative Adsorption: Volumenstrom 10 - >1000 m ³ /h, 0,01 – 1,2g VOC/m ³
Wäscher ⁽²⁾	95 – 99,9 % Minderung	Richtwerte für den Anwendungsbereich: Volumenstrom 10 – 50000 m ³ /h, 0,3 - >5g VOC/m ³
Thermische Verbrennung	95 – 99,9 % Minderung VOC ⁽²⁾ < 1 - 20 mg/m ³	Richtwerte für den Anwendungsbereich: Volumenstrom 1000 – 100000m ³ /h, 0,2 - >10g VOC/m ³ . Der Bereich von 1 - 20 mg/m ³ basiert auf Emissionsgrenzwerten und Messwerten. Der mit regenerativen oder rekuperativen thermischen Verbrennungsanlagen erzielbare Minderungsgrad kann zwar unter 95 – 99 % liegen, kann aber < 20 mg/Nm ³ erreichen.
Katalytische Oxidation	95 - 99 % Minderung VOC < 1 - 20 mg/m ³	Richtwerte für den Anwendungsbereich: Volumenstrom 10 – 100000 m ³ /h, 0,05 – 3 g VOC/m ³
Fackel	Hochfackel > 99 % Bodenfackel > 99,5 %	
1. Sofern kein Wert angegeben ist, beziehen sich die Konzentrationen auf die Halbstunden- / Tagesmittelwerte für die Referenzbedingungen eines trockenen Abgases bei 0 °C, 101,3 kPa und einem Sauerstoffgehalt von 3 Vol% (Sauerstoffgehalt 11 Vol% im Falle der katalytischen / thermischen Oxidation). 2. Bei der Technik spielen medienübergreifende Aspekte eine Rolle, die zu berücksichtigen sind.		

Tabelle A: BVT-Werte für die Rückgewinnung/Verminderung von VOC

Schadstoff	Technik	BVT-Werte ⁽¹⁾	Bemerkungen
Staub	Zyklon	Bis zu 95 % Minderung	Stark abhängig von der Teilchengröße. Normalerweise nur eine BVT in Kombination mit einer anderen Technik (z. B. elektrostatischer Abscheider, Gewebefilter).
	Elektrostatischer Abscheider	5 – 15 mg/Nm ³ 99 – 99,9 % Minderung	Basiert auf der Nutzung der Technik in verschiedenen anderen Branchen. Die Wirksamkeit hängt in starkem Maße von den Eigenschaften der Teilchen ab.
	Gewebefilter	< 5 mg/Nm ³	
	Zweistufiges Staubfilter	~ 1 mg/Nm ³	
	Keramikfilter	< 1 mg/Nm ³	
	Absolutfilter	< 0,1 mg/Nm ³	
	HEAF-Filter	Tröpfchen und Aerosole bis zu 99 % Minderung	
	Nebelfilter	Staub und Aerosole bis zu 99 % Minderung	
Geruch	Adsorptions-biofilter	95 - 99 % Minderung von Gerüchen und einigen VOC	Richtwerte für den Anwendungsbereich: 10000 - 200000 ou/Nm ³
Schwefeldioxid und Sauergerase	Nasskalkwäsche	90 – 97 % Minderung SO ₂ < 50 mg/Nm ³	Richtwerte für den Anwendungsbereich für SO ₂ < 1000 mg/m ³ im Rohgas.
	Wäscher	HCl ⁽²⁾ < 10 mg/Nm ³ HBr ⁽²⁾ < 5 mg/Nm ³	Konzentrationen basieren auf maximal zulässigen Werten in Österreich.
	Injektion eines quasitrockenen Sorptionsmittels	SO ₂ < 100 mg/Nm ³ HCl < 10 - 20 mg/Nm ³ HF < 1 - 5 mg/Nm ³	Richtwerte für den Anwendungsbereich für SO ₂ < 1000 mg/m ³ im Rohgas.
Stickstoffoxide	SNCR	50 – 80 % NO _x Minderung	
	SCR	85 zu 95 % Minderung NO _x < 50 mg/m ³ . Ammoniak < 5 mg/m ³	Kann höher sein, wenn das Abgas eine höhere Wasserstoffkonzentration aufweist.
Dioxine	Primärmaßnahmen + Adsorption 3-Bettkatalysator	< 0,1 ng TEQ/Nm ³	Die Bildung von Dioxinen während des Prozesses sollte möglichst vermieden werden.
Quecksilber	Adsorption	0,05 mg/Nm ³	0,01 mg/Nm ³ gemessen in einer österreichischen Müllverbrennungsanlage mit Aktivkohlefilter.
Ammoniak und Amine	Wäscher	< 1 – 10 mg/Nm ³	Säurewäscher
Schwefelwasserstoff	Absorption (alkalischer Wäscher)	1 - 5 mg/Nm ³	Die Absorption von H ₂ S liegt bei über 99 %. Eine Alternative dazu ist die Absorption in einem Ethanolaminwäscher mit nachfolgender Schwefelrückgewinnung.
1. Sofern kein Wert angegeben ist, beziehen sich die Konzentrationen auf die Halbstunden- / Tagesmittelwerte für die Referenzbedingungen eines trockenen Abgases bei 0 °C, 101,3 kPa und einem Sauerstoffgehalt von 3 Vol%. 2. Tagesmittelwert unter Standardbedingungen. Die Halbstundenwerte betragen: HCl < 30 mg/m ³ und HBr < 10 mg/m ³ .			

Tabelle B: BVT-Werte für die Verminderung anderer LVOC-Luftschadstoffe

Aus LVOC-Prozessen emittierte Luftschadstoffe weisen äußerst unterschiedliche Eigenschaften auf (bezüglich Toxizität, Auswirkungen auf die globale Erwärmung, photochemische Ozonbildung, Ozonabbau in der Stratosphäre usw.). Sie werden anhand verschiedener Systeme klassifiziert. In Ermangelung eines europaweiten Klassifikationssystems sind in Tabelle C mit Hilfe des holländischen NeR-Systems ermittelte BVT-Werte dargestellt. Das NeR-System erfüllt hohe Umweltschutzanforderungen, stellt aber nur ein Beispiel für gute Praktiken dar. Es gibt noch andere, gleichermaßen gültige Klassifikationssysteme, die zur Ermittlung von BVT-Werten herangezogen werden können. Einige dieser Systeme sind in Anhang VIII des BVT-Merkblatts aufgeführt.

Kategorien **	Mögliche BVT-Lösungen (keine vollständige Liste)	BVT-Emissionswerte (mg/Nm³) ***	Grenzwert (kg/h)
Extrem gefährliche Stoffe			
Dioxine und Furane	Prozessintegriert: gute Betriebsbedingungen und geringer Chlorgehalt des Einsatzguts/Brennstoffs.	0,1 (ng I-TEQ/Nm³)	kein Grenzwert
PCB	Prozessnachgeschaltet: Aktivkohle, katalytisches Gewebefilter, Abfallverbrennungsanlage.	0,1**** (ng PCB -TEQ/Nm³)	kein Grenzwert
Feststoffteilchen			
Staub	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 25	10 – 25	≥ 0,5
	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 50	10 - 50	< 0,5
Karzinogene Stoffe (fest)*			
Σ C1	Abfallverbrennungsanlage, Wäscher, Absolutfilter, Aktivkohle.	0,1	0,0005
Σ C1 + C2		1,0	0,005
Σ C1 + C2 + C3		5,0	0,025
Organische Stoffe (Gas/Dampf)*			
Σ gO1	Abfallverbrennungsanlage, (regenerative) Aktivkohle, Dämpferückgewinnungsanlage.	20	0,1
Σ gO1 + gO2		100	2,0
Σ gO1+ gO2 + gO3		100 - 150	3,0
Organische Stoffe (fest)*			
Σ sO1	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 25	10 – 25	≥ 0,1
	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 50	10 - 50	< 0,1
Σ sO1 + sO2	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 25	10 – 25	≥ 0,5
	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 50	10 - 50	< 0,5
Σ sO1 + sO2 + sO3	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 25	10 – 25	≥ 0,5
	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 50	10 - 50	< 0,5
Anorganische Stoffe (Gas/Dampf)			
gI1	Viele verschiedene Lösungen (z. B. chemischer Wäscher, alkalischer Wäscher, Aktivkohle)	1,0	0,01
gI2		5,0	0,05
gI3		30	0,3
gI4	Säurewäscher/alkalischer Wäscher, S(N)CR, Kalkeinspritzung.	200	5
Anorganische Stoffe (fest)*			
Σ sI1	Gewebefilter, Wäscher, elektrostatischer Abscheider	0,2	0,001
Σ sI1 + sI2		1,0	0,005
Σ sI1 + sI2 + sI3		5,0	0,025
*	Es gilt die Summenregel (d. h. der angegebene Emissionswert gilt für die Summe der Stoffe in der entsprechenden Kategorie zuzüglich derer aus der niedrigeren Kategorie).		
**	Eine ausführliche Klassifizierung der Substanzen findet sich in Anhang VIII: Luftschadstoffklassifikationssysteme der Mitgliedstaaten.		
***	Der Emissionswert gilt nur, wenn der Massengrenzwert (der unbehandelten Emissionen) überschritten wird. Die Emissionswerte beziehen sich auf die Halbstundenmittelwerte unter normalen Bedingungen (trockenes Abgas, 0°C und 101,3 kPa). Die Sauerstoffkonzentration wird im NeR-System nicht festgelegt, entspricht aber zumeist der tatsächlich vorhandenen Sauerstoffkonzentration (für Abfallverbrennungsanlagen können 11 Vol% akzeptabel sein).		
****	Die PCB-Werte werden hier bezüglich der TEQ angegeben, was die für die Berechnung dieser Werte relevanten Faktoren betrifft, siehe Artikel „Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife“. „Van den Berg et al. Environmental Health Perspectives, Band 106, Nr. 12, Dezember 1998“		

Tabelle C: Luftemissionswerte, die mit BVT für Prozessabgase in der LVOC-Industrie erreicht werden

Die BVT für **Fackeln** stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl unter anderem der folgenden Techniken dar: Verwendung von Anlagenkonstruktionen / -betriebsweisen, mit denen erreicht wird, dass möglichst wenig Kohlenwasserstoffe über das Fackelsystem entsorgt werden müssen. Die Wahl zwischen bodennahen Fackeln und Hochfackeln erfolgt nach Sicherheits Gesichtspunkten. Wenn Hochfackeln eingesetzt werden, umfasst die BVT den Einsatz von Detektoren an Dauerflammen / Zündflammen sowie das wirksame Vermischen und eine Fernüberwachung durch Überwachungskameras. Die mit der BVT erreichten VOC-Reduzierungswerte liegen bei >99% für Hochfackeln und >99,5% für Bodenfackeln.

Die BVT für **Prozessfeuerungen** besteht im Einsatz von Gasfeuerungs- und NO_x-armen Brennerkonfigurationen, die gewährleisten, dass bei neuen und bestehenden Anlagen BVT-Emissionswerte von 50 – 100 mg NO_x /Nm³ (als Stundenmittelwert) erreicht werden. Die BVT für **andere Feuerungsanlagen** (z. B. Dampfkessel, Gasturbinen) findet sich im BVT-Merkblatt für Großfeuerungsanlagen.

Die BVT für **Kohlendioxidemissionen** besteht in einer verbesserten Energieeffizienz. Der Einsatz kohlenstoffarmer (wasserstoffreicher) Brennstoffe oder nachhaltiger nichtfossiler Brennstoffe kann aber ebenfalls als BVT gelten.

Verminderung von Wasserschadstoffen: Die BVT für Wasserschadstoffe stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl aus unter anderem den folgenden Techniken dar:

- Getrennte Behandlung oder Rückführung der Abwasserströme, die Schwermetalle oder toxische oder biologisch nicht abbaubare Verbindungen enthalten, mit Hilfe der (chemischen) Oxidation, Adsorption, Filtrierung, Extraktion, (Wasserdampf-) Destillation, Hydrolyse oder anaeroben Vorbehandlung und anschließenden biologischen Behandlung. Die assoziierten BVT-Emissionswerte für die einzelnen behandelten Abwasserströme betragen (als Tagesmittelwerte): Hg 0,05 mg/l; Cd 0,2 mg/l; Cu / Cr / Ni / Pb 0,5 mg/l; und Zn / Sn 2 mg/l.
- Organische Abwasserströme, die keine Schwermetalle oder toxische oder biologisch nicht abbaubare organische Verbindungen enthalten, sind potenziell für eine kombinierte biologische Behandlung in einer gering belasteten Reinigungsanlage geeignet (nach Bewertung bzgl. der biologischen Abbaubarkeit, der Inhibitorwirkungen, der Auswirkungen auf die Klärschlammqualität, der Flüchtigkeit und des Gehalts an Restschadstoffen). Der mit der BVT assoziierte BSB-Wert im Abwasser beträgt weniger als 20 mg/l (als Tagesmittelwert).

Die bei LVOC-Prozessen anfallenden Abwässer werden unter anderem stark durch die angewandten Verfahren, die Variabilität des Betriebsprozesses, den Wasserverbrauch, quellenbezogene Minderungsmaßnahmen und Umfang der Vorbehandlung beeinflusst. Nach Meinung von Fachleuten der technischen Arbeitsgruppe sind die mit der BVT erreichten Emissionswerte (als Tagesmittelwerte): CSB 30 – 125 mg/l; AOX < 1 mg/l; und Gesamtstickstoff 10 - 25 mg/l.

Verminderung der Abfall- und Rückstandsmengen: Die BVT für Abfälle und Rückstände stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl unter anderem aus den folgenden Techniken dar:

- Katalysatoren - Regenerierung / Wiederverwendung und Rückgewinnung des Gehalts an Edelmetallen nach Katalysatorgebrauch
- Verbrauchte Reinigungsmittel – möglichst Regenerierung, ansonsten Entsorgung auf Deponie oder Verbrennung
- Organische Prozessrückstände - Erhöhung der Verwendung als Einsatzgut oder als Brennstoff, und falls dies nicht möglich ist, Verbrennung in Abfallverbrennungsanlagen
- Verbrauchte Hilfsstoffe- Erhöhung der Rückgewinnung oder Verwendung als Brennstoff, und falls dies nicht möglich ist, Verbrennung in Abfallverbrennungsanlagen.

Beispielprozess: kurzkettige Olefine (Kapitel 7)

Allgemeine Informationen: Die kurzkettigen Olefine stellen die größte Gruppe von Grundchemikalien innerhalb der LVOC-Branche dar und werden für ein äußerst umfangreiches Sortiment von Derivaten verwendet. 1998 betrug die europäische Ethylenproduktion 20,3 Mio. t und die Propylenproduktion 13,6 Mio. t. Über 98 % des Ethylens und 75 % des Propylens werden mit Hilfe des Dampfcrackverfahrens hergestellt. Zur Zeit gibt es in Europa ca. 50 Dampfcrackanlagen. Die durchschnittliche Kapazität einer Anlage in Europa beträgt 400 kt/a, die der größten Anlagen liegt bei fast 1 Mio. t pro Jahr. Geeignete Einsatzstoffe für die Olefinproduktion reichen von leichten Gasen (z. B. Ethan und Flüssiggase) bis hin zu flüssigen Raffinerieprodukten (Naphtha, Gasöl). Schwerere Einsatzstoffe ergeben im Allgemeinen einen höheren Anteil an Nebenprodukten (Propylen, Butadien, Benzol) und erfordern größere / kompliziertere Anlagen. Sämtliche niedere Olefine werden auf der Basis ihrer jeweiligen Spezifikationen vertrieben und nicht auf der Basis der Eigenschaften, was zu internationalen Märkten führt, auf denen der Verkaufspreis die entscheidende Rolle spielt. Dampfcrackanlagen arbeiten mit patentierten Techniken, für die die Betreiber Lizenzen von einer kleinen Zahl internationaler Anlagenbauer erworben haben. Zwar ähneln sich die allgemeinen konstruktiven Lösungen, aber bestimmte Prozesseinzelheiten, besonders im Ofenbereich, hängen vom ausgewählten Einsatzgut und dessen Eigenschaften ab. Der globale Wettbewerb hat dafür gesorgt, dass keine der Techniken den anderen bezüglich der Leistung wesentlich überlegen ist, so dass die Entscheidung darüber, welche Technik eingesetzt werden soll, normalerweise von den in der Vergangenheit gemachten Erfahrungen, den örtlichen Umständen und den Gesamtinvestitionskosten für die installierten Anlagen beeinflusst wird.

Angewandter Prozess: Das Dampfcrackverfahren ist stark endotherm (15 bis 50 GJ/t Ethylen). Die „Crack-Reaktionen“ finden in Pyrolyseöfen bei Temperaturen von über 800 °C statt. Im Gegensatz dazu findet im Rahmen der anschließenden Rückgewinnung und Reinigung der Olefinprodukte eine

Tieftemperaturabscheidung bei Temperaturen von bis zu $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Drücken von 35 bar statt. Im Interesse einer wirksamen Energierückgewinnung weisen die Anlagen einen hohen Integrationsgrad auf. Wegen der hohen Flüchtigkeit und Entflammbarkeit der Einsatzstoffe/Produkte muss die Dichtigkeit der Gesamtanlage höchsten Anforderungen gerecht werden, wozu auch gehört, dass viele geschlossene Entlastungssysteme verwendet werden. Dies führt dazu, dass in den besten Anlagen der Gesamtverlust an Kohlenwasserstoffen in der Crackanlage bei lediglich 5 bis 15 kg/t Ethylen liegt.

Verbrauch / Emissionen: Der hohe Durchsatz bei Dampfcrackern bedeutet, dass die potenziellen Emissionen beträchtliche Werte erreichen.

Luft. In Pyrolyseöfen werden schwefelarme Gase (die häufig Wasserstoff enthalten) verbrannt. Die dabei hervorgerufenen Emissionen (CO_2 , CO, NO_x) machen den Großteil der Prozessluftemissionen aus. Schwefeldioxid- und Staubemissionen resultieren daraus, dass weniger wertvolle Produkte in den Crackanlagen als Brennstoff verwendet werden (z. B. in Hilfskesseln oder anderen Prozesswärmeerzeugern), sowie aus der Verbrennung von Koks, der sich an den Ofenrohrschlangen abgelagert hat. Die Quellen von VOC-Emissionen schließen Verbrennungsprozesse, flüchtige Emissionen und Punktquellenverluste aus atmosphärischen Entlüftungsöffnungen ein.

Wasser. Neben den allgemeinen Abwässern (z. B. Kesselspeisewasser) gibt es drei weitere spezielle Abwasserströme, und zwar Prozesswasser (aus kondensiertem Verdünnungsdampf), verbrauchte Lauge und Spritzwasser vom Entkokungsbehälter (sofern ein solcher vorhanden ist). Ströme, die mit flüssigen Kohlenwasserstoffen in Kontakt gekommen sind, können Schadstoffe enthalten, wie zum Beispiel Kohlenwasserstoffe, gelöste und feste anorganische Stoffe, Substanzen, die zum chemischen oder biologischen Sauerstoffbedarf beitragen, sowie Spuren von Metallkationen.

Feste Abfälle. Wenn Gas oder Naphtha als Einsatzgut verwendet wird, entsteht beim Dampfcracken nur wenig fester Abfall. Allerdings fallen bei der Verwendung von Gasöl als Einsatzgut ölige Schlämme an. Den größten Teil der festen Abfälle machen organischer Schlamm und Koks aus, verbrauchte Katalysatoren, Adsorptionsmittel und verschiedene Lösemittel können hingegen eine Entsorgung in regelmäßigen Abständen erfordern.

Beste verfügbare Techniken:

Prozess-Auswahl: Der Dampfcrackprozess ist der einzige großtechnische Prozess, der zur Zeit für die Herstellung des gesamten Sortiments kurzkettiger Olefine zur Verfügung steht. Er gilt allgemein als BVT. Es gibt kein Einsatzgut, das als BVT gilt, obgleich die Emissionen aus Anlagen, bei denen Erdgas als Einsatzgut verwendet wird, gewöhnlich niedriger sind als die von Anlagen, in denen Naphtha oder Gasöl Verwendung finden.

Luftemissionen. Die richtige Auswahl, Wartung und der Betrieb von leistungsfähigen Pyrolyseöfen sind die bei weitem wichtigste beste verfügbare Technik zur Verringerung atmosphärischer Emissionen. Moderne Öfen besitzen Wärmewirkungsgrade, die zwischen 92 % und 95 % liegen und werden mit Erdgas oder in noch größerem Umfang mit Rückstandsgas (einer Mischung aus Methan und Wasserstoff) betrieben. Die Öfen sind mit modernen Regelsystemen, die ein wirksames Management des Verbrennungsprozesses ermöglichen, ausgestattet und arbeiten entweder mit extrem NO_x -armen Brennern (Stundenmittelwert der BVT-Emissionen: 75 – 100 mg NO_x/Nm^3) oder mit selektiven katalytischen De NO_x -Anlagen (Stundenmittelwert der BVT-Emissionen: 60 - 80 mg NO_x/Nm^3). Die mit der BVT erreichten Ammoniakemissionen moderner SCR-Anlagen liegen bei hohen NO_x -Reduktionsraten bei $<5\text{ mg/m}^3$ (Stundenmittelwert). Mit zunehmender Alterung des Katalysators können aber auch höhere Emissionen auftreten.

Cracköfen müssen in regelmäßigen Abständen mit Hilfe eines Luft-Dampf-Gemischs entkocht werden. Das im Rahmen der Entkokung anfallende Gas kann entweder den Brennkammern des Ofens oder einem getrennten Entkokungsbehälter zugeführt werden, in dem die Feststoffemissionen durch den Einsatz von Spritzwasser oder Zyklonrückgewinnungssystemen auf weniger als 50 mg/Nm^3 (Stundenmittelwert) reduziert werden können.

Leistungsfähige Hochfackeln sind für Ethylenanlagen charakteristisch, da sie im Falle eines größeren Störfalls die Möglichkeit bieten, Kohlenwasserstoffe auf sichere Art und Weise zu entsorgen. Das Abfackeln hat nicht

nur Auswirkungen auf die Umwelt (Sichtbarkeit, Lärm), sondern stellt für den Anlagenbetreiber auch einen erheblichen Wertverlust dar. Die BVT besteht demzufolge darin, dass das Abfackeln durch die Verwendung bewährter, äußerst zuverlässiger Anlagen, die Installation von Recyclingeinrichtungen für bisher abgefackelte Stoffströme und alternative Entsorgungspfade (z. B. Einspeisung von nicht spezifikationsgerechten Stoffen in andere Teile des Prozessstroms) minimiert wird. Die Entwicklung und Nutzung guter Managementpraktiken für den Betrieb und die Wartung der Anlagen tragen ebenfalls wesentlich zur Maximierung der Leistung und damit zur Emissionsverminderung bei. Der kontinuierliche Einsatz von Überwachungskameras, eine automatisierte, durchflussgeregelter Dampfeinspritzung und Zündflammen-Überwachung stellen ebenfalls BVT zur Verringerung der Dauer und des Umfangs des Abfackelvorgangs dar. Unter optimalen Bedingungen haben Fackeln einen Verbrennungswirkungsgrad von 99 %.

Sauergase, wozu auch Kohlendioxid und Schwefeldioxid zählen, werden durch die Reaktion mit Natronlauge aus dem gecrackten Gas eliminiert (in manchen Fällen wird die Sauergaslast zunächst durch eine regenerierbare Aminwäsche reduziert). Zur Emission von Sauergas kann es kommen, wenn die Anlage nicht die verbrauchte Alkalilauge zurückgewinnen kann oder wenn Nassoxidaionsverfahren eingesetzt werden, um den Teilstrom vorzubehandeln. Wenn die verbrauchte Alkalilauge durch Ansäuern behandelt wird, entsteht gasförmiger Schwefelwasserstoff, der entweder einer geeigneten Verbrennungsanlage (wo er zu Schwefeldioxid verbrannt wird), oder in selteneren Fällen auch zwecks Rückgewinnung des Schwefels einer vorhandenen Claus-Anlage zugeführt wird.

Als BVT gilt, dass atmosphärische Entlüftungsöffnungen bei der Lagerung und Handhabung flüchtiger Kohlenwasserstoffe vermieden werden. Dem BVT-Stand für die Verringerung flüchtiger Emissionen entsprechen der weitgehende Einsatz geschweißter Rohrleitungen, die Verwendung hochwertiger Abdichtungssysteme für Pumpen / Kompressoren und geeignete Materialien für Stopfbuchsendichtungen bei Absperr- / Regelventilen. Hinzu kommen wirksame Managementsystemen für die Emissionsüberwachung und die Emissionsreduzierung durch planmäßige Wartung.

Schadstoffeinleitungen in Gewässer. Als BVT für Abwässer gelten die Anwendung prozessintegrierter Techniken und das Recyceln / Weiterverarbeiten, um vor der Abwasserendbehandlung möglichst viele Stoffe zurückzugewinnen.

- Als BVT für den Prozesswasserstrom (aus der Kondensation des in den Cracköfen verwendeten Verdünnungsdampfes resultierendes Abwasser) gilt eine Aufbereitungsanlage des Verdünnungsdampfes, in der der Abwasserstrom zur Eliminierung schwerer Kohlenwasserstoffe gewaschen, gestrippt und dann rückverdampft wird, um wieder den Öfen zugeführt zu wird.
- Die BVT für die verbrauchte Alkalilauge können in der Rückgewinnung, Nassoxidation, Ansäuerung (mit anschließender Schwefelrückgewinnung oder Verbrennung) oder dem Abfackeln des Sauergases bestehen.
- Die BVT für Endbehandlung des Abwassers umfassen eine physikalische Trennung (z. B. API-Abscheider, Wellblechabscheider) mit anschließender Nachbehandlung (z. B. Wasserstoffperoxid-Oxidation oder biologische Behandlung). Die BVT-Werte für die abwasserseitigen Emissionen (als Tagesmittelwerte) nach der Endbehandlung liegen unter anderem bei 30 – 45 mg/l CSB und 10 – 15 mg/l TOC (2 – 10 g/t Ethylen).

Nebenprodukte / Abfälle. Die BVT umfassen: regelmäßige Beseitigung der organischen Abfälle, wie zum Beispiel der Schlämme, aus den API-Abscheidern durch Entsorgungsfachbetriebe, die die Abfälle einer Abfallverbrennungsanlage zuführen; die Entsorgung verbrauchter Katalysatoren und Trocknungsmittel erfolgt auf einer Sonderabfalldeponien nach Rückgewinnung des Edelmetalls; staubförmiger Koks wird in einer immobilisierten Form auf Sonderabfalldeponien und/oder in Verbrennungsanlagen entsorgt.

Beispielprozess: Aromaten (Kapitel 8)

Allgemeine Informationen: Der Begriff „Aromaten“ umfasst Benzol, Toluol, gemischte Xylole, Ortho-Xylol, Para-Xylol, Meta-Xylol (allgemein unter der Bezeichnung BTX bekannt). Benzol wird zur Herstellung von Styrol, Cumol und Cyclohexan verwendet. Toluol dient größtenteils der Herstellung von Benzol, Phenol und Toluylendiisocyanat. Para-Xylol wird zu Polyethylenterephthalat (PET) umgesetzt, gemischte Xylole werden hauptsächlich als Lösemittel eingesetzt, und Ortho-Xylol wird zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid verwendet.

1998 wurden in Westeuropa über 10 Mio. t Aromaten im Wert von 2,3 Mrd. USD produziert. Der Aromatenmarkt ist komplex und unterliegt starken Schwankungen, da es um sechs Hauptprodukte geht, die mit Hilfe äußerst unterschiedlicher Prozesse und Einsatzstoffe hergestellt werden. Die Marktpreise für Aromatenerzeugnisse stehen miteinander im Zusammenhang und hängen auch von den Erdölkosten, dem Naphthapreis und den Wechselkursen ab. Hinzu kommt, dass die Auto-Öl-Richtlinie der Europäischen Union den Benzolgehalt von Benzin seit dem 1.1.2000 auf <1 % beschränkt hat. Dadurch wurde es notwendig, Benzol aus den Rohstoffen zurückzugewinnen, was dazu geführt hat, dass sich die Benzolproduktion in der EU erhöhte.

Angewandter Prozess: BTX-Aromaten werden vorwiegend aus den folgenden drei Einsatzstoffen hergestellt: aus Raffineriereformaten, in Dampfcrackanlagen hergestelltem Pyrolysebenzin (Pygas) und Benzol aus der Kohlenteeverarbeitung. Bei den Einsatzstoffen handelt es sich um eine Mischung aus Aromaten, die für den Chemiemarkt voneinander getrennt und gereinigt werden müssen.

- *Benzol:* In Europa werden 55 % des Benzols aus Pygas, 20 % aus Reformat, ein paar Prozent aus Kohlentee und der Rest durch chemische Behandlung anderer Aromaten hergestellt. In Europa bestehen 57 Produktionsanlagen mit einer Gesamtkapazität von 8100 kt/a.
- *Toluol:* In Europa basieren jeweils 50 % der Toluolproduktion auf Pygas- und Reformateinsatzmaterialien. Die 28 Produktionsanlagen besitzen zusammen eine Kapazität von 2760 kt/a.
- *Xylol:* Reformat stellt die Hauptquelle für Xylol dar. Die Xylolproduktion konzentriert sich normalerweise auf die Herstellung von Para-Xylol, die meisten Hersteller extrahieren aber auch Ortho-Xylol und Meta-Xylol. In Europa bestehen 11 Produktionsanlagen mit einer Kapazität von insgesamt 1850 kt/a.

Welcher Produktionsprozess gewählt wird, stellt eine strategische Entscheidung dar, die von der Verfügbarkeit und den Kosten des Einsatzstoffes und vom bestehenden Bedarf an Aromaten abhängt. Die Vielfalt der Einsatzmaterialien und der gewünschten Produkte ist derart groß, dass jede Aromatanlage eine fast einmalige Konfiguration aufweist. Bei der Herstellung von Aromaten auf petrochemischer Basis kommen Prozesse aus einer Anzahl eng miteinander zusammenhängender und integrierter Standardprozesse zum Einsatz, die es gestatten:

- durch Einsatz hochtechnischer physikalischer Trennprozesse (z. B. azeotrope Destillation, extrahierende Destillation, Solventextraktion, Kristallisation durch Gefrieren, Adsorption, Komplexbildung mit BF_3/HF) Aromaten zu trennen (von Nichtaromaten) und Reinprodukte zu isolieren. Am weitesten verbreitet ist die Flüssigextraktion, gefolgt von der Destillation.
- die eingesetzten Stoffe chemisch zu hochwertigeren Produkten umzuwandeln, wobei solche Techniken genutzt werden, wie beispielsweise:
 - die Umwandlung von Toluol zu Benzol durch Hydrodealkylierung (THD oder HDA)
 - die Umwandlung von Toluol zu Benzol und Xylol durch Toluoldisproportionierung (TDP)
 - die Umwandlung von Xylol und/oder m-Xylol zu p-Xylol durch Isomerisierung.

Die Anlagen zur Produktion von Aromaten können sich in Raffinerie- oder petrochemischen Komplexen befinden, wobei es die Prozessintegration ermöglicht, Betriebsmittel gemeinsam zu nutzen, Nebenprodukte gemeinsam zu verarbeiten und Einrichtungen wie zum Beispiel Fackelsysteme und Abwasserbehandlungsanlagen gemeinsam zu betreiben. Die meisten Aromatenprozesse werden von internationalen Ingenieurdienstleistungsunternehmen projektiert und gebaut. Es gibt über 70 Prozesslizenzen und über 20 Lizenzgeber, wobei entsprechend den örtlichen Bedingungen jeweils andere Einsatzstoffe und Prozessparameter zur Anwendung kommen.

Verbrauch / Emissionen: Der Energieverbrauch hängt vom Aromatengehalt des Einsatzgutes, dem Grad der Wärmeintegration und der Technik ab. Prozesse zur Aromatenproduktion können exotherm (z. B. Hydrotreating) oder energieintensiv (z. B. Destillation) sein, zudem gibt es viele Möglichkeiten für die Optimierung der Wärmerückgewinnung und -nutzung.

Emissionen aus Aromatanlagen resultieren vorwiegend aus der Verwendung von Betriebsmitteln (z. B. Wärme, Energie, Dampf, Kühlwasser), die für die Trennprozesse benötigt werden. Die Prozessabläufe sehen normalerweise keine Ableitung in die Atmosphäre vor, und die wenigen im Kernprozess vorkommenden

Emissionen sind auf die Eliminierung von Verunreinigungen, während der Verarbeitung zwangsweise anfallende Abfallströme sowie auf Emissionen der technischen Aggregate zurückzuführen.

Beste verfügbare Techniken: Es ist nicht möglich, einen BVT-Prozess zu bestimmen, da die Auswahl des Prozesses entscheidend vom zur Verfügung stehenden Einsatzgut und den gewünschten Produkten abhängt.

Luftemissionen: Die BVT stellen eine geeignete Auswahl oder Kombination unter anderem aus den folgenden Techniken dar:

- Optimierung des Energieverbundes innerhalb der Aromatenanlage und der angrenzenden Anlagen
- Für neue Öfen die Installation extrem NO_x-armer Brenner (ULNB) oder für größere Öfen von katalytischen De-NO_x-Anlagen (SCR) vorsehen. Welche Technik in bestehenden Öfen installiert wird, hängt von der Anlagenkonstruktion, der Größe und dem Layout ab.
- Zuführung regelmäßig auftretender Prozessabgase und der von Sicherheitsventilen abgegebenen Gase zu Gasrückgewinnungssystemen oder einer Fackel
- Verwendung von Probenahmesystemen mit geschlossenem Kreislauf zur Verringerung der Bedienerexposition und zur Minimierung der Emissionen, die während des Spülens vor der Probenahme auftreten
- Verwendung von „Heat-off“-Steuerungen zur Unterbrechung der Wärmezufuhr und zum schnellen und sicheren Abschalten der Anlagen, um die Notwendigkeit des Entlüftens während eines Störfalls der Anlagen zu verringern
- Verwendung geschlossener Rohrleitungssysteme zum Entleeren und Entlüften von Kohlenwasserstoffe enthaltenden Systemen vor der Wartung, insbesondere wenn diese >1 Gewichtsprozent Benzol oder >25 Gewichtsprozent Aromaten enthalten
- In Systemen, in denen der Prozessstrom >1 Gewichtsprozent Benzol oder >25 Gewichtsprozent Gesamtaromaten enthält, die Verwendung von Spaltrohrmotorpumpen, von Pumpen mit Einzelgleitringdichtungen und Gassammelanschluss, mit doppelt wirksamen Gleitringdichtungen oder mit Magnetkupplung
- Für Handventile oder Regelschieber mit Außenspindel Einsatz von Balgdichtungen und Stopfbuchsen oder von hochwirksam abdichtenden Dichtungsmaterialien (z. B. Kohlenstofffasern), wenn die Gefahr besteht, dass das Bedienpersonal flüchtigen Emissionen ausgesetzt wird
- Verwendung von Kompressoren mit mechanischen Doppeldichtungen oder einer prozesskompatiblen Sperrflüssigkeit oder einer Gasdichtung, oder Einsatz dichtungsloser Modelle
- Verbrennung von Abgasen der Hydrierung in einer Verbrennungsanlage mit Wärmerückgewinnung
- Lagerung großer Mengen von Aromaten in [EG DG XI, 1990 #16] Schwimmdachtanks mit Doppelrandabdichtung (gilt nicht für gefährliche Aromaten wie zum Beispiel Benzol) oder in Festdachtanks mit einem inneren Schwimmdecke mit hochwirksamer Randabdichtung, oder in Festdachtanks mit Anschluss an ein Gassammelsystem und Dämpferückgewinnung oder Zuführung an eine Abgasbehandlungsanlage.
- Für Emissionen, die beim Befüllen mit Aromaten oder beim Entleeren anfallen, Nutzung geschlossener Entlüftungssysteme, Bodenbefüllung und Zuführung entstehender Dämpfe zu einer Dampfdruckgewinnungsanlage, einer Verbrennungsanlage oder einem Fackelsystem.

Abwasseremissionen: Die BVT stellen eine geeignete Auswahl oder Kombination unter anderem aus den folgenden Techniken dar:

- Verringerung der anfallenden Abwassermenge und verstärkte Wiederverwendung des Abwassers.
- Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen (z. B. durch Dampfstrippen) und Rückführung der Kohlenwasserstoffe zu Brennstoff- oder anderen Rückgewinnungssystemen und biologische Behandlung der Wasserphase (nach der Ölabscheidung).

Abfälle: Die BVT stellt eine geeignete Auswahl oder Kombination unter anderem aus den folgenden Techniken dar:

- Rückgewinnung und Wiederverwendung des in verbrauchten Katalysatoren enthaltenen Edelmetalls, und Entsorgung von Katalysatorträgermaterialien auf Deponien
- Verbrennung von ölhaltigen Schlämmen in Abfallverbrennungsanlagen und Rückgewinnung der Wärme
- Entsorgung verbrauchter Bleicherdeadsorptionsmittel auf Deponien oder Verbrennung in Abfallverbrennungsanlagen.

Beispielprozess: Ethylenoxid / Ethylenglykol (Kapitel 9)

Allgemeine Informationen: Ethylenoxid (EO) ist ein chemisches Zwischenprodukt, das für die Herstellung vieler wichtiger Erzeugnisse von zentraler Bedeutung ist. Es wird vor allem für die Herstellung von Ethylenglykolen (EG) eingesetzt, daneben aber auch in beträchtlichem Umfang für die Herstellung von Ethoxylaten, Glykolethern und Ethanolaminen.

Die Produktionskapazität für die Herstellung von EO in der Europäischen Union (ab Reaktor) liegt zusammengenommen in der Größenordnung von 2500 kt/a, und die Produktion erfolgt an 14 Standorten. Ungefähr 40 % dieses Ethylenoxids werden in Glykole umgewandelt (im globalen Maßstab liegt diese Zahl bei ca. 70 %). Für die europäischen Anlagen ist überwiegend die integrierte Produktion von EO und EG kennzeichnend. EO und EG werden unter ihrer chemischen Spezifikationen vertrieben und nicht auf der Basis ihrer Gebrauchseigenschaften, so dass der Wettbewerb in starkem Maße auf dem Preis basiert.

Ethylenoxid ist toxisch und hat auf Menschen eine karzinogene Wirkung. EO-Gas ist sogar dann brennbar, wenn es nicht mit Luft vermischt ist und kann von selbst explosionsartig zerfallen. Ethylenglykole sind stabile, nichtkorrosive Flüssigkeiten, die eine leichte Augenreizung oder bei wiederholtem Kontakt auch eine Hautreizung verursachen können.

Angewandter Prozess: Ethylenoxid wird aus Ethylen und Sauerstoff (oder Luft) in einer Gasphasenreaktion über einem Silberkatalysator hergestellt. Der Katalysator ist nicht hundertprozentig selektiv, und ein Teil des Ethyleneinsatzguts wird zu CO₂ und Wasser umgewandelt. Die in den EO-Reaktoren freigesetzte Reaktionswärme wird durch die Erzeugung von Dampf zurückgewonnen, der in der Anlage für Heizzwecke verwendet wird. Das EO wird aus dem gasförmigen Medium, das aus dem Reaktor austritt, durch Absorption in Wasser und anschließendes Konzentrieren in einer Abtreibkolonne zurückgewonnen. Im Sauerstoffprozess wird ein Teil des vom EO-Absorber kommenden Kreislaufgases durch eine Kolonne geleitet, in der das Kohlendioxid durch Absorption (in einer heißen Kaliumcarbonatlösung) eliminiert wird. Die Entfernung des Kohlendioxids aus der Carbonatlösung geschieht anschließend in einem Stripper.

Ethylenglykole werden erzeugt, indem EO bei erhöhter Temperatur (normalerweise 150 – 250 °C) mit Wasser zur Reaktion gebracht wird. Monoethylenglykol (MEG) ist das Hauptprodukt, aber auch die Beiprodukte Diethylenglykol (DEG) und Triethylenglykol (TEG) sind wertvoll. MEG wird hauptsächlich für die Herstellung von Polyesterfasern und Polyethylenterephthalat (PET) benutzt.

Verbrauch / Emissionen: Die Selektivität des EO-Katalysators kann auf den Rohstoff- und Energieverbrauch und auf die Erzeugung von Abgasen und Abwässern, Nebenprodukten und Abfällen wesentlichen Einfluss haben. Beim EO- / EG-Prozess fallen Abgas-, Abwasser- und feste Abfallströme an, von denen die wichtigsten im Folgenden genannt seien:

- Der **CO₂-Gasstrom** schleust das CO₂ (und Spuren von Ethylen und Methan) aus, das sich im EO-Reaktor gebildet hat. Es wird zwecks Verkauf zurückgewonnen oder der Gasstrom wird durch thermisch / katalytische Nachverbrennung behandelt.
- Das Inert-Abgas schleust die im eingesetzten Ethylen und Sauerstoff vorhandenen Inertgase aus. Das Abgas enthält hauptsächlich Kohlenwasserstoffe und wird meistens als Brenngas genutzt.
- Der **Schwerglykol**-Nebenproduktstrom kann häufig an Kunden verkauft werden.
- Der kombinierte Abwasserstrom aus der gesamten EO/EG-Anlage wird einer biologischen Behandlungsanlage zugeführt, um die geringen Mengen an wasserlöslichen Kohlenwasserstoffen (meistens Glykole) abzubauen.
- EO-Katalysator ist die Hauptquelle für **feste Abfälle** (der Katalysator wird in regelmäßigen Abständen ersetzt, wenn Aktivität und Selektivität nachlassen). Der verbrauchte EO-Katalysator wird zur Rückgewinnung des Silbers an eine externe, entsprechend spezialisierte Firma geliefert, das inerte Trägermaterial wird entsorgt.

Beste verfügbare Techniken:

Prozess: Als BVT-Prozess für **Ethylenoxid** gilt die direkte Oxidation von Ethylen durch reinen Sauerstoff (wegen des niedrigeren Ethylenverbrauchs und der geringeren Abgaserzeugung). Der BVT-Prozess für

Ethylenglykol basiert auf der Hydrolyse von EO (unter Anwendung von Reaktionsbedingungen, mit denen die Produktion des gewünschten Glykols bzw. der gewünschten Glykole maximiert und der Energieverbrauch minimiert wird).

Luftemissionen: Die zur Verhinderung der Freisetzung von EO und damit auch einer beruflichen EO-Exposition eingesetzten Techniken stellen im Hinblick auf den Umweltschutz BVT dar.

Die BVT für das CO₂-Abgas bestehen in der Rückgewinnung des CO₂ mit dem Ziel, dieses als Produkt zu verkaufen. Wenn dies nicht möglich ist, bestehen die BVT darin, die CO₂-, Methan- und Ethylenemissionen auf ein Mindestmaß abzusenken, indem ein wirksamerer Oxidationskatalysator eingesetzt, der den Methan- und Ethylengehalt vor dem CO₂-Strippen verringert, und/oder das CO₂-Abgas einer thermischen / katalytischen Oxidationsanlage zugeführt wird.

Die BVT für das Inert-Abgas bestehen in der Zuführung zu einem Abgassammelsystem zwecks Energierückgewinnung oder im Abfackeln (wobei die EO-Emissionswerte normalerweise auf einen Stundenmittelwert von < 1 mg EO/Nm³ verringert werden). Wenn die EO-Reaktion mit Hilfe von Luft anstelle reinen Sauerstoffs durchgeführt wird, bestehen die BVT in der Zuführung des überschüssigen Inertgases zu einem zweiten Oxidationsreaktor zwecks Umwandlung des größten Teils des Restethylens zu EO.

Dem BVT-Stand für EO-haltige Abgase entsprechen folgende Maßnahmen:

- Mit Wasserwäsche bis auf <5 mg EO/Nm³ (Stundenmittelwert) und Abgabe in die Atmosphäre (bei Abgasen mit einem niedrigen Methan- und Ethylengehalt)
- Wasserwäsche und Rückführung der Abgase in den Prozess (bei Abgasströmen mit einem größeren Methan- und Ethylengehalt)
- Minderungstechniken (z. B. Druckausgleich und Brüdenrückführung bei der Lagerung / Befüllung)

Schadstoffeinleitungen in Gewässer: Als BVT für die Verminderung der in Gewässer eingeleiteten Schadstoffe gelten die Aufkonzentrierung von Teilströmen mit Rückgewinnung der schwersiedenden organischen Verbindungen (zwecks Verkauf oder Verbrennung in Abfallverbrennungsöfen), und die Zuführung des verbleibenden Abwasserstroms zu einer biologischen Behandlungsanlage. Durch die BVT ist es möglich, einen spezifischen Emissionswert von 10 – 15 g TOC/t EO zu erreichen.

Nebenprodukte und Abfälle:

- Als BVT für Schwerglykole gelten die Verringerung ihrer Entstehung während des Prozesses und die Erhöhung der verkauften Mengen, da dadurch die Notwendigkeit der Entsorgung (z. B. durch Verbrennung in Abfallverbrennungsanlagen) verringert wird.
- Als BVT für verbrauchten EO-Katalysator gelten die Optimierung der Katalysatornutzungsdauer und die anschließende Rückgewinnung des Silbergehalts vor einer ordnungsgemäßen Entsorgung (z. B. auf einer Mülldeponie).

Beispielprozess: Formaldehyd (Kapitel 10)

Allgemeine Informationen: Formaldehyd findet entweder in Form 100%iger Formaldehyd-Polymere oder zusammen mit anderen Chemikalien als Reaktionsprodukt breite Anwendung bei der Herstellung zahlreicher Produkte (z. B. Harze, Anstrichstoffe). 68 Anlagen in 13 Mitgliedstaaten ergeben in Europa eine Produktionskapazität von insgesamt 3100 kt/a. Formaldehyd ist giftig und steht im Verdacht, in hohen Konzentrationen krebserregend zu sein. Allerdings bringt es die stark reizende Wirkung dieses Stoffs automatisch mit sich, dass Menschen kaum längere Zeit hohen Konzentrationen ausgesetzt sind. Es wurden außerdem strenge Betriebspraktiken entwickelt, um die berufliche Exposition von Mitarbeitern zu begrenzen.

Angewandter Prozess: Formaldehyd wird aus Methanol entweder durch katalytische Oxidation unter Luftunterschuss („Silberprozess“) oder Luftüberschuss („Oxidprozess“) hergestellt. Es gibt noch weitere Möglichkeiten, den Silberprozess so zu gestalten, dass das Methanol entweder völlig oder nur teilweise umgewandelt wird. Die Prozessvarianten sind jeweils mit Vor- und Nachteilen verbunden, und die Produktionskapazität für Formaldehyd in Europa teilt sich ungefähr zu gleichen Teilen in Anlagen, die den Silberprozess nutzen und solche, die mit dem Oxidprozess arbeiten, auf.

Verbrauch / Emissionen: Strom und Dampf sind die beiden wichtigsten Betriebsmittel. Der Verbrauch an diesen Betriebsmitteln hängt jeweils direkt mit der Selektivität des Prozesses zusammen. Die Prozessselektivität hängt ihrerseits von dem Kohlenstoffverlust (als CO und CO₂) in den Reaktoren ab. Je niedriger der Kohlenstoffverlust, desto höher die Selektivität. Die vollständige Oxidation des Kohlenstoffs ist aber in hohem Maße exotherm (im Vergleich zu den Reaktionen, die zur Bildung von Formaldehyd führen), so dass ein hoher Kohlenstoffverlust die Erzeugung von mehr Dampf bewirkt. Ein schlechter Katalysator erzeugt demzufolge große Mengen an Dampf, wirkt sich aber nachteilig auf den Methanolverbrauch aus.

Luftemissionen: Sowohl beim Silberprozess als auch beim Oxidprozess ist das aus der Formaldehydabsorptionskolonne abgeführte Abgas der einzige kontinuierliche Abgasstrom. Formaldehyd, Methanol, CO und Dimethylether stellen die Hauptschadstoffe dar. Weitere Emissionen können aus während der Lagerung abgegebenen Gasen und flüchtigen Emissionen resultieren.

Schadstoffeinleitungen in Gewässer: Unter normalen Betriebsbedingungen fallen bei den Silber- und Oxidprozessen keine wesentlichen kontinuierlichen Abwasserströme an. Viele gelegentlich anfallende wässrigen Ströme können wieder dem Prozess zugeführt werden, um das Formaldehydprodukt zu verdünnen.

Abfälle: Unter normalen Betriebsbedingungen werden nur geringe Mengen an festen Abfällen erzeugt, es fallen aber verbrauchte Katalysatoren, Ablagerungen festen Paraformaldehyds und verbrauchte Filter an.

Beste verfügbare Techniken: Als BVT gelten sowohl der Oxid- als auch der Silberprozess. Welcher Prozess gewählt wird, hängt von Faktoren ab wie Methanolverbrauch und -preis, der Produktionskapazität der Anlage, der physischen Größe der Anlage, der Elektrizitätsnutzung, der Dampferzeugung und dem Preis / der Nutzungsdauer der Katalysatoren. Die BVT bestehen darin, die Energiebilanz unter Berücksichtigung des umliegenden Standortes zu optimieren.

Luftemissionen:

- Als BVT für Abgase aus Absorptionsapparaten, Lagerungs- und Befüllungs- / Entleerungssystemen gelten die Rückgewinnung (z. B. Kondensation, Wasserwäscher) und / oder Behandlung in einer speziell dafür vorgesehenen oder zentralen Verbrennungsanlage, womit eine Formaldehydemission von $< 5 \text{ mg/Nm}^3$ (Tagesmittelwert) erreicht wird.
- Als BVT für Abgase von Absorptionskolonnen gelten beim **Silberprozess** die Energierückgewinnung in einer Feuerungsanlage oder einer thermischen Nachverbrennung, um die folgenden Emissionswerte zu erreichen:
 - 50 mg/Nm^3 Kohlenmonoxid als Tagesmittelwert ($0,1 \text{ kg/t}$ Formaldehyd 100 %)
 - 150 mg/Nm^3 Stickstoffoxide (als NO₂) als Tagesmittelwert ($0,3 \text{ kg/t}$ Formaldehyd 100 %).
- Als BVT für das Reaktionsabgas aus dem **Oxidprozess** gilt die katalytische Oxidation, mit der die folgenden Emissionswerte erreicht werden: Kohlenmonoxid $< 20 \text{ mg/Nm}^3$ als Tagesmittelwert ($0,05 \text{ kg/t}$ Formaldehyd 100 %) und Stickoxide (als NO₂) $< 10 \text{ mg/Nm}^3$ als Tagesmittelwert.
- Als BVT für Methanol-Lagertanks gilt die Verminderung der Abgasströme mittels Gaspendelung während des Befüllens/Entleerens.
- Zu den BVT für die Abgase aus der Lagerung von Methanol und Formaldehyd zählen die thermische / katalytische Oxidation, Adsorption mit Aktivkohle, Absorption in Wasser, die Rückführung in den Prozess und die Anbindung an das Prozessluftgebläse
- Als BVT für Abwasser gelten die möglichst weit gehende Wiederverwendung als Verdünnungswasser für das Produkt Formaldehydlösung bzw. die biologische Behandlung, sofern die Wiederverwendung nicht möglich ist.
- Als BVT für den Katalysatorabfall gelten, dass die Katalysatornutzungsdauer durch Optimierung der Reaktionsbedingungen erhöht und der Metallgehalt der verbrauchten Katalysatoren zurückgewonnen wird.
- Als BVT für die Ablagerungen festen Paraformaldehyds gelten die Verhinderung der Entstehung in den Prozessanlagen durch optimierte Wärmezufuhr, Isolierung und Strömungszirkulation sowie die Wiederverwendung des nicht vermeidbaren Abfalls.

Beispielprozess: Acrylnitril (Kapitel 11)

Allgemeine Informationen: Acrylnitril ist ein Monomer, das weltweit als Vorprodukt für mehrere Verwendungszwecke eingesetzt wird. Der größte Teil des europäischen Acrylnitrils wird für die Herstellung von Polyacrylfasern verwendet. Die zweitwichtigste Endnutzung für Acrylnitril ist die Herstellung von ABS. In der EU werden derzeit sieben Produktionsanlagen betrieben, die insgesamt für eine Kapazität von 1165 kt/a ausgelegt sind.

Angewandter Prozess: Der BP/SOHIO-Prozess hat einen Anteil von 95 % an der weltweit vorhandenen Kapazität für die Produktion von Acrylnitril und findet in allen Anlagen der EU Anwendung. Er umfasst die exotherme Dampfphasen-Ammonoxidation von Propylen, wobei überschüssiges Ammoniak unter Einsatz eines Wirbelschichtkatalysators genutzt wird. Es finden mehrere Sekundärreaktionen statt, und es fallen drei wichtige Nebenprodukte an:

- Cyanwasserstoff (HCN), das entweder an Ort und Stelle zu anderen Produkten umgewandelt, (sofern sich eine Verwendung findet) als Produkt verkauft, durch Verbrennung in Abfallverbrennungsöfen entsorgt oder auf eine alle drei Möglichkeiten kombinierende Weise genutzt, beziehungsweise entsorgt wird.
- Acetonitril, das gereinigt und als Produkt verkauft und/oder durch Verbrennung in Abfallverbrennungsanlage entsorgt wird.
- Ammoniumsulfat, das entweder als Produkt (z. B. als Düngemittel) zurückgewonnen oder ansonsten an Ort und Stelle vernichtet wird.

Der Verbrauch an Rohstoffen und Energie im Acrylnitrilprozess wird durch Faktoren wie den ausgewählten Katalysator, die Produktionsrate und die Konfiguration der Rückgewinnungsanlage beeinflusst. Als wichtigste Rohstoffe werden Propylen und Ammoniak eingesetzt, doch ist die Ersatzmenge an Katalysator ebenfalls ein wichtiger Verbrauchsstoff.

Die Propylenammonoxidation ist eine stark exotherme Reaktion. Acrylnitrilanlagen sind im Allgemeinen Netto-Energielieferanten, da die Reaktionswärme dazu genutzt wird, Hochdruckdampf zu erzeugen, der wiederum zum Antreiben von Luftverdichtern und zur Bereitstellung von Energie für die nachgeschalteten Abscheide-/Reinigungsanlagen genutzt wird. Die Energieausbeute liegt in der Größenordnung von 340-5700 MJ/t Acrylnitril, so dass das Energiemanagement am gesamten Standort ein entscheidender Aspekt ist.

Während der Reaktion entsteht Wasser, so dass die Entfernung des Wassers aus dem Prozess ein kritischer Punkt bei der Anlagenkonzeption ist. Dafür stehen viele verschiedene Techniken zur Verfügung. Eines der verbreitetsten Verfahren besteht darin, die Verunreinigungen im Prozesswasser durch Verdampfen aufzukonzentrieren. Der aufkonzentrierte kontaminierte Strom kann verbrannt oder anderen Teilen des Prozesses zugeführt werden, um einen möglichst hohen Prozentsatz der vermarktaren Produkte zurückzugewinnen (vor der Verbrennung des kontaminierten Stroms). Der „saubere“ aus den Konzentrationsprozessen zurückgewonnene Wasserstrom wird normalerweise in biologischen Abwasserbehandlungsanlagen weiterbehandelt.

Die Reaktionsabgase aus der Prozessabsorptionskolonne enthalten nicht kondensierbare Bestandteile (z. B. Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Propylen, Propan) sowie verdampftes Wasser und Spuren organischer Schadstoffe. Zur Behandlung dieses Stroms kann die thermische oder die katalytische Nachverbrennung eingesetzt werden.

Einrichtungen zum Verbrennen von Prozessrückständen sowie zum Verbrennen von Cyanwasserstoff können ebenfalls Bestandteil von Acrylnitrilanlagen sein. Wie viele Abgase anfallen und wie sie zusammengesetzt sind, hängt von der Nutzung externer Einrichtungen und vom Vorhandensein von Verbrauchern für Cyanwasserstoff ab. Meistens erfolgt keine spezielle Behandlung des Rauchgases (abgesehen von der Wärmerückgewinnung).

Auf Grund der gefährlichen Eigenschaften von Acrylnitril und Cyanwasserstoff spielen Sicherheitsfragen bei deren Lagerung und Handhabung eine sehr große Rolle.

Beste verfügbare Techniken: Der BVT-Prozess basiert auf der Ammonoxidation von Propylen in einem Fließbettreaktor mit anschließender Rückgewinnung des Acrylnitrils. Je nach den örtlichen Umständen kann eine Rückgewinnung der wichtigsten Beiprodukte (Cyanwasserstoff, Acetonitril und Ammoniumsulfat) zwecks

Verkauf als BVT gelten, in allen Fällen sind aber Reserveeinrichtungen für die Rückgewinnung / Vernichtung erforderlich.

Die BVT für das Abgas aus der Absorberkolonne bestehen in der Verminderung der anfallenden Mengen durch die Entwicklung wirksamerer Katalysatoren und den Einsatz optimierter Reaktions- / Betriebsbedingungen. Dementsprechend gilt als BVT die Verbrennung der organischen Verbindungen (bis zu einer Verringerung der Acrylnitrilkonzentration auf $< 0,5 \text{ mg/Nm}^3$ - Stundenmittelwert) in einer speziell dafür vorgesehenen thermischen oder katalytischen Oxidationseinrichtung, in einer normalen Verbrennungsanlage oder in einer Heizkesselfeuerung. In allen diesen Fällen gehört die Wärmerückgewinnung (normalerweise mit Dampferzeugung) zur BVT.

Die BVT für die verschiedenen Abgasströme bestehen in der Behandlung in einer Absorberabgaskolonne oder in einem herkömmlichen Fackelsystem zur völligen Vernichtung der organischen Verbindungen. Andere Abgasströme können gewaschen werden (zur Verminderung der Acrylnitrilkonzentration auf $< 5 \text{ mg/Nm}^3$ - Stundenmittelwert), um eine Wiederverwertung der zurückgewonnenen Bestandteile zu ermöglichen.

Zu den kontaminierten Abwasserströmen gehören Abwasser aus der Quenchung (enthält Ammoniumsulfat), aus dem Boden der Strippkolonnen und diskontinuierliche Abwasserströme. Die BVT beinhaltet die Kristallisation von Ammoniumsulfat, das als Düngemittel verkauft wird.

Als BVT für die Abwasserströme gilt die Vorbehandlung durch Destillation zur Verminderung des Gehalts an leichten Kohlenwasserstoffen und zur Konzentration oder Abscheidung schwerer Kohlenwasserstoffe mit dem Ziel, die Belastung mit organischen Verbindungen vor der Abwasserbehandlung zu vermindern. Als BVT für die zurückgewonnenen leichten und schweren Kohlenwasserstoffströme gilt die weitere Behandlung zwecks Rückgewinnung von Wertstoffen (z. B. Acetonitril) vor der Verbrennung mit Energierückgewinnung.

Als BVT für wässrige Abfallströme gilt die Behandlung des kontaminierten Abwasserstroms in einer speziell dafür vorgesehenen zentralen oder externen Abwasserbehandlungsanlage einschließlich der biologischen Behandlung, um die gute biologische Abbaubarkeit der organischen Schadstoffe zu nutzen. Der mit der BVT erreichbare Emissionswert für den organisch gebundenen Gesamtkohlenstoff (TOC) liegt bei $0,4 \text{ kg/t}$ Acrylnitril.

Beispielprozess: EDC / VCM (Kapitel 12)

Allgemeine Informationen: EDC (1,2 Ethylendichlorid) wird hauptsächlich für die Produktion von VCM (Vinylchloridmonomer) eingesetzt, und VCM selbst dient fast ausschließlich der Herstellung von PVC (Polyvinylchlorid). Der EDC-/VCM-Prozess findet häufig an Chlorproduktionsstandorten statt, zum einen wegen der mit dem Chlortransport zusammenhängenden Probleme und zum anderen weil die EDC-/VCM-/PVC-Kette der größte Chlorverbraucher ist. In der Europäischen Union gibt es 30 EDC-/VCM-Produktionsstandorte mit einer VCM-Produktionskapazität von insgesamt 5610 kt/a.

Angewandter Prozess: Bei dem auf Ethylen basierenden Prozess wird EDC durch die Chlorierung von Ethylen (durch direkte Hoch- oder Niedertemperaturchlorierung) oder durch die Chlorierung von Ethylen mit HCl und Sauerstoff (Oxychlorierung) synthetisiert. Das EDC-Rohprodukt wird gewaschen, getrocknet und gereinigt. Die Abgase werden der katalytischen oder thermischen Oxidation zugeführt. Reines, trocknes EDC wird in Cracköfen thermisch gecrackt, um VCM und HCl herzustellen. Die VCM-Reinigung erfolgt mittels Destillation (Entfernung von HCl und nicht umgewandeltem EDC).

Eine VCM-Anlage wird als „Balanced Unit“ bezeichnet, wenn das gesamte beim EDC-Cracken erzeugte HCl in einer Oxychlorierungsanlage wiederverwendet und kein EDC oder HCl importiert oder exportiert wird. Da für die Produktion von EDC sowohl die direkte Chlorierung als auch die Oxychlorierung eingesetzt werden, erreichen die „Balanced Units“ bezüglich der Beiprodukte einen hohen Nutzungsgrad. Auf Grund der Kombination aus stark exothermen Reaktionen (direkte Chlorierung und Oxychlorierung) und Energieverbräuchern (EDC-Cracken, EDC- und VCM-Abscheideanlagen) bestehen Möglichkeiten für die Rückgewinnung und Wiederverwendung von Energie.

Verbrauch / Emissionen: Die wichtigsten Rohstoffe sind Ethylen, Chlor, Sauerstoff (Luft) und - je nach Prozesskonfiguration - Energie.

Wegen seiner karzinogenen Wirkung ist VCM zwar der problematischste **Luftschadstoff**, aber daneben gibt es noch weitere potenzielle Schadstoffe wie EDC und chlorierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Kohlenstofftetrachlorid).

Als hauptsächliche **Abwasserschadstoffe** sind flüchtige und nicht flüchtige chlorierte organische Verbindungen (z. B. EDC), organische Verbindungen und Kupferkatalysator zu nennen.

In der EDC-Destillationsanlage werden **flüssige Reststoffe** erzeugt, die eine Mischung aus Schwersiedern (z. B. chlorierte zyklische oder aromatische Verbindungen, darunter auch mit dem Dioxin verwandte Verbindungen (vorwiegend das aus der Oxychlorierung stammende Octo-Chlordibenzonfuran-Kongener), mit suspendiertem Katalysator) und Leichtsiedern (chlorierte C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffe) enthalten.

Als wichtigste **Feststoffabfälle** fallen verbrauchter Oxychlorierungskatalysator, Rückstände aus der direkten Chlorierung, Koks aus dem thermischen Cracken und verbrauchter Kalk (der in manchen Anlagen zur Neutralisation von VCM verwendet wird) an.

Beste verfügbare Techniken: Von den **zur Auswahl stehenden Prozessen** gelten die folgenden als BVT:

- Für die Gesamtproduktion von EDC/VCM ist die Chlorierung von Ethylen BVT.
- Für die Chlorierung von Ethylen können entweder die direkte Chlorierung oder die Oxychlorierung BVT sein.
- Für die direkte Chlorierung können entweder die Niedertemperatur- oder die Hochtemperaturvariante BVT sein.
- Für die Ethylenoxychlorierung stehen mehr als ein Oxidationsmittel (Sauerstoff ist für neue Anlagen BVT und kann dies auch für bestehende, mit Luft arbeitende Anlagen sein) und mehr als ein Reaktortyp (sowohl Festbett- als auch Wirbelschichtreaktoren sind BVT) zur Auswahl.
- Optimierung der Prozessbilanz (EDC/HCl-Quellen und -Senken) mit dem Ziel, die Rückführung der Prozessströme in den Kreislauf zu maximieren und damit eine völlig ausgeglichene Prozessbilanz zu erreichen.

Luftschadstoffe: Dem BVT-Stand für die hauptsächlichen Prozessabgase entsprechen folgende Maßnahmen:

- Rückgewinnung von Ethylen, EDC, VCM und anderen chlorierten organischen Verbindungen durch direkte Rückführung, Kühlung / Kondensation, Absorption in Lösemitteln oder Adsorption auf Feststoffen.
- Einsatz der thermischen oder katalytischen Oxidation, um die folgenden Abgaskonzentrationen (als Tagesmittelwerte) zu erzielen: EDC + VCM <1 mg/Nm³, Dioxin < 0,1 ng iTEQ/Nm³, HCl <10 mg/Nm³
- Rückgewinnung von Energie und HCl aus der Verbrennung chlorierter organischer Verbindungen
- Ständige Online-Überwachung von Kaminemissionen auf O₂ und CO und regelmäßige Probenahme zwecks Überprüfung auf C₂H₄, VCM, EDC, Cl₂, HCl und Dioxin.

In Bezug auf flüchtige Emissionen bestehen die BVT in der Anwendung von Techniken, mit denen erreicht wird, dass die Emissionswerte für chlorierte Kohlenwasserstoffe bei < 5 kg/h, für EDC in der Atmosphäre am Arbeitsplatz bei <2 ppm und für VCM in der Atmosphäre am Arbeitsplatz bei <1 ppm liegen.

Abwasserschadstoffe: Dem BVT-Stand für die Vorbehandlung von Abwässern entsprechen folgende Maßnahmen:

- Dampf- oder Heißluftstrippen chlorierter organischer Verbindungen auf Konzentrationen <1 mg/l, wobei das Abgas zur Kondensation und Rückgewinnung oder einer Verbrennungsanlage zugeführt wird.
- Flockung, Absetzen und Filtern halbflüchtiger oder nichtflüchtiger, an Feststoffteilchen adsorbierter chlorierter organischer Verbindungen.
- Alkalisches Ausfällen und Absetzen (oder Elektrolyse) zur Verminderung der Kupferkonzentration auf < 1 mg/l.

Als BVT für die abschließende Abwasserbehandlung gilt die biologische Behandlung zur Erzielung der folgenden Werte: Gesamtgehalt an chlorierten Kohlenwasserstoffen 1 mg/l, Gesamtgehalt an Kupfer 1 mg/l,

CSB 125 mg/l (50-100 bei Nitrifikation-Denitrifikation), Dioxine 0,1 ng iTEQ/l, Hexachlorbenzol + Pentachlorbenzol 1 µg/l, Hexachlorbutadien 1 µg/l.

Die BVT für Nebenprodukte (Rückstände) bestehen in der Minimierung der Entstehung solcher Stoffe durch Wahl geeigneter Katalysatoren und Betriebsbedingungen und der weitestgehenden Wiederverwendung der Nebenprodukte als Einsatzgut.

Die BVT für Abfälle bestehen in der Verringerung des Abfallaufkommens und der Rückführung von Abfällen in den Prozesskreislauf. Als BVT für den bei der Abwasserbehandlung anfallenden Schlamm und den beim EDC-Cracken anfallenden Koks gelten die Verbrennung in einer speziell dafür vorgesehenen Verbrennungsanlage oder einer Sonderabfallverbrennungsanlage.

Beispielprozess: Toluylendiisocyanat (Kapitel 13)

Allgemeine Informationen: Isocyanate, insbesondere Toluylendiisocyanat (TDI), sind für die Herstellung von Polyurethanen von wirtschaftlicher Bedeutung (z. B. für flexible Schäume, Kunststoffe und Lacke für Möbel, PKW und Konsumgüter). 1991 lag die weltweit vorhandene TDI-Produktionskapazität bei schätzungsweise 940 kt. Im Jahre 2001 betrug die Produktionskapazität in Europa 540 kt/a. Zu den Herstellerländern gehören Belgien, Deutschland, Frankreich und Italien.

Angewandter Prozess: Die einzelnen Produktionsschritte bei der Herstellung von TDI umfassen die Nitrierung von Toluol, die Hydrierung von Dinitrotoluol (DNT) sowie die Phosgenierung des entstehenden Toluyldiamins (TDA) in einem Lösemittel. Auf Grund der Reaktionsfreudigkeit der Isocyanatgruppen und der Möglichkeit von Nebenreaktionen spielen die während der Phosgenierung angewandten Reaktionsbedingungen eine wichtige Rolle.

Verbrauch / Emissionen: Als Einsatzgut werden vor allem Toluol und Nitriersäure (zur Bildung des Zwischenproduktes DNT), Wasserstoff (für die Hydrierung von DNT zu TDA) und Phosgen (für die Phosgenierung von TDA zu TDI) verwendet. Die Prozesslösemittel und Katalysatoren werden größtenteils wiederverwendet. Zu den hauptsächlichen Luftschadstoffen zählen organische Verbindungen (z. B. Toluol, TDA, Lösemittel), NO_x und HCl. Organische Verbindungen (z. B. Nitroaromaten) und Sulfate machen den Hauptanteil der Wasserschadstoffe aus. Im Hydrierprozess fallen Destillationsrückstände und verbrauchte Katalysatoren an. In der Phosgenierungsanlage entstehen Destillationsrückstände, kontaminierte Lösemittel sowie Aktivkohle, die durch Verbrennung entsorgt werden.

Beste verfügbare Techniken: Die als BVT geltende Prozessgestaltung basiert auf der Phosgenierung des Toluols.

BVT für Verbrauch und Wiederverwendung:

- Optimierung der Wiederverwendung von Chlorwasserstoff und Schwefelsäure (Herstellung von DNT)
- Optimierung der Wiederverwendung der aus der exothermen Reaktion (ohne Beeinträchtigung der Optimierung der Ausbeute) und aus der Abgasverbrennung (z. B. rekuperative Verbrennungsanlage) stammenden Energie.

Als BVT für Abgase gelten die Behandlung mit Wäschern (insbesondere zur Eliminierung von Phosgen, Chlorwasserstoff und VOC) oder die thermische Verbrennung der organischen Verbindungen und Stickstoffoxide. Niedrige Konzentrationen an organischen Verbindungen können mit Hilfe anderer Techniken wie beispielsweise durch den Einsatz von Aktivkohle behandelt werden. Stickstoffoxide können auch durch eine Teiloxidation minimiert werden. Als BVT gelten auch jede gleichwertige Kombination der Behandlungsverfahren. Mit diesen Techniken werden die folgenden Emissionskonzentrationen (als Stundenmittelwerte) erzielt: <0,5 mg/m³ Phosgen, <10 mg/m³ Chlorwasserstoff und bei der Verbrennung <20 mg Gesamtkohlenstoff/m³.

Dem BVT-Stand für das aus der Nitrierung stammende Abwasser entsprechen folgende Maßnahmen:

- Reduzierung des Abwasseranfalls und der Nitrat- / Nitritemissionen durch Optimierung des DNT-Prozesses (Abwasservolumen < 1 m³/t)
- Maximale Wiederverwendung des Prozesswassers

- Entfernung der nitroaromatischen Verbindungen (DNT, Di/Tri-Nitrokresole) zur Verminderung der organischen Last ($< 1 \text{ kg TOC / t DNT}$) und zur Gewährleistung der biologischen Abbaubarkeit ($>80 \%$ Eliminierung im Zahn-Wellens-Test). Abschließende biologische Behandlung zwecks Entfernung des CSB/TOC und Nitrats
- Verbrennung (statt Abwasservorbehandlung und biologischer Behandlung).

Dem BVT-Stand für das bei der Hydrierung erzeugte Abwasser entsprechen folgende Maßnahmen:

- Entfernung der nitroaromatischen Verbindungen durch Strippen, Destillation und/oder Extraktion der Abwässer
- Wiederverwendung des vorbehandelten Prozesswassers. Abwasservolumen $< 1 \text{ m}^3/\text{t TDA}$
- Verbrennung (statt Abwasservorbehandlung und biologischer Behandlung).

Dem BVT-Stand für das bei der Phosgenierung erzeugte Abwasser entsprechen folgende Maßnahmen:

- Optimierung des Prozesses zwecks Verminderung der TOC-Last auf $<0,5 \text{ kg/t TDI}$ vor der biologischen Behandlung.

Als BVT für die Anlagensicherheit gelten das teilweise Containment der gefährlichsten Anlagenteile des Phosgenierungsprozesses oder Maßnahmen zur Minderung (z. B. Dampf-/Ammoniakvorhang) störfallbedingter Phosgenemissionen.

In den **Abschließenden Bemerkungen (Kapitel 14)** des BVT-Merkblatts wird ausgeführt, dass der Informationsaustausch auf dem Gebiet der organischen Grundchemikalien im Allgemeinen sehr erfolgreich war. Es wurde ein hohes Maß an Übereinstimmung erzielt und das vorliegende Dokument enthält keine Meinungsunterschiede („split views“). Eine Vielzahl von Informationen wurde zur Verfügung gestellt, die Beteiligung seitens der Branche und der Mitgliedstaaten war groß. Auf Grund der großen Vielfalt von LVOC-Prozessen enthält das BVT-Merkblatt keine eingehende Untersuchung der gesamten Branche, sondern stellt einen guten ersten Versuch dar, die BVT allgemein und für die Beispielprozesse zu definieren.

Als Schlüsseltermine für den Informationsaustausch gelten der „Pariser Workshop“ im Jahre 1997, das „Kick-Off“-Treffen der technischen Arbeitsgruppe im April 1999 und ihr zweites Treffen im Mai 2001. Die Erarbeitung des BVT-Merkblatts dauerte länger als ursprünglich vorgesehen, da bei einigen Mitgliedern der technischen Arbeitsgruppe Verzögerungen beim Sammeln von Daten und ihrer Ausarbeitung auftraten. Ein erster Entwurf wurde im Juli 2000 herausgegeben. In der technischen Arbeitsgruppe gab es dazu fast 800 Anmerkungen, die alle auf elektronischem Wege eingingen. Dadurch ließen sich die Anmerkungen viel einfacher bearbeiten, und wenn diese dann ihrerseits in Übereinstimmung mit den jeweiligen Entscheidungen des Europäischen Büros für die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung mit Anmerkungen versehen waren, war leicht nachvollziehbar, wie und weshalb Anmerkungen berücksichtigt wurden. Ein zweiter Entwurf des BVT-Merkblatts wurde im Dezember 2000 herausgegeben. Zu diesem Entwurf gingen 700 Stellungnahmen ein.

Die wichtigsten Diskussionspunkte ergaben sich im Zusammenhang mit der Übereinstimmung bei den allgemeinen BVT für Luft- und Wasserschadstoffe, die ausreichend flexibel sind, um alle LVOC-Prozesse abzudecken, aber auch ausreichend spezifisch, um als Grundlage für Genehmigungsverfahren zu dienen. Hinderlich waren die fehlenden Emissions- / Kostendaten und die Tatsache, dass gleichzeitig an horizontalen BVT-Merkblättern gearbeitet wurde (vor allem am Merkblatt für „Abwasser- und Abgasbehandlung und -management in der chemischen Industrie“).

Im Rahmen des Informationsaustauschs wurden über 150 technische Unterlagen eingereicht, und die Informationen verteilten sich relativ gut auf die zur LVOC-Branche gehörenden Teilsektoren. Die Kapitel des BVT-Merkblatts, in denen die Beispielprozesse abgehandelt werden, sind zum Gutteil den vom CEFIC eingereichten Berichten und deren erheblichen Bemühungen zu verdanken, die europäischen Prozessübersichten zu koordinieren (oft zum ersten Mal). Weitere wichtige Beiträge gingen aus Deutschland, Finnland, Italien, Niederlanden, Österreich, Schweden und dem Vereinigten Königreich ein, wobei die Reihenfolge, in der diese Länder hier genannt sind, nichts mit der Bedeutung der eingereichten Beiträge zu tun hat.

In dem „Workspace“ der Mitglieder auf der EIPPCB-Website waren über 140 Arbeitsdokumente gestellt worden, auf die bis zum Zeitpunkt der zweiten Tagung der technischen Arbeitsgruppe (Mai 2001) bereits insgesamt über 1000 Mal zugegriffen wurde. Dies zeigt, dass die technische Arbeitsgruppe äußerst aktiv war und sie von dem elektronischen Forum zum Austausch von Informationen, den der „Workspace“ der Mitglieder bietet, eifrig Gebrauch gemacht hat.

Im LVOC-Sektor kommen bewährte Prozesse zum Einsatz. Im Kapitel **Neue Verfahren (Kapitel 15)** finden sich keine Informationen zu irgendwelchen unmittelbar bevorstehenden technologischen Veränderungen. Eine Überarbeitung des BVT-Merkblatts scheint nicht auf der Tagesordnung zu stehen, doch sollte diese Frage auf der Grundlage der mit dem BVT-Merkblatt gesammelten Erfahrungen geprüft werden (insbesondere was das Kapitel zu den allgemeinen BVT anbelangt). Es wird empfohlen, im Rahmen des zukünftigen Informationsaustauschs noch eine Reihe weiterer Themen zu berücksichtigen:

- Zur Veranschaulichung dienende Prozesse – besonderes Augenmerk sollte den Prozessen für die Herstellung von 2-Ethylhexanol, Phenol, Adipinsäure und wichtiger LVOC-Produkte, wie zum Beispiel Ethylbenzol, Styrol und Propylenoxid gelten. Ferner wird empfohlen, den TDI-Prozess vertiefend zu behandeln und die Auswahl weiterer Beispielprozesse zu prüfen.
- Schnittstelle zu anderen BVT-Merkblättern – Überprüfung des LVOC-BVT-Merkblatts auf Lücken / Überschneidungen nach Vorliegen einer vollständigen Reihe von horizontalen BVT-Merkblättern und BVT-Merkblättern für die chemische Industrie.
- Ganzheitliche Abwasserbewertung inklusive Biotests – könnte für LVOC-Abwässer von größerem Wert sein.
- Emissions- / Verbrauchsdaten - Sammlung weiterer quantitativer Daten und Festlegung von Methoden zum Umweltbenchmarking.
- Kostendaten – Sammlung weiterer Kostendaten und Unterstützung bei der Entwicklung einer Umrechnungsmethode für Standardkosten.
- Andere Schadstoffe / Probleme – Beschaffung weiterer Informationen zu Erschütterungen, Lärm, Stilllegung und Unfallverhütung.
- Chemische Strategie – Untersuchung, welche Schnittstellen sich zwischen dem BVT-Merkblatt und der Strategie der EU für die Verminderung von mit Chemikalien zusammenhängenden Risiken ergeben.
- Trennung von Dokumenten für die Beispielprozesse – Überprüfung der Frage, ob es besser ist, das BVT-Merkblatt in ein „allgemeines“ Kerndokument und eine Reihe ausführlicher Dokumente für „Beispielprozesse“ zu trennen.
- Klassifikationssystem für Luftschadstoffe – es wird empfohlen, dass die GD Umwelt die Notwendigkeit der Entwicklung eines europäischen Standardklassifikationssystems für Luftschadstoffe prüft.
- Größere Aussagekraft der Beispielprozesse – Überprüfung der Frage, ob die nur sehr allgemein gehaltenen Prozessbeschreibungen und die allgemeinen BVT erweitert werden sollten, damit mehr Informationen zu nicht beschriebenen Beispielprozessen bereitgestellt werden.
- Die Biotechnik wird als ein Gebiet empfohlen, auf dem weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten durchgeführt werden müssen.
- Höchstzulässige Leckageraten für die Verminderung der flüchtigen Emissionen – Prüfung der unterschiedlichen Ansichten des CEFIC und der Niederlande mit dem Ziel, zu einem gemeinsamen Standpunkt zu gelangen.

Die Europäische Gemeinschaft initiiert und fördert durch ihre FTE-Programme eine Reihe von Vorhaben, die saubere Techniken, neue Abwasseraufbereitungstechniken und Managementstrategien betreffen. Diese Vorhaben können potentiell einen wichtigen Beitrag zu künftigen Überarbeitungen des BVT-Merkblatts leisten. Die Leser werden daher gebeten, das Europäische Büro für integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung EIPPCB über etwaige Forschungsergebnisse zu unterrichten, die im Hinblick auf dieses Dokument relevant sind (s.a. Vorwort).