

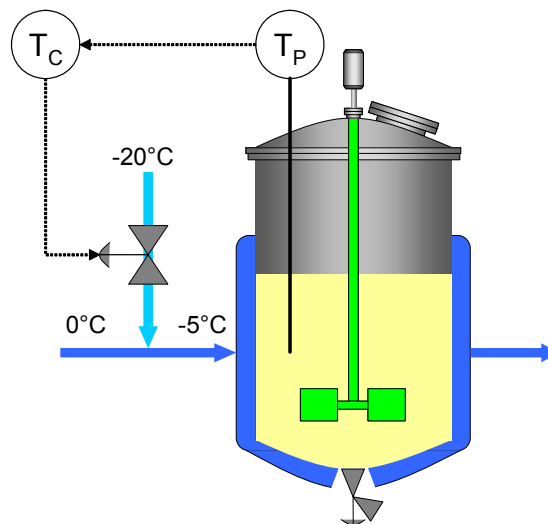
Integrierte Vermeidung und Verminderung der  
Umweltverschmutzung (IVU)

Merkblatt über die  
besten verfügbaren Techniken für die Herstellung

# organischer Feinchemikalien

Dezember 2005

mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Übersetzung



Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und die 16 Bundesländer haben eine Verwaltungsvereinbarung geschlossen, um gemeinsam eine auszugsweise Übersetzung der BVT-Merkblätter ins Deutsche zu organisieren und zu finanzieren, die im Rahmen des Informationsaustausches nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) (Sevilla-Prozess) erarbeitet werden. Die Vereinbarung ist am 10.1.2003 in Kraft getreten. Von den BVT-Merkblättern sollen die für die Genehmigungsbehörden wesentlichen Kapitel übersetzt werden. Auch Österreich unterstützt dieses Übersetzungsprojekt durch finanzielle Beiträge.

Als Nationale Koordinierungsstelle für die BVT-Arbeiten wurde das Umweltbundesamt (UBA) mit der Organisation und fachlichen Begleitung dieser Übersetzungsarbeiten beauftragt.

Die Kapitel des von der Europäischen Kommission veröffentlichten BVT-Merkblattes „Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken für die Herstellung organischer Feinchemikalien“, in denen die Besten Verfügbaren Techniken beschrieben sind (Kapitel 4 und 5) sowie das Inhaltsverzeichnis und das Glossar sind im Rahmen dieser Verwaltungsvereinbarung in Auftrag des Umweltbundesamtes übersetzt worden.

Die nicht übersetzten Kapitel liegen in diesem Dokument in der englischsprachigen Originalfassung vor. Diese englischsprachigen Teile des Dokumentes enthalten weitere Informationen (u.a. Emissionssituation der Branche, Technikbeschreibungen etc.), die nicht übersetzt worden sind. In Ausnahmefällen gibt es in der deutschen Übersetzung Verweise auf nicht übersetzten Textpassagen. Die deutsche Übersetzung sollte daher immer in Verbindung mit dem englischen Text verwendet werden.

Das Kapitel „Zusammenfassung“ basiert auf der offiziellen Übersetzung der Europäischen Kommission in einer zwischen Deutschland, Luxemburg und Österreich abgestimmten korrigierten Fassung.

Die Übersetzungen der weiteren Kapitel sind ebenfalls sorgfältig erstellt und fachlich durch das Umweltbundesamt und Fachleute der Bundesländer geprüft worden. Diese deutschen Übersetzungen stellen keine rechtsverbindliche Übersetzung des englischen Originaltextes dar. Bei Zweifelsfragen muss deshalb immer auf die von der Kommission veröffentlichte englischsprachige Version zurückgegriffen werden.

Dieses Dokument ist auf der Homepage des Umweltbundesamtes (<http://www.bvt.umweltbundesamt.de/kurzue.htm>) abrufbar.

Durchführung der Übersetzung in die deutsche Sprache:

Dr. Bernd Serr  
Hauptstrasse 17  
79183 Waldkirch  
Tel.: +49 (0)173 1511 839  
E-Mail: [info@bernd-serr.de](mailto:info@bernd-serr.de)

Dr. Dieter Kaltenmeier  
Heimatstrasse 14  
79199 Kirchzarten  
Tel.: +49 (0)7661 4380  
E-Mail: [d.kaltenmeier@t-online.de](mailto:d.kaltenmeier@t-online.de)

Dr. Heino Falcke  
Weyerstrasse 4  
45131 Essen  
Tel.: +49 (0)201 77 3836  
E-Mail: [heino.falcke@t-online.de](mailto:heino.falcke@t-online.de)

This document is one of a series of foreseen documents as below (at the time of writing, not all documents have been drafted):

<b>Reference Document on Best Available Techniques . . .</b>	<b>Code</b>
Large Combustion Plants	LCP
Mineral Oil and Gas Refineries	REF
Production of Iron and Steel	I&S
Ferrous Metals Processing Industry	FMP
Non Ferrous Metals Industries	NFM
Smitheries and Foundries Industry	SF
Surface Treatment of Metals and Plastics	STM
Cement and Lime Manufacturing Industries	CL
Glass Manufacturing Industry	GLS
Ceramic Manufacturing Industry	CER
Large Volume Organic Chemical Industry	LVOC
<b><i>Manufacture of Organic Fine Chemicals</i></b>	<b><i>OFC</i></b>
Production of Polymers	POL
Chlor – Alkali Manufacturing Industry	CAK
Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers Industries	LVIC-AAF
Large Volume Inorganic Chemicals - Solid and Others industry	LVIC-S
Production of Speciality Inorganic Chemicals	SIC
Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector	CWW
Waste Treatments Industries	WT
Waste Incineration	WI
Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities	MTWR
Pulp and Paper Industry	PP
Textiles Industry	TXT
Tanning of Hides and Skins	TAN
Slaughterhouses and Animals By-products Industries	SA
Food, Drink and Milk Industries	FDM
Intensive Rearing of Poultry and Pigs	ILF
Surface Treatment Using Organic Solvents	STS
Industrial Cooling Systems	CV
Emissions from Storage	ESB
<b>Reference Document . . .</b>	
General Principles of Monitoring	MON
Economics and Cross-Media Effects	ECM
Energy Efficiency Techniques	ENE

Electronic versions of draft and finalised documents are publically available and can be downloaded from <http://eippcb.jrc.es>.



## ZUSAMMENFASSUNG

Das Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken für die Herstellung organischer Feinchemikalien“ (BVT-Merkblatt) beruht auf einem Informationsaustausch nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG des Rates (IVU-Richtlinie). Diese Zusammenfassung enthält die wesentlichen Feststellungen, eine Zusammenfassung der wichtigsten BVT-Schlussfolgerungen und die entsprechenden Emissions- bzw. Verbrauchswerte. Das Dokument ist im Zusammenhang mit dem Vorwort zu sehen, das die Zielsetzungen des Dokuments beschreibt, Hinweise zu seiner Verwendung gibt und die verwendeten juristischen Begriffe erläutert. Sie kann als eigenständiges Dokument betrachtet werden, das jedoch als Zusammenfassung nicht die gesamte Vielschichtigkeit der vollständigen Textfassung des Referenzdokuments widerspiegelt. Bei der BVT-Entscheidungsfindung ist die Zusammenfassung daher nicht als Ersatz für den vollen Wortlaut anzusehen.

Im Mittelpunkt dieses Merkblatts steht die Herstellung organischer Chemikalien in Mehrzweckanlagen mit diskontinuierlichen Verfahren. Es behandelt die Herstellung eines breiten Spektrums organischer Chemikalien, auch wenn nicht alle im Anhang 1 der Richtlinie ausdrücklich genannt werden. Die Liste ist nicht erschöpfend, umfasst aber z. B. Farbstoffe und Pigmente, Pflanzenschutzmittel und Biozide, Arzneimittel (chemische und biologische Verfahren), organische Explosivstoffe, organische Zwischenprodukte, Spezialtenside, Geschmacksstoffe, Duftstoffe, Pheromone, Weichmacher, Vitamine, optische Aufheller und Flammschutzstoffe. Es wurde kein genauer Schwellenwert zur Abgrenzung gegenüber der Massenproduktion festgelegt. Es wird also davon ausgegangen, dass Herstellungsanlagen für organische Feinchemikalien auch spezialisierte Produktionsstraßen für größere Produktionsvolumina im diskontinuierlichen, halbkontinuierlichen oder kontinuierlichen Betrieb umfassen können.

### I. OFC-Sektor und Umweltprobleme

Hersteller organischer Feinchemikalien (OFC) produzieren eine ganze Reihe von Chemikalien mit zumeist hoher Wertschöpfung. Sie werden in geringen Mengen hauptsächlich mit diskontinuierlichen Verfahren in Mehrzweckanlagen erzeugt. Abnehmer sind Unternehmen, meist ebenfalls aus der chemischen Industrie, die ein breites Spektrum von Endverbrauchermarkten beliefern. Maßgebliche Kriterien sind entweder die Reinheit oder eine bestimmte Wirkung der Produkte. Organische Feinchemikalien werden von Unternehmen unterschiedlicher Größe hergestellt, von sehr kleinen Betrieben (<10 Beschäftigte) bis zu multinationalen Konzernen (>20 000 Beschäftigte). In der Regel haben sie jedoch 150 bis 250 Beschäftigte.

Die Chemie der organischen Feinchemikalien und Zwischenprodukte ist äußerst vielfältig. Tatsächlich ist jedoch die Zahl der verwendeten Verfahren/Prozesse überschaubar. Dazu gehören die Zuführung/Ableitung von Reaktanten und Lösemitteln, Inertisierung, Reaktionen, Kristallisationen, Phasentrennungen, Filtrationen, Destillation und Produktwäsche. In vielen Fällen ist die Kühlung, Erwärmung oder der Einsatz von Vakuum oder Druck erforderlich. Unvermeidbare Abfallströme werden in Rückgewinnungs-/Verminderungssystemen behandelt oder entsorgt.

Der OFC-Sektor belastet die Umwelt im Wesentlichen durch die Emission flüchtiger organischer Verbindungen, durch seine Abwässer, die mitunter stark mit nicht abbaubaren organischen Verbindungen belastet sind, sowie durch den relativ hohen Lösemittelverbrauch und den hohen Anteil nicht rückführbarer Abfälle. Wegen der Vielfalt des Sektors, des breiten Spektrums der produzierten Chemikalien und der großen Zahl unterschiedlicher Stoffe, die emittiert werden können, gibt dieses Dokument keinen umfassenden Überblick über die Emissionen des OFC-Sektors. Daten über den Verbrauch von Rohstoffen usw. waren nicht verfügbar. Es werden jedoch Emissionsdaten für ein breites Spektrum von Beispielanlagen im OFC-Sektor aufgeführt.

### **II. Techniken, die bei der Festlegung der BVT berücksichtigt werden**

Die Techniken, die bei der Festlegung der BVT berücksichtigt werden, sind in den Abschnitten „Vermeidung und Minimierung der Umweltbelastungen“ (in engem Zusammenhang mit der Prozessgestaltung) und „Management und Behandlung von Abfallströmen“ beschrieben. Im ersteren werden u.a. Strategien für die Auswahl des Synthesewegs, Beispiele für alternative Verfahren, die Auswahl der Apparate und das Anlagendesign beschrieben. Das Management von Abfallströmen umfasst Techniken zur Beurteilung der Eigenschaften von Abfallströmen und der Untersuchung und Überwachung von Emissionen. Und schließlich wird ein breites Spektrum von Rückgewinnungs-/Minderungstechniken für die Behandlung von Abgasen, die Vorbehandlung von Abwasserströmen und die biologische Behandlung des Gesamtabwassers beschrieben.

### **III. Beste verfügbare Techniken**

Die folgende Zusammenfassung enthält keine Hintergrunderläuterungen und Querverweise, wie sie im vollständigen Dokument enthalten sind. Der vollständige Text enthält außerdem BVT zum Umweltmanagement. Werden BVT-Emissionswerte sowohl als Konzentrations- als auch als Massenstromwerte angegeben, gilt als BVT-Referenz der Wert, der im Einzelfall der größeren emittierten Stoffmenge entspricht.

## Vermeidung und Verminderung

### **Einbeziehung von Umweltaspekten in die Prozessgestaltung**

Die BVT sollen die Gewähr für einen Prüfpfad hinsichtlich der Einbeziehung von Umwelt-, Gesundheits- und Sicherheitsaspekten in die Prozessgestaltung bieten. Als BVT gilt die Durchführung einer strukturierten Sicherheitsbewertung für den Normalbetrieb und die Berücksichtigung von Effekten aufgrund von Abweichungen des chemischen Prozesses und Abweichungen im Anlagenbetrieb. Als BVT gilt die Festlegung und Umsetzung von Verfahren und technischen Maßnahmen zur Verringerung der Risiken beim Umgang mit Gefahrstoffen und die ausreichende und angemessene Schulung des Bedienpersonals, das mit gefährlichen Stoffen umgehen. Es ist BVT, neue Anlagen so zu gestalten, dass Emissionen minimiert werden. Anlagen, in denen Stoffe (in der Regel Flüssigkeiten) verwendet werden, bei denen ein potenzielles Risiko der Boden- und Grundwasserverschmutzung besteht, sind so zu bauen, zu betreiben und zu warten, dass die Gefahr des Austritts solcher Stoffe minimiert wird. Anlagen müssen versiegelt, stabil und hinreichend widerstandsfähig gegen mögliche mechanische, thermische oder chemische Beanspruchungen sein. Es ist BVT, eine möglichst schnelle und zuverlässige Erkennung von Leckagen zu ermöglichen. Es ist für ausreichende Rückhaltekapazitäten für überlaufende und auslaufende Stoffe, Löschwasser und verunreinigtes Oberflächenwasser zu sorgen, um eine Behandlung oder Entsorgung zu ermöglichen.

### **Kapselung der Emissionsquellen und Dichtheit der Anlagen**

Es ist BVT, Emissionsquellen einzuschließen und alle Öffnungen zu verschließen, um unkontrollierte Emissionen zu verhindern. Die Trocknung sollte in geschlossenen Kreisläufen mit Kondensatoren zur Lösemittelrückgewinnung erfolgen. Als BVT gilt die Rückführung von Prozessgasen, wenn die Reinheitskriterien dies erlauben. Zur Minimierung der Volumenströme sollten alle unnötigen Öffnungen zu verschlossen werden, um zu verhindern, dass über die Prozessanlagen Luft in das Gassammelsystem eingesaugt wird. Es ist BVT, die Dichtheit der Prozessanlagen, insbesondere der Behälter zu gewährleisten. Die Verwendung einer „Stoß“-Inertisierung anstatt einer kontinuierlichen Inertisierung gilt als BVT. Die kontinuierliche Inertisierung ist aufgrund der Sicherheitsvorschriften jedoch akzeptabel, z. B. bei O<sub>2</sub>-erzeugenden Prozessen oder solchen, die nach der Inertisierung eine weitere Zugabe weiterer Stoffe erfordern.

### **Auslegung der Destillationskondensatoren**

Es ist BVT, die Abgas-Volumenströme aus Destillationen durch Optimierung des Kondensator-Layouts zu minimieren.

### **Befüllung der Behälter mit Flüssigkeiten, Minimierung von Emissionsspitzen**

Es ist BVT, Flüssigkeiten in Behälter von unten oder über Tauchrohre einzufüllen, es sei denn, dies ist wegen der Reaktionschemie bzw. aus Sicherheitserwägungen nicht praktikabel. In solchen Fällen kann durch die Befüllung mit Flüssigkeiten von oben über ein zur Wand gerichtetes Rohr das Verspritzen und damit die organische Last des verdrängten Gases verringert werden. Werden einem Behälter sowohl Feststoffe als auch eine organische Flüssigkeit zugeführt, gilt es als BVT, die Feststoffe als Abdeckung einzusetzen, wenn die unterschiedliche Dichte dazu geeignet ist, die organische Last des verdrängten Gases zu verringern, es sei denn, dies ist wegen der Reaktionschemie bzw. aus Sicherheitserwägungen nicht praktikabel. Es ist BVT, die Häufung von Spitzenlasten und -volumenströmen und damit verbundener Konzentrationsspitzen zu minimieren, z. B. durch Optimierung der Produktionsmatrix und Verwendung von Glättungs-Filtern.

### **Alternative Techniken für die Produktaufarbeitung**

Es ist BVT, Mutterlaugen mit hohem Salzgehalt zu vermeiden oder die Aufarbeitung von Mutterlaugen durch Anwendung alternativer Abscheidetechniken, z. B. Membranprozesse, lösemittelbasierte Prozesse bzw. reaktive Extraktion zu ermöglichen, oder auf die Isolierung von Zwischenprodukten zu verzichten. Als BVT gilt der Einsatz einer Gegenstromwäsche, sofern das Produktionsvolumen die Einführung der Technik rechtfertigt.

### **Vakuum, Kühlung und Reinigung**

Als BVT gilt der Einsatz wasserfreier Verfahren zur Vakuumerzeugung, z. B. trocken laufender Pumpen, Flüssigkeitsringpumpen mit Lösemitteln als Ringflüssigkeit oder mit geschlossenem Kreislauf. Sind diese Techniken jedoch nur eingeschränkt einsetzbar, ist der Einsatz von Dampfstrahlpumpen oder Wasserringpumpen gerechtfertigt. Bei diskontinuierlichen Verfahren gilt es als BVT, klare Verfahren zur Ermittlung des gewünschten Reaktionsendpunktes festzulegen. Als BVT gilt der Einsatz indirekter Kühlung. Indirekte Kühlung ist jedoch nicht anwendbar, die die Zugabe von Wasser oder Eis erfordern, um eine sichere Temperaturregulierung, Temperatursprünge oder einen Temperaturschock zu ermöglichen. Direkte Kühlung kann auch notwendig werden, um außer Kontrolle geratende Situationen in den Griff zu bekommen oder bei Bedenken wegen der Blockierung von Wärmetauschern. Als BVT gilt eine Vorspülung vor der Spülung/Reinigung der Anlagen, um die organische Last im Waschwasser zu minimieren. Werden verschiedene Stoffe häufig in Rohren befördert, bietet der Einsatz von Molchsystemen eine weitere Möglichkeit zur Verringerung von Produktverlusten im Rahmen von Reinigungsverfahren.

## **Management und Behandlung von Abfallströmen**

### **Massenbilanzen und Analyse von Abfallströmen**

Es ist BVT, jährlich Massenbilanzen für VOC (einschließlich CKW), TOC oder CSB, AOX oder EOX (extrahierbare organische Halogenverbindungen) und Schwermetalle zu erstellen. Als BVT gilt die Durchführung einer detaillierten Abfallstromanalyse zur Ermittlung der Herkunft des Abfallstroms und ein Grunddatensatz, um eine angemessene Behandlung von Abgasen, Abwasserströmen und festen Rückständen zu ermöglichen. Beurteilt werden sollten mindestens die in Tabelle I aufgeführten Parameter für Abwasserströme, sofern die Parameter nicht unter wissenschaftlichen Gesichtspunkten irrelevant sind.

### **Überwachung der Emissionen in die Luft**

Anstelle von Werten aus kurzen Überwachungszeiträumen sollten Emissionsprofile aufgezeichnet werden. Die Emissionsdaten sollten zu den verantwortlichen Prozessen in Bezug gesetzt werden. In Bezug auf Emissionen in die Luft entspricht es den BVT, das Emissionsprofil zu überwachen, das den Betriebsbedingungen des Produktionsprozesses entspricht. Im Fall eines nicht oxidativen Vermindungs-/Rückgewinnungssystems gilt es als BVT, kontinuierliche Überwachungssysteme (z. B. einen Flammenionisationsdetektor, FID) einzusetzen, wenn Abgase aus verschiedenen Prozessen in einem zentralen Rückgewinnungs-/Reinigungssystem behandelt werden. Werden Stoffe mit ökotoxikologischem Potenzial freigesetzt, sind diese einzeln zu überwachen.

Parameter	
Volumen pro Charge	Standard
Chargen pro Jahr	
Volumen pro Tag	
Volumen pro Jahr	
CSB oder TOC	
BSB <sub>5</sub>	
pH	
Biologische Eliminierbarkeit	
Biologische Hemmung, einschl. Nitrifikation	
AOX	
CKW	
Lösemittel	
Schwermetalle	
Gesamt N	
Gesamt P	
Chlorid	
Bromid	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
Resttoxizität	

**Tabelle I: Parameter für die Beurteilung von Abwasserströmen**

**Individuelle Volumenströme**

Es ist BVT, die individuellen Abgas-Volumenströme von Prozessanlagen in Rückgewinnungs-/Reinigungssysteme zu untersuchen.

**Wiederverwendung von Lösemitteln**

Es gilt als BVT, Lösemittel wieder zu verwenden, sofern die Reinheitskriterien dies erlauben. Dazu werden die Lösemittel aus früheren Produktionschargen für spätere Chargen genutzt, verbrauchte Lösemittel für die betriebsinterne oder -externe Reinigung oder Wiederverwendung bzw. Nutzung des Brennwertes gesammelt.

**Auswahl der Techniken zur Behandlung von VOC**

Als Rückgewinnungs-/Verminderungssystem für eine ganze Anlage, ein einzelnes Produktionsgebäude oder einen einzelnen Prozess eignen sich einzelne oder kombinierte Techniken. Dies hängt von der jeweiligen Situation ab und beeinflusst die Zahl der Punktquellen. Gemäß den BVT sind die Techniken zur Rückgewinnung/Verminderung von VOC nach dem Flussdiagramm in Abbildung 1 auszuwählen.

**Nicht oxidative Rückgewinnung oder Verminderung von VOC: erreichbare Emissionswerte**

Bei Einsatz nicht oxidativer Techniken zur Rückgewinnung oder Verminderung von VOC gilt es als BVT, die VOC-Emissionen auf die in Tabelle II aufgeführten Werte zu verringern.

**Thermische Nachverbrennung/Verbrennung oder katalytische Nachverbrennung: erreichbare Emissionswerte**

Bei Einsatz von thermischer Nachverbrennung/Verbrennung oder katalytischer Nachverbrennung entspricht es den BVT, die VOC-Emissionen auf die in Tabelle III aufgeführten Werte zu verringern.

**Rückgewinnung/Verminderung von NO<sub>x</sub>**

Bei thermischer Nachverbrennung/Verbrennung oder katalytischer Verbrennung gilt es als BVT, die NO<sub>x</sub>-Emissionswerte zu erreichen, die in Tabelle IV aufgeführt sind, und bei Bedarf ein DeNO<sub>x</sub>-System (z. B. SCR- oder SNCR-Verfahren) oder eine zweistufige Verbrennung einzusetzen, um diese Werte zu erreichen. Für Abgase aus chemischen Produktionsprozessen entspricht es den BVT, die in Tabelle IV aufgeführten NO<sub>x</sub>-Emissionswerte zu erreichen und bei Bedarf Behandlungstechniken wie z. B. Wäsche oder Waschkaskaden mit H<sub>2</sub>O und/oder



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Waschmedien einzusetzen, um diese Werte zu erreichen. Wird NO<sub>x</sub> aus chemischen Prozessen aus NO<sub>x</sub>-reichen Strömen (etwa 1 000 ppm und höher) absorbiert, kann eine 55 %-ige HNO<sub>3</sub> zur betriebsinternen oder -externen Wiederverwendung gewonnen werden. Oft enthalten NO<sub>x</sub>-haltige Abgase aus chemischen Prozessen auch VOC und können in einer thermischen Nachverbrennungs-/Verbrennungsanlage behandelt werden, die z. B. mit einer DeNO<sub>x</sub>-Anlage ausgestattet oder als zweistufiger Verbrennungsprozess angelegt ist (sofern auf dem Betriebsgelände bereits vorhanden).

#### **Rückgewinnung/Verminderung von HCl, Cl<sub>2</sub>, HBr, NH<sub>3</sub>, SO<sub>x</sub> und Cyaniden**

HCl lässt sich aus Abgasen mit hoher HCl-Konzentration effizient rückgewinnen, wenn das Produktionsvolumen die Investitionskosten für die erforderlichen Anlagen rechtfertigt. Findet vor der HCl-Rückgewinnung keine VOC-Entfernung statt, sind bei der rückgewonnenen HCl potenzielle organische Verunreinigungen (AOX) zu berücksichtigen. Es ist BVT, die in Tabelle VI aufgeführten Emissionswerte zu erreichen und bei Bedarf einen oder mehrere Wäscher mit geeigneten Waschmedien einzusetzen.

#### **Entfernung von Staub**

Staub wird aus verschiedenen Abgasen entfernt. Die Wahl des Rückgewinnungs-/Verminderungssystems hängt stark von den Eigenschaften des Feststoffes ab. Als BVT gelten Staubemissionswerte von 0,05 – 5 mg/m<sup>3</sup> oder 0,001 – 0,1 kg/Stunde und bei Bedarf der Einsatz von Techniken wie z. B. Schlauchfilter, Gewebefilter, Zyklone, Wäsche oder Nasselektrofiltration, um diese Werte zu erreichen.

#### **Typische Abwasserströme für eine Trennung und selektive Vorbehandlung**

Es ist BVT, Mutterlaugen aus Halogenierungen und Sulfochlorierungen zu trennen und vorzubehandeln. Vorzubehandeln sind auch Abwasserströme, die biologisch aktive Substanzen in Mengen enthalten, welche die anschließende Abwasserbehandlung oder das aufnehmende Gewässer gefährden könnten. Als BVT gilt die Trennung und getrennte Sammlung verbrauchter Säuren, z. B. aus Sulfonierungen oder Nitrierungen, zur betriebsinternen oder -externen Rückgewinnung oder der Einsatz von BVT zur Vorbehandlung refraktärer organischer Belastungen.

#### **Vorbehandlung von Abwasserströmen mit refraktären organischen Belastungen**

Als BVT gilt die Trennung und Vorbehandlung von Abwasserströmen, die gemäß folgender Klassifikation relevante refraktäre organische Belastungen enthalten: Eine Belastung mit refraktären organischen Stoffen ist nicht relevant, wenn der Abwasserstrom eine biologische Eliminierbarkeit von mehr als etwa 80 – 90 % aufweist. Bei niedrigerer biologischer Eliminierbarkeit ist die refraktären organischen Fracht nicht relevant, wenn sie unter 7,5 – 40 kg TOC pro Charge oder Tag liegt. Für die einzelnen getrennten Abwasserströme entspricht es den BVT, für die Vorbehandlung und biologische Behandlung insgesamt CSB-Eliminationsraten von >95 % zu erreichen.

#### **Rückgewinnung von Lösemitteln aus Abwasserströmen**

Es gilt als BVT, Lösemittel aus Abwasserströmen zur betriebsinternen oder -externen Wiederverwendung rückzugewinnen, wenn die Kosten für die biologische Behandlung und den Kauf frischer Lösemittel höher sind als die Kosten für Rückgewinnung und Reinigung. Dazu werden Techniken wie Strippen, Destillation/Rektifikation oder Extraktion einzeln oder kombiniert eingesetzt. Als BVT gilt die Rückgewinnung von Lösemitteln aus Abwasserströmen, um den Brennwert zu nutzen, wenn die Energiebilanz ergibt, dass insgesamt fossile Brennstoffe ersetzt werden können.

#### **Entfernung halogener Verbindungen aus Abwasserströmen**

Es gilt als BVT, flüchtige CKW aus Abwasserströmen zu entfernen, z. B. durch Strippen, Rektifikation oder Extraktion, und die in Tabelle VII aufgeführten Werte zu erreichen. Es ist BVT, Abwasserströme mit signifikanter AOX-Last vorzubehandeln und die in Tabelle VII aufgeführten AOX-Werte im Zulauf in die biologische Kläranlage am Standort oder in der Einleitung in die kommunale Kanalisation zu erreichen.

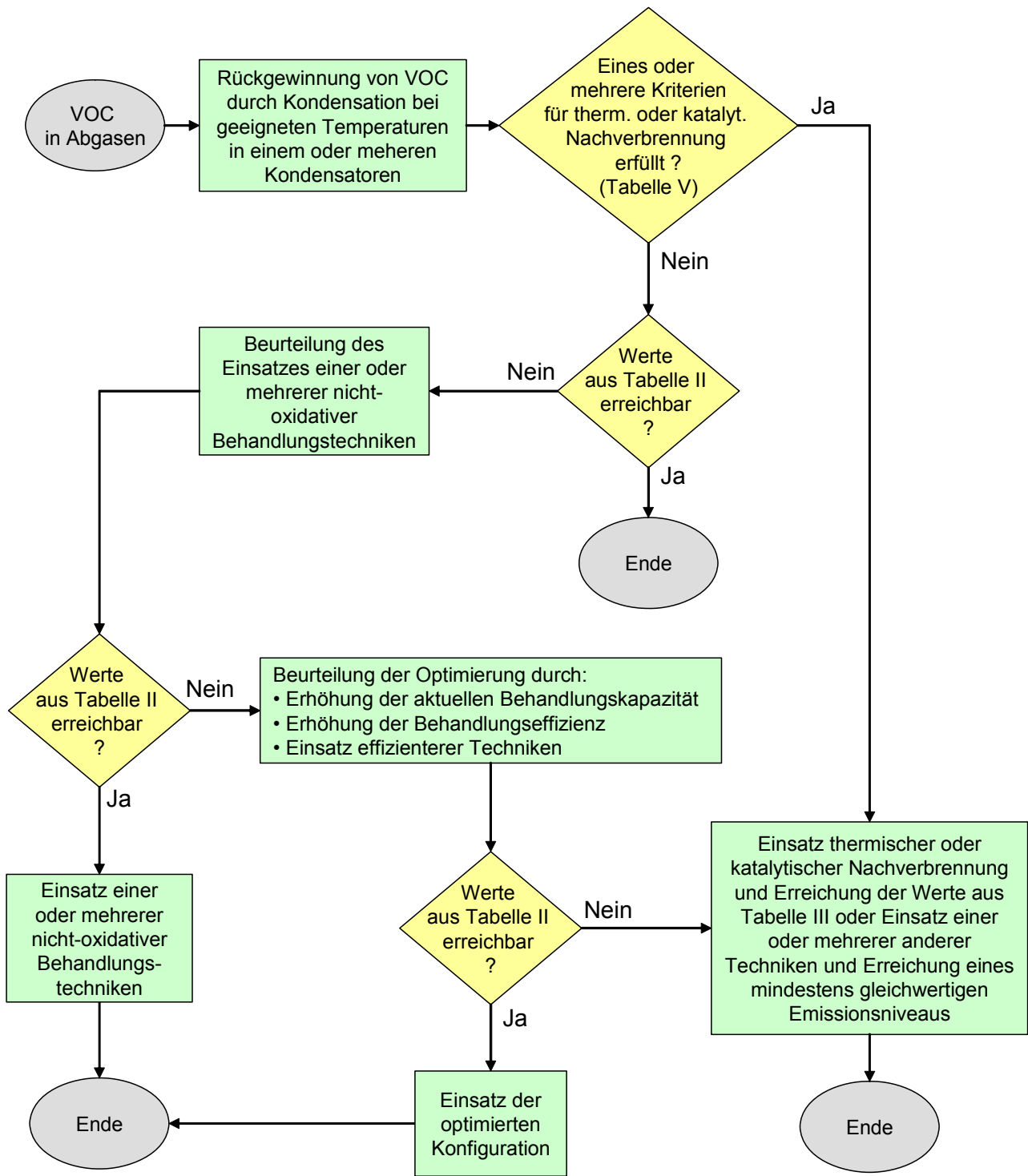


Abbildung I: BVT für die Auswahl von Techniken zur Rückgewinnung/Minderung von VOC

Parameter	Durchschnittliches Emissionsniveau aus Punktquellen*
Gesamtmenge an organischem C	0,1 kg C/Stunde oder 20 mg C/m <sup>3</sup> **
* Der Mittelungszeitraum bezieht sich auf das Emissionsprofil, die Werte auf Trockengas und Nm <sup>3</sup>	
** Das Konzentrationsniveau bezieht sich auf Volumenströme ohne Verdünnung z. B. durch Volumenströme aus der Raum- oder Gebäudebelüftung.	

Tabelle II: BVT-Emissionswerte für VOC aus nicht oxidativen Rückgewinnungs-/Verminderungstechniken

Thermische Nachverbrennung/Verbrennung oder katalytische Nachverbrennung	Durchschnittlicher Massenstrom kg C/Stunde		Durchschnittliche Konzentration mg C/m <sup>3</sup>
Gesamtmenge an organischem C	<0,05	oder	<5
Der Mittelungszeitraum bezieht sich auf das Emissionsprofil, die Werte auf Trockengas und Nm <sup>3</sup>			

**Tabelle III: BVT-Emissionswerte für die Gesamtmenge an organischem C für thermische Nachverbrennung/Verbrennung oder katalytische Nachverbrennung**

Quelle	Durchschnitt kg/Stunde *	Durchschnitt mg/m <sup>3</sup> **	Anmerkung
Chemische Produktionsprozesse, z. B. Nitrierung, Rückgewinnung verbrauchter Säuren	0,03 – 1,7	7 – 220 **	Die unteren Werte beziehen sich auf niedrige Rohgaswerte vor dem Waschsystem und auf Wäsche mit H <sub>2</sub> O. Bei hohen Rohgaswerten sind die unteren Werte auch mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> als Waschmedium nicht zu erreichen
Thermische Nachverbrennung/Verbrennung, katalytische Nachverbrennung	0,1 – 0,3	13 – 50 ***	
Thermische Nachverbrennung/Verbrennung, katalytische Nachverbrennung, Rohgas mit organischen Stickstoffverbindungen		25 – 150 ***	Untere Werte mit SCR-, obere Werte mit SNCR-Verfahren
* NO <sub>x</sub> ausgedrückt als NO <sub>2</sub> , der Mittelungszeitraum bezieht sich auf das Emissionsprofil			
** Die Werte beziehen sich auf Trockengas und Nm <sup>3</sup>			
*** Die Werte beziehen sich auf Trockengas und Nm <sup>3</sup>			

**Tabelle IV: BVT-Emissionswerte für NO<sub>x</sub>**

	Auswahlkriterien
<b>A</b>	Das Abgas enthält sehr giftige oder krebserregende Stoffe oder Stoffe der CMR-Kategorien 1 oder 2 oder
<b>B</b>	autothermer Betrieb ist im Normalbetrieb möglich oder
<b>C</b>	die Verringerung des Gesamtverbrauchs an Primärenergie ist in der Anlage möglich (z. B. mögliche Nutzung von Sekundärwärme)

**Tabelle V: Auswahlkriterien für katalytische und thermische Nachverbrennung/Verbrennung**

Parameter	Konzentration		Massenstrom
HCl	0,2 – 7,5 mg/m <sup>3</sup>	oder	0,001 – 0,08 kg/Stunde
Cl <sub>2</sub>	0,1 – 1 mg/m <sup>3</sup>		
HBr	<1 mg/m <sup>3</sup>		
NH <sub>3</sub>	0,1 – 10 mg/m <sup>3</sup>		0,001 – 0,1 kg/Stunde
NH <sub>3</sub> aus SCR oder SNCR	<2 mg/m <sup>3</sup>		<0,02 kg/Stunde
SO <sub>x</sub>	1 – 15 mg/m <sup>3</sup>		0,001 – 0,1 kg/Stunde
Cyanide als HCN	1 mg/m <sup>3</sup>		3 g/Stunde

**Tabelle VI: BVT-Emissionswerte für HCl, Cl<sub>2</sub>, HBr, NH<sub>3</sub>, SO<sub>x</sub> und Cyanide**

**Entfernung von Schwermetallen aus Abwasserströmen**

BVT ist eine Vorbehandlung von Abwasserströmen mit einem signifikanten Gehalt an Schwermetallen oder Schwermetallverbindungen aus Prozessen, in denen sie gezielt eingesetzt werden, und die Einhaltung der in Tabelle VII aufgeführten Schwermetallkonzentrationen im Zulauf in die Kläranlage am Standort oder in der Einleitung in die kommunale Kanalisation. Wenn nachgewiesen werden kann, dass sich damit Ergebnisse erzielen lassen, die mit denen einer Kombination aus Vorbehandlung und biologischer Behandlung vergleichbar sind, können Schwermetalle aus dem Abwasser auch ausschließlich durch biologische Behandlung entfernt werden, sofern diese am Standort erfolgt und der Klärschlamm verbrannt wird.

Arameter	Jahresdurchschnitt	Einheit	Anmerkung
AOX	0,5 – 8,5	mg/l	Der obere Wert bezieht sich auf Fälle, in denen halogenierte Verbindungen in zahlreichen Prozessen verarbeitet werden und die resultierenden Abwasserströme vorbehandelt werden und/oder der AOX biologisch gut eliminierbar ist.
Ausblasbare CKW	<0,1		Alternativ Erreichung einer Gesamtkonzentration von <1 mg/l am Ablauf der Vorbehandlung
Cu	0,03 – 0,4		Die oberen Werte resultieren aus dem gezieltem Einsatz von Schwermetallen oder Schwermetallverbindungen in zahlreichen Prozessen und der Vorbehandlung der entsprechenden Abwasserströme
Cr	0,04 – 0,3		
Ni	0,03 – 0,3		
Zn	0,1 – 0,5		

**Tabelle VII: BVT-Werte für den Zulauf zur standorteigenen biologischen Kläranlage oder für die Einleitung in das kommunale Abwassersystem**

**Freie Cyanide**

Es ist BVT, Abwasserströme, die freie Cyanide enthalten, aufzubereiten, um Rohstoffe zu ersetzen, wenn dies technisch möglich ist. Als BVT gilt die Vorbehandlung von Abwasserströmen mit einer signifikanten Cyanidbelastung, um Cyanidwerte von höchstens 1 mg/l im behandelten Abwasserstrom zu erreichen oder einen sicheren Abbau in einer biologischen Kläranlage zu ermöglichen.

**Biologische Abwasserbehandlung**

Als BVT gilt die Behandlung von Abwässern mit relevanter organischer Fracht, z. B. Abwasserströmen aus Produktionsprozessen, Spül- und Reinigungswasser, in einer biologischen Kläranlage. Dabei ist zu gewährleisten, dass die Elimination in einer gemeinschaftlichen Kläranlage insgesamt nicht geringer ist als bei Behandlung am Standort. Bei der biologischen Abwasserbehandlung sind in der Regel CSB-Eliminationswerte von 93 – 97 % im Jahresdurchschnitt erreichbar. Es ist jedoch wichtig, die CSB-Eliminationsrate nicht als isolierten Parameter zu betrachten. Sie wird vielmehr vom Produktspektrum (z. B. Herstellung von Farbstoffen/Pigmenten, optischen Aufhellern, aromatischen Zwischenprodukten, auf die die schwer abbaubaren Frachten in der Mehrzahl der Abwasserströme am Standort zurückzuführen sind), dem Grad der Entfernung von Lösemitteln und der Vorbehandlung bei refraktären organischen Belastungen beeinflusst. Je nach der individuellen Situation ist eine Umrüstung der biologischen Kläranlage erforderlich, um z. B. die Behandlungskapazität oder das Puffervolumen anzupassen oder eine Nitrifikations-/Denitrifikationsstufe bzw. eine chemisch/mechanische Behandlungsstufe hinzuzufügen. Es gilt als BVT, das biologische Abbaupotenzial des Gesamtabwassers voll auszunutzen und BSB-Eliminationswerte über 99 % und BSB-Ablaufwerte von 1 - 18 mg/l im Jahresdurchschnitt zu erreichen. Die Werte beziehen sich auf das Abwasser nach biologischer Behandlung ohne Verdünnung z. B. durch Vermischung mit Kühlwasser. Es gilt als BVT, die in Tabelle VIII aufgeführten Emissionswerte zu erreichen.

### Überwachung des Gesamtabwassers

Es ist BVT, das Gesamtabwasser im Zu- und Ablauf der biologischen Kläranlage regelmäßig zu überwachen. Die regelmäßige Überwachung des Gesamtabwassers nach biologischer Behandlung mit Biotests gilt als BVT, wenn Stoffe mit ökotoxischem Potenzial beabsichtigt oder unbeabsichtigt gehandhabt oder hergestellt werden. Wird eine bedenkliche Resttoxizität festgestellt (z. B. wenn Leistungsschwankungen der biologischen Kläranlage auf bestimmte Produktionsabläufe zurückgeführt werden können), sollte eine kontinuierliche Toxizitätsüberwachung in Kombination mit online-TOC-Messung eingesetzt werden.

Jahresdurchschnitt*		Anmerkung	
Parameter	Wert		
CSB	12 – 250	mg/l	
Gesamt P	0,2 – 1,5		Der obere Wert ergibt sich aus der Produktion vorwiegend phosphorhaltiger Verbindungen
An-organischer N	2 – 20		Der obere Wert resultiert aus der Produktion vorwiegend stickstoffhaltiger organischer Verbindungen oder z. B. bei Fermentierungsprozessen
AOX	0,1 – 1,7		Der obere Wert resultiert aus zahlreichen AOX-relevanten Produktionsprozessen mit Vorbehandlung von Abwasserströmen mit signifikanten AOX-Frachten.
Cu	0,007 – 0,1		Die oberen Werte resultieren aus dem gezielten Einsatz von Schwermetallen oder Schwermetallverbindungen in zahlreichen Prozessen und Vorbehandlung der entsprechenden Abwasserströme
Cr	0,004 – 0,05		
Ni	0,01 – 0,05		
Zn	– 0,1		
Schwebstoffe	10 – 20		
LID <sub>F</sub>	1 – 2		Verdünnungsfaktor
LID <sub>D</sub>	2 – 4		
LID <sub>A</sub>	1 – 8		
LID <sub>L</sub>	3 – 16		
LID <sub>EU</sub>	1,5		
* Die Werte beziehen sich auf das Abwasser nach biologischer Behandlung ohne Verdünnung z. B. durch Vermischung von Kühlwasser.		Die Toxizität wird auch als aquatische Toxizität ausgedrückt (EC <sub>50</sub> -Werte)	

**Tabelle VIII: BVT für Ablaufwerte der biologischen Kläranlage**

### IV. Schlussbemerkungen

Der Informationsaustausch zu den besten verfügbaren Techniken für die Herstellung organischer Feinchemikalien fand zwischen 2003 und 2005 statt. Er war sehr erfolgreich, und auf der Abschlussitzung der technischen Arbeitsgruppe und danach wurde ein hohes Maß an Übereinstimmung erzielt. Es wurden keine abweichenden Meinungen verzeichnet. Anzumerken ist jedoch, dass Bedenken hinsichtlich der Vertraulichkeit von Informationen bei den Arbeiten ein erhebliches Hindernis darstellten.

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 potenziell 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 (siehe auch Vorwort).



## VORWORT

### 1. Status dieses Dokuments

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Hinweise auf „die Richtlinie“ im vorliegenden Dokument auf die Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung. Wie die Richtlinie berührt auch dieses Dokument nicht die Vorschriften der Gemeinschaft über die Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz.

Dieses Dokument ist Teil einer Reihe, in der die Ergebnisse eines Informationsaustauschs zwischen den EU-Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über beste verfügbare Techniken (BVT), die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet vorgestellt werden. Es wird von der Europäischen Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie veröffentlicht und muss daher gemäß Anhang IV der Richtlinie bei der Festlegung der „besten verfügbaren Techniken“ berücksichtigt werden.

### 2. Rechtliche Pflichten und Definition der BVT gemäß der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung

Um dem Leser das Verständnis des rechtlichen Rahmens zu erleichtern, in dem das vorliegende Dokument ausgearbeitet wurde, werden im Vorwort die wichtigsten Bestimmungen der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung beschrieben und eine Definition des Begriffs „beste verfügbare Techniken“ gegeben. Diese Beschreibung muss zwangsläufig unvollständig sein und dient ausschließlich der Information. Sie hat keine rechtlichen Konsequenzen und ändert oder berührt in keiner Weise die Bestimmungen der Richtlinie.

Die Richtlinie dient der integrierten Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung, die durch die im Anhang I aufgeführten Tätigkeiten verursacht wird, damit insgesamt ein hoher Umweltschutz erreicht wird. Die Rechtsgrundlage der Richtlinie bezieht sich auf den Umweltschutz. Bei ihrer Anwendung sollten auch die anderen Ziele der Gemeinschaft, wie die Wettbewerbsfähigkeit der europäischen Industrie, berücksichtigt werden, so dass sie zu einer nachhaltigen Entwicklung beiträgt.

Im Einzelnen sieht sie ein Genehmigungsverfahren für bestimmte Kategorien industrieller Anlagen vor und verlangt sowohl von den Betreibern als auch von den Durchführungsbehörden und sonstigen Einrichtungen eine integrierte, ganzheitliche Betrachtung des Umweltverschmutzungs- und Verbrauchspotenzials der Anlage. Das Gesamtziel dieses integrierten Konzepts muss darin bestehen, das Management und die Kontrolle der industriellen Prozesse so zu verbessern, dass ein hoher Schutz der gesamten Umwelt gewährleistet ist. Von zentraler Bedeutung für dieses Konzept ist das in Artikel 3 verankerte allgemeine Prinzip, nach dem die Betreiber alle geeigneten Vorsorgemaßnahmen gegen Umweltverschmutzungen zu treffen haben, insbesondere durch den Einsatz der besten verfügbaren Techniken, mit deren Hilfe sie ihre Umweltschutzleistungen verbessern können.

Der Begriff „beste verfügbare Techniken“ ist in Artikel 2 Absatz 11 der Richtlinie definiert als „der effizienteste und fortschrittlichste Entwicklungsstand der Tätigkeiten und entsprechenden Betriebsmethoden, der spezielle Techniken als praktisch geeignet erscheinen lässt, grundsätzlich als Grundlage für die Emissionsgrenzwerte zu dienen, um Emissionen in und Auswirkungen auf die gesamte Umwelt allgemein zu vermeiden oder, wenn dies nicht möglich ist, zu vermindern.“ Weiter heißt es in der Begriffsbestimmung in Artikel 2 Absatz 11:

„Techniken“ beinhalten sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt wird.

Als „verfügbar“ werden jene Techniken bezeichnet, die in einem Maßstab entwickelt sind, der unter Berücksichtigung des Kosten/Nutzen-Verhältnisses die Anwendung unter in dem betreffenden industriellen Sektor wirtschaftlich und technisch vertretbaren Verhältnissen ermöglicht, gleich, ob diese Techniken innerhalb des betreffenden Mitgliedstaats verwendet oder hergestellt werden, sofern sie zu vertretbaren Bedingungen für den Betreiber zugänglich sind.

Als „beste“ gelten jene Techniken, die am wirksamsten zur Erreichung eines allgemein hohen Schutzes für die Umwelt als Ganzes sind.

Anhang IV der Richtlinie enthält eine Liste von „Punkten, die bei Festlegung der besten verfügbaren Techniken im Allgemeinen wie auch im Einzelfall zu berücksichtigen sind ... unter Berücksichtigung der sich aus einer Maßnahme ergebenden Kosten und ihres Nutzens sowie des Grundsatzes der Vorsorge und Vermeidung“. Diese Punkte schließen jene Informationen ein, die von der Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 veröffentlicht werden.

Die für die Erteilung von Genehmigungen zuständigen Behörden haben bei der Festlegung der Genehmigungsaufgaben die in Artikel 3 verankerten allgemeinen Prinzipien zu berücksichtigen. Diese Genehmigungsaufgaben müssen Emissionsgrenzwerte enthalten, die gegebenenfalls durch äquivalente Parameter oder technische Maßnahmen erweitert oder ersetzt werden. Entsprechend Artikel 9 Absatz 4 der Richtlinie müssen sich diese Emissionsgrenzwerte, äquivalenten Parameter und technischen Maßnahmen unbeschadet der Einhaltung der Umweltqualitätsnormen auf die besten verfügbaren Techniken stützen, ohne dass die Anwendung einer bestimmten Technik oder Technologie vorgeschrieben wird. Hierbei sind die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr Standort und die jeweiligen örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. In jedem Fall haben die Genehmigungsaufgaben Vorkehrungen zur weitestgehenden Verminderung weiträumiger oder grenzüberschreitender Umweltverschmutzungen vorzusehen und einen hohen Schutz für die Umwelt als Ganzes sicherzustellen.

Gemäß Artikel 11 der Richtlinie haben die Mitgliedstaaten dafür zu sorgen, dass die zuständigen Behörden die Entwicklungen bei den besten verfügbaren Techniken verfolgen oder darüber informiert sind.

### **3. Ziel des Dokuments**

Entsprechend Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie hat die Kommission „einen Informationsaustausch zwischen den Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über die besten verfügbaren Techniken, die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet“ durchzuführen und die Ergebnisse des Informationsaustausches zu veröffentlichen.

Der Zweck des Informationsaustausches ist unter der Erwägung 25 der Richtlinie erläutert, in der es heißt: „Die Entwicklung und der Austausch von Informationen auf Gemeinschaftsebene über die besten verfügbaren Techniken werden dazu beitragen, das Ungleichgewicht auf technologischer Ebene in der Gemeinschaft auszugleichen, die weltweite Verbreitung der in der Gemeinschaft festgesetzten Grenzwerte und der angewandten Techniken zu fördern und die Mitgliedstaaten bei der wirksamen Durchführung dieser Richtlinien zu unterstützen.“

Zur Unterstützung der unter Artikel 16 Absatz 2 vorgesehenen Maßnahmen hat die Kommission (GD Umwelt) ein Informationsaustauschforum (IEF) geschaffen, unter dessen Schirmherrschaft mehrere technische Arbeitsgruppen eingesetzt wurden. Bei diesem Forum und in den technischen Arbeitsgruppen sind, wie in Artikel 16 Absatz 2 verlangt, sowohl die Mitgliedstaaten als auch die Industrie vertreten.



In dieser Dokumentenreihe werden der Informationsaustausch, wie er gemäß Artikel 16 Absatz 2 stattgefunden hat, genau wiedergegeben und der Genehmigungsbehörde Referenzinformationen für die Genehmigungsaufgaben zur Verfügung gestellt. Mit ihren Informationen über die besten verfügbaren Techniken sollen diese Dokumente als ein wertvolles Mittel zur Verbesserung der Umweltschutzleistung dienen.

#### **4. Informationsquellen**

Dieses Dokument enthält eine Zusammenfassung von Informationen, die aus verschiedenen Quellen, einschließlich sachkundiger Angaben der zur Unterstützung der Kommission geschaffenen Arbeitsgruppen, stammen und von den Dienststellen der Kommission geprüft wurden. Alle Beiträge werden dankbar anerkannt.

#### **5. Anleitung zum Verständnis und zur Benutzung des Dokuments**

Die im vorliegenden Dokument enthaltenen Informationen sind als Unterstützung bei der Bestimmung der BVT in speziellen Fällen gedacht. Bei der Bestimmung der BVT und bei den auf BVT basierenden Genehmigungsaufgaben ist stets vom Gesamtziel, d. h. einem hohen Schutz für die Umwelt als Ganzes, auszugehen.

Der verbleibende Teil dieses Abschnitts beschreibt, welche Art von Informationen die einzelnen Kapitel des Dokuments enthalten.

Kapitel 1 und 2 geben allgemeine Informationen über die Branche und über die in der Branche angewandten industriellen Verfahren. Kapitel 3 enthält Daten und Angaben über die Emissions- und Verbrauchswerte bestehender Anlagen. Sie zeigen den Stand zum Zeitpunkt der Erarbeitung des Dokuments.

In Kapitel 4 werden eingehender die Verfahren zur Emissionsverminderung und andere Methoden beschrieben, die als die wichtigsten für die Bestimmung der BVT wie auch für die auf BVT basierenden Genehmigungsaufgaben betrachtet werden. Diese Informationen schließen die Verbrauchs- und Emissionswerte ein, die sich mit dem jeweiligen Verfahren erreichen lassen, einige Vorstellungen über die mit der jeweiligen Technik verbundenen Kosten und die medienübergreifenden Aspekte sowie Angaben über die Anwendbarkeit der Technik in Anlagen, die der IVU-Genehmigung unterliegen, z. B. neue, bestehende, große oder kleine Anlagen. Verfahren, die allgemein als veraltet gelten, wurden nicht berücksichtigt.

In Kapitel 5 werden die Verfahren und die Emissions- und Verbrauchswerte aufgeführt, die allgemein den Anforderungen an die besten verfügbaren Techniken entsprechen. Dabei geht es darum, allgemeine Angaben über die Emissions- und Verbrauchswerte bereitzustellen, die für die auf BVT basierenden Genehmigungsaufgaben oder für allgemein verbindliche Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8 als Bezug gelten können. Jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass es sich in diesem Dokument nicht um Vorschläge für Emissionsgrenzwerte handelt. Bei den Genehmigungsaufgaben sind lokale, standortspezifische Faktoren wie die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr Standort und die örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. Ferner ist bei bestehenden Anlagen die wirtschaftliche und technische Vertretbarkeit einer Modernisierung zu beachten. Allein die angestrebte Sicherung eines hohen Schutzes für die Umwelt als Ganzes erfordert nicht selten ein Abwägen der einzelnen Umweltauswirkungen, das wiederum oft von lokalen Erwägungen beeinflusst wird.

Obgleich im vorliegenden Dokument der Versuch unternommen wird, einige dieser Aspekte aufzugreifen, ist eine umfassende Behandlung in diesem Rahmen nicht möglich. Somit sind die in Kapitel 5 aufgeführten Verfahren und Zahlenwerte nicht notwendigerweise auf alle Anlagen anwendbar. Andererseits verlangt die Pflicht zur Sicherung eines hohen Umweltschutzes einschließlich einer weitestgehenden Verminderung der weiträumigen oder grenzüberschreitenden Umweltverschmutzung, dass Genehmigungsaufgaben nicht aus rein lokalen Erwägungen festgesetzt werden. Daher ist die vollständige Berücksichtigung der im

vorliegenden Dokument enthaltenen Informationen durch die Genehmigungsbehörden von größter Bedeutung.

### **Beispielanlagen**

Neben den Literaturverweisen bezieht sich dieses Dokument häufig auf Beispielanlagen. Aus Gründen der Vertraulichkeit werden alle Beispielanlagen mit einer anonymisiert (Beispiel: \*199D,O,X\*). Die laufende Nummer dient in diesem Dokument zur Identifikation der Beispielanlage und die nachfolgenden Buchstaben geben Auskunft über das Produktionsspektrum:

- A Pharmazeutische Wirkstoffe
- B Pflanzenschutzmittel und Biozide
- D Farbstoffe und Pigmente
- E Explosivstoffe
- F Geruchs- und Geschmackstoffe
- I Zwischenprodukte
- L Großer integrierter Produktionsstandort
- O Optische Aufheller
- V Vitamine
- X Andere organische Feinchemikalien

In Tabelle 9.1 sind alle Beispielanlagen aufgelistet.

## **6. Zukünftige Überprüfung und Aktualisierung**

Da sich die besten verfügbaren Techniken mit der Zeit ändern, wird dieses Dokument bei Bedarf überprüft und aktualisiert. Stellungnahmen und Vorschläge sind an das Europäische IPPC-Büro beim Institut für technologische Zukunftsforschung zu senden:

Edificio Expo, c/ Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Sevilla, Spanien

Telefon: +34 95 4488 284

Fax: +34 95 4488 426

E-Mail: [JRC-IPTS-EIPPCB@cec.eu.int](mailto:JRC-IPTS-EIPPCB@cec.eu.int)

Internet: <http://eippcb.jrc.es>

# Best Available Techniques Reference Document for the Manufacture of Organic Fine Chemicals

ZUSAMMENFASSUNG .....	I	ZUSAMMENFASSUNG .....	I
VORWORT .....	XI	VORWORT .....	XI
<b>1 GENERAL INFORMATION.....</b>	<b>1</b>	<b>1 ALLGEMEINE INFORMATIONEN .....</b>	<b>1</b>
1.1 The sector .....	1	1.1 Der Sektor .....	1
1.2 Environmental issues .....	4	1.2 Umweltaspekte .....	4
1.3 Some products .....	5	1.3 Einige Produkte .....	5
1.3.1 Organic dyes and pigments .....	5	1.3.1 Organische Farbstoffe und Pigmente .....	5
1.3.1.1 Overview .....	5	1.3.1.1 Überblick .....	5
1.3.1.2 Pigments .....	6	1.3.1.2 Pigmente .....	6
1.3.1.3 Economics .....	7	1.3.1.3 Wirtschaftliche Aspekte .....	7
1.3.2 Active pharmaceutical ingredients (APIs) .....	8	1.3.2 Pharmazeutische Wirkstoffe .....	8
1.3.2.1 Overview .....	8	1.3.2.1 Überblick .....	8
1.3.2.2 Legal requirements and process modifications .....	8	1.3.2.2 Gesetzliche Anforderungen und Verfahrensumstellungen .....	8
1.3.2.3 Economics .....	9	1.3.2.3 Wirtschaftliche Aspekte .....	9
1.3.3 Vitamins .....	9	1.3.3 Vitamine .....	9
1.3.4 Biocides and plant health products .....	10	1.3.4 Biozide und Pflanzenschutzmittel .....	10
1.3.4.1 Overview .....	10	1.3.4.1 Überblick .....	10
1.3.4.2 Process modifications in manufacturing crop protection agents .....	11	1.3.4.2 Verfahrensumstellung bei der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln .....	11
1.3.4.3 Economics of crop protection .....	12	1.3.4.3 Wirtschaftliche Aspekte .....	12
1.3.5 Fragrances and flavours .....	13	1.3.5 Duft- und Geschmackstoffe .....	13
1.3.6 Optical brighteners .....	14	1.3.6 Optische Aufheller .....	14
1.3.7 Flame-retardants .....	15	1.3.7 Flammenschutzmittel .....	15
1.3.8 Plasticisers .....	16	1.3.8 Weichmacher .....	16
1.3.9 Explosives .....	17	1.3.9 Explosivstoffe .....	17
<b>2 APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES .....</b>	<b>19</b>	<b>2 ANGEWANDTE PROZESSE UND TECHNIKEN .....</b>	<b>19</b>
2.1 Conception: unit processes and operations .....	19	2.1 Konzeption: "unit processes" und "operations" .....	19
2.1.1 Intermediates .....	20	2.1.1 Zwischenprodukte .....	20
2.1.2 Isomers and by-products .....	21	2.1.2 Isomere und Nebenprodukte .....	21
2.2 Multipurpose plants .....	22	2.2 Vielzweckanlagen .....	22
2.3 Equipment and unit operations .....	24	2.3 Anlagen und "unit operations" .....	24
2.3.1 Reactors .....	24	2.3.1 Reaktoren .....	24
2.3.1.1 Liquid addition to reactors .....	25	2.3.1.1 Befüllen von Reaktoren mit Flüssigkeiten .....	25
2.3.2 Equipment and operations for product work-up .....	25	2.3.2 Anlagen und Arbeitsschritte zur Produktaufarbeitung .....	25
2.3.2.1 Drying .....	25	2.3.2.1 Trocknung .....	25
2.3.2.2 Liquid-solid separation .....	26	2.3.2.2 Fest/flüssig-Trennung .....	26
2.3.2.3 Distillation .....	26	2.3.2.3 Destillation .....	26
2.3.2.4 Liquid-liquid extraction .....	26	2.3.2.4 Flüssig/flüssig-Extraktion .....	26
2.3.3 Cooling .....	27	2.3.3 Kühlung .....	27
2.3.4 Cleaning .....	27	2.3.4 Reinigung .....	27
2.3.5 Energy supply .....	28	2.3.5 Energieversorgung .....	28
2.3.6 Vacuum systems .....	29	2.3.6 Vakuumanlagen .....	29
2.3.7 Recovery/abatement of exhaust gases .....	30	2.3.7 Rückgewinnung/Minderung von Abgasen .....	30
2.3.8 Recovery/abatement applied to waste water streams .....	31	2.3.8 Rückgewinnung/Minderung von Abwasserteilströmen .....	31
2.3.9 Groundwater protection and fire fighting water .....	32	2.3.9 Grundwasserschutz und Löschwasser .....	32
2.3.10 Solvent recovery .....	33	2.3.10 Rückgewinnung von Lösemitteln .....	33
2.4 Site management and monitoring .....	34	2.4 Standort-Management und Überwachung .....	34
2.4.1 Emission inventories and monitoring .....	34	2.4.1 Emissionskataster und Überwachung .....	34
2.4.2 Overview to sources and parameters/pollutants .....	35	2.4.2 Überblick zu Quellen und Parametern/Schadstoffen .....	35
2.4.2.1 Waste gas emissions .....	35	2.4.2.1 Abgasemissionen .....	35
2.4.2.2 Solvents and volatile organic compounds .....	36	2.4.2.2 Lösemittel und flüchtige organische Verbindungen .....	36
2.4.2.3 Waste water emissions .....	37	2.4.2.3 Emissionen in das Abwasser .....	37
2.4.2.4 Biodegradability and elimination of organic compounds .....	38	2.4.2.4 Biologische Abbaubarkeit und Elimination von organischen Verbindungen .....	38
2.5 Unit processes and connected operations .....	40	2.5 "Unit processes" und zugehörige "operations" .....	40
2.5.1 N-acylation .....	40	2.5.1 N-Acylierung .....	40
2.5.2 Alkylation with alkyl halides .....	41	2.5.2 Alkylierung mit Alkylhalogeniden .....	41
2.5.3 Condensation .....	42	2.5.3 Kondensation .....	42
2.5.4 Diazotisation and azo coupling .....	43	2.5.4 Diazotierung und Azokupplung .....	43
2.5.5 Esterification .....	45	2.5.5 Veresterung .....	45

2.5.6	Halogenation	48	2.5.6	Halogenierung	48
2.5.7	Nitration	51	2.5.7	Nitrierung	51
2.5.8	Manufacture of nitrated alcohols	53	2.5.8	Herstellung von nitrirten Alkoholen	53
2.5.9	Oxidation with inorganic agents	54	2.5.9	Oxidation mit anorganischen Reagentien	54
2.5.10	Phosgenation	55	2.5.10	Phosgenierung	55
2.5.11	Reduction of aromatic nitro compounds	56	2.5.11	Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen	56
2.5.11.1	Catalytic reduction with hydrogen	56	2.5.11.1	Katalytische Reduktion mit Wasserstoff	56
2.5.11.2	Reduction with iron	57	2.5.11.2	Reduktion mit Eisen	57
2.5.11.3	Alkali sulphide reduction	58	2.5.11.3	Reduktion mit Alkalimetallsulphiden	58
2.5.11.4	Product work-up	58	2.5.11.4	Produktaufarbeitung	58
2.5.12	Sulphonation	59	2.5.12	Sulphonierung	59
2.5.13	Sulphonation with SO <sub>3</sub>	61	2.5.13	Sulphonierung mit SO <sub>3</sub>	61
2.5.14	Sulphochlorination with chlorosulphonic acid	63	2.5.14	Sulphochlorierung mit Chlorsulphonsäure	63
2.5.15	Wittig reaction	65	2.5.15	Wittig-Reaktion	65
2.5.16	Processes involving heavy metals	66	2.5.16	Prozesse mit Einsatz von Schwermetallen	66
2.6	Fermentation	68	2.6	Fermentation	68
2.6.1	Operations	68	2.6.1	Verfahrensschritte	68
2.6.2	Environmental issues	70	2.6.2	Umweltaspekte	70
2.7	Associated activities	72	2.7	Mit dem Herstellungsprozess verbundene Tätigkeiten	72
2.7.1	Formulation	72	2.7.1	Formulierung	72
2.7.2	Extraction from natural materials	73	2.7.2	Extraktion aus Naturstoffen	73
<b>3</b>	<b>CURRENT EMISSION AND CONSUMPTION LEVELS</b>	<b>75</b>	<b>3</b>	<b>EMISSIONS- UND VERBRAUCHSWERTE</b>	<b>75</b>
3.1	Emissions to air	75	3.1	Emissionen in die Luft	75
3.1.1	VOC emissions: overview	75	3.1.1	VOC-Emissionen: Überblick	75
3.1.2	Concentration values and DeNOX efficiencies	76	3.1.2	Konzentrationswerte und DeNOX-Wirkungsgrade	76
3.1.3	Mass flows	79	3.1.3	Massenströme	79
3.2	Waste water	82	3.2	Abwasser	82
3.2.1	Reported COD and BOD <sub>5</sub> emissions and elimination efficiencies	82	3.2.1	Berichtete CSB- und BSB <sub>5</sub> -Emissionen und -Eliminationsraten	82
3.2.2	Reported emissions for inorganic parameters and related elimination efficiencies	85	3.2.2	Berichtete Emissionen für anorganisch Parameter und verbundene Eliminationsraten	85
3.2.3	Reported emission values for AOX and toxicities	87	3.2.3	Berichtete Emissionswerte für AOX und Toxizität	87
3.3	Waste	88	3.3	Abfall	88
<b>4</b>	<b>TECHNIQUES TO CONSIDER IN THE DETERMINATION OF BAT</b>	<b>89</b>	<b>4</b>	<b>TECHNIKEN, DIE BEI DER BESTIMMUNG DER BVT BERÜCKSICHTIGT WERDEN</b>	<b>89</b>
4.1	Prevention of environmental impact	90	4.1	Vermeidung von Umweltbelastungen	90
4.1.1	Green Chemistry	90	4.1.1	"Grüne" Chemie	90
4.1.2	Integration of EHS considerations into process development	92	4.1.2	Einbeziehung von UGS-Überlegungen in die Verfahrensentwicklung	92
4.1.3	Example for a solvent selection guide	94	4.1.3	Beispiel einer Anleitung zur Auswahl von Lösemitteln	94
4.1.4	Examples for alternative synthesis and reaction conditions	98	4.1.4	Beispiele für alternative Synthese- und Reaktionsbedingungen	98
4.1.4.1	Sulphonation with SO <sub>3</sub> in gas-liquid reaction	98	4.1.4.1	Sulfonierung mit SO <sub>3</sub> als Gas/flüssig-Reaktion	98
4.1.4.2	Dry acetylation of a naphthylamine sulphonic acid	99	4.1.4.2	Trockenacetylierung einer Naphthylaminsulfonsäure	99
4.1.4.3	Recycling instead of treatment/disposal of TPPO	100	4.1.4.3	Recycling anstelle von Behandlung/ Entsorgung von TPPO	100
4.1.4.4	Enzymatic processes versus chemical processes	103	4.1.4.4	Enzymatische Verfahren versus chemische Verfahren	103
4.1.4.5	Catalytic reduction	105	4.1.4.5	Katalytische Reduktion	105
4.1.4.6	Microstructured reactor systems	106	4.1.4.6	Mikrostrukturierte Reaktorsysteme	106
4.1.4.7	Reactions in ionic liquids	108	4.1.4.7	Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten	108
4.1.4.8	Cryogenic reactions	110	4.1.4.8	Kryogene Reaktionen	110
4.1.4.9	Reactions in supercritical CO <sub>2</sub>	111	4.1.4.9	Reaktionen in überkritischem CO <sub>2</sub>	111
4.1.4.10	Substitution of butyllithium	113	4.1.4.10	Substitution von Butyllithium	113
4.1.5	Extraction from natural products	114	4.1.5	Extraktion von Naturstoffen	114
4.1.5.1	Extraction from natural products with liquid CO <sub>2</sub>	114	4.1.5.1	Extraktion von Naturstoffen mit flüssigem CO <sub>2</sub>	114
4.1.5.2	Countercurrent band extraction	115	4.1.5.2	Gegenstromextraktion	115
4.1.5.3	Enabling the re-use of residual plant material from extraction	116	4.1.5.3	Wiederverwendbarkeit von Pflanzenreststoffen aus der Extraktion	116
4.1.6	Safety assessment	117	4.1.6	Sicherheitstechnische Bewertung	117
4.1.6.1	Physico-chemical safety assessment of chemical reactions	117	4.1.6.1	Physikalisch-chemische sicherheitstechnische Bewertung chemischer Reaktionen	117
4.1.6.2	About the prevention of runaway reactions	122	4.1.6.2	Über die Vermeidung unkontrolliert durchgehender Reaktionen	122
4.1.6.3	Useful links and further information	123	4.1.6.3	Nützliche Links und weitere Informationen	123
4.2	Minimisation of environmental impacts	124	4.2	Minimierung von Umweltbelastungen	124
4.2.1	A "state of the art" multipurpose plant	124	4.2.1	Eine Mehrzweckanlage nach „neuestem Stand der Technik“	124

4.2.2	Site assessment before process launch.....	126	4.2.2	<b>Standortvergleich im Vorfeld der Produktion eines neuen Produktes .....</b>	<b>126</b>
4.2.3	Precautions in the production of herbicides.....	128	4.2.3	<b>Vorkehrungen bei der Herstellung von Herbiziden.....</b>	<b>128</b>
4.2.4	Improvement of "letter acid production" .....	130	4.2.4	<b>Verbesserung der Herstellung von „Buchstabensäuren“ .....</b>	<b>130</b>
4.2.5	Water-free vacuum generation.....	132	4.2.5	<b>Wasserfreie Vakuumerzeugung .....</b>	<b>132</b>
4.2.6	Liquid ring vacuum pumps using solvents as the ring medium .....	134	4.2.6	<b>Flüssigkeitsringpumpen mit Lösemitteln als Ringmedium .....</b>	<b>134</b>
4.2.7	Closed cycle liquid ring vacuum pumps .....	136	4.2.7	<b>Flüssigkeitsringpumpen mit geschlossenem Kreislauf.....</b>	<b>136</b>
4.2.8	Pigging systems.....	137	4.2.8	<b>Molchsysteme .....</b>	<b>137</b>
4.2.9	Indirect cooling .....	140	4.2.9	<b>Indirekte Kühlung .....</b>	<b>140</b>
4.2.10	Pinch methodology .....	141	4.2.10	<b>Pinch-Methode .....</b>	<b>141</b>
4.2.11	Energetically coupled distillation .....	144	4.2.11	<b>Energetisch gekoppelte Destillation .....</b>	<b>144</b>
4.2.12	Optimised equipment cleaning (1).....	146	4.2.12	<b>Verbesserte Reinigung von Anlagen (1) .....</b>	<b>146</b>
4.2.13	Optimised equipment cleaning (2).....	147	4.2.13	<b>Verbesserte Reinigung von Anlagen (2) .....</b>	<b>147</b>
4.2.14	Minimisation of VOC emissions (1).....	148	4.2.14	<b>Minimierung von VOC-Emissionen (1) .....</b>	<b>148</b>
4.2.15	Minimisation of VOC emissions (2).....	149	4.2.15	<b>Minimierung von VOC-Emissionen (2) .....</b>	<b>149</b>
4.2.16	Airtightness of vessels .....	151	4.2.16	<b>Luftdichtheit von Prozessbehältern .....</b>	<b>151</b>
4.2.17	Shock inertisation of vessels.....	152	4.2.17	<b>Stoßinertisierung von Prozessbehältern.....</b>	<b>152</b>
4.2.18	Liquid additions into vessels.....	154	4.2.18	<b>Befüllen von Prozessbehältern mit Flüssigkeiten .....</b>	<b>154</b>
4.2.19	Solid-liquid separation in closed systems.....	155	4.2.19	<b>Fest/Flüssig-Trennung in geschlossenen Systemen.....</b>	<b>155</b>
4.2.20	Minimisation of exhaust gas volume flows from... distillation.....	156	4.2.20	<b>Minimierung von Abgasvolumenströmen aus Destillationen .....</b>	<b>156</b>
4.2.21	Segregation of waste water streams.....	158	4.2.21	<b>Getrennte Erfassung von Abwasserteilströmen .....</b>	<b>158</b>
4.2.22	Countercurrent product washing.....	160	4.2.22	<b>Gegenstromproduktwäsche .....</b>	<b>160</b>
4.2.23	Example for reaction control: azo coupling.....	162	4.2.23	<b>Beispiel für Reaktionskontrolle: Azo-Kupplung .....</b>	<b>162</b>
4.2.24	Avoidance of mother liquors with high salt contents.....	163	4.2.24	<b>Vermeidung von Mutterlaugen mit hohem Salzgehalt .....</b>	<b>163</b>
4.2.25	Reactive extraction.....	165	4.2.25	<b>Reaktive Extraktion.....</b>	<b>165</b>
4.2.26	Use of pressure permeation in dye manufacture.....	166	4.2.26	<b>Einsatz von Druckpermeation bei der Farbenherstellung .....</b>	<b>166</b>
4.2.27	Ground protection .....	168	4.2.27	<b>Bodenschutz.....</b>	<b>168</b>
4.2.28	Retention of fire fighting and contaminated surface water .....	170	4.2.28	<b>Rückhaltung von Lösch- und verschmutztem Oberflächenwasser.....</b>	<b>170</b>
4.2.29	Example: training of phosgenation operators.....	171	4.2.29	<b>Beispiel: Schulung von Personal für Phosgenierungsanlagen .....</b>	<b>171</b>
4.2.30	Example: handling of phosgene.....	173	4.2.30	<b>Beispiel: Umgang mit Phosgen .....</b>	<b>173</b>
4.3	Management and treatment of waste streams.....	175	4.3	<b>Management und Behandlung von Abfallströmen .....</b>	<b>175</b>
4.3.1	Balances and monitoring.....	176	4.3.1	<b>Bilanzen und Überwachung.....</b>	<b>176</b>
4.3.1.1	Process waste stream analysis.....	176	4.3.1.1	<b>Prozessbezogene Analyse der Abfallströme.....</b>	<b>176</b>
4.3.1.2	Analysis of waste water streams .....	179	4.3.1.2	<b>Analyse von Abwasserteilströmen.....</b>	<b>179</b>
4.3.1.3	Refractory organic loading: Zahn-Wellens-Test .....	181	4.3.1.3	<b>Refraktäre organische Frachten: Zahn-Wellens-Test .....</b>	<b>181</b>
4.3.1.4	Mass balances for solvents (VOC), highly hazardous substances and heavy metals .....	183	4.3.1.4	<b>Massenbilanzen für Lösemittel (VOC), sehr gefährliche Stoffe und Schwermetalle .....</b>	<b>183</b>
4.3.1.5	TOC balance for waste water streams .....	185	4.3.1.5	<b>TOC-Bilanz für Abwasserteilströme .....</b>	<b>185</b>
4.3.1.6	AOX balance for waste water streams .....	187	4.3.1.6	<b>AOX-Bilanz für Abwasserteilströme .....</b>	<b>187</b>
4.3.1.7	Monitoring of waste gas volume flows from processes.....	189	4.3.1.7	<b>Überwachung von Abgasvolumenströmen aus Prozessen.....</b>	<b>189</b>
4.3.1.8	Monitoring of waste gas emissions.....	190	4.3.1.8	<b>Überwachung von Abgasemissionen.....</b>	<b>190</b>
4.3.2	Waste streams from unit processes.....	192	4.3.2	<b>Abfallströme aus „Unit Processes“ .....</b>	<b>192</b>
4.3.2.1	Waste streams from N-acylation.....	192	4.3.2.1	<b>Abfallströme aus der N-Acetylierung .....</b>	<b>192</b>
4.3.2.2	Waste streams from alkylations with alkyl halides .....	194	4.3.2.2	<b>Abfallströme aus Alkylierungen mit Alkylhalogeniden.....</b>	<b>194</b>
4.3.2.3	Waste streams from condensations.....	196	4.3.2.3	<b>Abfallströme aus Kondensationen .....</b>	<b>196</b>
4.3.2.4	Waste streams from diazotisation and azo coupling.....	198	4.3.2.4	<b>Abfallströme aus der Diazotierung und Azokupplung.....</b>	<b>198</b>
4.3.2.5	Waste streams from halogenation.....	203	4.3.2.5	<b>Abfallströme aus der Halogenierung .....</b>	<b>203</b>
4.3.2.6	Waste streams from nitrations .....	206	4.3.2.6	<b>Abfallströme aus Nitrierungen .....</b>	<b>206</b>
4.3.2.7	Waste streams from reduction of aromatic nitro compounds .....	209	4.3.2.7	<b>Abfallströme aus der Reduktion von Nitroaromaten .....</b>	<b>209</b>
4.3.2.8	Waste streams from sulphonation.....	212	4.3.2.8	<b>Abfallströme aus der Sulfonierung .....</b>	<b>212</b>
4.3.2.9	Waste streams from sulphonation with SO <sub>3</sub> .....	216	4.3.2.9	<b>Abfallströme aus der Sulfonierung mit SO<sub>3</sub>.....</b>	<b>216</b>
4.3.2.10	Waste streams from sulphochlorination .....	218	4.3.2.10	<b>Abfallströme aus der Sulfochlorierung .....</b>	<b>218</b>
4.3.2.11	Waste water streams from fermentation .....	220	4.3.2.11	<b>Abwasserströme aus der Fermentation .....</b>	<b>220</b>
4.3.3	Recovery of aromatic solvents and lower alcohols.....	222	4.3.3	<b>Rückgewinnung aromatischer Lösemittel und niederer Alkohole.....</b>	<b>222</b>
4.3.4	Re-use and recycling of solvents and by-products.....	226	4.3.4	<b>Wiederverwendung von Lösemitteln und Nebenprodukten.....</b>	<b>226</b>
4.3.5	Treatment of exhaust gases.....	227	4.3.5	<b>Abgasbehandlung.....</b>	<b>227</b>
4.3.5.1	Recovery of NOX from exhaust gases .....	227	4.3.5.1	<b>Rückgewinnung von NOX aus Abgasen.....</b>	<b>227</b>
4.3.5.2	Recovery of HCl from exhaust gases .....	229	4.3.5.2	<b>Rückgewinnung von HCl aus Abgasen.....</b>	<b>229</b>

4.3.5.3	Scrubbing of HCl from exhaust gases .....	232	<b>4.3.5.3</b>	<b>HCl-Minderung durch Abgaswäsche .....</b>	<b>232</b>
4.3.5.4	Recovery of bromine and HBr from exhaust gases .....	234	<b>4.3.5.4</b>	<b>Rückgewinnung von Brom und HBr aus Abgasen.....</b>	<b>234</b>
4.3.5.5	Absorption of excess chlorine from exhaust gases .....	236	<b>4.3.5.5</b>	<b>Absorption von überschüssigem Chlor aus Abgasen.....</b>	<b>236</b>
4.3.5.6	Condensation of VOCs from reactors and distillations .....	238	<b>4.3.5.6</b>	<b>Kondensation von VOCs aus Reaktoren und Destillationen.....</b>	<b>238</b>
4.3.5.7	Thermal oxidation of VOCs and co-incineration of liquid waste.....	240	<b>4.3.5.7</b>	<b>Thermische Nachverbrennung von VOCs und Mitverbrennung von flüssigen Abfällen.....</b>	<b>240</b>
4.3.5.8	Co-incineration of halogenated waste solvents .....	244	<b>4.3.5.8</b>	<b>Mitverbrennung halogener Lösemittelabfälle.....</b>	<b>244</b>
4.3.5.9	Stripping and thermal oxidation of methanol.....	246	<b>4.3.5.9</b>	<b>Strippen und thermische Nachverbrennung (TNV) von Methanol .....</b>	<b>246</b>
4.3.5.10	Strategy for prevention and abatement of VOC emissions .....	248	<b>4.3.5.10</b>	<b>Strategie zur Vermeidung und Minderung von VOC-Emissionen .....</b>	<b>248</b>
4.3.5.11	Recovery and abatement of acetylene .....	249	<b>4.3.5.11</b>	<b>Rückgewinnung und Emissionsminderung von Acetylen.....</b>	<b>249</b>
4.3.5.12	Catalytic oxidation of 1,2-dichloroethane .....	252	<b>4.3.5.12</b>	<b>Katalytische Nachverbrennung (KNV) von 1,2-Dichlorethan .....</b>	<b>252</b>
4.3.5.13	Coupled concentration and catalytic oxidation of VOCs .....	254	<b>4.3.5.13</b>	<b>Gekoppelte Aufkonzentration und katalytische Oxidation von VOCs .....</b>	<b>254</b>
4.3.5.14	Non-thermal exhaust gas treatments .....	256	<b>4.3.5.14</b>	<b>Nicht-thermische Abgasbehandlung.....</b>	<b>256</b>
4.3.5.15	Induction of non-thermal plasma and catalytic oxidation of VOCs.....	258	<b>4.3.5.15</b>	<b>Induktion eines kalten Plasmas und katalytische Oxidation von VOCs .....</b>	<b>258</b>
4.3.5.16	Minimising emission concentration peaks .....	259	<b>4.3.5.16</b>	<b>Minimierung von Emissionskonzentrationsspitzen .....</b>	<b>259</b>
4.3.5.17	Management of a modular exhaust gas treatment setup .....	261	<b>4.3.5.17</b>	<b>Management einer modularen Abgasbehandlung .....</b>	<b>261</b>
4.3.5.18	Selection of a VOC treatment and emission levels .....	264	<b>4.3.5.18</b>	<b>Auswahl einer VOC-Behandlung und Emissionswerte.....</b>	<b>264</b>
4.3.5.19	NOX: recovery, abatement and emission levels .....	268	<b>4.3.5.19</b>	<b>NOX: Rückgewinnung, Emissionsminderung und Emissionswerte .....</b>	<b>268</b>
4.3.5.20	Scrubbing of NH3 from exhaust gases and related emission levels.....	272	<b>4.3.5.20</b>	<b>NH3-Minderung durch Abgaswäsche und zugehörige Emissionswerte.....</b>	<b>272</b>
4.3.5.21	Scrubbing of SOX from exhaust gases and related emission levels.....	274	<b>4.3.5.21</b>	<b>SOX-Minderung durch Abgaswäsche und zugehörige Emissionswerte.....</b>	<b>274</b>
4.3.5.22	Particulate removal from exhaust gases .....	276	<b>4.3.5.22</b>	<b>Abscheidung von Staub aus Abgasen.....</b>	<b>276</b>
4.3.6	Destruction of free cyanides .....	277	<b>4.3.6</b>	<b>Zerstörung freier Cyanide .....</b>	<b>277</b>
4.3.6.1	Destruction of free cyanides with NaOCl .....	277	<b>4.3.6.1</b>	<b>Zerstörung freier Cyanide mit NaOCl .....</b>	<b>277</b>
4.3.6.2	Destruction of free cyanides with H2O2 .....	279	<b>4.3.6.2</b>	<b>Zerstörung freier Cyanide mit H2O2.....</b>	<b>279</b>
4.3.7	Management and treatment of waste water streams .....	281	<b>4.3.7</b>	<b>Management und Behandlung von Abwasserströmen.....</b>	<b>281</b>
4.3.7.1	Pretreatment of waste water streams by separation.....	281	<b>4.3.7.1</b>	<b>Vorbehandlung von Abwasserströmen durch stoffliche Trennung.....</b>	<b>281</b>
4.3.7.2	Pretreatment of waste water streams by oxidation .....	283	<b>4.3.7.2</b>	<b>Vorbehandlung von Abwasserströmen durch Oxidation .....</b>	<b>283</b>
4.3.7.3	Pretreatment options for waste water streams on an OFC plant.....	285	<b>4.3.7.3</b>	<b>Vorbehandlungsoptionen für Abwasserströme in einer OFC-Anlage .....</b>	<b>285</b>
4.3.7.4	Joint pretreatment of waste water streams by wet oxidation with O2 .....	287	<b>4.3.7.4</b>	<b>Gemeinsame Vorbehandlung von Abwasserströmen durch Nassoxidation mit O2.....</b>	<b>287</b>
4.3.7.5	Pretreatment on production sites for biocides/plant health products.....	291	<b>4.3.7.5</b>	<b>Vorbehandlung bei Produktionsstandorten für Biozide/Pflanzenschutzmittel.....</b>	<b>291</b>
4.3.7.6	Management of waste water streams (1).....	293	<b>4.3.7.6</b>	<b>Management von Abwasserströmen (1) .....</b>	<b>293</b>
4.3.7.7	Management of waste water streams (2).....	295	<b>4.3.7.7</b>	<b>Management von Abwasserströmen (2) .....</b>	<b>295</b>
4.3.7.8	Management of waste water streams (3).....	297	<b>4.3.7.8</b>	<b>Management von Abwasserströmen (3) .....</b>	<b>297</b>
4.3.7.9	Waste water streams for obligatory pretreatment or disposal .....	298	<b>4.3.7.9</b>	<b>Abwasserströme mit obligatorischer Vorbehandlung oder Entsorgung .....</b>	<b>298</b>
4.3.7.10	Refractory organic loadings (1).....	300	<b>4.3.7.10</b>	<b>Refraktäre organische Frachten (1) .....</b>	<b>300</b>
4.3.7.11	Refractory organic loadings (2).....	302	<b>4.3.7.11</b>	<b>Refraktäre organische Frachten (2) .....</b>	<b>302</b>
4.3.7.12	Refractory organic loadings (3).....	303	<b>4.3.7.12</b>	<b>Refraktäre organische Frachten (3) .....</b>	<b>303</b>
4.3.7.13	Refractory organic loadings (4).....	304	<b>4.3.7.13</b>	<b>Refraktäre organische Frachten (4) .....</b>	<b>304</b>
4.3.7.14	AOX elimination from waste water streams (1) .....	306	<b>4.3.7.14</b>	<b>Elimination von AOX aus Abwasserströmen (1) .....</b>	<b>306</b>
4.3.7.15	AOX elimination from waste water streams (2) .....	309	<b>4.3.7.15</b>	<b>Elimination von AOX aus Abwasserströmen (2) .....</b>	<b>309</b>
4.3.7.16	AOX elimination from waste water streams (3) .....	311	<b>4.3.7.16</b>	<b>Elimination von AOX aus Abwasserströmen (3) .....</b>	<b>311</b>
4.3.7.17	AOX: removal of iodine compounds from waste water streams by means of nanofiltration.....	313	<b>4.3.7.17</b>	<b>AOX: Entfernung von Jodverbindungen aus Abwasserströmen mittels Nanofiltration .....</b>	<b>313</b>
4.3.7.18	Removal of CHCs and solvents from waste water streams .....	314	<b>4.3.7.18</b>	<b>Entfernung von CKWs und Lösemitteln aus Abwasserströmen.....</b>	<b>314</b>
4.3.7.19	Removal of CHCs from waste water streams (2).....	316	<b>4.3.7.19</b>	<b>Entfernung von CKWs aus Abwasserströmen (2).....</b>	<b>316</b>
4.3.7.20	Removal of CHCs from waste water streams (3).....	318	<b>4.3.7.20</b>	<b>Entfernung von CKWs aus Abwasserströmen (3).....</b>	<b>318</b>
4.3.7.21	Removal of nickel from process waters .....	319	<b>4.3.7.21</b>	<b>Entfernung von Nickel aus Prozesswässern.....</b>	<b>319</b>
4.3.7.22	Heavy metals removal from waste water streams .....	321	<b>4.3.7.22</b>	<b>Entfernung von Schwermetallen aus Abwasserströmen.....</b>	<b>321</b>

4.3.7.23	Recovery of iodine from waste water streams.....	324	4.3.7.23	Rückgewinnung von Jod aus Abwasserströmen .....	324
4.3.7.24	Disposal of waste water streams containing high P loads .....	325	4.3.7.24	Entsorgung von Abwasserströmen mit hohen P-Frachten .....	325
4.3.8	Treatment of the total effluent and related emission levels .....	326	4.3.8	Behandlung des Gesamtabwassers und damit verbundene Emissionswerte.....	326
4.3.8.1	Achievable values for heavy metals in the total effluent .....	326	4.3.8.1	Im Gesamtabwasser erreichbare Schwermetallwerte.....	326
4.3.8.2	Pretreatment of the total effluent by chemical oxidation with H2O2.....	327	4.3.8.2	Vorbehandlung des Gesamtabwassers durch chem. Oxidation mit H2O2 .....	327
4.3.8.3	On-site instead of off-site biological WWTP.....	329	4.3.8.3	Standortteigene anstelle externer biologischer AWBA .....	329
4.3.8.4	Joint treatment with municipal waste water.....	330	4.3.8.4	Gemeinsame Behandlung mit kommunalem Abwasser .....	330
4.3.8.5	Proving the efficiency of off-site waste water treatment.....	332	4.3.8.5	Nachweis der Wirksamkeit externer Abwasserbehandlung.....	332
4.3.8.6	Treatment of the total effluent .....	333	4.3.8.6	Behandlung des Gesamtabwassers.....	333
4.3.8.7	Protection and performance of biological WWTPs (1) .....	335	4.3.8.7	Schutz und Leistungsfähigkeit biologischer AWBA (1) .....	335
4.3.8.8	Protection and performance of biological WWTPs (2) .....	337	4.3.8.8	Schutz und Leistungsfähigkeit biologischer AWBA (2) .....	337
4.3.8.9	COD elimination rates: waste water streams.....	339	4.3.8.9	CSB-Eliminationsraten von Abwasserströmen .....	339
4.3.8.10	Understanding COD emission levels and elimination rates .....	340	4.3.8.10	Zum Verständnis von CSB-Emissionswerten und -Eliminationsraten.....	340
4.3.8.11	BOD elimination rates and emission levels.....	344	4.3.8.11	BSB-Eliminationsraten und -Emissionswerte.....	344
4.3.8.12	AOX elimination rates and emission levels.....	346	4.3.8.12	AOX-Eliminationsraten und -Emissionswerte.....	346
4.3.8.13	LID emission levels .....	348	4.3.8.13	G-Emissionswerte.....	348
4.3.8.14	Nitrogen emission levels.....	350	4.3.8.14	Emissionswerte für Stickstoff .....	350
4.3.8.15	Elimination of inorganic nitrogen from waste waters .....	352	4.3.8.15	Elimination von anorganischem Stickstoff aus Abwässern .....	352
4.3.8.16	Elimination of phosphorous compounds from waste waters .....	353	4.3.8.16	Elimination von Phosphorverbindungen aus Abwässern.....	353
4.3.8.17	Phosphorus emission levels .....	354	4.3.8.17	Emissionswerte für Phosphor .....	354
4.3.8.18	Biomonitoring of effluents from active ingredient production.....	356	4.3.8.18	Biotests zur Überwachung von Abwässern aus der Herstellung von Wirkstoffen.....	356
4.3.8.19	WEA as a management tool for treatment of waste water streams .....	358	4.3.8.19	WEA als ein Managementinstrument für die Behandlung von Abwasserströmen.....	358
4.3.8.20	Online monitoring of toxicity and TOC .....	359	4.3.8.20	Online-Überwachung der Toxizität und des TOC.....	359
4.3.8.21	Monitoring of the total effluent before and after biological treatment .....	361	4.3.8.21	Überwachung des Gesamtabwassers vor und nach der biologischen Behandlung.....	361
4.4	Environmental management tools .....	363	4.4	Umweltmanagement-Instrumente.....	363
<b>5</b>	<b>BEST AVAILABLE TECHNIQUES.....</b>	<b>371</b>	<b>5</b>	<b>BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN.....</b>	<b>371</b>
5.1	Prevention and minimisation of environmental impact .....	373	5.1	Vermeidung und Verminderung von Umweltbelastungen.....	373
5.1.1	Prevention of environmental impact.....	373	5.1.1	Vermeidung von Umweltbelastungen .....	373
5.1.1.1	Integration of environmental, health and safety considerations into process design .....	373	5.1.1.1	Integration von Umwelt-, Arbeitsschutz- und Sicherheitsaspekten in die Prozessentwicklung.....	373
5.1.1.2	Process safety and prevention of runaway reactions .....	374	5.1.1.2	Prozesssicherheit und Verhinderung von durchgehenden Reaktionen .....	374
5.1.2	Minimisation of environmental impact.....	374	5.1.2	Minimierung der Umweltbelastung .....	374
5.1.2.1	Plant design .....	374	5.1.2.1	Anlagenauslegung .....	374
5.1.2.2	Ground protection and water retention options .....	375	5.1.2.2	Bodenschutz und Optionen für die Rückhaltung von verunreinigtem Wasser.....	375
5.1.2.3	Minimisation of VOC emissions .....	376	5.1.2.3	Minimierung der VOC-Emissionen .....	376
5.1.2.4	Minimisation of exhaust gas volume flows and loads.....	376	5.1.2.4	Minimierung von Abgasvolumenströmen und -beladung .....	376
5.1.2.5	Minimisation of volume and load of waste water streams.....	378	5.1.2.5	Minimierung des Volumens und der Fracht der Abwasserteilströme.....	378
5.1.2.6	Minimisation of energy consumption.....	379	5.1.2.6	Verringerung des Energieverbrauchs.....	379
5.2	Management and treatment of waste streams .....	380	5.2	Management und Behandlung von Abfallströmen .....	380
5.2.1	Mass balances and process waste stream analysis .....	380	5.2.1	Massenbilanzen und Analyse der Abfallströme .....	380
5.2.2	Re-use of solvents .....	382	5.2.2	Wiederverwendung von Lösemitteln .....	382
5.2.3	Treatment of exhaust gases .....	382	5.2.3	Abgasbehandlung.....	382
5.2.3.1	Selection of VOC recovery/abatement techniques and achievable emission levels.....	382	5.2.3.1	Auswahl der VOC-Rückgewinnungs-/Minderungstechniken sowie erreichbare Emissionswerte .....	382
5.2.3.2	Recovery/abatement of NOx.....	385	5.2.3.2	Rückgewinnung/Minderung von NOx.....	385
5.2.3.3	Recovery/abatement of HCl, Cl2 und HBr/Br2 .....	386	5.2.3.3	Rückgewinnung/Minderung von HCl, Cl2 und HBr/Br2.....	386
5.2.3.4	NH3 emission levels .....	386	5.2.3.4	NH3-Emissionswerte.....	386

5.2.3.5	Removal of SO <sub>x</sub> from exhaust gases.....	386	5.2.3.5	Entfernung von SO <sub>x</sub> aus Abgasen .....	386
5.2.3.6	Removal of particulates from exhaust gases ....	387	5.2.3.6	Entstaubung von Abgasen .....	387
5.2.3.7	Removal of free cyanides from exhaust gases .	387	5.2.3.7	Entfernung von freiem Cyanid aus Abgasen	387
5.2.4	Management and treatment of waste water .....	387	5.2.4	Management und Behandlung von	
	streams .....	387		Abwasserteilströmen .....	387
5.2.4.1	Typical waste water streams for segregation, .....		5.2.4.1	Typische Abwasserströme für eine getrennte	
	pretreatment or disposal.....	387		Erfassung, Vorbehandlung oder Entsorgung....	387
5.2.4.2	Treatment of waste water streams with relevant		5.2.4.2	Behandlung von Abwasserteilströmen mit	
	refractory organic load.....	388		relevanter refraktärer organischer Fracht..	388
5.2.4.3	Removal of solvents from waste water .....	389	5.2.4.3	Entfernung von Lösemitteln aus	
	streams .....	389		Abwasserströmen.....	389
5.2.4.4	Removal of halogenated compounds from .....	389	5.2.4.4	Entfernung von Halogenverbindungen aus	
	waste water streams .....	389		Abwasserströmen.....	389
5.2.4.5	Pretreatment of waste water streams .....	390	5.2.4.5	Vorbehandlung von schwermetallbelasteten	
	containing heavy metals .....	390		Abwasserströmen.....	390
5.2.4.6	Destruction of free cyanides .....	391	5.2.4.6	Zerstörung freier Cyanide .....	391
5.2.4.7	Biological waste water treatment .....	391	5.2.4.7	Biologische Abwasserbehandlung.....	391
5.2.4.8	Monitoring of the total effluent .....	392	5.2.4.8	Überwachung des Gesamtabwassers.....	392
5.3	Environmental management.....	394	5.3	Umweltmanagement .....	394
<b>6</b>	<b>EMERGING TECHNIQUES.....</b>	<b>395</b>	<b>6</b>	<b>IN DER ENTWICKLUNG BEFINDLICHE</b>	<b>395</b>
	.....			<b>TECHNIKEN .....</b>	
6.1	Mixing improvement .....	395	6.1	Verbesserung der Durchmischung .....	395
6.2	Process intensification .....	397	6.2	Prozessintensivierung .....	397
6.3	Microwave Assisted Organic Synthesis .....	399	6.3	Organische Synthese mittels Mikrowellen.....	399
6.4	Constant flux reactor systems.....	401	6.4	CFR-Reaktoren .....	401
<b>7</b>	<b>CONCLUDING REMARKS.....</b>	<b>405</b>	<b>7</b>	<b>ABSCHLIESSENDE BEMERKUNGEN .....</b>	<b>405</b>
7.1	Quality of the information exchange.....	405	7.1	Qualität des Informationsaustauschs .....	405
7.2	Recommendations for future work .....	406	7.2	Empfehlungen für zukünftige Arbeiten.....	406
	<b>REFERENCES.....</b>	<b>409</b>		<b>LITERATUR.....</b>	<b>409</b>
<b>8</b>	<b>GLOSSARY .....</b>	<b>415</b>	<b>8</b>	<b>GLOSSAR .....</b>	<b>415</b>
8.1	Abbreviations and explanations .....	415	8.1	Abkürzungen und Erklärungen.....	415
8.2	Dictionary .....	423	8.2	Wörterbuch .....	423
<b>9</b>	<b>ANNEXES .....</b>	<b>425</b>	<b>9</b>	<b>ANHÄNGE.....</b>	<b>425</b>
9.1	Description of reference plants.....	425	9.1	Beschreibung der Beispielanlagen .....	425



---

## Verzeichnis der Figures bzw. Abbildungen

Figure 1.1: Sectoral breakdown of EU chemical industry sales (2003) .....	1
Figure 1.2: Number of enterprises and sales by employment size .....	2
Figure 1.3: Management of waste streams .....	4
Figure 1.4: Major chromophores of commercially important dyes .....	5
Figure 1.5: Main uses of organic pigments .....	6
Figure 1.6: Share of the world textile dye market attributable to major manufacturers .....	7
Figure 1.7: Share of the world organic pigments market attributable to main geographic regions .....	7
Figure 1.8: Examples of APIs .....	8
Figure 1.9: Use of vitamins by sectors .....	10
Figure 1.10: Examples of biocides and plant health products .....	11
Figure 1.11: European crop protection market in 2001 showing percentages .....	12
Figure 1.12: Western European market (EU and EFTA) by product sector, 2001 .....	12
Figure 1.13: Real growth in the Western European crop protection market, 1990 – 2001 .....	13
Figure 1.14: Examples of some fragrance and flavour substances .....	13
Figure 1.15: Examples of some optical brighteners .....	14
Figure 1.16: Examples of some flame-retardants .....	15
Figure 1.17: World market for brominated flame-retardant compounds by region .....	15
Figure 1.18: Market composition by flame-retardant material .....	16
Figure 1.19: Examples of some plasticisers .....	16
Figure 1.20: Examples of some organic explosives .....	17
Figure 2.1: Illustrative example of a synthesis using several unit processes .....	21
Figure 2.2: Typical layout for a multipurpose plant .....	22
Figure 2.3: Example for the utilisation of the vessels in a production building .....	23
Figure 2.4: Stirred tank reactor (conventional temperature control, left) and loop reactor (right) .....	24
Figure 2.5: Example of an energy supply setup with two boilers .....	28
Figure 2.6: Typically applied recovery/abatement techniques for exhaust gases on OFC sites .....	30
Figure 2.7: Typically applied recovery/abatement techniques for waste water streams on OFC sites .....	31
Figure 2.8: Typically applied processing units for solvent recovery on OFC sites .....	33
Figure 2.9: Examples of aromatic compounds with a biodegradability of more than 80 % .....	39
Figure 2.10: Examples of aromatic compounds with a biodegradability of less than 80 % .....	39
Figure 2.11: Typical sequence of operations and related waste streams from N-acetylations .....	41
Figure 2.12: Diazotisation and azo coupling .....	43
Figure 2.13: Typical sequence of operations for diazotisation and azo coupling .....	44
Figure 2.14: Common esterification .....	45
Figure 2.15: Typical sequence of operations for esterification .....	46
Figure 2.16: Applied abatement techniques for the waste streams from esterification .....	47
Figure 2.17: Side chain chlorination of toluene derivatives .....	49
Figure 2.18: Typical sequence of operations for the halogenation to distillable products .....	50
Figure 2.19: Typical sequence of operations for halogenation with precipitation of the products .....	50
Figure 2.20: Nitration of an aromatic compound .....	51
Figure 2.21: Typical sequence of operations for a nitration .....	52
Figure 2.22: Typical setup for the manufacture of nitrated alcohols .....	53
Figure 2.23: Catalytic reduction of aromatic nitro compounds .....	56
Figure 2.24: Typical sequence of operations for the reduction of an aromatic nitro compound .....	58
Figure 2.25: Sulphonation of an aromatic system .....	59
Figure 2.26: Typical sequence of operations for a sulphonation .....	60
Figure 2.27: Sulphonation with SO <sub>3</sub> .....	61
Figure 2.28: Sulphonation with SO <sub>3</sub> in liquid phase .....	62
Figure 2.29: Sulphonation with SO <sub>3</sub> in gas-liquid reaction .....	62
Figure 2.30: Sulphochlorination with chlorosulphonic acid .....	63
Figure 2.31: Typical sequence of operations for sulphochlorination .....	64
Figure 2.32: Typical sequences of operations for fermentations and downstream work-up .....	69
Figure 2.33: Applied abatement techniques for the waste streams from fermentation .....	71
Figure 3.1: Composition of VOC emissions from the OFC sector in Spain .....	75
Figure 6.1: Comparison of conventional temperature control and constant flux control .....	401

Abbildung 4.1: : Behandlungsschritte für die Entsorgung von TPPO .....	100
Abbildung 4.2: Schritte der Umwandlung von TPPO zum TPP.....	102
Abbildung 4.3: Gesamtbilanzen einer Wittig-Reaktion mit und ohne TPPO-Recycling.....	102
Abbildung 4.4: Mikroreaktor mit fünf Platten für die Synthese einer Vitaminvorstufe .....	106
Abbildung 4.5: Ein überkritisches Reaktorsystem.....	111
Abbildung 4.6: Ablauf der sicherheitstechnischen Bewertung.....	119
Abbildung 4.7: Iterative Bewertungsstrategie des Normalbetriebes.....	120
Abbildung 4.8: Vergleich zweier Standorte hinsichtlich der Logistik.....	126
Abbildung 4.9: Vergleich zweier Standorte hinsichtlich der Abfallströme einer neuen Produktion .....	126
Abbildung 4.10: Beispiel für eine Vakuumerzeugung ohne Kontamination von Wasser .....	132
Abbildung 4.11: Anordnung für eine Flüssigkeitsringpumpe mit i-Propanol als Ringflüssigkeit .....	134
Abbildung 4.12: Typische Merkmale eines Molchs in der Rohrleitung für den industriellen Einsatz .....	137
Abbildung 4.13: Zwei Wärmeströme .....	141
Abbildung 4.14: Warme Kompositkurve.....	141
Abbildung 4.15: Kompositkurven mit Pinch .....	141
Abbildung 4.16: Schematische Darstellung der Systeme oberhalb und unterhalb des Pinch .....	142
Abbildung 4.17: Wärmetransport über den Pinch hinweg von der Wärmesenke zur Wärmequelle.....	142
Abbildung 4.18: Energetisch gekoppelte Destillation von DMF.....	144
Abbildung 4.19: Beispiel für ein geschlossenes Destillationssystem .....	156
Abbildung 4.20: Getrennte Erfassung von Abwasserteilströmen aus einem Produktionsgebäude.....	158
Abbildung 4.21: Gegenstromproduktwäsche bei der Herstellung von TNT.....	160
Abbildung 4.22: Produktseparation mittels Druckpermeation.....	166
Abbildung 4.23: Vergleich des BSB/TOC-Verhältnisses und Zahn-Wellens-Tests bei Mutterlaugen.....	181
Abbildung 4.24: Beispiel für eine TOC-Bilanz für Abwasserteilströme .....	185
Abbildung 4.25: Beispiel einer AOX-Bilanz für Abwasserteilströme.....	187
Abbildung 4.26: Gesamtkohlenstoff-Profil zweier Produktionslinien.....	190
Abbildung 4.27: Rückgewinnungs-/Minderungstechniken für Abfallströme aus N-Acetylierungen .....	192
Abbildung 4.28: Rückgewinnungs-/Minderungstechniken für Abfallströme aus der Alkylierung mit Alkylhalogeniden.....	195
Abbildung 4.29: Rückgewinnungs-/Minderungstechniken für Abfallströme aus Kondensationen.....	196
Abbildung 4.30: Für Abfallströme aus der Diazotierung und der Azokupplung angewandte Minderungstechniken.....	198
Abbildung 4.31: Rückgewinnungs-/Minderungstechniken für Abfallströme aus Halogenierungen .....	203
Abbildung 4.32: Für Abfallströme aus der Nitrierung angewandte Minderungstechniken .....	207
Abbildung 4.33: Behandlung von Abfallströmen aus der Reduktion von Nitroaromaten .....	209
Abbildung 4.34: Für Abfallströme aus der Sulfonierung angewandte Minderungstechniken .....	214
Abbildung 4.35: Bei Sulfonierungen mit SO <sub>3</sub> angewandte Minderungstechniken.....	216
Abbildung 4.36: Behandlung von Abfallströmen aus Sulfochlorierungen .....	218
Abbildung 4.37: Rückgewinnung von Toluol .....	224
Abbildung 4.38: Rückgewinnung und Trennung einer Toluol/Methanol-Mischung.....	224
Abbildung 4.39: Rückgewinnung von Toluol aus Abgasen .....	225
Abbildung 4.40: Rückgewinnung einer Toluol/Methanol-Mischung aus Abgasen.....	225
Abbildung 4.41: Rückgewinnung von NO <sub>x</sub> aus Abgasen mit einer Wäscherkaskade .....	227
Abbildung 4.42: HCl-Rückgewinnung aus Rauchgas .....	229
Abbildung 4.43: Konzentrationswerte von HCl-Emissionen aus Punktquellen .....	232
Abbildung 4.44: Massenstromwerte von HCl-Emissionen aus Punktquellen .....	232
Abbildung 4.45: Wäschersystem zur Rückgewinnung/Entfernung von HBr und Br <sub>2</sub> .....	234
Abbildung 4.46: Absorption von überschüssigem Chlor.....	236
Abbildung 4.47: Zweistufige Kondensation nach einem Reaktor .....	238
Abbildung 4.48: Modulare Anlage zur thermischen Behandlung von Abgasen und Flüssigabfällen.....	240
Abbildung 4.49: Strippen und thermische Nachverbrennung von Methanol aus Abwasserströmen .....	246
Abbildung 4.50: System zur Rückgewinnung von Acetylen.....	249
Abbildung 4.51: Katalytische Nachverbrennung eines Abgases, das 1,2-Dichlorethan enthält .....	252
Abbildung 4.52: Gekoppelte Aufkonzentration und katalytische Oxidation von VOCs .....	254
Abbildung 4.53: Glättung von Emissionskonzentrationsspitzen .....	259
Abbildung 4.54: Konzentrationswerte von VOC-Emissionen aus OFC-Punktquellen.....	265
Abbildung 4.55: Massenstromwerte von VOC-Emissionen aus OFC-Punktquellen.....	265
Abbildung 4.56: Konzentrationswerte von NO <sub>x</sub> -Emissionen aus Punktquellen .....	268
Abbildung 4.57: Massenstromwerte für NO <sub>x</sub> -Emissionen aus Punktquellen.....	268
Abbildung 4.58: Auswirkung des geänderten NO <sub>x</sub> -Sollwerts der SNCR im Fall von *020A,I* .....	269
Abbildung 4.59: Konzentrationswerte für NH <sub>3</sub> -Emissionen aus Punktquellen .....	272
Abbildung 4.60: Massenstromwerte für NH <sub>3</sub> -Emissionen aus Punktquellen .....	272
Abbildung 4.61: Konzentrationswerte von SO <sub>x</sub> -Emissionen aus Punktquellen .....	274

Abbildung 4.62: Massenstromwerte von SO <sub>x</sub> -Emissionen aus Punktquellen.....	274
Abbildung 4.63: Konzentrationswerte für Staubemissionen aus Punktquellen.....	276
Abbildung 4.64: Massenstromwerte für Staubemissionen aus Punktquellen.....	276
Abbildung 4.65: Zerstörung von Cyaniden.....	277
Abbildung 4.66: Zerstörung von Cyaniden mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	279
Abbildung 4.67: Bei *010A,B,D,I,X* eingeführte Optionen zur Vorbehandlung/Behandlung.....	285
Abbildung 4.68: Gemeinsame Vorbehandlung durch Nassoxidation mit O <sub>2</sub> .....	287
Abbildung 4.69: Ergebnisse der Bewertung von Abwasserströmen externer Herkunft.....	289
Abbildung 4.70: Management von Abwasserströmen in den Referenzanlagen.....	293
Abbildung 4.71: In einer Referenzanlage getroffene Entscheidungen.....	295
Abbildung 4.72: In den Referenzanlagen getroffene Entscheidungen.....	300
Abbildung 4.73: In der Referenzanlage getroffene Entscheidungen.....	304
Abbildung 4.74: AOX-Konzentrationen am Zulauf und Ablauf biologischer AWBA.....	307
Abbildung 4.75: Behandlung AOX-haltiger Abwasserströme.....	309
Abbildung 4.76: Zweistufige Membrananordnung zur Entfernung von AOX aus Abwasserströmen.....	311
Abbildung 4.77: Vorbehandlung von CKW.....	316
Abbildung 4.78: Entfernung von Nickel aus Prozesswässern.....	319
Abbildung 4.79: Auswahl von Abwasserströmen für die Schwermetallbehandlung.....	321
Abbildung 4.80: Behandlung des Gesamtabwassers mit zwei biologischen und einer Aktivkohlestufe.....	333
Abbildung 4.81: NH <sub>4</sub> -N-Emissionswerte für drei ausgewählte Zeiträume von 2002 bis 2004.....	338
Abbildung 4.82: CSB-Eliminationsraten und Emissionswerte biologischer AWBA an OFC- Standorten.....	341
Abbildung 4.83: CSB-Eliminationsprofil für die biologische Behandlung eines Gesamtabwassers.....	342
Abbildung 4.84: Zulauf zu und Einleitung aus einer biologischen AWBA an einem Mehrzweckstandort.....	342
Abbildung 4.85: Abwasservolumenstrom zur biologischen AWBA von *043A,I*.....	342
Abbildung 4.86: BSB-Eliminationsraten in Abhängigkeit von den erreichten BSB-Emissionswerten.....	344
Abbildung 4.87: AOX-Eliminationsraten und -Emissionswerte.....	346
Abbildung 4.88: Aus der Bewertung des Gesamtabwassers abgeleitete Toxizitätswerte.....	348
Abbildung 4.89: Emissionswerte für Stickstoff nach der biologischen AWBA.....	350
Abbildung 4.90: Zu- und Ablaufwerte für P <sub>ges</sub> biologischer AWBA an OFC-Standorten.....	354
Abbildung 4.91: Durchschnittliche akute Resttoxizität im Abwasser von *040A,B,I*.....	356
Abbildung 4.92: Prinzip der Online-Toxizitätsüberwachung.....	359
Abbildung 5.1: BVT für die Auswahl von Techniken zur Rückgewinnung/Minderung von VOC.....	384

---

## Verzeichnis der Tables bzw. Tabellen

Table 1.1: Classification of dyes by use or method of application .....	5
Table 1.2: Restructuring of the major Western European dye manufacturers .....	8
Table 1.3: Economic data for the European pharmaceutical industries .....	9
Table 1.4: Compounds and groups classified as vitamins .....	10
Table 1.5: Pesticide groups according to the type of pest they control .....	11
Table 2.1: Main unit processes and unit operations used in industrial fine organic chemistry .....	19
Table 2.2: Examples for primary intermediates and intermediates .....	20
Table 2.3: Example for the formation of isomers and by-products .....	21
Table 2.4: Direct and indirect cooling .....	27
Table 2.5: Some pump types and their main environmental issues .....	29
Table 2.6: Typical instruments for establishing an emission inventory .....	34
Table 2.7: Overview to sources and pollutants for waste gas emissions .....	35
Table 2.8: Some solvents used in the OFC sector .....	36
Table 2.9: Limit values for the manufacture of pharmaceutical products in the VOC Directive .....	36
Table 2.10: Overview of the sources of waste water streams, contaminants and relevant parameters .....	37
Table 2.11: Selected test methods for the degradation of organic chemicals .....	38
Table 2.12: Example data for waste water streams from esterification .....	46
Table 2.13: Overview of oxidations with inorganic agents .....	54
Table 2.14: Example data for the waste streams from oxidations .....	54
Table 2.15: Comparison of some toxic gases .....	55
Table 2.16: Typical processes involving heavy metals .....	66
Table 2.17: Example data for a waste stream from processes involving heavy metals .....	67
Table 2.18: Example data for the waste streams from fermentation .....	70
Table 2.19: Typical examples of waste streams from formulation activities .....	72
Table 2.20: Typical examples for waste streams from extractions .....	73
Table 3.1: Concentrations and DeNO <sub>x</sub> efficiencies for emissions to air for selected parameters .....	78
Table 3.2: Mass flows values for the emissions from point sources .....	81
Table 3.3: COD and BOD <sub>5</sub> emissions, volume flows and elimination efficiencies .....	84
Table 3.4: Emission data for inorganic parameters and elimination efficiencies .....	86
Table 3.5: Emission values for AOX and toxicities .....	87
Table 3.6: Waste generated by 20 OFC companies in Catalonia, Spain .....	88
Table 7.1: Timing of the work on the BREF for Organic Fine Chemicals .....	405
Table 7.2: Recommendations for future work related to VOC emissions to air .....	406
Table 7.3: Subjects with too little information for an assessment within the BAT concept .....	407
Table 9.1: Description of reference plants .....	428
Tabelle 4.1: Gliederung der Informationen der in diesem Kapitel beschriebenen Techniken .....	89
Tabelle 4.2: Einbeziehung von Umwelt-, Gesundheits- und Sicherheitsaspekten in die Verfahrensentwicklung .....	92
Tabelle 4.3: Anleitung zur Auswahl von Lösemitteln von *016A,I .....	96
Tabelle 4.4: In der Anleitung zur Auswahl von Lösemitteln nach *016A,I* berücksichtigte und bewertete Eigenschaften .....	97
Tabelle 4.5: Beispiel der Entstehung von TPPO bei einem Wittig-Verfahren .....	100
Tabelle 4.6: Vergleich von enzymatischen und chemischen Verfahren .....	103
Tabelle 4.7: Vergleich der Kosten einer Pilotproduktion in einer Chargenanlage und in einem Mikroreaktor .....	107
Tabelle 4.8: Auswirkungen aufgrund von Abweichungen vom chemischen Prozess oder dem anlagentechnischen Betrieb .....	121
Tabelle 4.9: Vorkehrungen bei der Herstellung von Herbiziden am genannten Standort .....	128
Tabelle 4.10: Massenbilanz für die Herstellung von J-Säure (konventioneller Herstellungsprozess) .....	130
Tabelle 4.11: Überarbeitung des Herstellungsprozesses für H-Säure .....	130
Tabelle 4.12: Vergleich der Betriebskosten zweier Anlagen zur Vakuumerzeugung .....	133
Tabelle 4.13: Beispiele für den Einsatz von Molchanlagen .....	138
Tabelle 4.14: Vergleich der Kosten für ein konventionelles Rohrsystem und eine Molchsystem .....	138
Tabelle 4.15: Beispiel zur Veranschaulichung der Abgasvolumina aus der Inertisierung .....	152
Tabelle 4.16: Prozessumstellung zur Vermeidung des Aussalzens .....	163
Tabelle 4.17: Erzielte Umweltvorteile durch Produktabtrennung mittels Druckpermeation .....	166

Tabelle 4.18: Maßnahmen zur Begrenzung der Risiken, die von der Lagerung und dem Umgang mit Phosgen ausgehen .....	174
Tabelle 4.19: Prozessbezogene Analyse von Abfallströmen, Flussdiagramm .....	176
Tabelle 4.20: Prozessbezogene Analyse von Abfallströmen, Eigenschaften der Abwasserströme .....	177
Tabelle 4.21: Beispiel für die Analyse eines Abwasserteilstroms aus einer Mehrprodukteanlage .....	179
Tabelle 4.22: Massenbilanz für einen Chemiestandort .....	183
Tabelle 4.23: Messprofil für einzelne Substanzen (mg/m <sup>3</sup> , Halbstundenmittelwerte) .....	190
Tabelle 4.24: Beispiel für die Behandlung von Abfallströmen aus N-Acetylierungen .....	193
Tabelle 4.25: Beispiele für die Behandlung von Abfallströmen aus der Alkylierung mit Alkylhalogeniden .....	194
Tabelle 4.26: Beispiele für die Behandlung von Abfallströmen aus Kondensationen .....	196
Tabelle 4.27: Beispieldaten für Abfallströme aus der Diazotierung und Azokupplung .....	199
Tabelle 4.28: Beispiele für Abfallströme aus der Herstellung Schwermetallhaltiger Azofarbstoffe .....	200
Tabelle 4.29: Beispiele für Mutterlaugen und Waschwässer aus der Diazotierung/Azokupplung .....	201
Tabelle 4.30: Beispiele für die Behandlung von Abfallströmen aus der Halogenierung .....	204
Tabelle 4.31: Beispieldaten für die Abfallströme aus der Nitrierung .....	206
Tabelle 4.32: Behandlung von Abfallströmen aus der Reduktion von Nitroaromaten .....	210
Tabelle 4.33: Beispieldaten für Abfallströme aus der Sulfonierung .....	212
Tabelle 4.34: Beispiele für bei Sulfonierungen anfallende Abwasserströme .....	213
Tabelle 4.35: Beispiel eines Abfallstroms aus der Sulfochlorierung .....	219
Tabelle 4.36: Beispiele für Abwasserströme aus einer Fermentationsanlage .....	221
Tabelle 4.37: NO <sub>x</sub> -Emissionen aus der Rückgewinnung von NO <sub>x</sub> aus Abgasen .....	228
Tabelle 4.38: Erzielte Emissionswerte im Abgas nach der Rückgewinnung von HCl .....	229
Tabelle 4.39: Erzielte Abwasserwerte am Auslauf der letzten Absorptionsstufe .....	230
Tabelle 4.40: Massenstrom zum HCl-Rückgewinnungssystem .....	230
Tabelle 4.41: Kostenvorteile durch die Rückgewinnung von HCl .....	231
Tabelle 4.42: Emissionen aus einem System zur Rückgewinnung/Entfernung von HBr/Br <sub>2</sub> .....	235
Tabelle 4.43: Erreichbare Emissionswerte für die thermische Abgasbehandlung .....	241
Tabelle 4.44: Übersicht zu Grenzen und Einschränkungen der thermischen Abgasbehandlung .....	242
Tabelle 4.45: Übersicht zu Kosten und wirtschaftlichen Vorteilen der thermischen Abgasbehandlung .....	242
Tabelle 4.46: Berechnung der Kosteneinsparung durch die Substitution von Erdgas .....	243
Tabelle 4.47: Beispiel für die Untersuchung von PCDD/F-, PCB- und PAH-Werten .....	244
Tabelle 4.48: Betriebsdaten des Strippers und der thermischen Nachverbrennung .....	247
Tabelle 4.49: Betriebskosten für die Kombination aus Strippen und thermischer Nachverbrennung .....	247
Tabelle 4.50: Erreichter Emissionswert für 1,2-Dichlorethan .....	252
Tabelle 4.51: Erreichbare Emissionswerte für eine modulare Abgasbehandlung .....	262
Tabelle 4.52: Beispiele für die VOC-Emissionswerte aus Wäschern, die später durch thermische Nachverbrennung ersetzt wurden .....	264
Tabelle 4.53: Beispiele für VOC-Konzentrationen und Massenströme aus Punktquellen .....	264
Tabelle 4.54: Geschätzte Kosten pro entfernter Tonne VOC .....	267
Tabelle 4.55: NO <sub>x</sub> -Emissionen aus thermischen Nachverbrennungen/Verbrennungen .....	269
Tabelle 4.56: Harnstoffverbrauch einer SNCR entsprechend dem NO <sub>x</sub> -Sollwert .....	270
Tabelle 4.57: NO <sub>x</sub> -Emissionsdaten von Nitrierungen und aus der Rückgewinnung verbrauchter Säuren .....	270
Tabelle 4.58: Nach Zerstörung der Cyanide erreichte Emissionswerte .....	277
Tabelle 4.59: Betriebsdaten für die Zerstörung von Cyaniden .....	278
Tabelle 4.60: Erreichte Emissionswerte nach der Zerstörung von Cyaniden .....	280
Tabelle 4.61: Betriebsdaten der Zerstörung von Cyaniden mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	280
Tabelle 4.62: Typische Beispiele für die Zuordnung von Abwasserströmen zu den Behandlungsoptionen .....	285
Tabelle 4.63: Beispiele und Ergebnisse für Abwasserströme, die durch Nassoxidation mit O <sub>2</sub> behandelt wurden .....	288
Tabelle 4.64: Betriebsdaten für die Nassoxidation mit O <sub>2</sub> am Standort *0881,X* .....	290
Tabelle 4.65: Betriebsdaten und Wirkungsgrade der Ozonolyse .....	291
Tabelle 4.66: Vorbehandlung von Abwasserströmen aus der Herstellung von Bioziden/Pflanzenschutzmitteln .....	292
Tabelle 4.67: Abbaubarkeit/Eliminierbarkeit eines Gesamtabwassers nach der Vorbehandlung von Abwasserteilströmen .....	296
Tabelle 4.68: Abwasserströme mit obligatorischer Vorbehandlung oder Entsorgung .....	298
Tabelle 4.69: Beispiel der Beurteilung der aus einem Prozess resultierenden refraktären organischen Fracht .....	300
Tabelle 4.70: AOX-Elimination und resultierende Freisetzungen nach biologischer Abwasserbehandlung .....	306

Tabelle 4.71: Weitere Beispiele für AOX-Elimination.....	307
Tabelle 4.72: Verdeutlichung der Auswirkungen der Vorbehandlung auf den AOX-Zulauf zur biologischen AWBA.....	309
Tabelle 4.73: Typische Eigenschaften der Abwasserströme des Fallbeispiels .....	311
Tabelle 4.74: Entfernung von Lösemitteln aus Abwasserströmen am Beispiel von *082A,I*.....	314
Tabelle 4.75: Kosten für Fällung und Filtration des Regenerates im Vergleich zu den Entsorgungskosten .....	320
Tabelle 4.76: Entfernung von Schwermetallen aus Abwasserströmen und resultierende Emissionswerte .....	321
Tabelle 4.77: Weitere Beispiele für die Entfernung von Schwermetallen und resultierende Emissionswerte .....	322
Tabelle 4.78: Beispiele jodhaltiger Abwasserströme.....	324
Tabelle 4.79: P-haltige Mutterlaugen zur Entsorgung .....	325
Tabelle 4.80: Im Gesamtabwasser erreichbare Schwermetallwerte.....	326
Tabelle 4.81: Anwendungsbeispiele für chemische Oxidation mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	328
Tabelle 4.82: Erreichbare Emissionswerte nach biologischer AWBA .....	335
Tabelle 4.83: Anordnung und N-Emissionswerte der jetzigen biologischen AWBA vor dem Umbau .....	337
Tabelle 4.84: Alternative Behandlung des Gesamtabwassers.....	340
Tabelle 4.85: Faktoren, welche die CSB-Eliminationsraten von biologischen AWBA n beeinflussen.....	341
Tabelle 4.86: In den Referenzanlagen eingeführter Überwachungsplan .....	362
Tabelle 5.1: Parameter für die Bewertung von Abwasserströmen.....	381
Tabelle 5.2: BVT-assozierte VOC-Emissionswerte für nicht-oxidative Rückgewinnungs- oder Minderungstechniken.....	383
Tabelle 5.3: BVT-assozierte VOC-Emissionswerte für thermische Nachverbrennung/Verbrennung oder katalytische Nachverbrennung.....	383
Tabelle 5.4: Auswahlkriterien für die katalytische Nachverbrennung und die thermische Nachverbrennung/Verbrennung.....	384
Tabelle 5.5: BVT-assozierte NO <sub>x</sub> -Emissionswerte.....	385
Tabelle 5.6: BVT-assozierte AOX-Werte für den Zulauf zur standorteigenen biologischen AWBA oder für die Einleitung in das kommunale Abwassersystem .....	390
Tabelle 5.7: BVT-assozierte Schwermetallwerte für den Zulauf zur standorteigenen biologischen AWBA oder für die Einleitung in das kommunale Abwassersystem .....	390
Tabelle 5.8: BVT für die Emissionen aus der biologischen AWBA .....	393

## GELTUNGSBEREICH

Im Mittelpunkt des BREFs “organischer Feinchemikalien” steht die chargenweise Herstellung organischer Chemikalien in Mehrzweckanlagen. Dieses Dokument hebt insbesondere auf die folgenden Abschnitte des Anhangs 1 der IPPC-Richtlinie ab:

- 4.1j Farbstoffe und Pigmente
- 4.4 Pflanzenschutzmittel und Biozide
- 4.5 pharmazeutische Produkte (chemische und biologische Verfahren)

und zusätzlich

- 4.6 Explosivstoffe,

sofern es sich um die Herstellung organischer Verbindungen handelt.

Im Zusammenhang mit der chargenweisen Herstellung in Mehrzweckanlagen spricht dieses Dokument die folgenden Kategorien von Chemikalien an, auch wenn diese nicht im Anhang 1 der Richtlinie ausdrücklich genannt werden:

- organische Zwischenprodukte
- Spezialtenside
- Geschmacksstoffe, Duftstoffe, Pheromone
- Weichmacher
- Vitamine (den pharmazeutischen Produkten zugeordnet)
- optische Aufheller (den Farbstoffen und Pigmenten zugeordnet)
- und Flammschutzstoffe.

Diese Liste ist nicht erschöpfend und es wurde kein spezieller Schwellenwert zur Abgrenzung gegenüber der Herstellung von organischen Grundchemikalien festgelegt. Es wird daher davon ausgegangen, dass an einem OFC-Produktionsstandort auch Monoanlagen zur Herstellung von Produkten mit größerem Produktionsvolumen mit diskontinuierlicher, halbkontinuierlicher oder kontinuierlicher Betriebsweise auftreten.

Der Geltungsbereich umfasst eine enorme Vielfalt von Substanzen. Daher beschreibt dieses BREF nicht die Herstellung einzelner spezifischer Produkte, sondern behandelt umweltrelevante „unit processes“ und „unit operations“ sowie die für einen Standort typische Infrastruktur. Das BREF kann und will kein Ersatz für Lehrbücher über “Green Chemistry” sein und gibt tatsächlich nur allgemeine Hilfestellung für das frühe Stadium der Prozessentwicklung. Das Merkblatt behandelt hauptsächlich die Umstellung von Prozessen und insbesondere das Management von unvermeidlichen Abfallströmen.

### **Die Schnittstelle zum BREF CWW [31, European Commission, 2003]**

Das BREF “Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie” beschreibt Techniken, die im ganzen Spektrum der chemischen Industrie allgemein anwendbar sind. Im Ergebnis wurden nur allgemeine Schlussfolgerungen gezogen, die de-facto die spezifischen Merkmale der Herstellung von organischen Feinchemikalien nicht berücksichtigen konnten. Unter Nutzung der Ergebnisse aus dem BREF CWW als Informationsquelle liefert das BREF OFC eine weitergehende Beurteilung dieser Techniken im OFC-Kontext. Hauptaspekt ist die Auswirkung der Anlagenfahrweise (Chargenbetrieb, Produktionskampagnen, häufiger Produktwechsel) auf die Auswahl und die Anwendbarkeit von Behandlungstechniken, genauso wie die implizite Herausforderung eine Mehrzweckanlage zu managen. Desweiteren wird auf der Grundlage OFC-spezifischer Informationen und Daten die Leistungsfähigkeit untersucht und Schlussfolgerungen gezogen.





## 1 GENERAL INFORMATION

### 1.1 The sector

[18, CEFIC, 2003]

The chemical industry substantially contributes to the EU economy, with sales of over EUR 519000 million and a trade surplus of EUR 65000 million, making it Europe's number one exporter. The chemical industry and all its sectors, especially the Organic Fine Chemicals (OFC) sector, is global in scope, competing on the world market with its products.

The chemical industry is Europe's third largest industry, employing 1.7 million people directly and with an additional 3 million jobs directly supporting the chemical industry. The OFC sector is estimated to employ over 0.6 million people with a turnover of EUR 125000 million. Typical employers include large multinationals with organic fine chemical business units, but over 90 % of all sector companies are either middle-sized or SMEs.

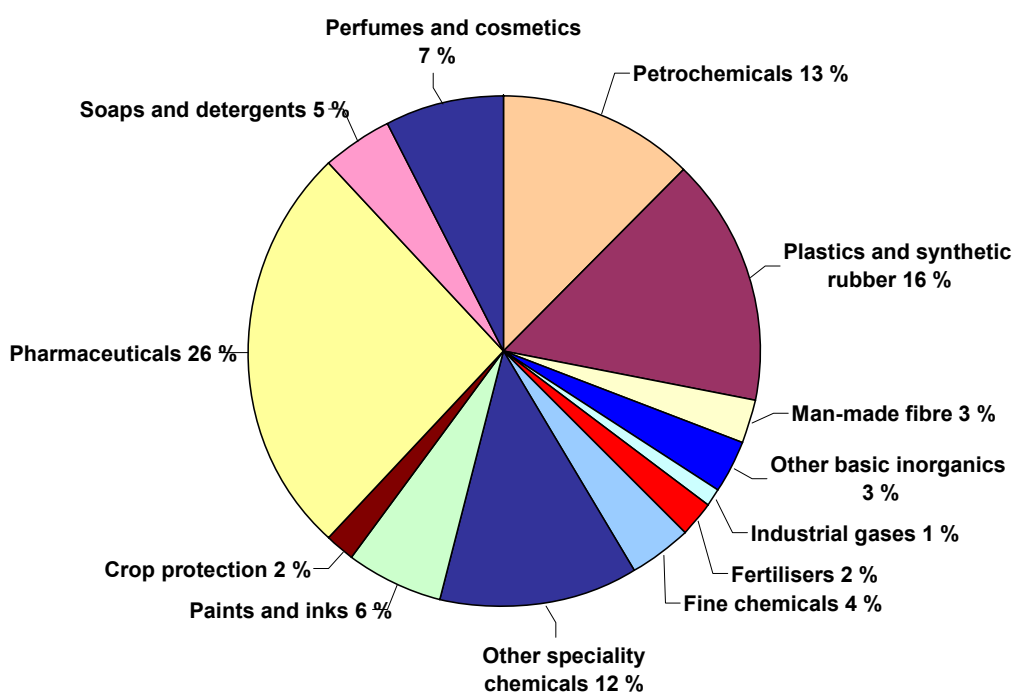


Figure 1.1: Sectoral breakdown of EU chemical industry sales (2003)

Other speciality and fine chemicals are produced in smaller volumes than base chemicals. Speciality chemicals cover the auxiliaries for industry, dyes & pigments, oleo-chemicals, crop protection, and paints & inks. Fine chemicals represent pharma-intermediates, agro-intermediates, and chemical intermediates. Pharmaceutical covers both basic pharmaceutical products and pharmaceutical preparations.

Organic fine chemical manufacturers produce a wide range of chemical substances, which are typically of a high added-value and produced in low volumes, mainly by batch processes in multipurpose plants. They are sold to companies, mostly other chemical companies, serving an immense range of end-user markets, on either a specification of purity or on their ability to deliver a particular effect. Typical major end-user markets are pharmaceuticals, agrochemicals, dyestuffs, flavours and fragrances, speciality polymers, electronics, food additives, and catalysts. Typical of the OFC sector is the manufacture of products or intermediates for internal use, in addition to external sales. The global market has grown at around 4 % per year and is currently valued at around EUR 265000 million (USD 300000 million). Demand patterns affecting typical European OFC manufacturers are:

- continued globalisation of major customers, e.g. pharmaceutical companies, consequently reducing the number of new chemical substances requiring contract manufacture
- continued shift of manufacturing activities to the Far East
- continued rationalisation of large multinationals, leading to more outsourcing of existing and new low volume substances
- increasing costs of regulation, affecting the cost base especially of smaller manufacturers.

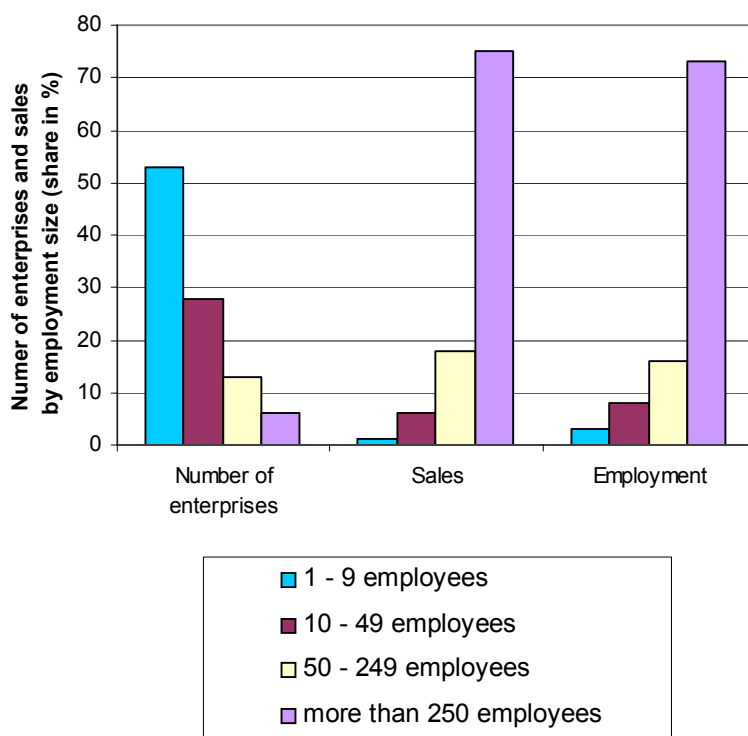


Figure 1.2: Number of enterprises and sales by employment size

OFC manufacturers range in size from very small (<10 staff) to very large multinationals (>20000 staff), with typical manufacturing sites having between 150 and 250 staff.

It is a feature of the sector to complement manufacturing with special customer services such as synthesis, contract manufacture, research and screening and the supply of research and laboratory chemicals. Key attributes of OFC manufacturers are:

- strong management, supported by flexible technical and process skills
- strong application and customer services [99, D2 comments, 2005]
- adoption of international management systems, e.g. ISO 9001, ISO 14001, EMAS and a “Responsible Care Programme”
- ability to perform a range of complex chemistries at scales from kilos to tonnes
- unique technology platforms and willingness to adopt new, proven technologies
- well supported multi-functional assets capable of operating to cGMP when required
- regulatory and analytical infrastructure
- fast-track development and manufacture
- strategic commitment to custom synthesis manufacture
- flexibility and responsiveness
- strong ability of innovation and links with universities and research organisations
- significant efforts to replace hazardous substances [99, D2 comments, 2005].

## 1.2 Environmental issues

The key environmental issues of the OFC sector are:

- emission of volatile organic compounds
- waste waters with potential for high loads of non-degradable organic compounds
- relatively large quantities of spent solvents
- non-recyclable waste in high ratio.

The enormous variety of possibly handled (and emitted) substances also includes highly harmful compounds which may be toxic, suspected of being carcinogenic or being carcinogenic.

The following values may give an impression of the dimensions:

- if a new company with a solvent input of 10000 tonnes per year (which is not unusual) meets the limits of the VOC Directive, overall emissions of 500 tonnes VOC yearly are possible
- if the same company does not operate its own recycling/incineration facilities, the remaining portion of about 9500 tonnes spent solvents have to be disposed of
- for the same company, it would be not unusual to emit 50 tonnes COD yearly, representing organic compounds which were not degraded in the company's waste water treatment plant
- from a larger plant with a more "difficult" production spectrum, an annual emission of 1000 tonnes COD is possible.

### Prevention, minimisation and recovery/abatement of waste streams

The reaction itself and the operations carried out to purify or separate the product create a variety of waste streams (exhaust gases, mother liquors, wash-waters, spent solvents, spent catalysts, by-products) which have to be identified. If a particular waste stream cannot be avoided by process modification, it is a crucial challenge in the multipurpose plant to assign this waste stream to recovery or abatement facilities or to dispose of it as waste (Figure 1.3).

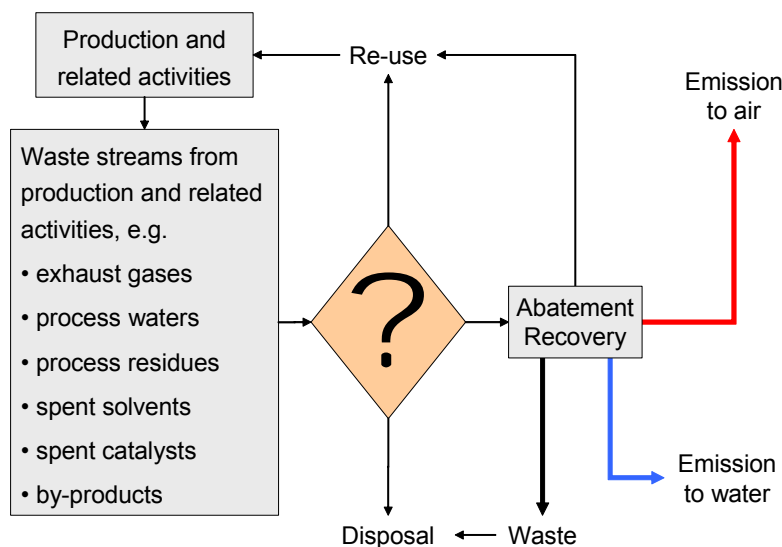


Figure 1.3: Management of waste streams

## 1.3 Some products

### 1.3.1 Organic dyes and pigments

[1, Hunger, 2003, 2, Onken, 1996, 6, Ullmann, 2001, 19, Booth, 1988, 20, Bamfield, 2001, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

#### 1.3.1.1 Overview

Dyes and pigments can be classified according to their chemical structure or their mode of application. The most important commercial products are the azo, anthraquinone, sulphur, indigoid, triphenylmethane and phthalocyanine dyes. Figure 1.4 shows the major chromophores and Table 1.1 shows the classification of dyes by use or method of application.

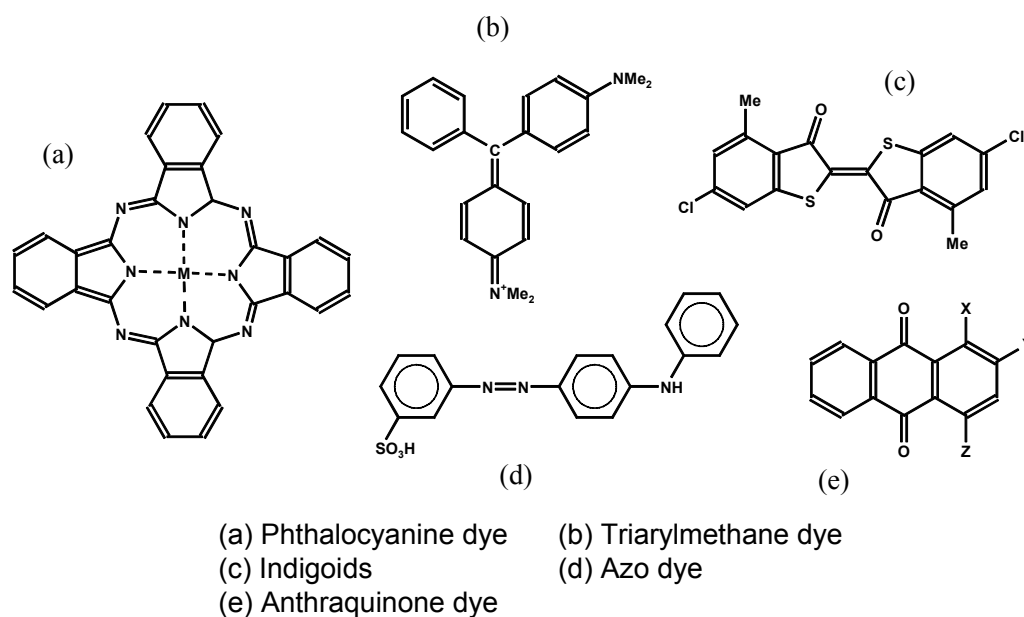


Figure 1.4: Major chromophores of commercially important dyes

Dyeing method	Preferred substrate/ typical application	Principal chemical class	Solubility in water
Reactive dyes	Cotton	Azo, metallised azo, phthalocyanine, anthraquinone	Soluble
Disperse dyes	Polyester, electronic photography	Non-ionic	Insoluble
Direct dyes	Cotton, regenerated cellulose	Anionic, poly-azo	Soluble
Vat dyes	Cellulose fibres	Anthraquinone, indigoids	Insoluble Soluble leuco salts
Sulphur dyes	Cotton	Sulphur dyes	Soluble
Cationic or basic dyes	Paper, polyacrylo nitril, polyesters	Triarylmethane	Soluble
Acid dyes	Nylon, wool, silk, leather, paper, ink-jets		Soluble
Solvent dyes	Plastics, gasoline, oils, waxes	Azo, anthraquinone	Insoluble

Table 1.1: Classification of dyes by use or method of application

Apart from one or two notable exceptions, all dye types used today were discovered in the 1880s. The introduction of the synthetic fibres such as nylon, polyester and polyacrylonitrile during the period 1930 – 1950, produced the next significant challenge. The discovery of reactive dyes in 1954 and their commercial launch heralded a major breakthrough in the dyeing of cotton. Intensive research into reactive dyes followed over the next two decades and is still continuing today.

One important theme in research today is the replacement of tinctorially weak chromogens, such as anthraquinone, with tinctorially stronger chromogens, such as (heterocyclic) azo dyes. Considerable activity is also being dedicated to high tech applications, especially in the electronics and non-impact printing industries.

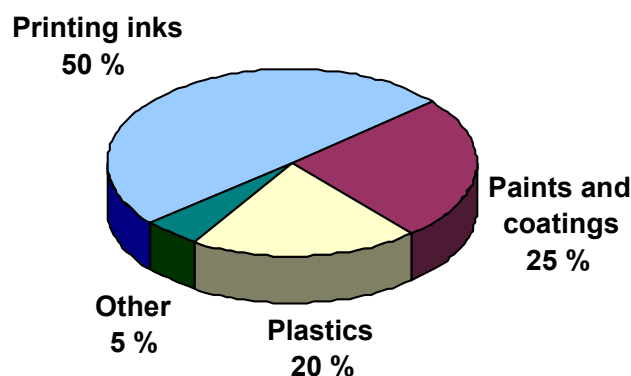
### 1.3.1.2 Pigments

Pigments are defined as colouring agents that are practically insoluble in the application medium, whereas dyes are colouring agents that are soluble in the application medium.

In colouring, the crystalline pigment is applied in the solid state, not in the dissolved form, to the medium being coloured. Both the chemical and the physical properties of the pigments (e.g. particulate size, particulate size distribution, special types of surface and specific surface area, crystal modification, and crystal form) are important for their industrial application.

Many organic pigments and dyes have the same basic chemical structure. The insolubility required in pigments can be obtained by excluding solubilising groups, by forming insoluble salts (lake formation) of carboxylic or sulphonic acids, by metal complex formation in compounds without solubilising groups, and particularly by incorporating groups that reduce solubility (e.g. amide groups).

Figure 1.5 shows the largest areas of use of organic pigments.



**Figure 1.5: Main uses of organic pigments**

The remaining organic pigments (“Other”) are used in textile printing and a number of smaller sectors, including contactless printing processes, office articles and accessories (e.g. coloured pencils, crayons, chalks), and the colouring of wood, cosmetics, and paper.

### 1.3.1.3 Economics

The scale and growth of the dyes industry is linked to that of the textile industry. World textile production has grown steadily to an estimated 35 million tonnes in 1990. The two most important textile fibres are cotton and polyester. Consequently, dye manufacturers tend to concentrate their efforts on producing dyes for these two fibres. The estimated world production of dyes and pigments in 1990 was 1 million tonnes. The rapid growth in the high tech uses of dyes, particularly in ink-jet printing, is beginning to make an impact. Although the volumes in this area remain small in comparison to dyes for traditional applications, the value will be significant because of the much higher price.

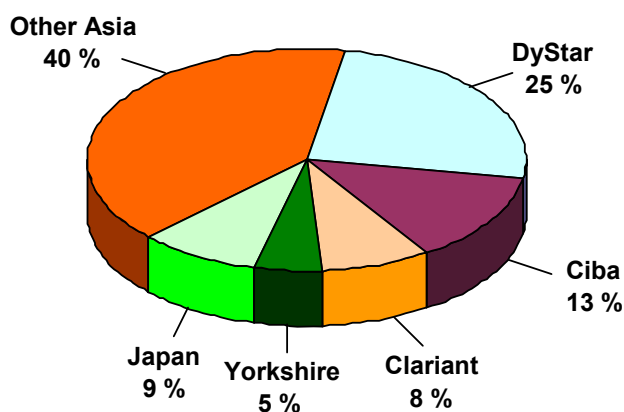


Figure 1.6: Share of the world textile dye market attributable to major manufacturers [20, Bamfield, 2001]

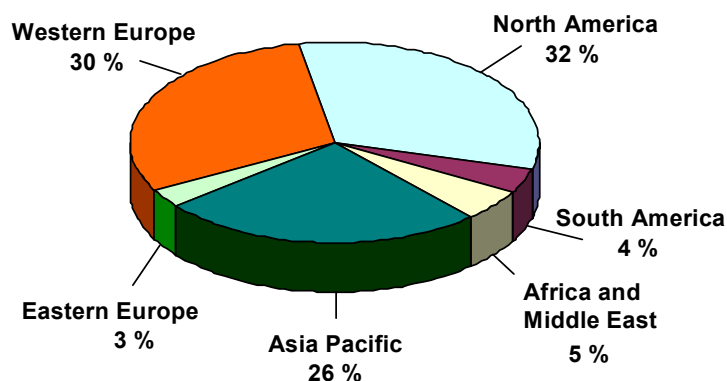


Figure 1.7: Share of the world organic pigments market attributable to main geographic regions [20, Bamfield, 2001]

The Western European share of world production has declined from 95 % in the early 1900s to about 40 %, taking into account that a large part of US manufacture and that of other countries is based on Western European subsidiaries. This decline is coupled with an increase of production in commodity dyestuffs in lower cost countries such as India, Taiwan and China. The world output of organic dyes is estimated to be 750000 tonnes per year [6, Ullmann, 2001].

The major European dye manufacturers have undergone major reorganisations, mergers and acquisitions to focus on “core” activities (Table 1.2).

Country	Current Company	Original companies
Germany	Dystar	Bayer, Hoechst, BASF, textile dyes from Zeneca
Switzerland	Clariant	Sandoz, Hoechst Speciality Chemicals
	Ciba Speciality Chemicals	Ciba-Geigy
UK	Avecia	ICI
	Yorkshire	Crompton and Knowles (US)

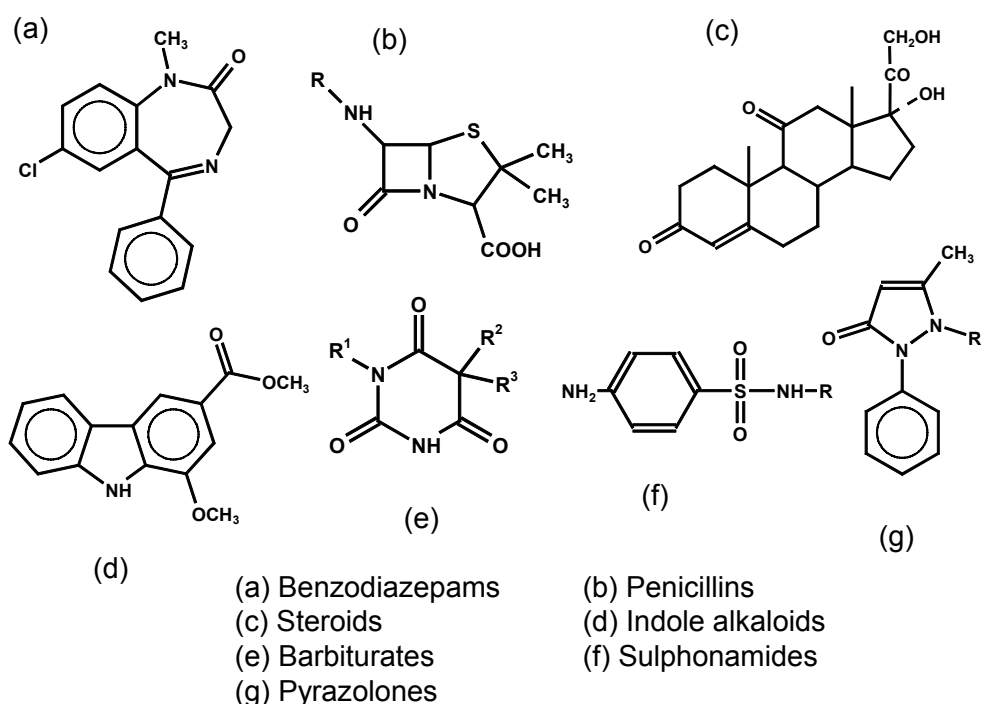
**Table 1.2: Restructuring of the major Western European dye manufacturers**  
[20, Bamfield, 2001]

### 1.3.2 Active pharmaceutical ingredients (APIs)

[2, Onken, 1996, 6, Ullmann, 2001, 21, EFPIA, 2003, 35, CEFIC, 2003]

#### 1.3.2.1 Overview

Active Pharmaceutical Ingredients (APIs) are based on organic molecules which have been synthesised and modified to provide medicinal products and comprise the largest segment of available drugs. Biotechnology is part of the pharmaceutical industry today, but drugs based on organic chemistry remain the largest part of R&D and comprise the largest percentage of new drugs launched yearly. Figure 1.8 gives some examples, but in reality the variety in the world is enormous.



**Figure 1.8: Examples of APIs**

#### 1.3.2.2 Legal requirements and process modifications

Where API manufacture on a site requires the observance of the rules of current Good Manufacturing Practice (cGMP) or approval by the European Medicine Evaluation Agency (EMA), the United States Food and Drug Administration (FDA) or other applicable medicine approval authorities, process modifications can be only carried out fulfilling the required variation procedure. This represents a serious obstacle for the redesign of existing processes. This is even more the case if the API is supplied to a number of different marketing application holders (which is the case for about 75 % of the total volume of API production).



### 1.3.2.3 Economics

The pharmaceutical industry is a major industrial asset to the European economy, strongly research-based and one of the best performing high technology sectors. Europe produces more than 40 % of the world's pharmaceutical output by value, making it still the world's leading manufacturing location ahead of the US (over 30 %) and Japan (20 %).

	1985	1990	2000	2001
	<b>EUR millions</b>			
R&D expenditure	4300	7900	17000	18900
Pharmaceutical market value at manufacturer's prices	27600	42100	87000	98700
Pharmaceutical market value at retail prices	43200	67900	131000	151600
	<b>Employees</b>			
Employment	437600	505000	540000	582300

**Table 1.3: Economic data for the European pharmaceutical industries**  
[21, EFPIA, 2003]

Although Europe still leads the world in pharmaceutical manufacturing, the US has taken the lead in innovation in terms of R&D investments and the introduction of new pharmaceuticals, e.g. patenting biomedicines.

Like many other industries, the pharmaceutical industry is undergoing change. In addition to constantly assimilating new technologies into its research and adjusting to changing market and regulatory environments, a number of pharmaceutical company mergers are taking place.

The pharmaceutical industry is highly fragmented. The largest companies have less than 5 % of the worldwide market share for pharmaceuticals. Perhaps as a result, mergers and acquisitions have become more frequent. Some examples are the merger of the two British companies Glaxo and Wellcome; the merger of the life sciences operations of Hoechst, Marion Merrill Dow, Rousell, and Rorer in a series of transactions to form Aventis; Sanofi merged with Synthelabo; Novartis which was formed by a merger of the Swiss companies Ciba Geigy and Sandoz; and the merger of Astra and Zeneca to form AstraZeneca.

### 1.3.3 Vitamins

[2, Onken, 1996, 6, Ullmann, 2001]

Vitamins are essential, organic compounds which are either not synthesised in the human and animal organism or which are formed only in insufficient amounts. Pro-vitamins can be converted to the vitamin in the body. A typical representative of the pro-vitamins is  $\beta$ -carotene, which is split into two molecules of vitamin A in the organism.

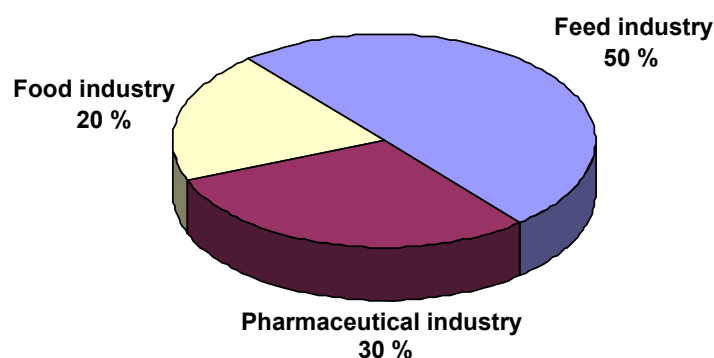
Vitamins are classified not chemically but by their activity. The historical distinction between fat- and water-soluble vitamins has been retained to this day, since the solution properties are important not only for the occurrence, but also for the behaviour of vitamins in the organism (resorption, transport, excretory pathways, and storage).

Fourteen compounds or groups of compounds have been classified as vitamins (Table 1.4).

The worldwide market value for vitamins as a bulk product is estimated to be EUR 25600 million (DEM 50000 million) per year [6, Ullmann, 2001].

Compound/group	Chemical family	Single substance	Production in tonnes per year
<b>Vitamin A</b>	Retinols	Vitamin A <sub>1</sub>	2700
		β-carotene	100
		Other carotenoids	400
<b>Vitamin D</b>	Calciferols	Vitamin D <sub>3</sub>	25
<b>Vitamin E</b>	Tocopherols, tocotrienols	α-tocopherol	7000
<b>Vitamin K</b>	Phylloquinone		
<b>Vitamin B<sub>1</sub></b>	Thiamin		
<b>Vitamin B<sub>2</sub></b>	Riboflavin		2000
<b>Vitamin B<sub>3</sub></b>	Nicotinacid amide		12000
<b>Vitamin B<sub>6</sub></b>	Pyridoxal group		
<b>Vitamin B<sub>12</sub></b>	Cobalamins		12
<b>Vitamin C</b>	L-ascorbic acid		40000
<b>Pantothenic acid</b>			
<b>Biotin</b>			
<b>Folic acid</b>			
<b>Niacin</b>			

Table 1.4: Compounds and groups classified as vitamins

Figure 1.9: Use of vitamins by sectors  
[6, Ullmann, 2001]

### 1.3.4 Biocides and plant health products

#### 1.3.4.1 Overview

[2, Onken, 1996, 23, US EPA, 2003]

Biocides and plant health products are substances or mixtures of substances intended for preventing, destroying, repelling, or mitigating any pest. A more common term for these products is “pesticides”, which is taken to include herbicides and other groups as detailed below.

Pests are living organisms that occur where they are not wanted or where they cause damage to crops or humans or other animals. Table 1.5 gives an overview of the types of biocides and plant health products according to the type of pest they control, and Figure 1.10 gives some examples of biocides and plant health products derived by chemical synthesis.

Pesticide group	Pest group	
Insecticides	Pest insects	[23, US EPA, 2003]
Herbicides	Weeds	
Fungicides	Fungi	
Acaricides	Mites	
Nematocides	Plant-parasitic nematodes	
Molluscicides	Gastropods (snails)	
Rodenticides	Rodent (e.g. mice)	
Microbiocides	Bacteria, viruses	

Table 1.5: Pesticide groups according to the type of pest they control

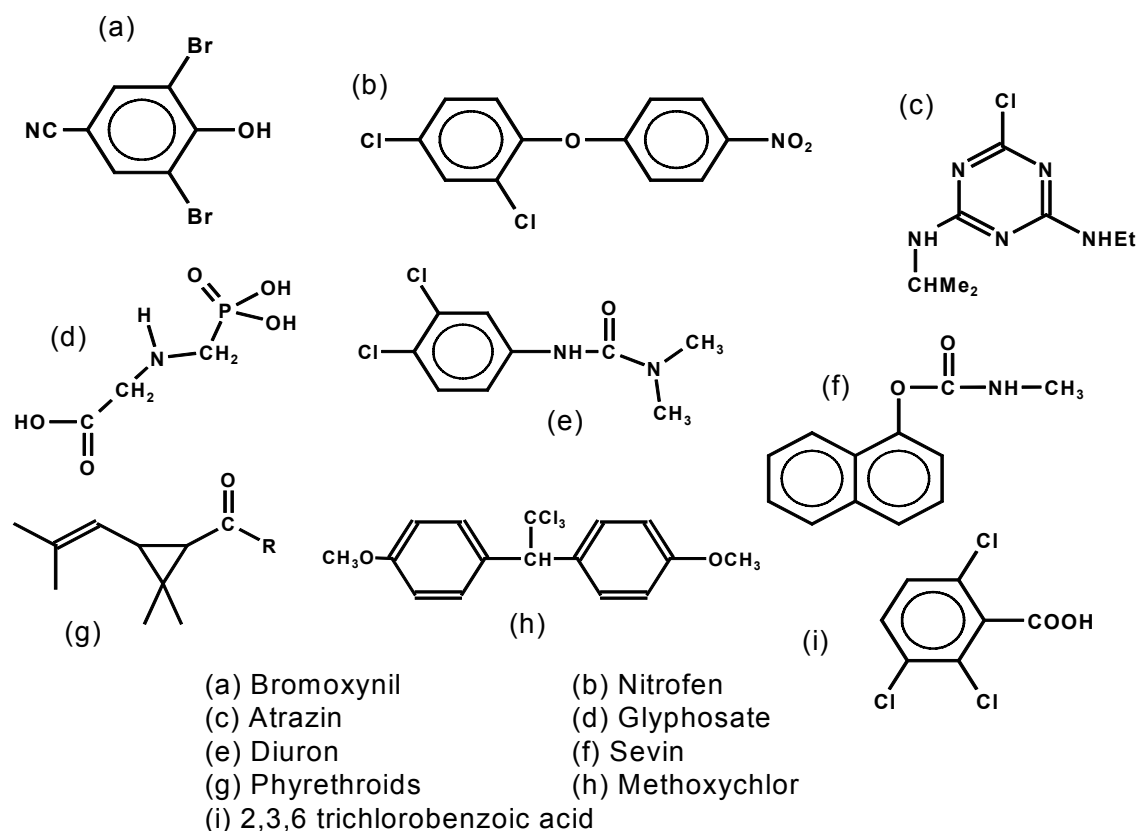


Figure 1.10: Examples of biocides and plant health products

### 1.3.4.2 Process modifications in manufacturing crop protection agents

[56, Jungblut, 2004]

Depending on the country requirements, usually the manufacturing route, description of the starting materials and a specification have to be explained. A modification, which may result in a change to the technical specification, can require some additional studies. For example, changes in the purity of an active ingredient may modify its toxicological or ecotoxicological profile or its ability to be formulated into a plant protection product. The crop protection manufacturing process is subject to specific regulations for any changes to the once approved process via the submission of a “5-batch analysis”. This has to show that the proposed change does not affect the minimum purity of the active ingredient or the maximum levels of any other impurities or lead to the presence of any new impurities.

### 1.3.4.3 Economics of crop protection

[22, ECPA, 2002, 32, CEFIC, 2003], [56, Jungblut, 2004]

Not all biocides and plant health products are used for crop protection but only the following information has been submitted.

Over the past ten years, the European crop protection market has been affected by highly volatile economic and political conditions. Despite the pressure that the agricultural sector has been subjected to, the market for crop protection products in the EU continues to be the second largest in the world after North America. Figure 1.12 and Figure 1.13 give an overview of the market composition and development in Europe.

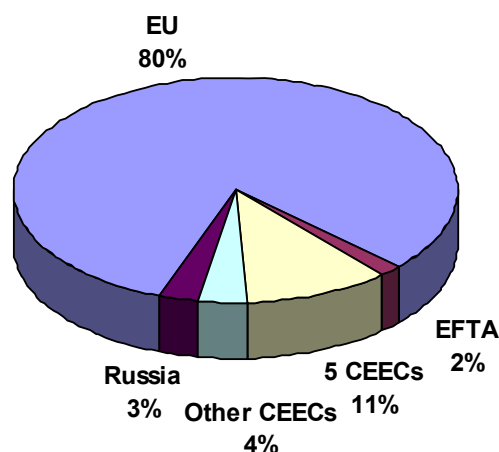


Figure 1.11: European crop protection market in 2001 showing percentages

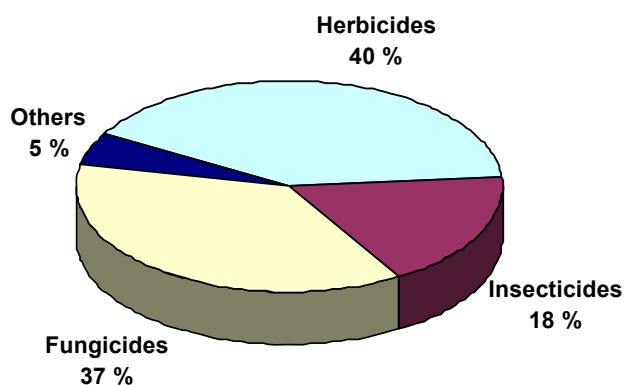


Figure 1.12: Western European market (EU and EFTA) by product sector, 2001

Over the past ten years, the relatively poor performance of the global market (see Figure 1.13) has resulted in considerable consolidation, with a number of companies leaving the market. From a European perspective, the most significant moves have been the merger of Zeneca and Novartis to form Syngenta, the acquisition of Cyanamid by BASF, and the purchase of Aventis by Bayer (so bringing the former operations of Rhone-Poulenc, Hoechst, Schering, Boots and Fisons into one company). Six companies now dominate the global market, with three of these (Syngenta, BASF and Bayer) based in Europe. The other three US companies (Monsanto, Dow and Dupont) all have significant subsidiaries in the EU.

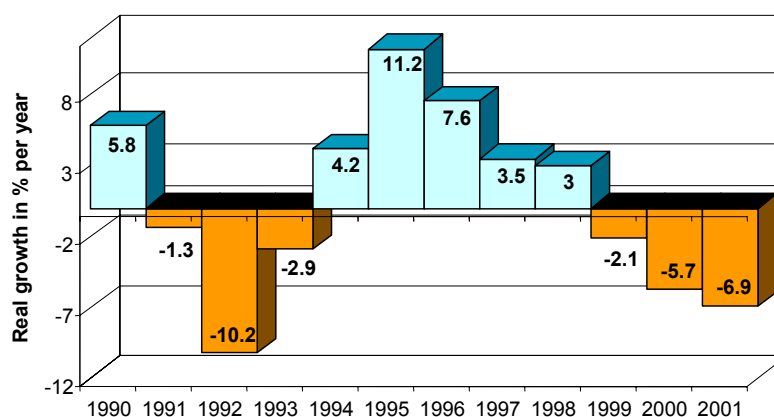


Figure 1.13: Real growth in the Western European crop protection market, 1990 – 2001

### 1.3.5 Fragrances and flavours

[6, Ullmann, 2001]

Fragrance and flavour substances are comparatively strong smelling organic compounds with characteristic, usually pleasant odours. They are used in perfumes and perfumed products, as well as for the flavouring of foods and beverages. Whether a particular product is called a fragrance or a flavour substance depends on its use. Natural products are obtained directly from plant or animal sources by physical procedures. Nature identical compounds are produced synthetically, but are chemically identical to their natural counterparts. Artificial flavour substances are compounds that have not yet been identified in plant or animal products for human consumption. Nature identical aroma substances are, with very few exceptions, the only synthetic compounds used in flavours besides natural products. Figure 1.14 gives some examples.

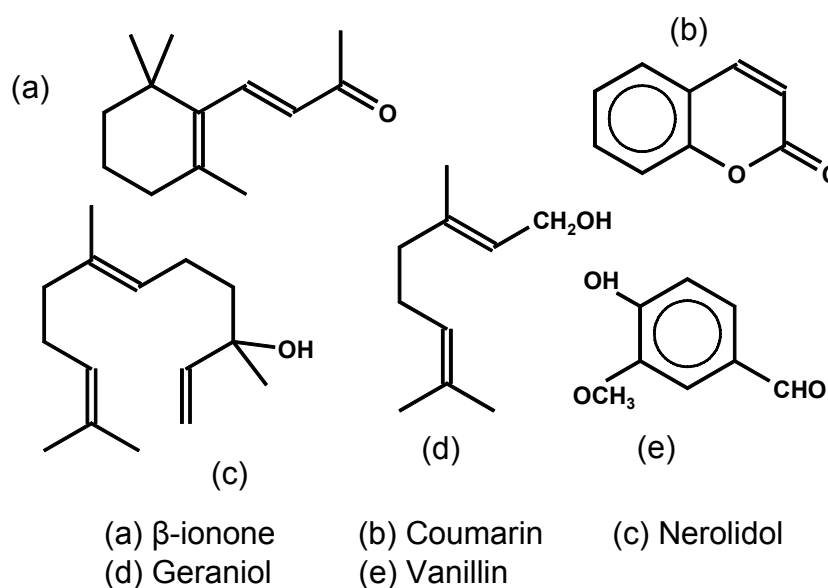
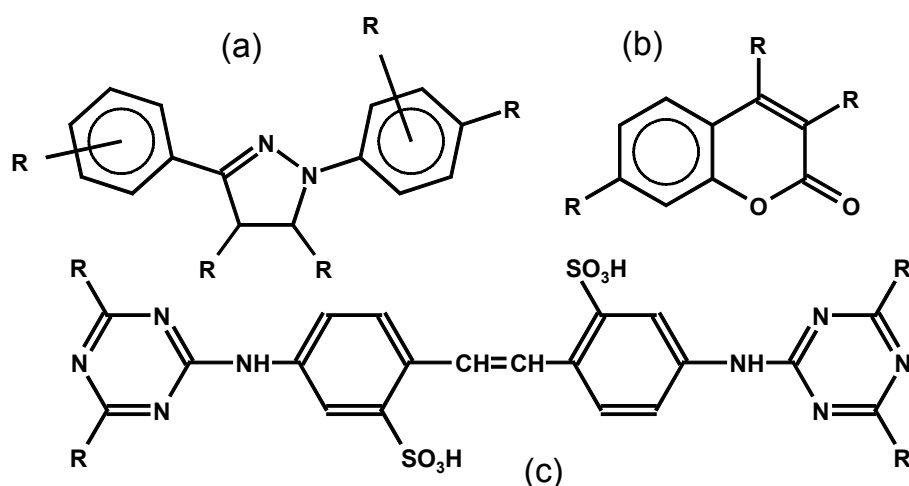


Figure 1.14: Examples of some fragrance and flavour substances

### 1.3.6 Optical brighteners

[2, Onken, 1996, 6, Ullmann, 2001]

Optical brighteners or, more accurately, fluorescent whitening agents, are colourless to weakly coloured organic compounds that, in solution or applied to a substrate, absorb ultraviolet light (e.g. from daylight at c. 300–430 nm) and re-emit most of the absorbed energy as blue fluorescent light between c. 400 and 500 nm. In daylight, optical brighteners can thus compensate for the aesthetically undesirable yellowish cast found in white industrial substrates, such as textiles, papers, or plastics. Figure 1.15 gives some examples.



(a) Diphenyl pyrazolines (b) Coumarins (c) Stilbenes

Figure 1.15: Examples of some optical brighteners

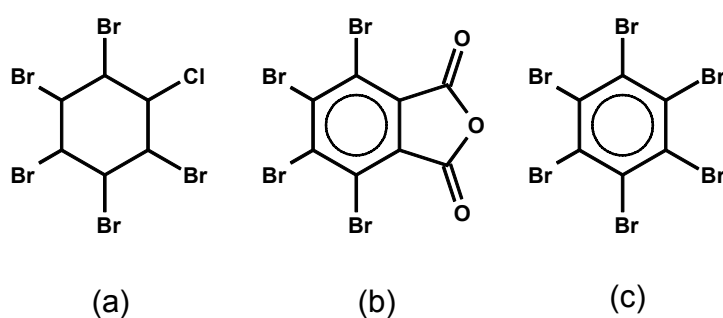
### 1.3.7 Flame-retardants

[6, Ullmann, 2001, 24, EFRA, 2003]

Flame retarded materials are modified or treated to be more resistant to ignition than non-flame retarded materials, or to have slower rates of flame spread in a major fire that is initiated by some other source; however, the flame retarded article will still ultimately burn.

Organic flame-retardants are often brominated compounds. The HBr from their decomposition is very effective in deactivating free radicals in the vapour phase. The formation of new radicals is also reduced as less heat is generated, and the entire combustion process is slowed.

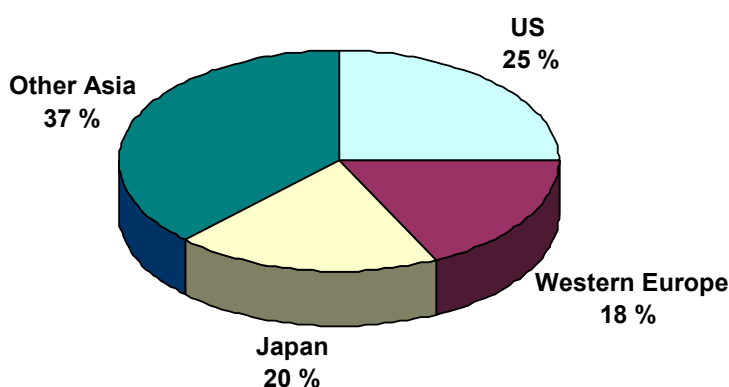
Chlorinated compounds function in the same manner. In practice, often twice as much compound containing chlorine is required as compound containing bromine. The difference approaches the atomic mass ratio for the two halogens, i.e.  $79.90: 35.45 = 2.25$ . Figure 1.16 gives some examples.



(a) Pentabromo chloro cyclohexane  
 (b) Tetrabromo phthalic anhydride  
 (c) Hexabromo benzene

**Figure 1.16: Examples of some flame-retardants**

In 2001, the market value of brominated flame-retardant compounds was EUR 864 million (USD 774 million), related to a worldwide consumption of 774000 tonnes. Figure 1.17 and Figure 1.18 show the world market share and the market composition, respectively.



**Figure 1.17: World market for brominated flame-retardant compounds by region**

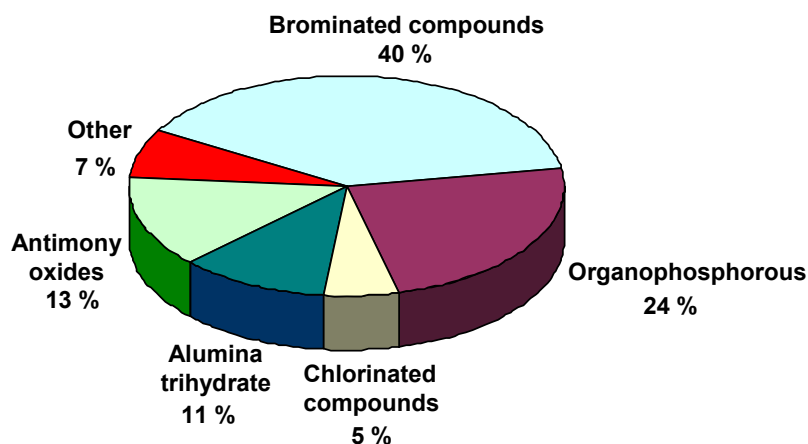


Figure 1.18: Market composition by flame-retardant material

### 1.3.8 Plasticisers

[6, Ullmann, 2001]

A plasticiser is a substance incorporated into a material to increase its flexibility, workability, or distensibility. A plasticiser may reduce the melt viscosity, lower the temperature of the second-order transition, or lower the elastic modulus of the product. Plasticisers are inert, organic substances with low vapour pressures, predominantly esters, and react physically with high polymers to form a homogeneous physical unit, whether it be by means of swelling or dissolving or any other. At present some 300 plasticisers are manufactured, of which at least 100 are of commercial importance. Figure 1.19 shows some of the most widely used plasticisers.

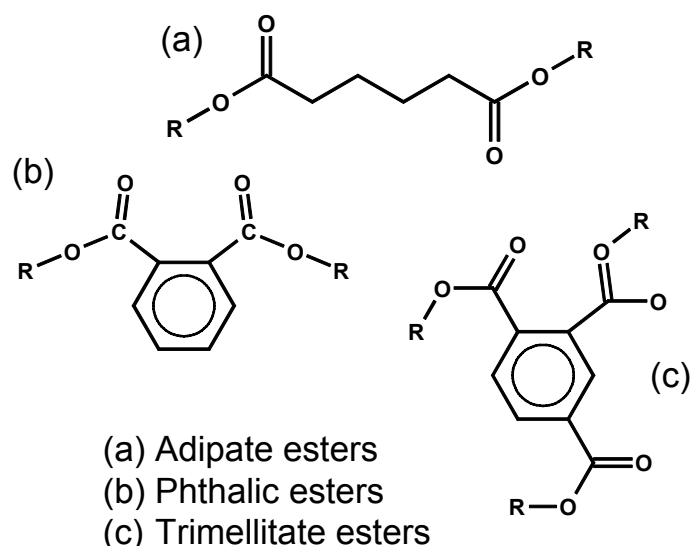


Figure 1.19: Examples of some plasticisers

In 1996, production of plasticisers in Western Europe amounted to  $1253 \times 10^3$  tonnes per year and in the United States to  $636 \times 10^3$  tonnes per year [99, D2 comments, 2005]. In terms of plasticiser types, the majority of this tonnage (>85 %) is standard phthalate (esters of phthalic anhydride with C8 – C10 alcohols). The reasons for this are the relatively low price and readily available feedstocks. The remainder of the market is taken up by phthalate esters of other alcohols, speciality phthalates, adipates, trimellitates, and other esters.



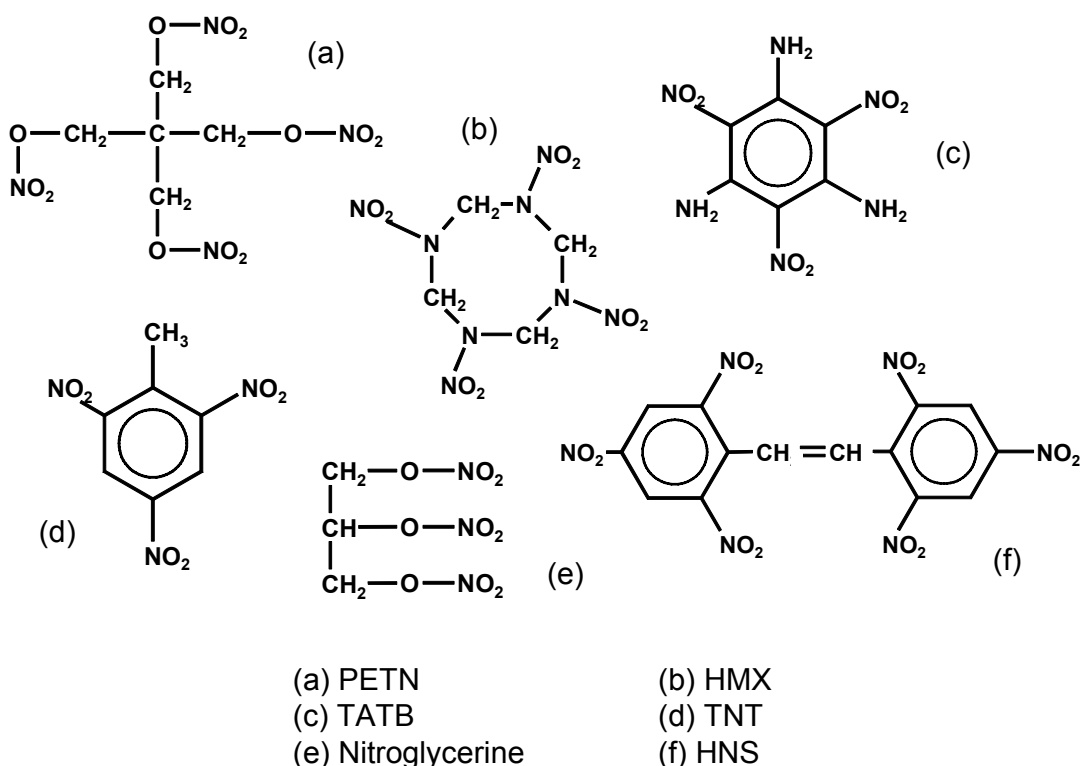
### 1.3.9 Explosives

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Organic chemical explosives are classified as “secondary explosives” [6, Ullmann, 2001] and represent active ingredients extensively used in energetic products such as dynamites and smokeless powders. Figure 1.20 gives some examples.

Physical explosives (usually considered only as “blasting agents”) are produced by the mixing of non-explosive materials (or materials not intended to be explosive) e.g. diesel oil, ammonium nitrate, and sodium perchlorate.

Explosives are dangerous goods (class 1 ADR) and consequently, due to safety concerns Member States have established special regulations covering their transport, storage and manufacturing. Nearly every change in manufacturing processes and operations requires authorisation by national security authorities.



**Figure 1.20: Examples of some organic explosives**

Secondary explosives are used for industrial and military purposes. Production is carried out by private companies in many countries, e.g. UK, Germany, Norway, Sweden, Switzerland, Portugal. In Spain, production was shared between a national company and private ones until 2004. Nowadays, all Spanish companies are privately operated and owned. In France, military secondary explosives are manufactured by a national company.

Production figures and prices are usually not available, but as an example, the yearly production of civil explosives (both inorganic and organic, including mixtures or blasting agents) in Spain and Portugal amounts to about 95000 tonnes. Only about 9000 tonnes of these are organic explosives produced by chemical methods.



## 2 APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES

This chapter describes a range of processes and techniques applied in the OFC sector, often by giving examples. The selection is based on the information provided and is restricted to examples where the provided information enables the discussion of environmental issues.

### 2.1 Conception: unit processes and operations

[16, Winnacker and Kuechler, 1982], [55, CEFIC, 2003]

The chemistry of fine organic intermediates and products shows an enormous diversity. This results in the problem that at first sight – with regard to environmental issues – no OFC installation seems to be comparable to another. But in reality the number of processes and operations used remains reasonably small and only a limited number of environmental issues have to be discussed.

The primary chemicals used for the manufacture of products such as dyes, pharmaceuticals or biocides are called intermediates and are prepared on an industrial scale from basic organic (usually aromatic) raw materials by various chemical procedures (unit processes). The choice of physical procedures which are applied is limited in a similar way (unit operations). The main unit processes and operations are listed in Table 2.1, which, however, is not conclusive. Often, the route taken to go from the basic organic raw material to the target product is via several unit processes (see Figure 2.1) and possibly includes several unit operations.

Unit processes	Unit operations
Acylation	Charging reactants and solvents
Addition	Inerting
Alkylation	Reaction
Carboxylation	Discharging
Carboxymethylation	Crystallisation
Condensation	Filtration
Diazotisation and modification of the diazo group	Product washing
Esterification	Drying
Halogenation	Extraction
Nitration	Electro dialysis
Oxidation	Absorption
Rearrangements	Phase separation
Reduction	Adsorption
Substitution	Distillation
Sulphitation	Milling
Sulphonation	Apparatus cleaning

**Table 2.1: Main unit processes and unit operations used in industrial fine organic chemistry**

### 2.1.1 Intermediates

[6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker and Kuechler, 1982, 19, Booth, 1988]

The number of intermediates actually or potentially available is very large and the technology of their manufacture is an important part of industrial organic chemistry.

Starting raw materials are aromatic hydrocarbons, such as benzene, toluene, naphthalene, anthracene, pyrene, phenol, pyridine and carbazol, as well as a wide range of aliphatic compounds like, e.g. alcohols, carbonic acids, heterocyclic compounds.

Aromatic hydrocarbons undergo four electrophilic substitution reactions – the Friedel-Crafts reaction, halogenation, nitration and sulphonation – as well as oxidation and reduction. The reactions lead to substituted hydrocarbons (primary intermediates).

Most manufacturing processes for primary intermediates are run continuously and with dedicated equipment, because of the large production volume. Subsequent modification steps are usually carried out in batches. Table 2.2 gives some examples. “One pot” synthesis indicates that several reaction steps are carried out without work-up of the intermediates.

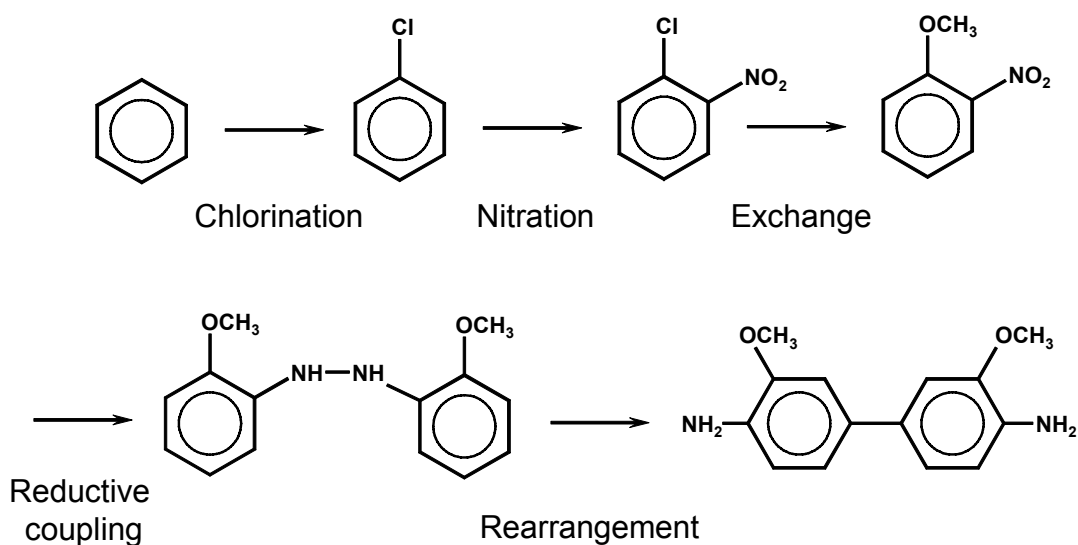
	Compound	Unit process	Mode of operation	Use
<b>Primary intermediate</b>	Nitrobenzene	Nitration	Continuous	
	Chlorobenzene	Chlorination	Continuous	
	p-toluene sulphonic acid	Sulphonation	Continuous	
	o-nitroaniline	Exchange	Continuous	
<b>Intermediates</b>	4-chloro-3-nitrobenzene sulphonic acid	Sulphonation	Batch	Dyes
	2,3,4-trichloro-6-nitrophenol	Exchange	Batch, semi-batch	Pesticides
	Bromamine acid	Sulphonation Amination Sulphonation Bromination	Batch, “one pot”	Dyes
	Pyrazolone	Diazotisation Condensation	Batch, “one pot”	Pharmaceuticals Dyes

**Table 2.2: Examples for primary intermediates and intermediates**

## 2.1.2 Isomers and by-products

The stepwise introduction of substituents and their subsequent modification (see Figure 2.1), in combination with the unavoidable drastic reaction conditions (e.g. reactivity of halogens, oxidative effects of concentrated sulphuric/nitric acids, higher reaction temperatures for deactivated aromatics), can lead to an increasing number of side reactions and unwanted by-products, e.g.:

- position isomers
- higher and lower substituted compounds
- modification of substituents
- oxidation products
- by-products derived from the by-products if work-up is omitted (“one pot synthesis”).



**Figure 2.1: Illustrative example of a synthesis using several unit processes**

Often recovery and re-use of isomers or by-products is technically possible (e.g. as starting material in other plants or sectors). But in many cases a recovery appears difficult due to economical, ecological or legal requirements. If a recovery is not possible, unwanted isomers/by-products have to be separated from the product and contribute to waste or waste water streams.

The nitration of toluene given in Table 2.3 can be used as an illustrative example. In this case, the isomers are separated and purified by distillation.

Starting material	Process	Isomers	By-products
Toluene	Nitration with HNO <sub>3</sub>	o-Nitrotoluene (59.5 %) m-Nitrotoluene (4 %) p-Nitrotoluene (36 %)	Nitrophenols Nitrocresols Nitrohydroxy benzoic acids Phenylnitromethane Tetranitromethane

**Table 2.3: Example for the formation of isomers and by-products**

## 2.2 Multipurpose plants

Multipurpose plants enable the operator to manufacture different products with a certain flexibility according to market requirements. Figure 2.2 gives an impression of the arrangement in a typical plant, which uses gravity flow for efficient material transport. The main components in the multipurpose plant are:

- raw material storage (warehouse, tank farm)
- reactors and vessels
- finished and intermediate storage
- utilities (e.g. cooling, vacuum, steam, cleaning)
- process control systems
- feed tanks (usually upper floors)
- purification and separation equipment
- recovery and abatement facilities
- blow-off systems and catch tanks.

Production campaigns with batch wise, semi-batch or continuous operation of reactors and facilities for product work-up alternate with shutdown, cleaning and start-up situations.

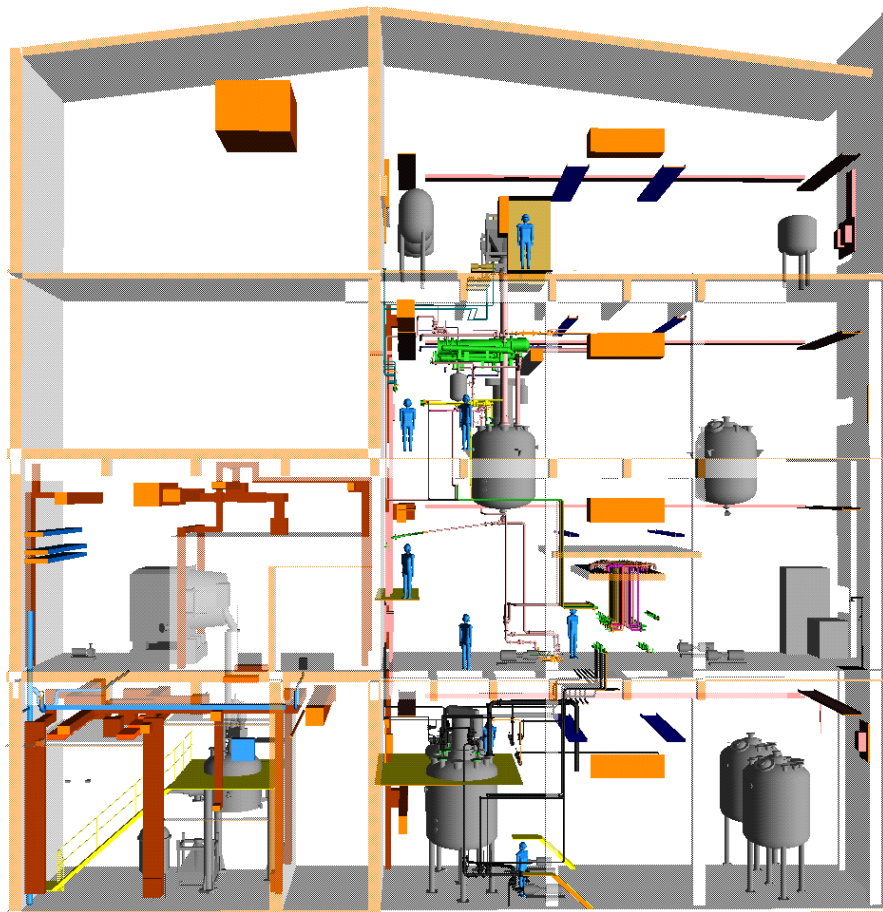


Figure 2.2: Typical layout for a multipurpose plant

The example schedule given in Figure 2.3 shows the utilisation of 17 vessels in a production building on a multipurpose plant with 22 different products/intermediates (shown as different colours). This picture could vary drastically over the year due to a possibly changed market situation. The use of the capacity varies from 60 to 95 %. Lower values would be critical from an economic point of view. Higher values would represent a real challenge from an operational point of view.

Vessel	September 2003																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
1	█	█	█	█	█			█	█	█	█	█			█	█	█	█	█			█	█	█	█	█			█	█	█
2	█	█	█	█	█			█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█
3	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█					█	█	█	█	█	█	█	█	█	█					
4	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█
5		█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█
6	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█
7								█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█
8	█	█	█	█	█			█	█	█	█	█			█	█	█	█	█	█			█	█	█	█	█	█	█	█	█
9	█	█	█	█	█			█	█	█	█	█			█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█
10	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█			█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█
11	Out of service																														
12								█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█
13	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█
14	█	█	█	█	█			█	█	█	█	█			█	█	█	█	█	█			█	█	█	█	█	█	█	█	█
15			█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█
16	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█
17	█	█	█	█	█			█	█	█	█	█			█	█	█	█	█	█			█	█	█	█	█	█	█	█	█

Figure 2.3: Example for the utilisation of the vessels in a production building

## 2.3 Equipment and unit operations

### 2.3.1 Reactors

[6, Ullmann, 2001]

The main equipment in multipurpose plants is the **stirred tank reactor**, which fulfils the flexibility requirements arising from the varied physical states of the materials being used (e.g. dry powders, wet solids, pastes, liquids, emulsions, gases).

The vessels are required to withstand a range of process conditions (e. g. temperature, pressure, corrosion) and are thus usually made of stainless steel, rubber- or glass-lined steel, enamel coated, or other special materials. The mechanical design of the agitator baffles and cooling systems is constrained by the need to attach and maintain the rubber or glass lining.

Other characteristics:

- used for both batch and continuous mode, as well as in cascades
- sized up to 60 m<sup>3</sup> (fermentation reactors up to about 1000 m<sup>3</sup>)
- usually dished bottom (reactions may be carried out under pressure)
- equipped with one or more stirrers to ensure the requested mixing degree, heat-exchange performance, etc.
- jackets or half pipe coils are often fitted around the vessel to provide heat transfer
- wall baffles are installed inside to prevent the gross rotation (“swirl”) of the contents with the stirrer.

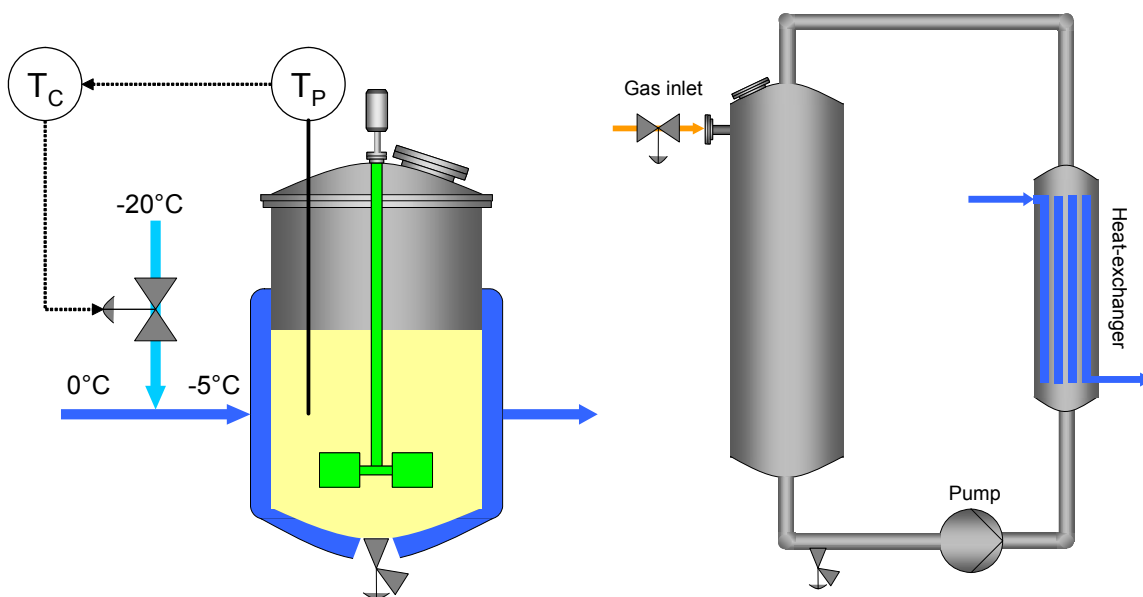


Figure 2.4: Stirred tank reactor (conventional temperature control, left) and loop reactor (right)

Other used reactor types are, e.g:

- loop reactors (closed loop or continuous loop)
- bubble columns (closed loop or continuous loop)
- pipe reactors
- tubular reactors.



### 2.3.1.1 Liquid addition to reactors

[18, CEFIC, 2003]

Liquids are added to reaction vessels for a number of reasons, e.g.

- raw material charge as part of a recipe for a batch reaction
- raw material for a semi-batch reaction (i.e. reacts as it is charged)
- adjustment of reactant concentrations
- refluxing to control the reaction temperature
- quenching to stop a reaction
- cleaning.

Many factors, such as material properties, operational mode, reactor temperature and pressure, reactor contents as well as related management/procedures and training are taken into account for designing or reviewing this operation.

The common methods of charging include:

- pumping from storage tanks, process vessels, road cars, IBCs, drums
- gravity flow
- pressurised gas transfer (compressed air, nitrogen, etc.)
- vacuum transfer
- manual charging [99, D2 comments, 2005].

For information on material transfer with pigging systems see Section 4.2.8.

Vessels must be protected from over/under pressure by construction design, safety relief systems and/or appropriate control systems.

The **environmental issue** is the displacement of gas/vapours from the reactor into a vent system during filling (if gas balancing is not possible). The vent system discharges via a recovery/abatement system if treatment is required or directly to the air.

### 2.3.2 Equipment and operations for product work-up

[18, CEFIC, 2003, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

#### 2.3.2.1 Drying

Many different dryer types are available and are in use. They include among others: fluidised bed dryers, vacuum dryers, spray dryers, band/belt dryers.

Common **environmental issues** are the:

- removal of gases or vapour of the solvent together with
- finer solid material.

Therefore, dryers are usually connected to a dust collection system (cyclones, filters, scrubbers) and/or VOC recovery/abatement systems (scrubbers, adsorption, condensers).

### 2.3.2.2 Liquid-solid separation

Liquid-solid separation is used, e.g. for the separation of a precipitated product, catalyst, solid impurities. The spectrum of the available and used equipment is wide and includes decanters, decanter centrifuges, sieves, sand filters, rotary drum filters, band filters, plate filters, Nutsche filters, membrane systems, centrifuges.

The **environmental issues** are linked to the properties of the liquid. The main aspects are:

- VOCs from vents
- organic or aqueous mother liquors or washes.

These are usually treated by applying recovery or abatement techniques.

### 2.3.2.3 Distillation

Distillation is carried out to separate or purify volatile components from less volatile components. A distillation unit always consists of a means of heating the feed, the column or the vapour line (with many alternatives of packing to achieve specific results) and a heat-exchanger to condense the vapours.

The main environmental issues are:

- energy efficiency (efficient design, insulation, heating, cooling)
- emissions to air from the condenser vent in case of atmospheric distillations
- waste streams (which can be re-used or recovered, or disposed of)
- wastes from cleaning.

### 2.3.2.4 Liquid-liquid extraction

Liquid-liquid extraction or solvent extraction is a separation process which is based on the different distribution of the components to be separated between two liquid phases.

Liquid-liquid extraction is primarily applied where direct separation methods such as distillation and crystallisation cannot be used or are too costly. Liquid-liquid extraction is also used when the components to be separated are heat sensitive (e.g. antibiotics) or relatively non-volatile.

Extraction apparatus can be classified into countercurrent columns, centrifugal extractors, and mixer-settlers. In a simple case, even a stirred tank may be applicable. All industrial equipment designs use the principle of dispersing one of the two liquids into the other in order to enlarge the contact area for mass transfer.

The main **environmental issues** are linked to the properties of the liquids:

- VOCs from vents
- organic or aqueous mother liquors.

These are usually treated by applying recovery or abatement techniques.

### 2.3.3 Cooling

[57, UBA, 2004]

Cooling can be carried out directly or indirectly (Table 2.4). For information on indirect cooling see also Section 4.2.9. Direct cooling is also used as a reaction stopper in emergency situations.

	Operation	Description	Environmental issue
Direct	Water injection	Direct cooling is carried out by injection of water, usually to cool down vapour phases	Waste water streams loaded with vapour contaminants
	Addition of ice or water	Addition of ice or water is carried out to adjust temperature of processes (e.g. to enable temperature jumps or shocks)	Increased volume of waste water streams
Indirect	Surface heat-exchange	Indirect cooling is provided by surface heat-exchangers, where the cooling medium (e.g. water, brines) is pumped in a separate circuit	Cooling waters and spent brines

**Table 2.4: Direct and indirect cooling**

### 2.3.4 Cleaning

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Due to the frequent product changes, well established cleaning procedures are required to avoid cross-contamination, e.g. for the production of intermediates and APIs.

The cleaning of equipment, such as reactors, centrifuges and sieves is carried out using water, sodium hydroxide, hydrochloric acid, acetone, specific solvents and steam, depending on the equipment or substances to be cleaned. The cleaning process is finished with water to rinse or with an organic solvent (water free rinsing) where the drying of the equipment is important.

The cleaning process can be carried out in different ways:

**With hoses:** Cleaning is carried out with pressurised water from a hose to reduce water consumption.

**Cleaning-in-place units (CIP):** Different systems of cleaning have been established to limit emissions and to improve efficiency, such as the CIP system, Cleaning-in-place allows equipment to be cleaned directly inside with water scatterers under pressure and allows cleaning liquids to be recovered (where the operator is not concerned about cross-contamination). CIP also enables the operator to carry out the cleaning process without the need to take the equipment apart or for workers to enter the vessels.

The main **environmental issues** are:

- waste water streams loaded with residual substances from processes or cleaning
- VOC releases to air from the use of solvents
- and solvents containing residual substances from processes or cleaning.

### 2.3.5 Energy supply

[43, Chimia, 2000]

Two main sources of energy are consumed on the typical site:

- steam
- electricity.

Generally, only steam is produced on-site and electricity is supplied by an external source. Cogeneration by self-production of electricity and steam is advantageous on large sites.

Energy is normally provided by boilers equipped with turbines fitted with burners for natural gas and fuel oil, with gas being the main fuel (about 95 %). Spent solvents are often used as a fuel together with gas.

Figure 2.5 shows an example for a setup with two boilers sharing an exhaust gas recuperator. Here the smaller boiler (boiler 1 which produces 80 tonnes steam/hour) is mainly used in summer and the larger boiler (boiler 2 which produces 160 tonnes steam/hour) mainly in winter, when the steam demand is higher. The recuperator cools down the exhaust gas from 130 °C to about 45 °C and warms the water from 20 °C to about 60 °C. About 3.8 MW heat is recovered.

Steam and electricity can also be provided by on-site combined cycle power plants, thermal oxidisers or incinerators.

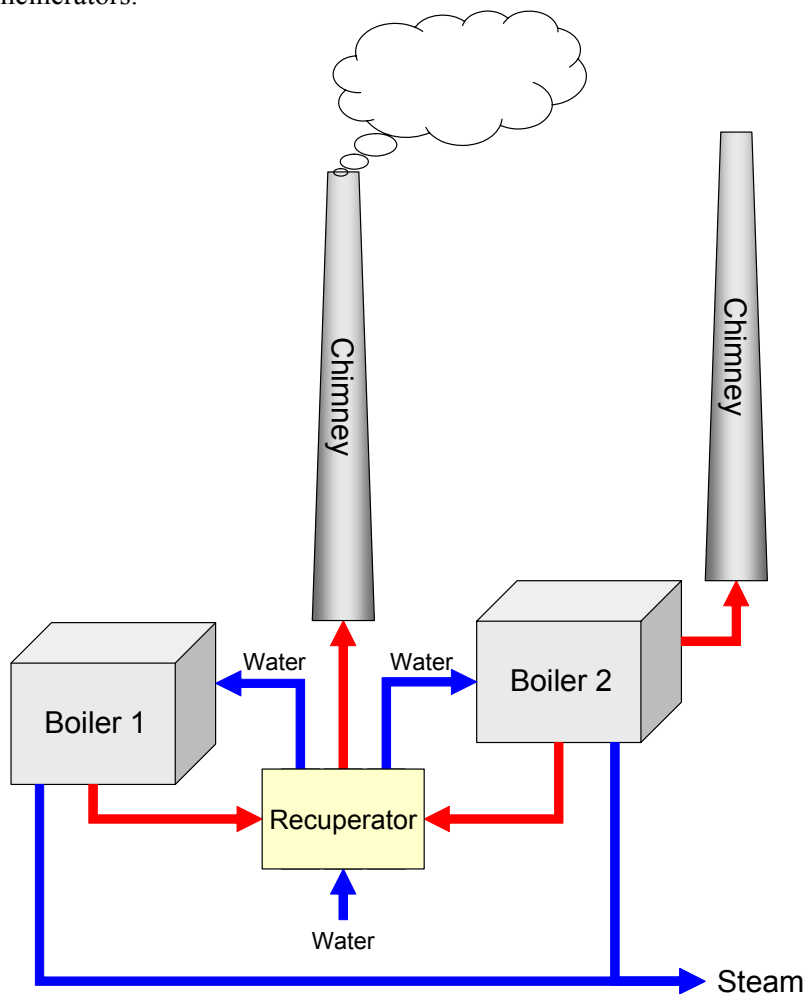


Figure 2.5: Example of an energy supply setup with two boilers

### 2.3.6 Vacuum systems

[9, Christ, 1999]

Many processes in organic chemistry are operated under vacuum. A number of criteria influence the selection of a vacuum pump, such as the required pressure difference, volume flows, temperature, etc. The choice of the pump type is relevant also from the environmental point of view. Table 2.5 gives an overview to some pump types and the environmental issues.

Pump type	Medium	Main environmental issues
Liquid ring vacuum pump	Water	Water ring pumps cause relatively large amounts of waste waters streams. If VOCs are present, these contaminate the waste water stream. Especially halogenated hydrocarbons can be a problem
	Solvent	Contamination with the pumped substance, typically connected to a recovery system
Dry vacuum pump	No medium, no lubrication	No contamination of any medium
Dry vacuum pump	No medium, with lubrication	The lubrication oil has to be collected and disposed of

**Table 2.5: Some pump types and their main environmental issues**

For information on vacuum generation see also Sections 4.2.5 and 4.2.6.

### 2.3.7 Recovery/abatement of exhaust gases

[15, Köppke, 2000]; [31, European Commission, 2003], \*019A,I\*

Figure 2.6 gives an overview of the recovery/abatement techniques applied to exhaust gases. Oxidisers include thermal and catalytic oxidation. The choice of a particular technique or a particular combination of techniques depends on the contaminants present and especially on the VOC concentration, flow and the variations in concentration and flow. Additionally, various types of filters can be used to recover particulates.

Events of planned or emergency shutdowns may require back-up systems or modifications of schedules and hours of operation.

Primary and secondary condensers (non-cryogenic) are directly attached to the reactors. If VOC rich exhaust gases are treated by thermal oxidation, other streams can be used as the oxygen source, e.g. VOC lean or odorous streams.

#### Thermal oxidisers and incinerators

In this document, the term “thermal oxidation” is used where applied to the gas phase, however, where co-treatment of gas, liquids and/or solids is carried out, then “incineration” is used.

The **gas collection system** consists of the source enclosure, vents and pipes. The gas flowrate is minimised by encasing the source as far as feasible. **Explosion risks** are controlled by the installation of flammability detectors inside the collection system and by keeping the gas mixture securely below the lower explosion limit (“LEL”, usually below 25 % LEL), above the higher explosion limit or by inertisation.

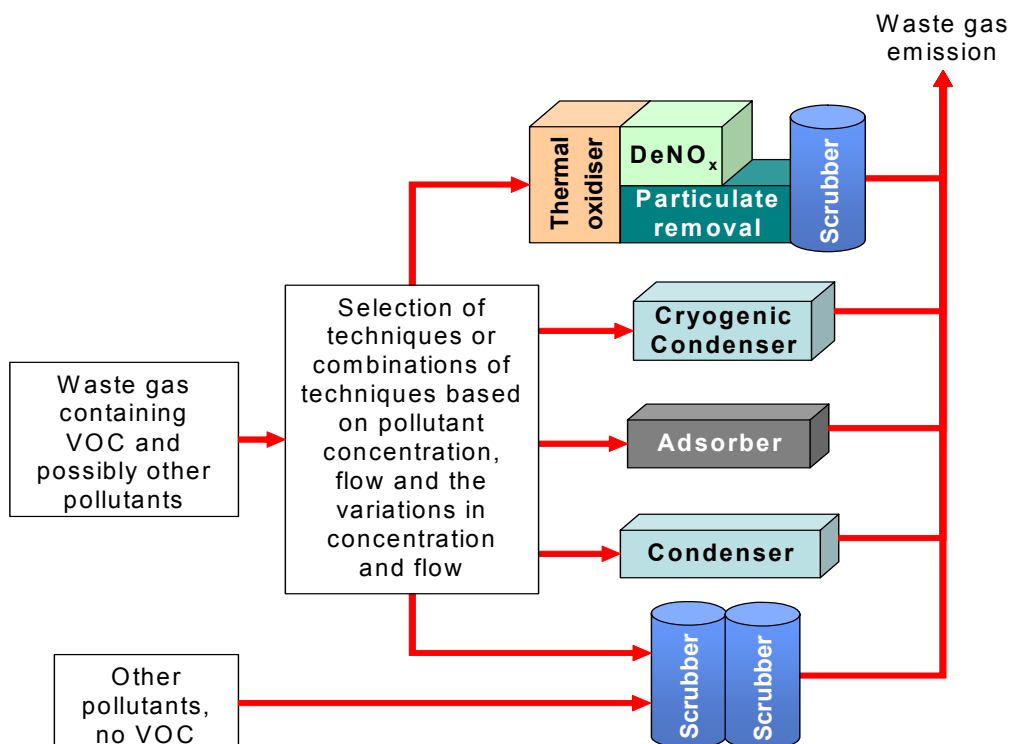


Figure 2.6: Typically applied recovery/abatement techniques for exhaust gases on OFC sites

### 2.3.8 Recovery/abatement applied to waste water streams

Figure 2.7 gives an overview of the applied recovery/abatement techniques applied to waste water streams. The total effluent is normally treated in a biological WWTP, on-site or together with other waste water in off-site plants (in most cases municipal).

Particular waste water streams which are not suitable for biological treatment are segregated and separately pretreated or disposed of as waste (e.g. incineration).

In order to ensure a uniform input level for the biological WWTP as much as possible, a sufficient buffer volume is provided. Providing equalisation can often efficiently reduce toxicity to a level where it will not adversely impact the operations of a biological WWTP.

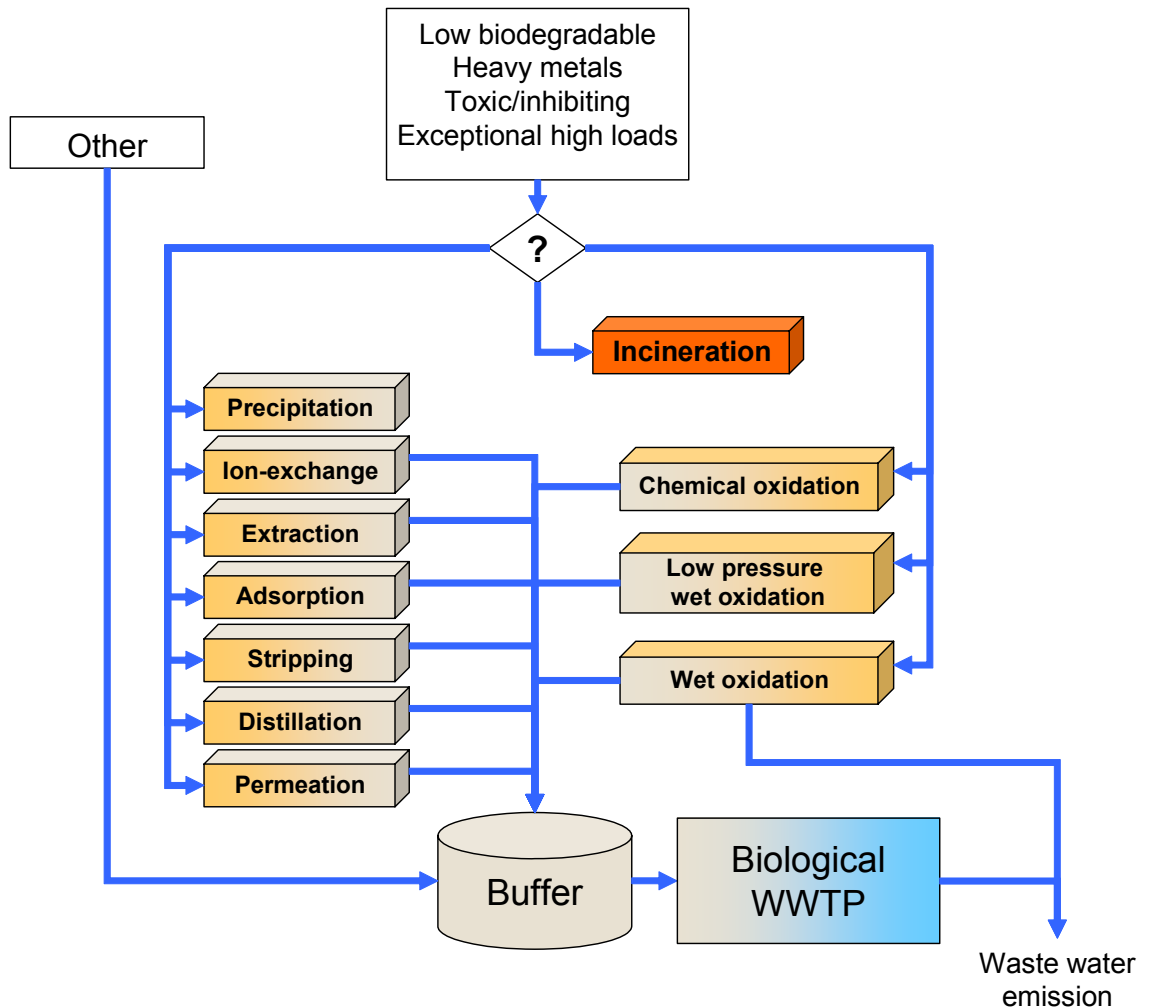


Figure 2.7: Typically applied recovery/abatement techniques for waste water streams on OFC sites

### 2.3.9 Groundwater protection and fire fighting water

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003], \*019A,I\*

The aim is to avoid the disruption of production operations and to avoid the discharge of substances hazardous to water. The strategy for groundwater protection is based on three major aspects:

- (1) stable and leak-proof facilities
- (2) adequate retention volumes for spillages and fire-fighting water
- (3) adequate monitoring and control equipment including alarms as well as qualified personnel.

Typical measures for catching spills, wash-waters from cleaning, or possibly contaminated rainwater from production or materials transfer areas are:

- concrete or asphalt base with sealed liners or impermeable paints
- bunded areas or basements for production areas
- monitoring of storm-water for organic content, pH and conductivity before discharge
- retention ponds for fire fighting water and contaminated storm-water.



### 2.3.10 Solvent recovery

\*019A,I\*

Solvent recovery is carried out on-site or off-site. Figure 2.8 shows the typically applied processing units.

Factors that influence whether a solvent is recovered are:

- purity requirements for internal re-use in the process (e.g. cGMP requirements)
- purity requirements for commercial re-use
- complexity of the purification process to reach the required purity, e.g. if mixtures form azeotropes
- gap between the boiling points in the case of solvent mixtures
- purchase costs for the fresh solvent compared to the work-up costs
- amount of waste streams created
- safety requirements
- other, e.g. process variation procedures under cGMP.

The waste streams can be re-used or recovered, but many need to be considered for a disposal route.

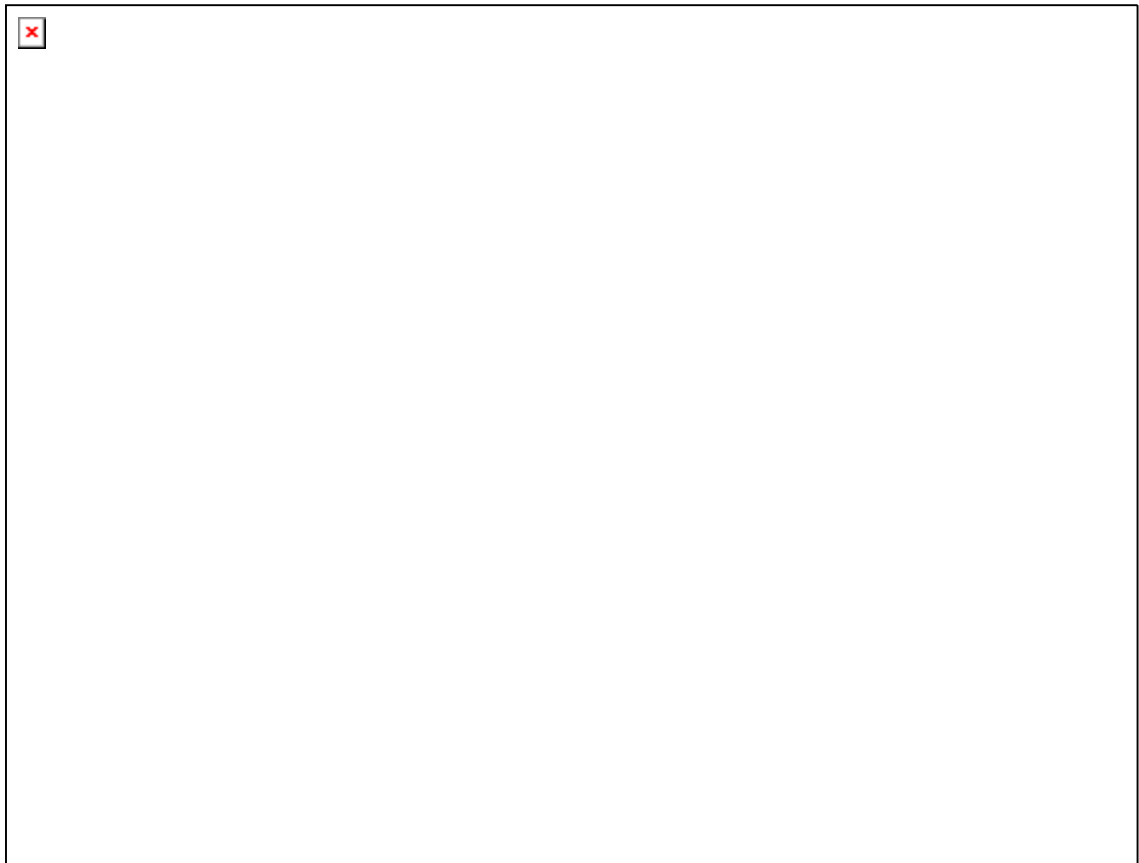


Figure 2.8: Typically applied processing units for solvent recovery on OFC sites

## 2.4 Site management and monitoring

### 2.4.1 Emission inventories and monitoring

[31, European Commission, 2003], \*018A,I\*, \*006A,I\*

#### Emission inventory

Because of the production characteristics (batches, campaigns) the emission inventory is the key for understanding, operating and improving an OFC plant (not only) from an environmental point of view.

A typical OFC site has implemented a system for the identification of generated waste streams and documentation of their further fate: output from processes, recovery, abatement and emissions. The obtained databases are used as tools for improvement strategies, communication with authorities (e.g. applications) and to fulfil report requirements. Table 2.6 gives an overview of the main parts of the management systems.

Instrument		Description
Site inventory	Plans, maps, brief descriptions	Schematic location of facilities, sources for waste streams, collection systems, sampling points
	Production matrix	Records of batches/campaigns
Waste stream inventory	Waste stream analysis	Process related identification and characterisation of each waste stream
	Waste streams from other sources	Identification and characterisation of other waste streams, e.g. from recovery systems
	Emission sources and emission data	Emission data related to the source and compared to the limits where fixed in permits
Mass balances	Solvent/VOC balance	
	Highly hazardous substances	
	Heavy metals	
	COD balance	
Environmental impact assessment	Characterisation of substances at the interface plant/environment	Substances, mass flows, concentrations, characteristics (continuous/discontinuous) environmental impact
	Characterisation of the whole effluent at the interface plant/environment	Toxicity levels

**Table 2.6: Typical instruments for establishing an emission inventory**

#### Monitoring

The emission inventory is mainly based on monitoring data but also partly on calculations and estimations (e.g. diffuse emissions from a biological WWTP). Parameters and monitoring frequencies are usually fixed in permits.

## 2.4.2 Overview to sources and parameters/pollutants

### 2.4.2.1 Waste gas emissions

[31, European Commission, 2003]

The waste gas emissions can be divided into ducted emissions and non-ducted emissions (diffuse or fugitive). Table 2.7 gives an overview of the main sources and pollutants.

<b>Sources</b>	From process equipment	
	Exhaust gases from reaction vessels and condensers	
	Exhaust gases from catalyst regeneration	
	Exhaust gases from solvent regeneration	
	Exhaust gases from storage and handling	
	Exhaust gases from purge vents or preheating equipment	
	Discharges from safety relief devices	
	Exhaust gases from general ventilation systems	
	Exhaust gases from diffuse or fugitive sources installed within an enclosure or building	
<b>Others</b>	Diffuse emissions	
	Fugitive emissions	
<b>Pollutants</b>	Sulphur compounds	SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, CS <sub>2</sub> , COS
	Nitrogen compounds	NO <sub>x</sub> , N <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , HCN
	Halogens and compounds	Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , HF, HCl, HBr
	Incomplete combustion products	CO, C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
	Volatile organic compounds	VOC, halogenated VOC
	Particulate matter	Dust, soot, alkali, heavy metals
	Other	CO <sub>2</sub>

**Table 2.7: Overview to sources and pollutants for waste gas emissions**

### 2.4.2.2 Solvents and volatile organic compounds

[38, Moretti, 2001, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

A volatile organic compound (VOC according to the VOC Directive) is any organic compound having at 293.15 K a vapour pressure of 0.01 kPa or more, or having a corresponding volatility under the particular conditions of use.

VOC emissions arise mainly from the use of solvents, but also from volatile raw materials, intermediates, products and by-products. The relation between the main VOC compound families and their relative share in the emissions to the air from the Organic Fine Chemicals sector is given in Figure 3.1 on page 75 [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]. Other emitted VOCs include CFCs, ethers, free acids, amines, terpenes, mercaptans, thioethers, nitriles, peroxy nitrates (PAN), nitroalkanes, nitroaromatics and heterocyclics containing N, O or S. Table 2.8 lists some organic solvents used in the OFC sector [60, SICOS, 2003].

Solvent	Formula	Comment
Methanol	CH <sub>4</sub> O	
Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	
Acetone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	
o-chlorotoluene	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	halogenated R40
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	R45
Trichloromethane	CHCl <sub>3</sub>	halogenated R40
1,2 dichloroethane	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	R45
Dichloromethane (methylene chloride)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	halogenated R40
Dimethylformamide	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	R61

**Table 2.8: Some solvents used in the OFC sector**

### The VOC Directive

The *Council Directive 1999/13/EC on the limitations of emissions of volatile organic substances due to the use of organic solvents in certain activities and installations* contains regulations for pharmaceutical companies consuming more than 50 tonnes of solvents per year (Table 2.9).

Activity	ELV in waste gases	Fugitive emission values (of solvent input) <sup>(2)</sup>		Total ELV (of solvent input)	
		New	Existing	New	Existing
Manufacturing of pharmaceutical products	20 <sup>(1)</sup> mg C/m <sup>3</sup>	5 %	15 %	5 %	15 %
<sup>(1)</sup> If techniques are used which allow the re-use of recovered solvents, the ELV is 150 mg C/m <sup>3</sup> <sup>(2)</sup> The fugitive ELV does not include solvents sold as part of products in a sealed container					
Compounds			ELV	Threshold	
VOCs classified as carcinogens, mutagens, or toxic to reproduction under Directive 67/548/EEC		Assigned or need to carry the risk phrases R45, R46, R49, R60, R61		2 mg/m <sup>3</sup>	10 g/hour
Halogenated VOCs		Assigned the risk phrase R40		20 mg/m <sup>3</sup>	100 g/h

**Table 2.9: Limit values for the manufacture of pharmaceutical products in the VOC Directive**

### 2.4.2.3 Waste water emissions

[31, European Commission, 2003]

Table 2.10 gives an overview of the sources of waste water streams, possible contaminants and the relevant parameters.

Mother liquors and initial wash-waters contribute up to 90 % of the contaminant loads, although their share of the total volume is only about 10 to 30 %. Toxicity/inhibition and bioeliminability are key parameters for functionality and the performance of biological treatment plants.

<b>Main sources</b>	Mother liquors from processing products	
	Wash-water the from purification of products	
	Vapour condensates	
	Quench water	
	Waste water streams from the treatment of exhaust gases or flue-gas treatment (scrubbers)	
	Waste water streams from rinsing and cleaning	
	Contaminated water from vacuum generation	
<b>Other sources</b>	Conditioning of utility water, bleed from boiler feed-water systems, blowdown from cooling cycles, back-washing of filters, laboratory or pilot scale plants, sanitation waste water, rainwater from contaminated surfaces, landfill leachates	
<b>Contaminants</b>	Non-reacted starting material	
	Production residues	
	Auxiliaries	
	Intermediate compounds	
	Unwanted by-products	
<b>Relevant parameters</b>	General	Toxicity
	Organic load	COD/TOC, BOD, bioeliminability, AOX (also EOX), toxicity, persistency, bioaccumulation; for Whole Effluent Assessment (WEA) see Section 4.3.8.19
	Inorganic load	Heavy metals, NH <sub>4</sub> -N, inorganic N
	Individual substances	Solvents, priority substances, POPs
	Other	P-total, N-total, pH, hydraulic load, temperature
	<b>Causes for high loads</b>	
	COD/TOC, BOD, AOX	Organic compounds, soluble in water or miscible with water
	Low bioeliminability	See Section 2.4.2.4
	AOX	Halogenated starting materials, halogenated solvents, halogenation products
	Heavy metals	Heavy metals as reactants, catalysts or incorporated in organic compounds

**Table 2.10: Overview of the sources of waste water streams, contaminants and relevant parameters**

### 2.4.2.4 Biodegradability and elimination of organic compounds

[27, OECD, 2003, 28, Loonen, 1999, 29, Kaltenmeier, 1990]

#### Rules of thumb

Biological degradation or the degree of elimination of a particular compound in a biological WWTP is difficult to predict and theoretical/mathematical methods are still burdened with uncertainties. However, some rules of thumb can be established:

- aliphatic compounds are usually easily degradable
- aliphatic compounds with branched chains or rings with hetero atoms (e.g. cyclic ethers) or with halogen atoms show low biodegradabilities
- simple aromatic compounds are usually easily degradable
- aromatic compounds with functional groups such as  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{NO}_2$  or  $-\text{X}$  have low biodegradabilities
- Functional groups such as  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$  and especially  $-\text{SO}_3\text{H}$  decrease the degree of elimination (higher water solubility).

Figure 2.9 and Figure 2.10 illustrate these rules for aromatic compounds [30, ESIS, 2003].

#### Degradability testing and interpretation of results

Table 2.11 gives an overview of the most common degradation tests in use.

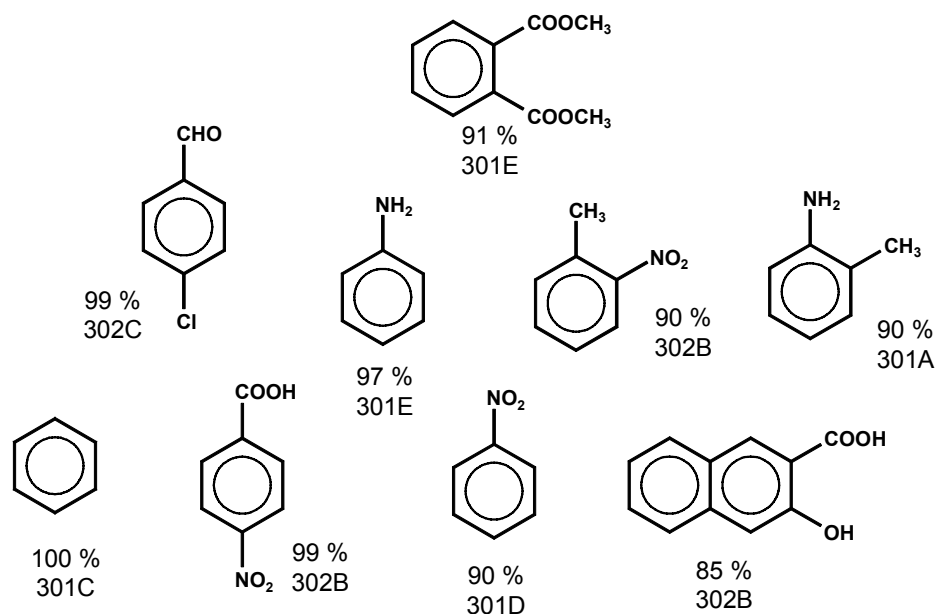
Readily biodegradability tests are screening tests under aerobic conditions, in which a high concentration of the test substance (2 to 100 mg/l) is used and the biodegradation rate is measured by parameters such as COD, BOD and  $\text{CO}_2$ . A positive result is interpreted as rapid degradation in most environments.

Inherent biodegradability tests are used to assess whether a chemical has any potential for biodegradation under aerobic conditions. The test procedures allow prolonged exposure of the test substance to micro-organisms and a low test substance to biomass ratio, sometimes including an adaptation of the biomass, leading to a significantly more extensive degradation of the chemical. A negative result in tests for inherent biodegradability may lead to a preliminary conclusion of environmental persistency or inhibiting effects.

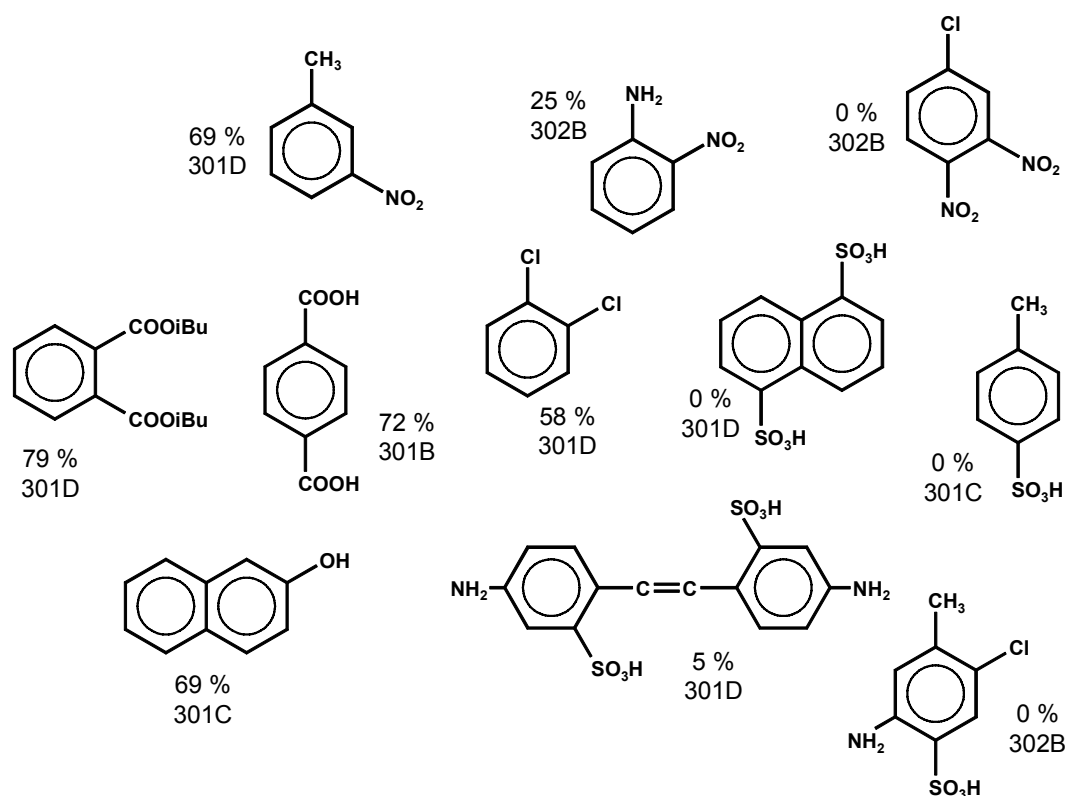
The test result (see examples given in Figure 2.9 and Figure 2.10 from the ESIS database and e.g. Table 4.27, Table 4.29 and Table 4.34 for process waters) is usually expressed as a percentage removal and has to be interpreted on the basis of test conditions (effects such as adsorption or stripping have to be taken into account) and duration, especially if the results are used as decision criteria for the management of an industrial sewage treatment plant.

Test type	Method	Interpretation when positive
Readily biodegradability	OECD 301 A "Die-Away" OECD 301 B $\text{CO}_2$ Evolution OECD 301 C Modified MITI (I) OECD 301 D Closed Bottle OECD 301 E Modified OECD Screening OECD 301 F Manometric Respirometry	"readily biodegradable"
Inherent biodegradability	OECD 302 A Modified SCAS OECD 302 B Zahn-Wellens/EMPA OECD 302 C Modified MITI (II) OECD 302 D Draft Concawe	"eliminable under specific sewage treatment conditions"

**Table 2.11: Selected test methods for the degradation of organic chemicals**



**Figure 2.9: Examples of aromatic compounds with a biodegradability of more than 80 %**  
 The percentage represents the biodegradability, the number and letter below it relates to the test method used (see Table 2.11)



**Figure 2.10: Examples of aromatic compounds with a biodegradability of less than 80 %**  
 The percentage represents the biodegradability, the number and letter below it relates to the test method used (see Table 2.11)

## 2.5 Unit processes and connected operations

### 2.5.1 N-acylation

[6, Ullmann, 2001, 9, Christ, 1999, 16, Winnacker and Kuechler, 1982] \*010A,B,D,I,X\*

See also Section 4.3.2.1 for environmental issues and treatment of waste streams from N-acylations.

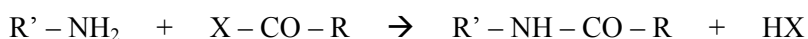
N-acylation is a widely spread reaction for the protection of anilinic amino groups before chlorinations, nitrations or sulphonations are carried out. Arylides (amides of acetoacetic acid) are important intermediates, e.g. for organic pigments.

#### Chemical reaction

The most important N-acylation agents are:

- acetic acid
- acetic anhydride, other carboxylic anhydrides
- diketene
- acetoacetic ester
- acetic chloride, other acyl halides
- N-carboxy anhydrides.

They work according to the substitution:



where HX is released. HX may be, e.g. H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, HCl.  
(the reaction with diketene is an addition).

#### Operations

Figure 2.11 shows a typical sequence of operations for N-acylations and the typical waste streams. Amine and an equimolar amount of an acylation agent are typically dissolved in H<sub>2</sub>O or diluted acetic acid (for acetoacetic ester, xylene is often used) and heated. Reaction water or acetic acid or ethanol and solvent are distilled off and the product is obtained directly or following crystallisation (occasionally by salting out) and filtration.



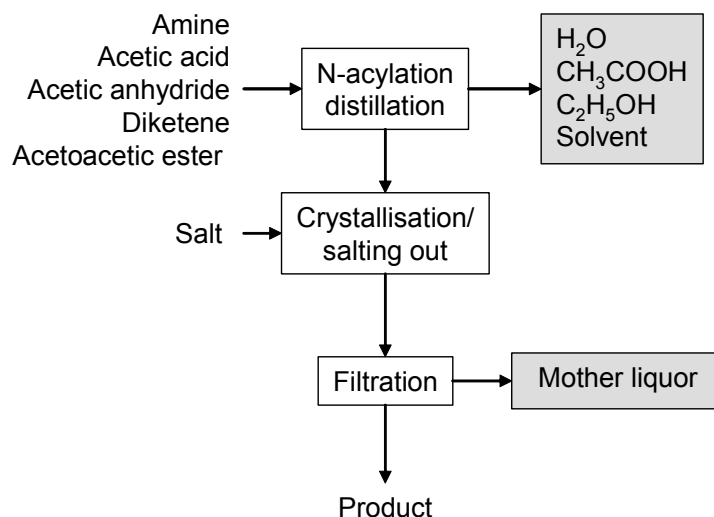


Figure 2.11: Typical sequence of operations and related waste streams from N-acylations

## 2.5.2 Alkylation with alkyl halides

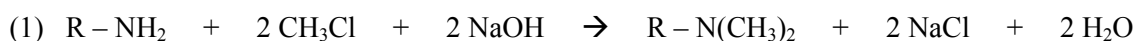
[6, Ullmann, 2001, 15, Köppke, 2000]

See also Section 4.3.2.2 for environmental issues and treatment of waste streams from alkylation with alkyl halides.

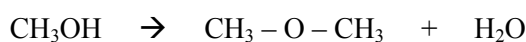
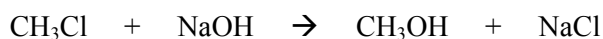
Alkylations with alkyl halides are important reaction steps in industrial scale chemistry, predominantly for the synthesis of pharmaceuticals or agricultural chemicals. Some often used alkyl halides are methyl chloride, methyl iodide, ethyl chloride, isopropyl chloride, tert-butyl chloride, and benzyl chloride.

### Chemical reaction

The following equation shows an example of methylation with methyl chloride:



Side reactions: The effect of possible side reactions must be considered individually, but generally the use of lower alkyl halides leads to the formation of a variety of lower molecular compounds, e.g:



### Operations

Because alkylation reactions are diverse in nature, there is no universal method of carrying them out. The production of each compound needs to be considered individually, taking into account the chemical, engineering, and economic factors.

### 2.5.3 Condensation

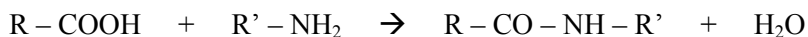
[6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker and Kuechler, 1982, 62, D1 comments, 2004]

See also Section 4.3.2.3 for environmental issues and treatment of waste streams from condensation.

Condensation represents a widely applied reaction type in industrial organic chemistry. Some examples are the manufacture of aromatic azo and poly azo compounds (intermediates for dyes and pigments) or ring closures to give heterocyclic compounds (e.g. pyrazolones, indoles, triazoles, pyrimidines, thiazoles).

#### Chemical reaction

A common feature of condensation reactions is the release of a molecule such as H<sub>2</sub>O or NH<sub>3</sub> while the reactants are coupled, e.g:



The removal of H<sub>2</sub>O is the key to shifting the equilibrium of the reaction to favour the target product.

#### Operations

Because condensation reactions are diverse in nature, there is no universal method of carrying them out. The production of each compound needs to be considered individually, taking into account the chemical, engineering, and economic factors.

## 2.5.4 Diazotisation and azo coupling

[6, Ullmann, 2001, 19, Booth, 1988, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003, 51, UBA, 2004]

See also Section 4.3.2.4 for environmental issues and treatment of waste streams from diazotisation and azo coupling.

Diazotisation and coupling processes are important for the manufacture of APIs and represent the essence of azo dye manufacture. Azo dyes are the predominant colourant family, accounting for over 50 % of all commercial organic dyes. Diazotisation can also be followed by processes such as hydrazine formation, Sandmeyer reactions and azo double bond reduction.

Diazo and coupling components can be halogenated and can contribute to an AOX load in waste water streams. Often, azo coupling includes an immediate metallisation step involving heavy metals to give metal complex dyes.

### Chemical reaction

Diazotisation is the reaction of primary arylamines with nitrites, preferably with sodium nitrite, in a usually aqueous mineral acid solution at around 0 °C, whereby the amine is converted into the corresponding diazonium compound.

Weakly basic arylamines require a higher acid concentration ( $\text{NO}_2^-$  surplus), since diazoamino compounds  $\text{Ar-N=N-HN-Ar}$  may otherwise form. A further reason for using concentrated acids (e.g. concentrated sulphuric acid) is the fact that diazonium compounds of weakly basic arylamines are readily hydrolysable in dilute acids.

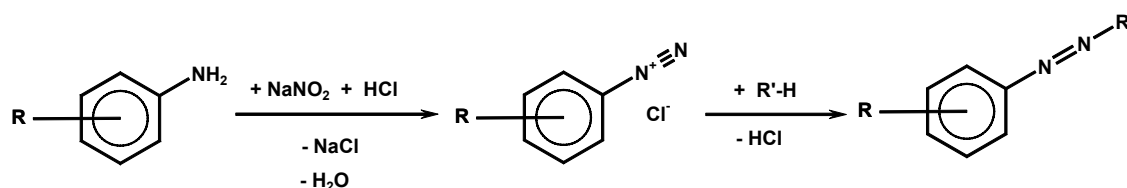


Figure 2.12: Diazotisation and azo coupling

The azo coupling reaction is an electrophilic substitution reaction of the diazonium compound with a coupling component  $\text{R}'\text{H}$ . In order to maintain an optimal reaction sequence, the pH must be kept constant by adding alkalis or buffers.

Coupling components: phenols, naphthols and amines

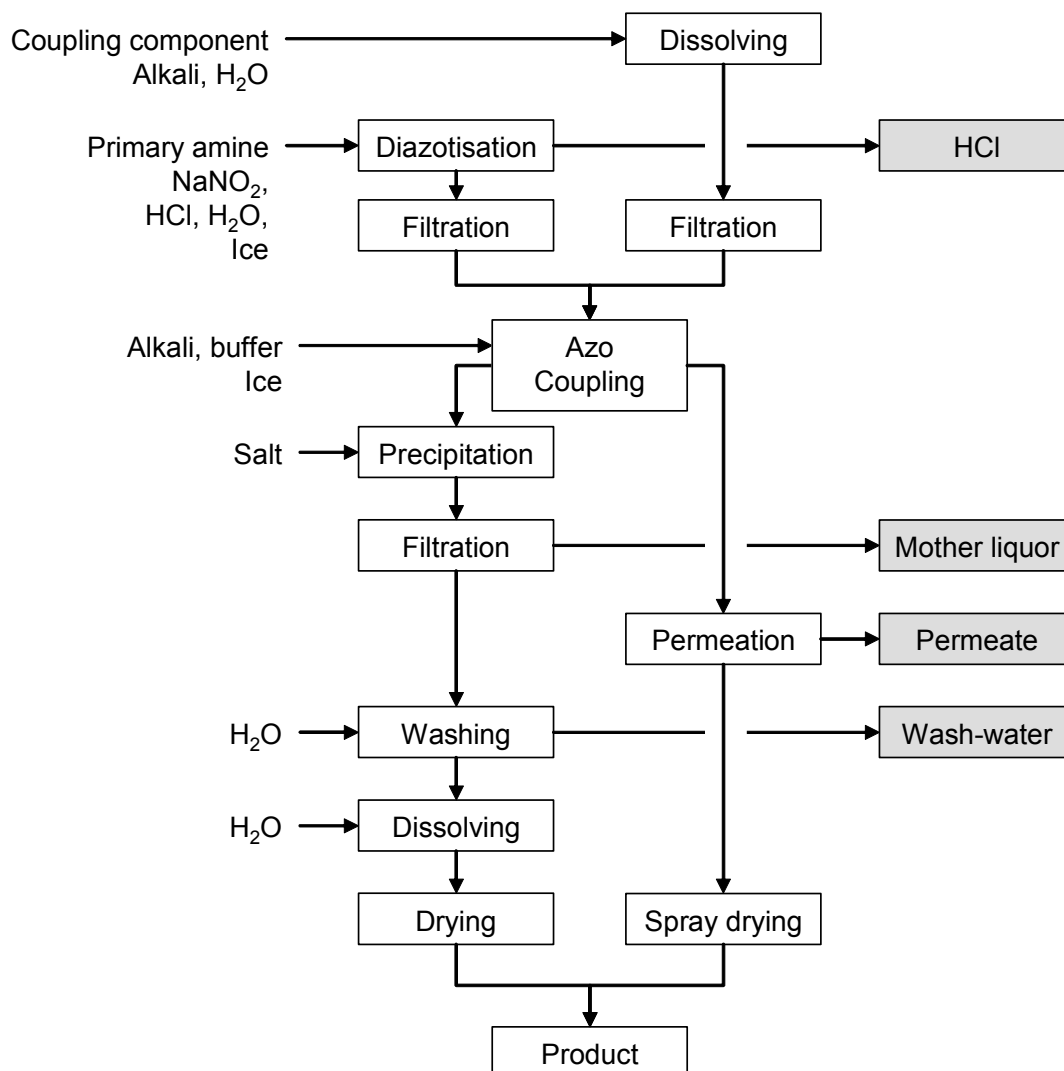
Side reactions: formation of diazo amino compounds  
 decomposition of diazo salts to phenolic compounds  
 formation of isomers  
 processing of isomers contained in the starting material.

### Operations

Figure 2.13 shows a typical sequence of operations for diazotisation and azo coupling in dyestuff manufacturing.

Sodium nitrite is added in excess to a solution or suspension of the arylamine (diazo component) in a diazotisation tank. The reaction is cooled to 0 °C by adding ice or by cooling with brine. In a separate tank, the coupling component is dissolved in water and alkali. Both solutions are clarified by filtering and added to the coupling vessel. The addition sequence depends on the particular case, and the precise reaction conditions (pH, temperature) are established by the addition of alkali or ice.

Clarifying may be necessary on completion of the reaction (by filtration over  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or charcoal) to remove unreacted amine and salty, resin-like or oily by-products, followed by precipitation of the product (usually by salting out or pH change), filtration, washing, dissolving and, e.g. spray drying to yield the standardised dyestuff. Alternatively, the reaction mixture is immediately passed through a pressure permeation (see also Section 4.2.26), followed by, e.g. belt, spin flash, spray or oven drying.



**Figure 2.13: Typical sequence of operations for diazotisation and azo coupling**  
Possible input materials (on the left) and the associated waste streams (grey background)

### 2.5.5 Esterification

[6, Ullmann, 2001]

Organic esters are of considerable economic importance. Because of their highly lipophilic and hydrophobic nature and low polarity, esters are widely used as solvents, extractants, and diluents. Ethyl acetate is the most common technical solvent. Large quantities of esters, especially phthalates, adipates, and fatty acid esters, are used as plasticisers. Esters with a pleasant odour are used in fragrances, flavours, cosmetics, and soaps. Esters can be converted into various derivatives and are useful intermediates in the synthesis, e.g. of vitamins or pharmaceuticals.

#### Chemical reaction

A great variety of production methods for carboxylic acid esters are known, but the simplest and most common method of esterification is the reaction of an alcohol with a carboxylic acid with the elimination of water:

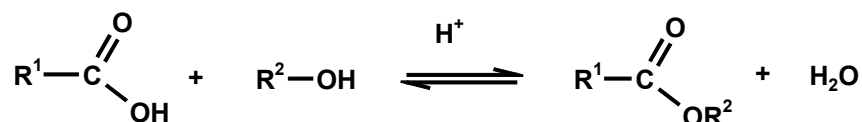


Figure 2.14: Common esterification

Esterification is the reverse of hydrolysis and leads to an equilibrium reaction, which is the reason that quantitative esterification is possible only by continuous removal of one of the products, i.e. ester or water. In the case of transesterification, an alcohol is released instead of water.

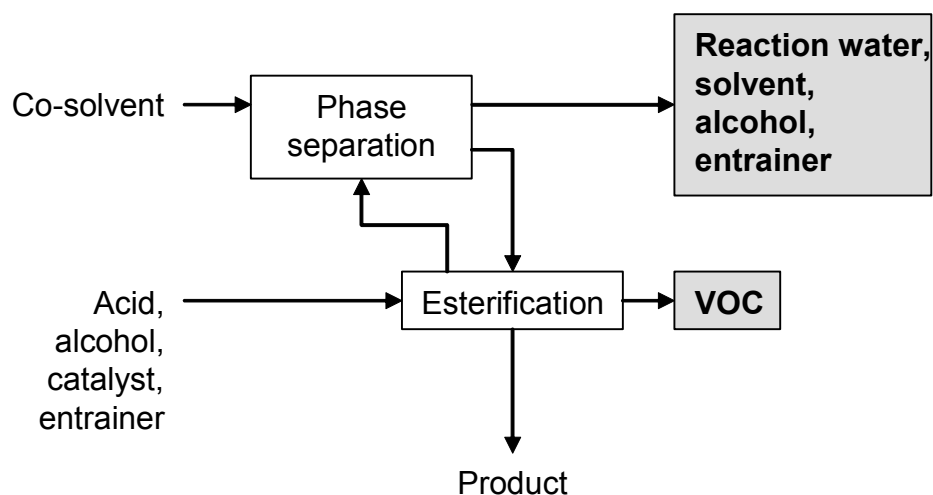
Suitable catalysts are sulphuric acid, hydrogen chloride, arylsulphonic acids such as p-toluenesulphonic acid, and chlorosulphuric acid. Phosphoric acid, polyphosphoric acids, and mixtures of acids are also recommended. If the acids are adsorbed on a solid support, esterification can be carried out as a continuous process.

Removal of water usually involves the addition of entrainers, which form azeotropes with relatively low boiling points and high water contents (usually toluene, xylene, cyclohexane, seldom also benzene or CCl<sub>4</sub>).

#### Operations

The reaction is generally carried out by refluxing the reaction mixture until all the water has been split off. The water or the ester is removed from the equilibrium by distillation. Water is usually removed by distillation of the azeotrope with the alcohol or an entrainer. After condensation, the azeotrope separates into an aqueous phase and an organic phase, and the entrainer or alcohol is recycled into the reaction mixture. In particular cases, a co-solvent such as benzene or toluene is added to the condensate to achieve separation of the organic phase.

Many esters are produced continuously in pipes, distillation columns or plate columns. Ion-exchange resins are especially suitable as catalysts in continuous processes. The reactants pass through or over the solid catalyst, and no separation or neutralisation of the catalyst is necessary.



**Figure 2.15: Typical sequence of operations for esterification**  
Possible input materials (on the left) and the associated waste streams (grey background)

### Environmental issues

Table 2.12 gives some example data for waste water streams from esterifications. Figure 2.16 shows the applied abatement techniques.

Waste water stream	Properties		
Bioeliminability of organic esters			
	BOD <sub>5</sub> mg/l	DOC elimination after 7 days (Static test) in %	Reference
Methyl acetate	500	>95	[6, Ullmann, 2001]
Ethyl acetate	770	>90	
Vinyl acetate	810	>90	
Butyl acetate	1000	>95	
2-Methoxyethyl acetate	450	100	
2-Butoxyethyl acetate	260	100	
2-(2-Butoxyethoxy)ethyl acetate	380	100	
Methylaceto acetate	940	100	
Ethylaceto acetate	780	>90	
n-Butyl glycolate	570	93	
Methyl crotonate	1050	>95	
Dimethylacetyl succinate	1100	>95	
Diethylacetyl succinate	1070	>95	
Dimethyl maleate	20	100	
Monomethyl maleate	150	>95	
Diethyl maleate	200	>90	
Dibutyl maleate	630	99	
Di(2-ethylhexyl) maleate	1450	100	
Methyl-3-amino benzoate	10	95	
Methyl-4-hydroxy benzoate	1080	100	
Methyl-4-hydroxyphenyl acetate	320	98	

**Table 2.12: Example data for waste water streams from esterification**

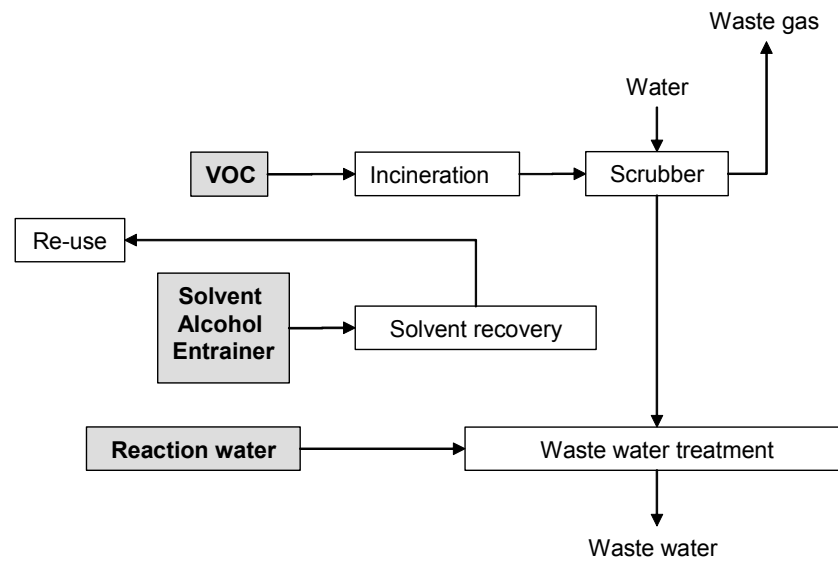


Figure 2.16: Applied abatement techniques for the waste streams from esterification

### 2.5.6 Halogenation

[6, Ullmann, 2001, 15, Köppke, 2000, 16, Winnacker and Kuechler, 1982, 18, CEFIC, 2003]

See also Section 4.3.2.5 for environmental issues and treatment of waste streams from halogenations.

Halogenation is one of the most important and versatile processes in chemistry. The industrial application is dominated by chlorinations, due to the different reactivity and the higher price for bromine, iodine and fluorine.

Side chain chlorinated alkyl aromatics, particularly those based on toluene and xylene, as well as nucleus halogenated aromatics, have an exceptional place in organic fine chemistry, because of their role as chemical intermediates in the manufacture of chemical products of almost all kinds, including dyes, plastics, pharmaceuticals, flavours and fragrances, pesticides, catalysts and inhibitors.

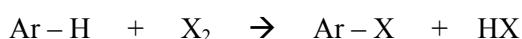
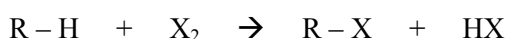
Bromination is a key process in anthraquinone chemistry and the manufacture of organic flame-retardants.

#### **Heavily halogenated aromatic hydrocarbons**

Especially as a result of the environmental persistence of the heavily chlorinated benzenes, toluenes and biphenyls, in recent years drastic measures have been applied to this range of chemicals, such as prohibitions, and restrictions on their production and use, and legislation regulating waste disposal. Possible side reactions of the chlorination process can result in the formation of polychlorinated biphenyls or hexachlorobenzene. The combustion of aromatics containing chlorine can lead to the formation of polychlorodibenzo dioxins/-furans (PCDD/PCDF).

#### **Chemical reaction**

These chemicals are of major relevance on an industrial scale in substitutions of the aromatic nucleus and in the substitution of aliphates. In both cases, hydrogen is replaced by halogen (X) and the related hydrogen halide is created:



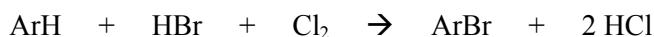
Both reactions are exothermic but the aliphate substitution follows a radical chain mechanism, initialised by ultraviolet light (irradiation with mercury vapour lamps), while the halogenation of the aromatic nucleus is based on an electrophilic mechanism supported by Friedel-Crafts catalysts (i.e. Lewis acids such as FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> ...).

Generally, a mixture of isomers and/or compounds with a different degree of halogenation is obtained and side reactions following alternative mechanisms cannot be completely suppressed. The product mix depends on the aromatic/halogen ratio, the reaction conditions and the choice of the catalyst.

A wide range of organic and aqueous solvents are currently in use, and especially tetrachloromethane, tetrachloroethane, dichlorobenzene and trichlorobenzene are recommended for halogenations [6, Ullmann, 2001].



Bromine is more efficiently used in aromatic substitution reactions if it is generated *in situ* from hydrogen bromide using chlorine:



Another approach is the use of an alcohol as the solvent to co-produce an economically useful alkyl bromide, by the reaction of by-product HBr with the alcohol. Methanol is the solvent of choice since the resulting methyl bromide can be widely marketed as a fumigant.

### Side chain chlorination of toluenes

Side chain chlorination is applied in particular to toluenes, to give the analogue benzyl chlorides, benzyl dichlorides and benzyl trichlorides. The reaction follows the radical chain mechanism and leads in every chlorination step to the formation of hydrogen chloride. The process yields a mixture of all three products, with the product mix depending mainly on the toluene/chlorine ratio.

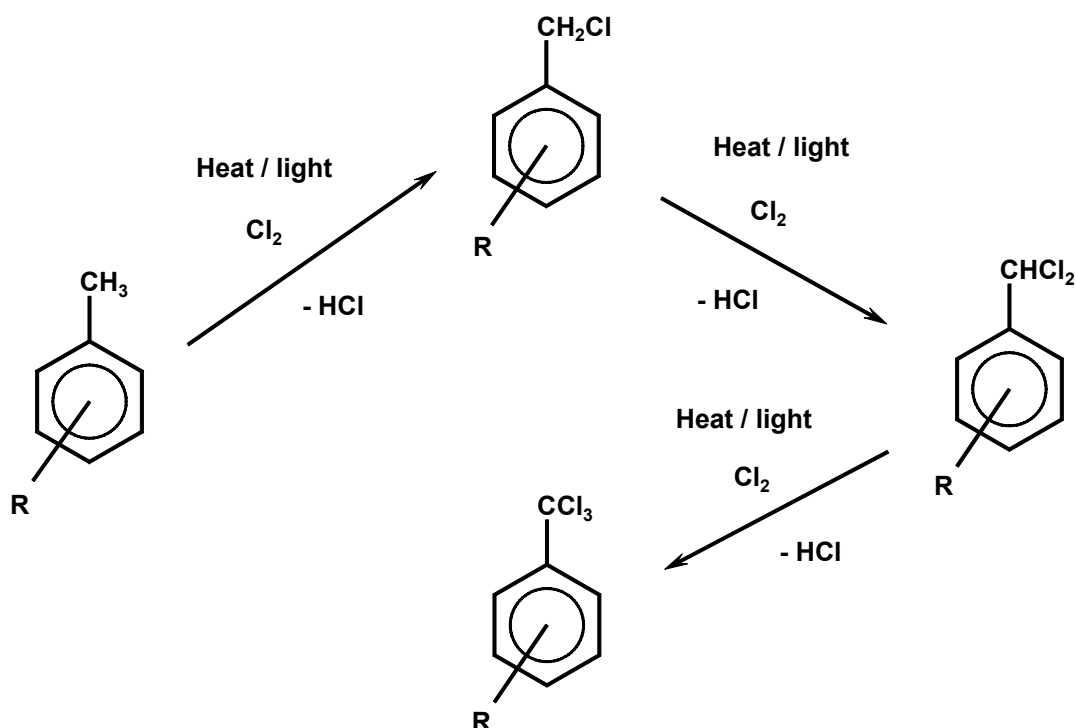


Figure 2.17: Side chain chlorination of toluene derivatives

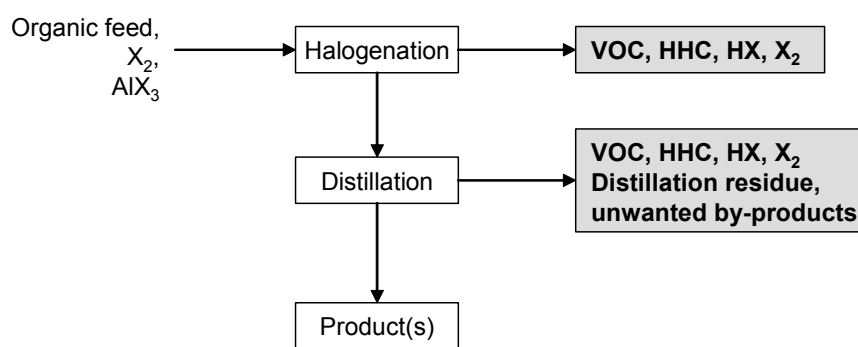
Possible side reactions can yield polychlorobiphenyls or hexachlorobenzene as shown in the following equations:



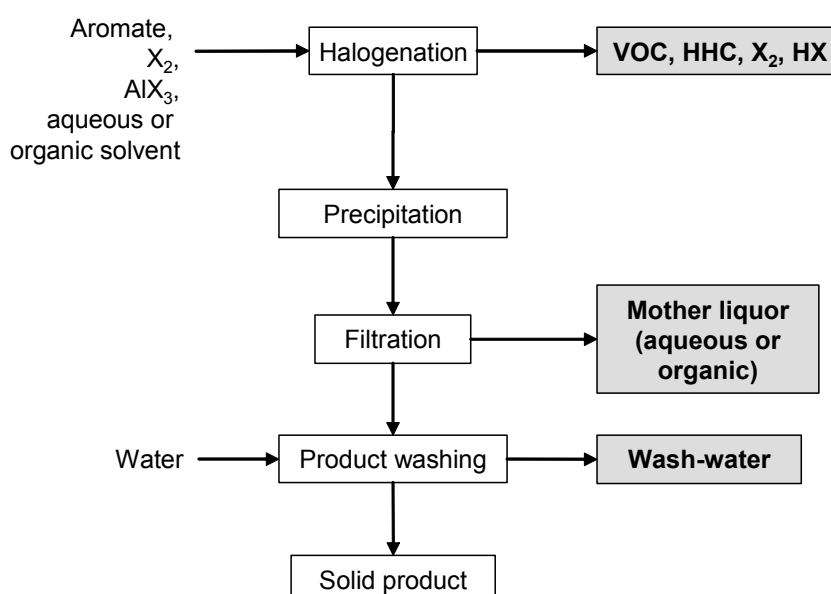
A common following step is the partial hydrolysis of the obtained products to the analogue benzaldehydes or benzoyl chlorides by alkaline or acidic agents.

## Operations

Figure 2.18 shows a typical sequence of operations for the halogenation to distillable products. Figure 2.19 shows a typical sequence of operations for the halogenation precipitation of the product.



**Figure 2.18: Typical sequence of operations for the halogenation to distillable products**  
Possible input materials (on the left) and the associated waste streams (grey background)



**Figure 2.19: Typical sequence of operations for halogenation with precipitation of the products**  
Possible input materials (on the left) and the associated waste streams (grey background)

In a typical batch reaction, the halogen is added to the stirred aromatic or a stirred aromatic solution. The reactor material depends on the reactants and the chosen reaction mechanism. The exothermic reaction is controlled by the rate of halogen addition, which is dependent on the refrigeration capacity of the reactor cooling system. The choice of temperature profile is based on the reactivity of the aromatic. On completion of the reaction, degassing is carried out with nitrogen. The product is distilled or precipitated (e.g. by cooling or water addition) and the resulting slurry is filtered, washed and dried.

Most side chain chlorinations are carried out continuously or discontinuously in bubble column reactors of enamel or glass, e.g. of the loop type. The reactor is filled with the starting material, heated to at least 80 °C and chlorine is introduced until the desired degree of chlorination is reached. The reaction is stopped by the introduction of N<sub>2</sub>. Products of different degrees of chlorination are separated by distillation to be directly marketed, hydrolysed to give the related benzaldehydes or benzoic acids/benzoyl chlorides, or are used for further chlorination.

## 2.5.7 Nitration

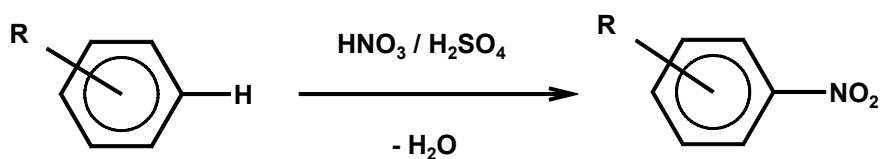
[6, Ullmann, 2001, 15, Köppke, 2000, 16, Winnacker and Kuechler, 1982, 18, CEFIC, 2003, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

For environmental issues and treatment of waste streams, see Section 4.3.2.6.

Liquid phase nitration is a dominant step in the manufacture of common high explosives and important for the production of a wide range of aromatic intermediates for dyes, agrochemicals, pharmaceuticals or other fine chemicals. A typical nitration reaction is highly exothermic, therefore, for a safe mode of reaction, a dosage controlled process with precautions securing no accumulation of reactants is necessary. Typical nitroaromatic production is based on high yield processes, with more than 80 % of the total cost being the cost of the raw materials. Integral requirements of all efficient nitration processes are sulphuric acid regeneration and isomer control and separation. Nitration of the important naphthalene mono- and disulphonic acids is usually performed with the formed sulphonated mass. Among the typical raw materials are halogenated aromatics, which can contribute to the AOX load of waste water streams.

### Chemical reaction

Nitration is the irreversible introduction of one or more nitro groups into an aromatic system by electrophilic substitution of a hydrogen atom. O-nitration to give nitrates and N-nitration to give nitramines are far less important for aromatic compounds but relevant for the manufacture of explosives.



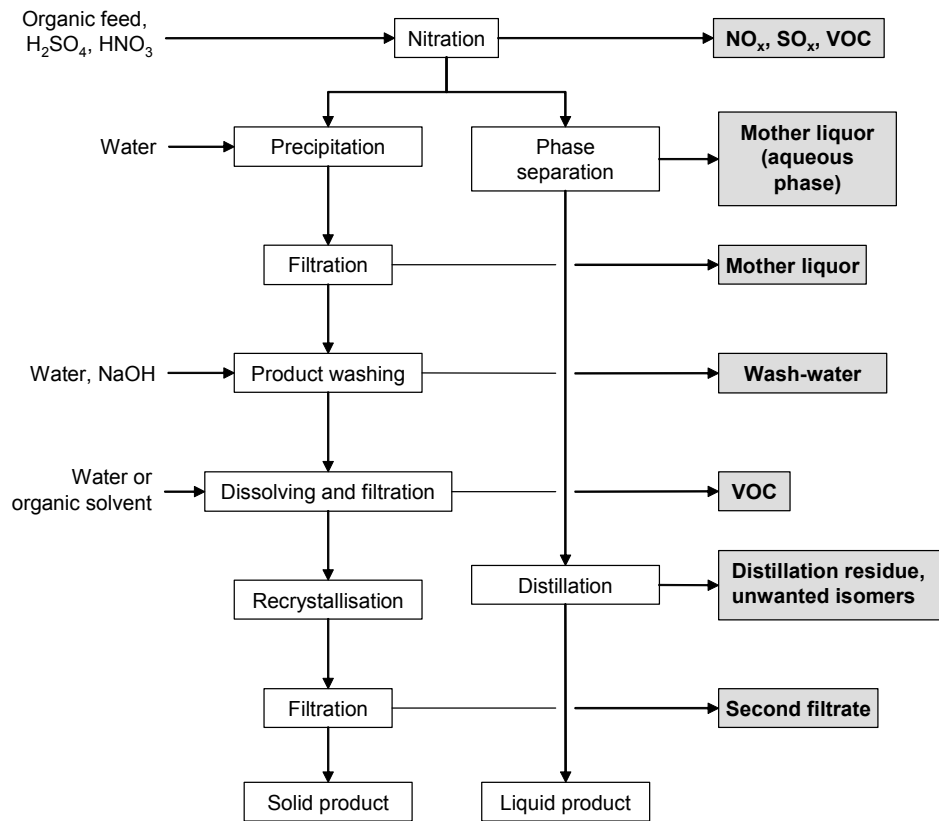
**Figure 2.20: Nitration of an aromatic compound**

Nitration is normally carried out in a liquid phase reaction with a mixture of nitric and sulphuric acids (mixed acid) and occasionally with nitric acid. A typical mixed acid, for example for mononitration, consists of 20 % nitric acid, 60 % sulphuric acid and 20 % water (this is referred to as 20/60/20 mixed acid). The strength of the mixed acid and the temperature can be varied to maximise the formation of the required isomer. Stronger mixed acid and higher temperature lead to oxidative side reactions. An important side reaction leads to phenolic by-products.

### Operations

Figure 2.21 shows a typical sequence of operations for the nitration of aromatic compounds, possible input materials and associated waste streams. The reaction is carried out in cast iron, stainless steel or enamel-lined mild steel reactors. Temperatures vary normally between 25 and 100 °C. The substrate is dissolved in the sulphuric acid phase and the mixed acid is subsequently added. On completion of the reaction, the batch is transferred into water to give a two phase mixture of diluted acid and an organic product phase.

After phase separation, liquid products are purified by distillation. The remaining acid phase can be extracted with the feed material in order to recover organic compounds. Solid products are crystallised (where necessary, by the addition of cold water). The crude nitroaromatic is washed with water and diluted NaOH to remove the acids and phenolic by-products. Depending on the quality requirements, a recrystallisation from water or organic solvent may be necessary. Isomer separation is carried out within the crystallisation, washing or distillation steps.



**Figure 2.21: Typical sequence of operations for a nitration**  
**Possible input materials (on the left) and the associated waste streams (grey background)**

## 2.5.8 Manufacture of nitrated alcohols

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003], \*026E\*

Figure 2.22 shows a typical setup for the manufacture of nitrated alcohols, e.g. nitroglycol or nitrocellulose.

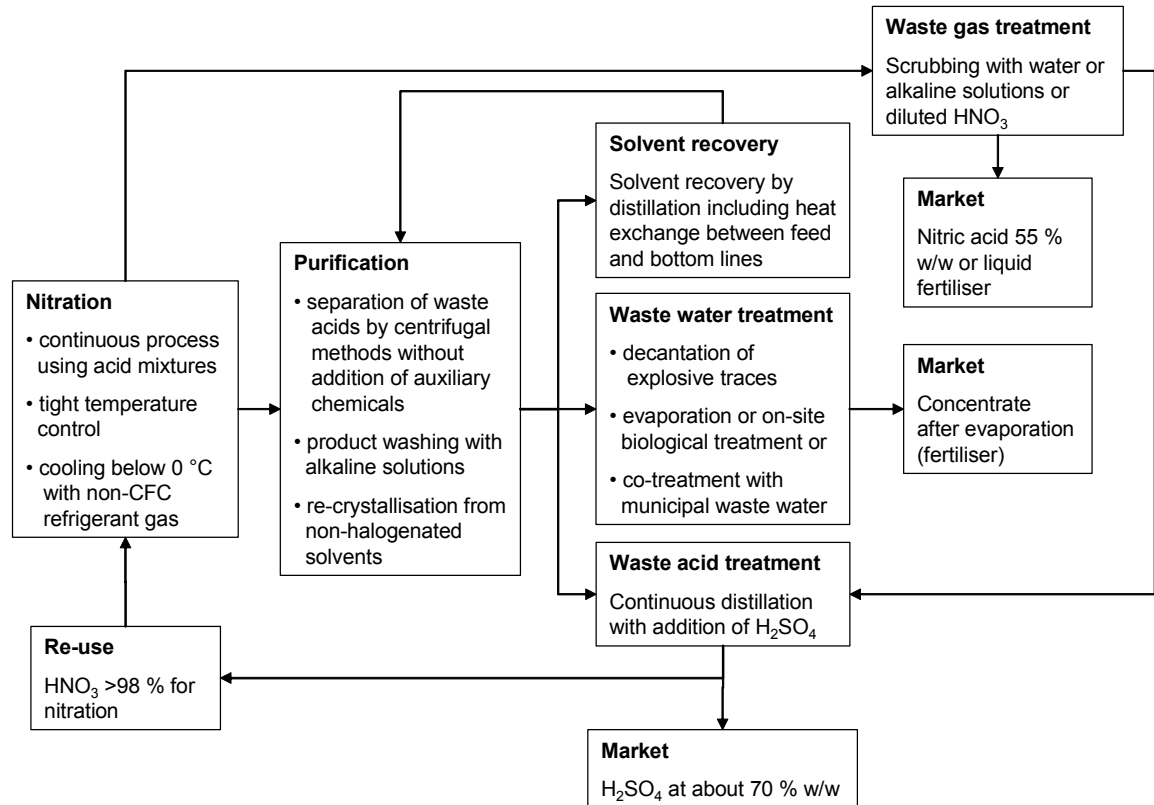


Figure 2.22: Typical setup for the manufacture of nitrated alcohols

### Waste explosives

Waste explosives are obtained in the decanters and in the cleaning of installations. Some waste explosives may also be produced during the malfunction of production equipment. Other explosive waste comes from obsolete products, i.e. those not useful for customers. All kinds of waste explosives are packaged in suitable containers and then carefully destroyed by open air combustion or by open detonation in authorised installations. Combustion of waste explosives is carried out in treatment zones with secondary containment, in order to collect the ashes and allow disposal of them by a waste treatment contractor.

## 2.5.9 Oxidation with inorganic agents

[6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker and Kuechler, 1982, 43, Chimia, 2000, 44, Hörsch, 2003]

Chemical oxidation with inorganic agents is still industrially important, due to the fact that reactions with molecular oxygen are usually considerably less selective and generally require much higher investment, thereby only becoming economically worthwhile for capacities above about 10000 tonnes per year, depending on the product.

### Overview

Table 2.13 gives an overview of the main aspects important in the selection of a suitable oxidation agent, the related by-products and some other characteristics. In the case of  $\text{CrO}_3$  and  $\text{MnO}_2$ , the agent by-products are often regenerated [99, D2 comments, 2005].

Agent	Target molecules	Agent by-product	Typical solvents/ other aspects
$\text{CrO}_3$ "Chromic acid"	Benzoic acids, benzaldehydes	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Acetic acid, acetic anhydrides
$\text{KMnO}_4$	Benzoic acids, benzaldehydes	$\text{MnO}_2$	
$\text{MnO}_2$	Benzaldehydes	$\text{Mn}^{2+}$	Aqueous $\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{HNO}_3$	Benzoic acids	$\text{NO}_x$	<i>In situ</i> regeneration of $\text{NO}$ to $\text{HNO}_3$ with oxygen
$\text{NaOCl}$	Stilbenes	$\text{NaCl}$	
$\text{Cl}_2$	Sulphones, sulphochlorides, chloranil	$\text{HCl}$	

**Table 2.13: Overview of oxidations with inorganic agents**

### Environmental issues

Table 2.14 gives some example data for the waste streams from oxidations. The main environmental issues are:

- exhaust gases, possibly containing VOCs,  $\text{NO}_x$  or  $\text{HCl}$
- solid agent by-product, containing heavy metals
- mother liquors, possibly containing high loads of organic by-products and heavy metals, and high AOX loads when  $\text{Cl}_2$  or  $\text{NaOCl}$  are used.

Waste stream	Properties
Oxidation of 3-picoline with chromic acid [43, Chimia, 2000]	
Inorganic solid residues	1.7 to 2.0 tonnes $\text{Cr}_2\text{O}_3$ per tonne product
Oxidation of 3-picoline with $\text{KMnO}_4$ [43, Chimia, 2000]	
Inorganic solid residues	4.0 tonnes $\text{MnO}_2$ per tonne product
Manufacture of 4,4'-dinitrostilbene – 2,2'-disulphonic acid [44, Hörsch, 2003]	
Mother liquors	COD: 28400 mg/l AOX: 230 mg/l BOD <sub>28</sub> /COD: 0.04

**Table 2.14: Example data for the waste streams from oxidations**

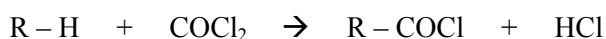
### 2.5.10 Phosgenation

[45, Senet, 1997]

About 300000 tonnes of phosgene is used each year in the manufacture of agrochemicals, pharmaceuticals, dyestuffs and polymerisation initiators. Phosgene is usually used as a building block to introduce a carbonyl function or as an agent, e.g. for chlorination or dehydrogenations.

#### Chemical reaction

Phosgenation follows a nucleophilic or Friedel-Crafts related mechanism, depending on the conditions:



Its use as a chlorination or dehydrogenation agent additionally involves the formation of stoichiometric amounts of CO<sub>2</sub>.

#### Operations

Because phosgenation reactions are diverse in nature, there is no universal method of carrying them out. The production of each compound is thus considered individually, assessing the chemical, engineering, and economic factors.

#### Safety issues

The main safety aspect of the phosgenation reaction is related to the high toxicity of phosgene. Table 2.15 compares phosgene to some other toxic gases.

Gas	Odour identification	L(CT) 0 – 30 min exposure
		ppm
Phosgene	1.5	10
Chlorine	1	873
Carbon monoxide	No	4000
Ammonia	5	30000

**Table 2.15: Comparison of some toxic gases**

Due to these high toxicity properties, the handling and storage of phosgene on an industrial scale on a site must be strictly treated as a major hazard and such sites may fall – depending on the amount of phosgene handled – under the regime of the Council Directive 96/82/EC (last modification by Directive 2003/105/EC) on the control of major accident hazards involving dangerous substances. Therefore, custom synthesis in specialised companies is a common practice in this field.

For measures to limit the risks arising from the handling of phosgene, see Section 4.2.30.

### 2.5.11 Reduction of aromatic nitro compounds

[6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker and Kuechler, 1982, 19, Booth, 1988]

For environmental issues and treatment of waste streams, see Section 4.3.2.7.

One of the most industrially important reduction processes in industrial use is the conversion of an aromatic nitro or dinitro compound into an arylamine or arylene diamine. Aromatic amines are widely used as dye intermediates, especially for azo dyes, pigments, and optical brighteners; as intermediates for photographic chemicals, pharmaceuticals, and agricultural chemicals; in polymers via isocyanates for polyurethanes; and as antioxidants. Among reduction methods, there are three of major relevance in organic fine chemistry:

- catalytic hydrogenation, which is extremely important industrially because of its universal applicability; most processes can be carried out successfully by catalytic hydrogenation
- Béchamp and Brinmeyr reduction with iron, which is the classical method
- alkali sulphide reduction, which is the selective method in specific cases, such as in the manufacture of nitroamines from dinitro compounds, the reduction of nitrophenols, the reduction of nitroanthraquinones and the manufacture of aminoazo compounds from the corresponding nitroazo derivative.

All three methods are also applied to halogenated nitro compounds, and can thus contribute to AOX loads in waste water streams.

#### 2.5.11.1 Catalytic reduction with hydrogen

##### Chemical reaction

The catalytic reduction of the nitro compounds is very exothermic. To reduce these hazards, the concentration of nitro compound, the amount and partial pressure of the hydrogen, the temperature, and the activity of the catalyst, are controlled.

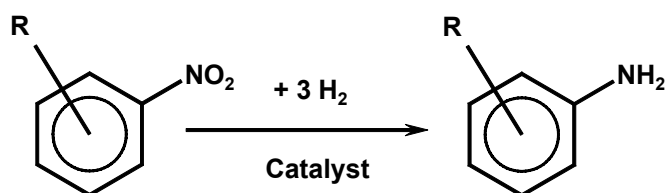


Figure 2.23: Catalytic reduction of aromatic nitro compounds

Most aromatic nitro compounds are hydrogenated in the liquid phase. In this case, the pressure and temperature can be changed independently. The temperature is limited by the hydrogenation reaction of the aromatic ring which occurs above 170 – 200 °C.

Normally, the reduction is carried out at 100 – 170 °C. Sensitive compounds are hydrogenated at lower temperatures (20 – 70 °C) or at lower pressures (1 – 50 bar). 1 – 50 bar are used normally.



**Process hazards**

The catalytic reduction of nitro compounds is very exothermic. Unless this heat is dissipated properly, decomposition and even explosions can result, especially if the thermal decomposition of the nitro compound occurs or if condensation reactions are initiated as may be the case with chloro-nitro compounds. The industrial hydrogenation of aromatic polynitro compounds in the liquid phase without solvents especially requires precautions. To reduce these hazards, the concentration of the nitro compound, the amount and partial pressure of the hydrogen, the temperature, and the activity of the catalyst are controlled. The nitro compound is continuously added in small quantities, thus keeping its concentration below 2 %. De-ionised water is added to remove the heat of the reaction by continuous evaporation and to slow down the activity of the catalyst.

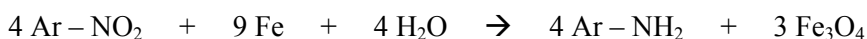
The preferred solvents are methanol and 2-propanol; and also dioxane, tetrahydrofuran, and N-methylpyrrolidone are used. In the hydrogenation with a water immiscible solvent, such as toluene, the water must be removed, as in solvent-free hydrogenation, in order to maintain the activity of the catalyst. If the amine has a good water solubility, water is used as the solvent. Water also can be used in cases where the nitro compound forms water-soluble salts with alkalis, such as with nitrocarbonic or sulphonic acids. In practice, only Raney nickel, Raney nickel-iron, Raney cobalt, and Raney copper are used as pure metal catalysts because of their relatively low cost. Precious metal catalysts, such as Pt and Pd, are generally used at concentrations of 0.5 – 5 wt-% on support material with large surfaces, such as charcoal, silica, aluminium oxide, or alkaline-earth carbonates.

**Operations**

The vast majority of aromatic amines have small annual volumes (<500 tonnes) and are produced by batch hydrogenation with catalyst slurries. The reaction is carried out in stirred, steel or stainless steel autoclaves or in loop reactors. Loop reactors show increased heat and mass transfers and improved reaction selectivity, shorter batch cycle times and higher product yields. In addition, catalyst usage is often lower. The addition sequence depends on the particular reactants. On completion the reaction mass is cooled and the catalyst is removed by filtration.

**2.5.11.2 Reduction with iron****Chemical reaction**

The reduction of nitroaromatics is carried out in the presence of small amounts of acid (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH) as shown in the following equation:



The acid is used for the activation of the iron. Only 2 – 3 % of the hydrogen is derived from the acid but 97 – 98 % comes from the water.

**Operations**

Normally the nitroaromatic is added to the mixture of iron/water/acid (excess of iron about 15 - 50 %) often in the presence of an organic solvent (toluene, xylol, alcohols) and the mixture is heated to reflux. Depending on the reactivity of the aromatic, other addition sequences may be required. In some cases the acid is omitted (neutral iron reduction). The build-up of unreduced excess nitro compound must be avoided and the final mixture should be tested for its total absence. After basification with soda ash (anhydrous sodium carbonate) to precipitate soluble iron, the iron compounds are removed by filtration.

### 2.5.11.3 Alkali sulphide reduction

#### Chemical reaction

The alkali sulphide reduction is a mild and selective reaction according to the following equation, without strict stoichiometry:



Other reducing agents in use are  $\text{Na}_2\text{S}$  or  $\text{NaSH}$ , which also form  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Sulphur may be added to reduce the required amount of sulphide.

#### Operations

Dilute aqueous sulphide is added to the solution or emulsion of the nitro compound. Temperatures (in the range of 80 – 100 °C) and concentrations depend on the reactivity of the nitroaromatic. An excess of sulphide is avoided in the case of the selective reduction of polynitro compounds.

### 2.5.11.4 Product work-up

Figure 2.24 shows a typical sequence of operations for the reduction of aromatic nitro compounds, possible input materials and associated waste streams. The work-up depends on the properties of the amine obtained. Common methods are:

- separation as a liquid
- cooling and salting out
- steam distillation
- extraction with organic solvent, and
- pH adjustment if necessary.

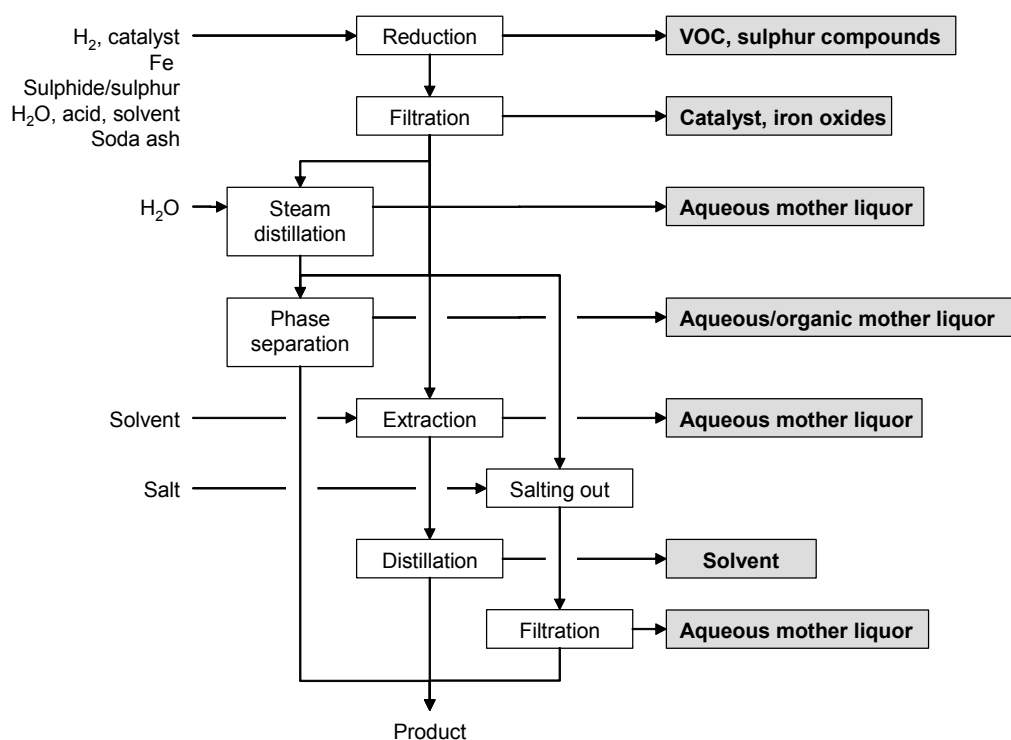


Figure 2.24: Typical sequence of operations for the reduction of an aromatic nitro compound  
Possible input materials (on the left) and the associated waste streams (grey background)

### 2.5.12 Sulphonation

[6, Ullmann, 2001, 15, Köppke, 2000, 16, Winnacker and Kuechler, 1982, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

For environmental issues and treatment of waste streams, see Section 4.3.2.8.

The direct introduction of the sulphonic acid group to an aromatic system is one of the most important reactions in industrial organic chemistry. It gives high yields under relatively mild conditions and usually results in well defined derivatives. Arylsulphonic acids are used chiefly as intermediates in the manufacture of dyes, insecticides, pharmaceuticals, plasticisers, optical brighteners, etc. Among the typical raw materials are also halogenated compounds, thus contributing to the AOX load of waste water streams.

#### Chemical reaction

Sulphonation is usually carried out with concentrated sulphuric acid in excess of about 50 to 100 % or using oleum. Due to the fundamental rules of electrophilic aromatic substitution, the product is a mixture of the target molecule and isomers. The reaction is reversible, with the yield and isomer distribution depending on the reaction conditions (e.g. temperature, removal of reaction water by azeotrope distillation or addition of thionyl chloride).

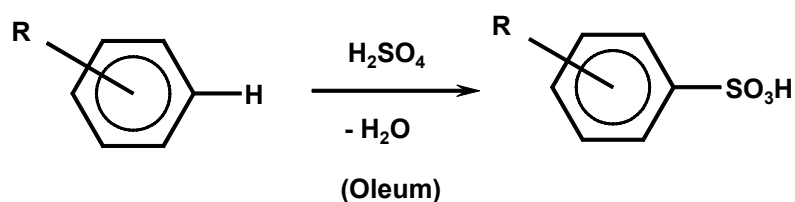


Figure 2.25: Sulphonation of an aromatic system

Increased temperature and reaction water removal also favour the formation of sulphones as by-products. Depending on the reactants (aromatic,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , oleum) and temperature, the oxidative effects of sulphuric acid or sulphur trioxide can lead to unwanted oxidation reactions.

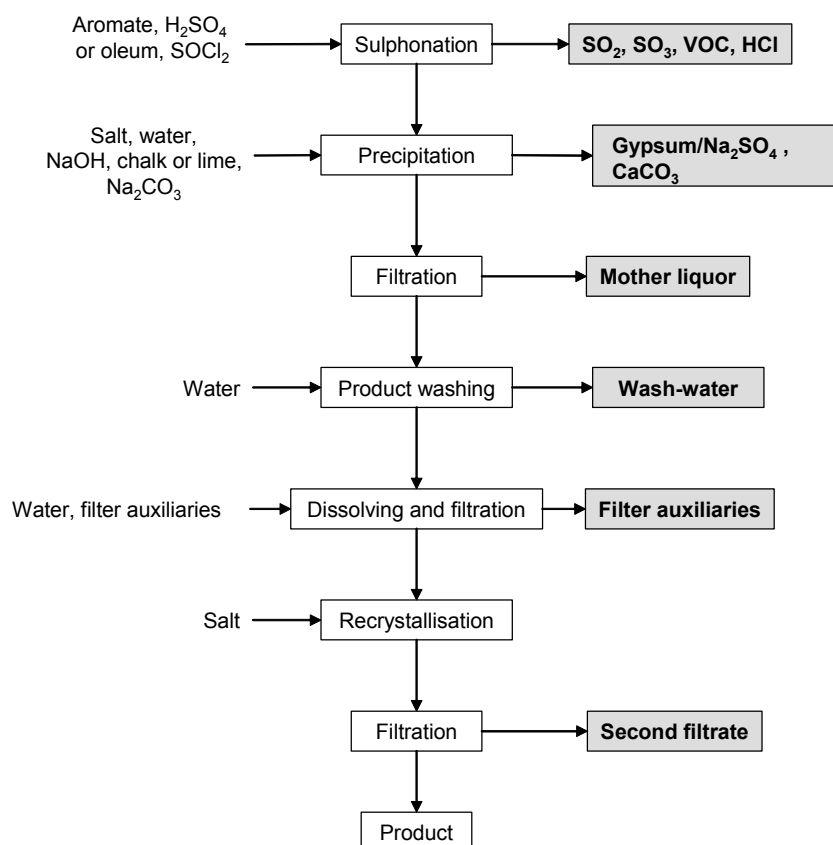
#### Operations

Figure 2.26 shows a typical sequence of operations for sulphonation, possible input materials and associated waste streams. The reaction is carried out at temperatures of about 60 to 90 °C in cast steel or enamelled steel vessels. The sulphonating agent is fed into the vessel, the aromatic compound is then added, and the reaction is controlled by means of temperature profiles or metering.

On completion of the reaction, the batch is transferred into water, which causes unconverted aromatic compounds to be released. The dilute sulphonation mass is cooled, and the free acid is separated by filtration. For further purification, recrystallisation may be necessary.

If the free acid is too soluble and isolation is not possible in this way, other techniques are carried out, such as:

- salting out with sodium sulphate or sodium chloride
- temperature controlled crystallisation, or
- reactive extraction.



**Figure 2.26: Typical sequence of operations for a sulphonation**  
Possible input materials (on the left) and the associated waste streams (grey background)

In the reactive extraction process, the unconverted sulphuric acid is recovered by converting the arylsulphonic acid into its ammonium salt with a long-chain aliphatic amine. This salt is separated from the sulphuric acid as a liquid phase and then converted with sodium hydroxide solution into sodium sulphonate solution and the amine; the latter can be separated as a liquid phase and can be re-used. Sulphonates practically free from inorganic salts are obtained in this way.

Other isolation methods are based on the neutralisation of the excess sulphuric acid by adding calcium carbonate or sodium hydroxide. This leads to a large amount of gypsum (“liming” or “chalking”) or sodium sulphate, which is removed in the hot state. In liming, the dissolved calcium arylsulphonate is then treated with soda and the precipitated calcium carbonate is removed by filtration. The filtrate contains the sodium arylsulphonate.

### 2.5.13 Sulphonation with SO<sub>3</sub>

[15, Köppke, 2000]

For environmental issues and the treatment of waste streams, see Section 4.3.2.9.

Sulphonation with SO<sub>3</sub> is applied in the manufacture of a smaller number of aromatic sulphonic acids produced in higher volumes.

#### Chemical reaction

Sulphonation with SO<sub>3</sub> is illustrated in Figure 2.27. The reaction does not lead to the formation of reaction water and shows higher selectivity if carried out at lower temperatures.

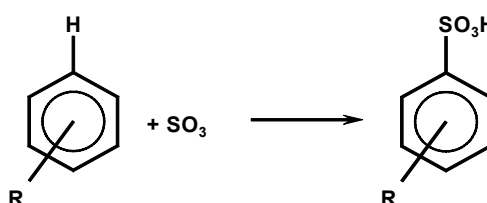


Figure 2.27: Sulphonation with SO<sub>3</sub>

Side reactions:

- formation of sulphones
- formation of isomers
- formation of oxidation by-products.

If carried out as a liquid phase reaction, halogenated compounds serve as solvents (e.g. methylene chloride or dichloroethane).

#### Operations

Figure 2.28 and Figure 2.29 show typical sequences of operations, possible input and related waste streams from the reaction in liquid phase and the gas-liquid reaction.

##### Liquid phase reaction

Both, the organic feed and SO<sub>3</sub> are dissolved in organic solvents (e.g. methylene chloride or dichloroethane) and continuously added to the reactor. On completion, the reaction mixture is transferred into water and cooled. The organic phase is segregated and the product is precipitated from the aqueous phase by cooling and addition of sulphuric acid with subsequent filtration.

##### Gas-liquid reaction

Depending on the local conditions, SO<sub>3</sub> gas is derived directly from a sulphuric acid facility or generated by combustion of sulphur. The reaction is usually carried out in falling film reactors. In many cases, it is not necessary to perform further work-up steps.

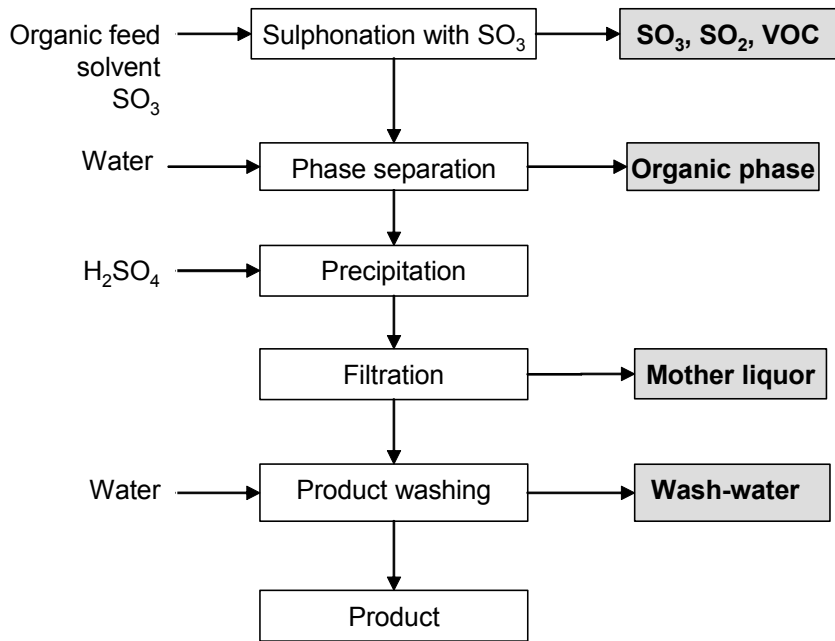


Figure 2.28: Sulphonation with SO<sub>3</sub> in liquid phase

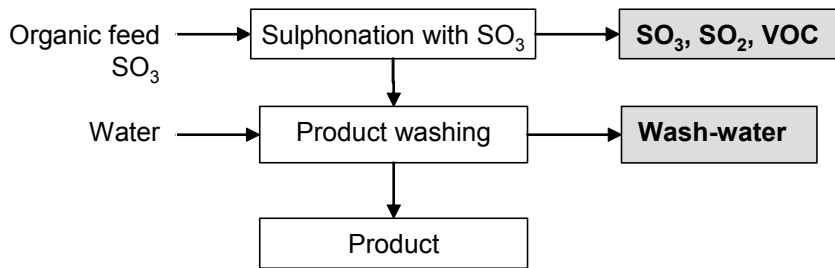


Figure 2.29: Sulphonation with SO<sub>3</sub> in gas-liquid reaction

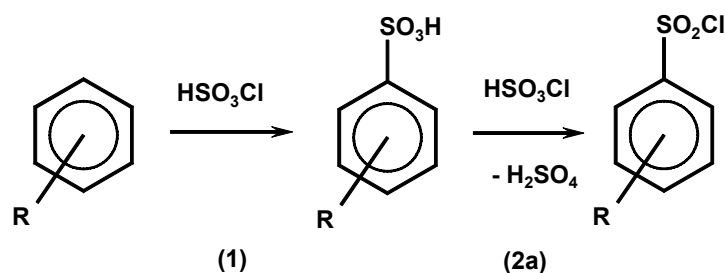
### 2.5.14 Sulphochlorination with chlorosulphonic acid

[15, Köppke, 2000]

Sulphochlorination leads to organic sulphochlorides, which act as intermediates for a variety of fine chemicals, e.g. sulphonamides, sulphono hydrazides, sulphonic esters, sulphinic acids, sulphones, and thiophenols.

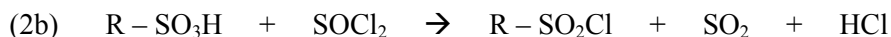
#### Chemical reaction

Sulphochlorination takes place in a two step reaction as shown:



**Figure 2.30: Sulphochlorination with chlorosulphonic acid**

Step (1) represents a sulphonation similar to that described in Section 2.5.13. The reversible second step is a chlorination and is usually carried out with excess chlorosulphonic acid. Alternatively, thionyl chloride may be used for the second step as shown in the following equation:



Side reactions:

- formation of sulphones (e.g. 35 % in the case of chloro benzene)
- formation of isomers
- formation of other halogenation products.

#### Operations

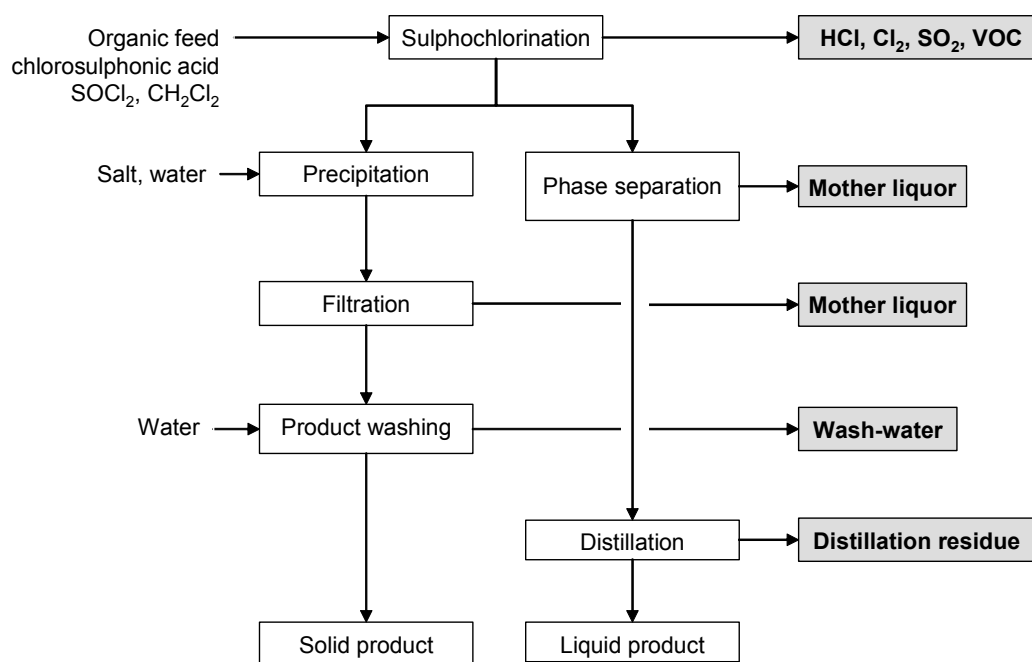
Figure 2.31 shows a typical sequence of operations in sulphochlorination.

The chlorosulphonic acid is introduced into a cast-steel or enamelled-steel vessel and 10 - 25 mol % of the aromatic compound is stirred in at 25 – 30 °C, whereupon sulphonation of the aromatic compound and HCl formation occur. The exothermic formation of sulphonyl chloride is initiated by heating the reactants to 50 – 80 °C.

In the case of aromatic compounds that easily take up two sulphochloride groups, e.g. anisole, monochlorosulphonation is carried out with only a little more than the calculated amount of chlorosulphonic acid at a low temperature (0 °C) and in the presence of a diluent such as dichloromethane.

The temperature has to be controlled accurately to ensure the uniform release of HCl gas. Restarting the agitator after an interruption of the electricity supply is hazardous and may cause the contents of the vessel to foam over.

The product is isolated by draining the reaction mass onto water and by simultaneous cooling. The sulphonyl chloride either precipitates or separates as an organic liquid phase.



**Figure 2.31: Typical sequence of operations for sulphochlorination**  
Possible input materials (on the left) and associated waste streams (grey background)



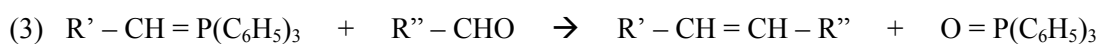
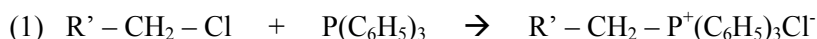
### 2.5.15 Wittig reaction

[6, Ullmann, 2001, 9, Christ, 1999], \*003F\*

The Wittig reaction is widely used in the production of vitamins, carotenoids, pharmaceuticals and antibiotics. \*003F\* used Wittig reactions for the manufacture of fragrances but can no longer due to the difficult handling of the waste streams.

#### Chemical reaction

The Wittig reaction leads to the formation of a double bond in three steps:



The deprotonation step (2) requires bases, e.g. alkali metal carbonate or amines. The reaction is carried out in organic solvents such as alcohols or DMF or in aqueous solutions.

High yields are achieved under mild reaction conditions. However, equimolar amounts of triphenylphosphine (TPP) must be used, and the inactive triphenylphosphine oxide (TPPO) is formed.

#### Operations

Because Wittig reactions are diverse in nature, there is no universal method of carrying them out. The production of each compound is thus considered individually, assessing the chemical, engineering, and economic factors.

### 2.5.16 Processes involving heavy metals

[1, Hunger, 2003, 6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker and Kuechler, 1982, 51, UBA, 2004], \*018A,I\*, \*015D,I,O,B\*

Heavy metals are involved in chemical synthesis:

- if the feedstock or product contains heavy metals
- if the heavy metals are used as auxiliaries (e.g. catalysts, redox partners).

Table 2.16 gives an impression of the type of processes involving heavy metals.

	Metal	Solvents	Agent
<b>Metallisation to form chelated metals</b>			
1:1 or 1:2 complexes to form azo dyes	Chromium Nickel Cobalt Copper	Water Dilute NaOH Formic acid Formamide	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CrCl <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> *2H <sub>2</sub> O/glucose Cr formate NaKCr salicylate CoSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O/NaNO <sub>2</sub> CuSO <sub>4</sub> *5H <sub>2</sub> O CuCl <sub>2</sub>
<b>Unit processes</b>			
Oxidations	Manganese Chromium Molybdenum		MnO <sub>2</sub> CrO <sub>3</sub>
Reductions	Zinc Copper Mercury Tin		Metal, metal chlorides
Hydrogenation	Nickel		Raney nickel
<b>Catalysts</b>			
	Nickel Copper Cobalt Manganese Palladium Platinum Ruthenium Bismuth Titanium Zirconium		Metals, metal oxides, chlorides or acetates, carbonyls

**Table 2.16: Typical processes involving heavy metals**

#### Environmental issues

Table 2.17 gives some example data of the waste streams from processes involving heavy metals.

Heavy metals are not degradable but are adsorbed to the sludge or passed through the WWTP. Heavy metal loadings in sewage sludge cause problems for disposal and, therefore, the increased costs of disposal or treatment have to be taken into account.

Catalysts containing precious metals are to be sent advantageously to recycling companies.

The usual measure applied to prevent dilution and sludge contamination/emission is the pretreatment of the concentrated waste water streams by means such as:

- ion-exchange
- precipitation/filtration
- reactive extraction.

Catalytic reduction with Raney Ni *018A,I*			
Mother liquor after filtration	Nickel	1.84 kg per batch	0.92 mg/l <sup>i</sup>
<sup>i</sup> Calculated concentration after dilution to a total effluent of 2000 m <sup>3</sup> without pretreatment			

**Table 2.17: Example data for a waste stream from processes involving heavy metals**

## 2.6 Fermentation

[2, Onken, 1996, 15, Köppke, 2000, 18, CEFIC, 2003, 25, Kruse, 2001]

The term “fermentation” means process operations that utilise a chemical change induced by a living organism or enzyme, specifically, bacteria, or the micro-organisms occurring in yeast, moulds, or fungi to produce a specified product. Most industrial microbiological processes are enhancements or modifications of metabolic reactions that micro-organisms already carry out.

Some applications of fermentation are the production or modification of the  $\beta$ -lactam antibiotics, penicillins and cephalosporins, tetracyclines, and also alkaloids and amino acids.

The industrial production of antibiotics begins with screening for antibiotic producers. A new antibiotic producer may be genetically modified to increase yields to levels acceptable for commercial development. These “Genetically Modified Organisms” (GMOs) require specific measures under Directive 90/219/EEC and Directive 90/220/EEC and are excluded from the substance definition of the IPPC Directive. They (with exceptions) have to be inactivated before they are disposed of. In practice, the manufacturing process after the fermentation stage causes the destruction of the production organism so that it is incapable of survival in the environment. If this is not achieved, then a separate deactivation step may be necessary, for example by steam sterilisation or chemical inactivation.

Fermentation technology sometimes uses pathogenic micro-organisms.

### 2.6.1 Operations

Figure 2.32 shows the typical sequences of operations for fermentations, some possible input materials and their associated waste streams.

#### Raw materials and seed stage

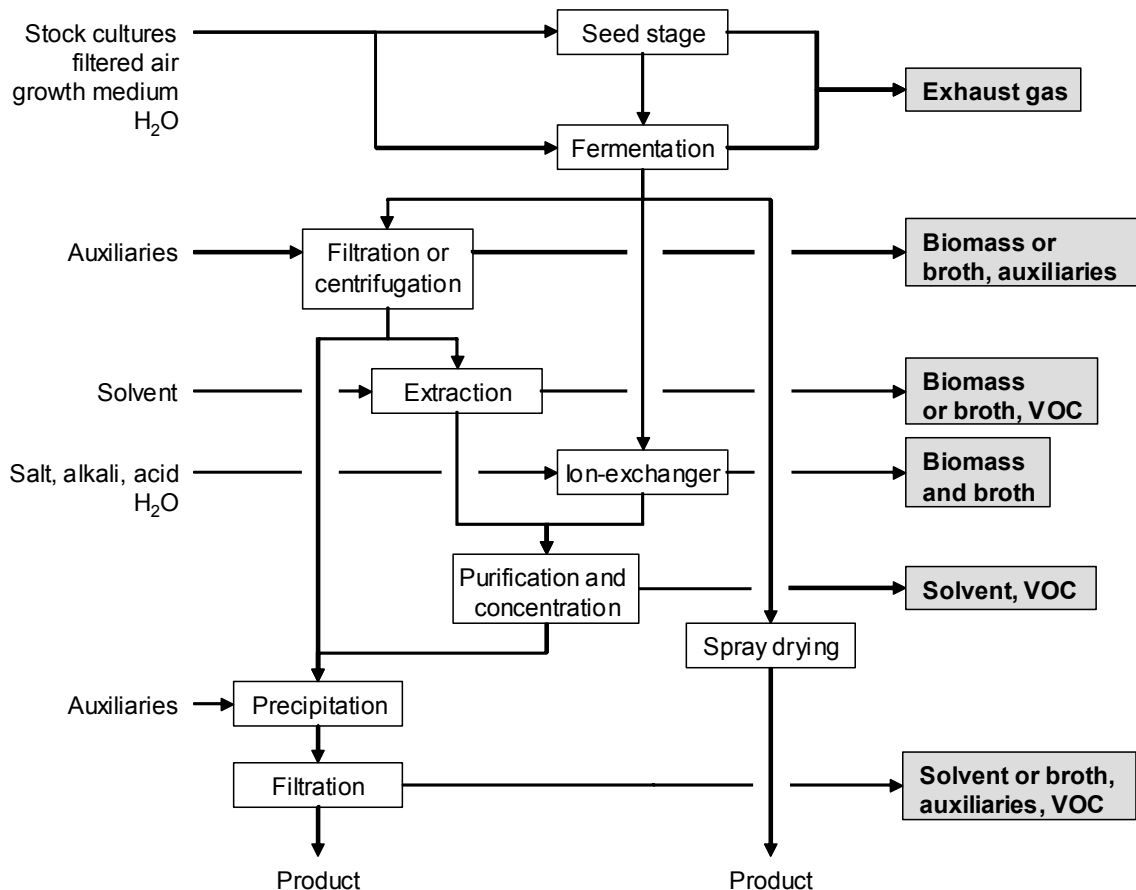
In the large scale fermentation of antibiotics, there are a number of stages, termed “seed stages”, leading to the final production stage. The objective of the seed stages is simply to develop an ever larger and more vigorous population of micro-organisms, with no attempt being made at this stage to produce any antibiotic. Each seed stage is used to inoculate the next, with process times for the individual seed stages usually being less than the final production stage.

The early seed stages are carried out on a laboratory scale and involve the preparation of starter cultures, which are then used to inoculate larger fermenter vessels (from some m<sup>3</sup> to 50 m<sup>3</sup> or more) containing a sterile medium.

The raw materials used as the growth medium in the fermentation process are primarily liquids stored in bulk, for example corn steep liquor, rapeseed oil and starch hydrolysate. These types of raw materials are non-volatile and there are no special precautions required for the transfer and batching into fermenter vessels. Bulk storage tanks for these materials are usually provided with secondary containment and high level alarms to prevent overfilling. Other batched solid raw materials are dispensed from bags and are dosed into the fermenter medium at low levels. The batching area is provided with an air extraction system for the protection of the operators, with the extracted air passing to a dust scrubber before being released to the air. Alternatively, the batching area is designed with closed systems, which are dust free and therefore not hazardous to the operators. Equipment and growth medium are sterilised above 120 °C for 20 minutes.

## Fermentation stage

The fermentation stage is carried out in a large stirred fermenter (from some m<sup>3</sup> to 200 m<sup>3</sup> or more) and is an aerated, batch-fed process. The batched medium is designed to support only a limited amount of further growth and is steam-sterilised within the fermenter. After sterilisation, it is inoculated with the final seed stage broth. Further sterilised nutrients are added continuously (“fed”) during the fermentation in such a way that the growth of the micro-organism is precisely controlled and the conditions made favourable for antibiotic production. The process lasts up to eight days.



**Figure 2.32: Typical sequences of operations for fermentations and downstream work-up**  
Possible input materials (on the left) and the associated waste streams (grey background)

## Product work-up

The following work-up steps depend on the properties and location of the product. The products are obtained by separation of the biomass from the broth by:

- filtration (conventional or ultrafiltration) and extraction of the filtered broth with an organic solvent and pH adjustment (e.g. penicillin G) or extraction of the biomass with organic solvents (e.g. steroids)
- filtration (conventional or ultrafiltration) and product precipitation from the filtered broth by adjusting the pH and/or by the addition of auxiliaries (e.g. tetracyclines)
- pH adjustment and processing of the unfiltered broth over an ion-exchanger (alkaloids, amino acids)
- direct spray drying of the unfiltered broth (e.g. for feed industry purposes).

Intracellular products need an additional mechanical step of cell destruction before extraction.

Further steps can also be carried out in order to optimise the purity or concentration. The choice of methods are:

- evaporation
- ultrafiltration
- chromatography and/or ion-exchange
- reverse osmosis.

After purification, the product is obtained by conventional crystallisation and drying.

### 2.6.2 Environmental issues

Table 2.18 gives example data for waste streams from fermentations, for examples for waste waters streams from fermentations see Section 4.3.2.11. Figure 2.33 shows the applied abatement techniques. The main waste streams from fermentation processes are:

- biomass, possibly containing active pharmaceutical ingredients and possibly filtration auxiliaries
- filtered broth, possibly containing active pharmaceutical ingredients and precipitation auxiliaries
- exhaust gas from seed and fermentation stages, containing broth aerosol, possibly being malodorous
- VOC from solvent use
- large volumes of waste water streams.

If the biomass is classified as hazardous, it must be treated to reduce its activity to a level lower than 99.99 %. Inactivation is carried out, for example, by treatment with heat, with chemicals or by application of vacuum evaporators at temperatures of 85 to 90 °C. Alternatively, the hazardous biomass is incinerated, in which case the combustion device must be operated at temperatures above 1100 °C and dwell times of at least two seconds in order to achieve acceptable destruction efficiency. If the biomass is classified as non-hazardous, deactivation is generally not required, unless demanded by national regulations.

The filtered broth is usually treated in a biological WWTP.

Exhaust gases from the seed and fermentation stages contain between 1.5 and 2.5 % v/v carbon dioxide and – where no filters are used – traces of broth in an aerosol form. Often an in-vessel detector is used to automatically close the exhaust valve or to control the addition of an antifoaming agent if there is a risk of the broth splashing or foaming the outlet. Each fermenter exhaust may be backed-up by a downstream cyclone. Where appropriate, thermal oxidation is applied.

Waste stream	Properties
[15, Köppke, 2000]	
Exhaust gas	0.5 to 1 m <sup>3</sup> per m <sup>3</sup> liquid phase and per minute

Table 2.18: Example data for the waste streams from fermentation

Stack gas scrubbing, with hypochlorite or by using carbon adsorption or biological filters may be necessary for fermenter emissions that are malodorous. In these techniques the use of chemical scrubbers will require the blowdown of unused chemicals, which will require treatment before disposal. These systems typically have high maintenance costs. Carbon adsorption is suitable for low contaminant loads only in order to ensure acceptable carbon life, and also the high humidity of the fermenter exhaust, particularly during the sterilisation cycle can interfere with the adsorption process on the carbon. Carbon adsorbers are mechanically simple and can achieve a consistently high performance for odour removal. Biofilters are simple with relatively low capital costs, but hot fermenter exhaust arising during the sterilisation cycle will require cooling to between 25 and 35 °C.

Equipment used for crystallisation, filtration, drying and blending is vented via a chilled water scrubber to the air, with the solvent removed from the scrubber liquor by distillation. Used solvents can be recovered and re-used.

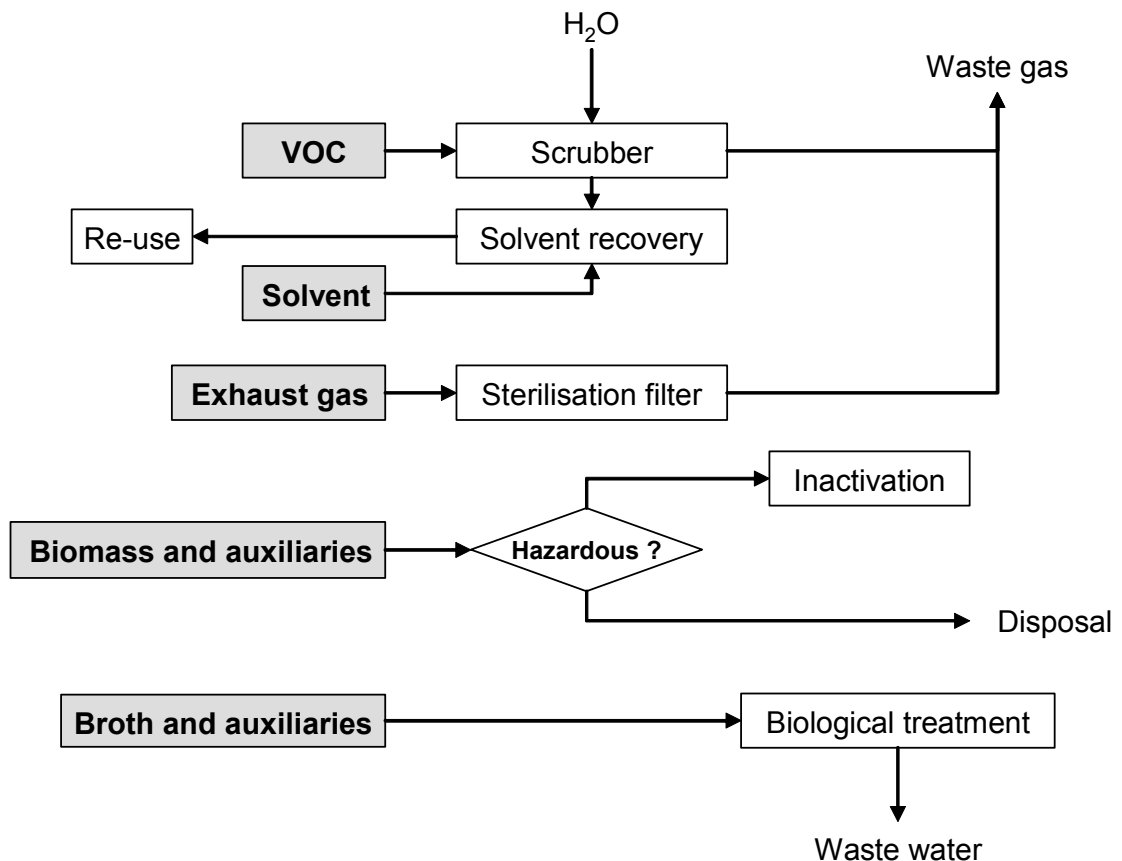


Figure 2.33: Applied abatement techniques for the waste streams from fermentation

## 2.7 Associated activities

### 2.7.1 Formulation

Many products from the chemical synthesis like, e.g. dyes/pigments, biocides/plant health products or explosives are given in formulations, mixtures, or standardised suspensions.

Such manufacturing facilities can be technically linked to the synthesis unit and are possibly linked to the same rhythm of production campaigns/batch operations and may cause emissions, such as:

- VOCs from residual solvent
- particulates from handling
- wash-water from rinsing/cleaning
- waste water streams from additional separation operations.

Table 2.19 gives some examples of waste streams from formulation activities.

Waste stream	Properties	
Exhaust gas from propellant manufacture	VOCs	*063E* *064E*
Exhaust gas from the formulation of a plant health product	Dust containing active ingredient	*058B*
Waste water streams from rinsing and CIP from standardisation of dyestuffs	0.1 % product loss	*060D,I*

**Table 2.19: Typical examples of waste streams from formulation activities**



## 2.7.2 Extraction from natural materials

[62, D1 comments, 2004], \*065A,I\*

See also Section 4.1.5.1 “Extraktion von Naturstoffen mit flüssigem CO<sub>2</sub>” and Section 4.1.5.2 “Gegenstromextraktion”.

Extraction is an important process for obtaining raw materials from natural resources. In a typical setup, the target substance (e.g. tannic acids, alkaloids, quinine salts, food additives, APIs or intermediates for APIs, additives for cosmetics) is extracted from natural materials (e.g. leaves, bark, animal organs) with a solvent and prepared for further processing by distilling off the solvent.

Extraction yields from the extraction of plant materials can vary from 10 to 0.1 % or even lower, depending on process technique, plant material quality and targeted compounds. This means that the amount of waste streams compared to the amount of end-product is considerable. To reduce the amount of waste streams, it is important to maximise the extraction yield, e.g. by using countercurrent band extraction.

To maximise re-use of waste plant materials, e.g. by composting and subsequent use as a soil conditioner, it is important to research and use extractions with non-chlorinated biodegradable solvents. Re-use of extracted fermentation broth or plant waste materials in feed industry is often not possible due to residues of harmful plant material, or residual API.

Solvent is re-used by treating plant waste materials by indirect steam heating and/or steam injection, condensation of the solvent and subsequent purification of the solvent by distillation. Waste water originating from downstream purification, e.g. with liquid-liquid extraction and phase transfer, can cause dark coloured waste water with a high load of non-biodegradable COD, due to soluble macromolecular plant materials (lignins, tannins).

Table 2.20 gives some examples of waste streams from extraction.

Waste stream	Properties	
Waste water from liquid-liquid extraction	High load of non-degradable COD (lignins, tannins)	*065A,I*
Extracted fermentation broth		
Waste plant materials		*065A,I* *006A,I*

**Table 2.20: Typical examples for waste streams from extractions**



### 3 CURRENT EMISSION AND CONSUMPTION LEVELS

The given data are based on the information provided and are derived from many different origins. A grouping according to the production spectrum was avoided by intention to prevent any assumptions in this stage.

Due to widely spread confidentiality concerns, all reference plants are named with an alias (example: \*199D,O,X\*) where the number can be used to identify the reference plant throughout this document and the letters indicate the production spectrum. A list of all reference plants is given in Table 9.1.

#### 3.1 Emissions to air

Concentration values and mass flows given in this section are derived from reference plants or other references where the individual plant was not named. The key to the comparison of concentrations and mass flows from one source is the number of the reference plant (or, in some cases, the reference to literature).

Where reference plants are named as the source, the data are usually derived from monitoring reports including background information on sampling/averaging times and also information if the sampling is representative (production situation). For interpretation of the given values, please note:

- average times vary usually from 30 to 180 minutes, in some cases the sampling time is not available
- where peaks or big variations occur within the average time, or within different samples, ranges are given in the tables.

##### 3.1.1 VOC emissions: overview

Figure 3.1 indicates the main VOC compound families and their relative share in atmospheric emissions from the Organic Fine Chemicals sector in Spain [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003].

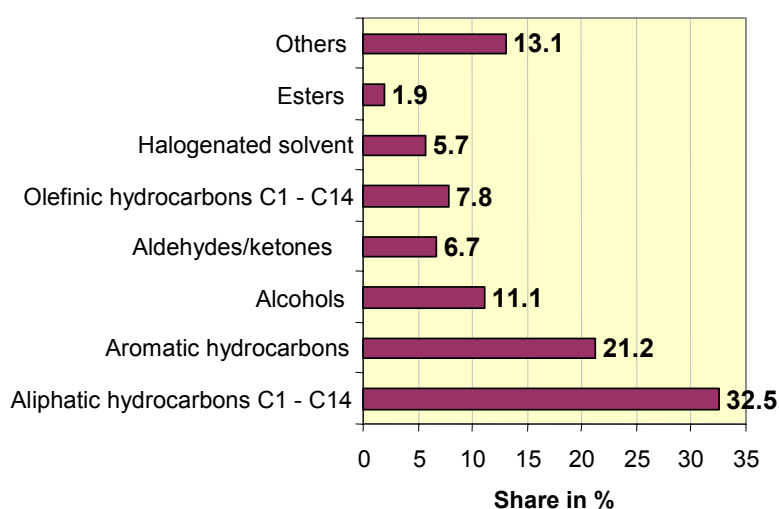


Figure 3.1: Composition of VOC emissions from the OFC sector in Spain

3.1.2 Concentration values and DeNO<sub>x</sub> efficiencies

Table 3.1 shows concentration data for the emissions to air given in contributions or reported for reference plants.

Reference	HCl	HBr	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>	Particulates	VOC	Dioxins /furans	DeNO <sub>x</sub> efficiency	Point source
	mg/m <sup>3</sup>								mg C/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>	%	
[15, Köppke, 2000]	2.9				0.6	12		5	6	0.09		Oxidiser, two scrubbers
[15, Köppke, 2000]	0.8							3.3	39			Scrubber (replaced by thermal oxidiser)
[15, Köppke, 2000]					0.16				17.5			Electrofilter, scrubber
007I A1									32 - 58			Two scrubbers
007I A2							1.1		1.2 - 4.1			Two scrubbers
007I A3							6.1		74.1			Two scrubbers
001A,I (1)	2.4		0.2		82				100			Scrubber (now replaced by thermal oxidiser)
001A,I(2)	2	0.1	0.1		0.5	164		13	1.6			Three scrubbers: HCl, HCl, NaOH/NaHSO <sub>3</sub> , oxidiser, DeNO <sub>x</sub> (urea)
008A,I(1)									2.9	0.00		Incinerator (1200 °C), DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ), scrubber
008A,I(2)									3.1	0.00		Incinerator (860 °C), DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ), scrubber
008A,I(3)		0.4			3.8		5.9	1.7	0.3	0.00		Incinerator, DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ), scrubber
008A,I(4)									10			Scrubber (NaOH/NaHSO <sub>3</sub> ), acetic acid
008A,I(5)									4			Two scrubbers, condenser (-14 °C), cryogenic condenser (-130 to -145 °C, 200 m <sup>3</sup> /h) toluene, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , benzenemethylamine
010A,B,D,I,X						38			1.1	0.00		Thermal oxidiser
015D,I,O,B (1)	1	0.3			0.24			1.3	1			Two scrubbers
015D,I,O,B (2)	0.6				1.6	1.4						Scrubber, catalytic treatment
015D,I,O,B (3)	0.3				1.6	7.4	5.1	2				Scrubber, three stages
015D,I,O,B (4/1)								2.6				Scrubber
015D,I,O,B (4/2)								1.1				Scrubber
015D,I,O,B (5)								4.1				Cyclone, scrubber
016A,I (1)									108 - 184			Activated carbon adsorption
016A,I (2)									1.6 - 18.5			Activated carbon adsorption
019A,I (1)	0.37				0.08	25	0.71	1.37	0.6		96	Incinerator, DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ), scrubber nitrogenous solvent loading

Reference	HCl	HBr	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>	Particulates	VOC	Dioxins /furans	DeNO <sub>x</sub> efficiency	Point source
	mg/m <sup>3</sup>								mg C/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>	%	
019A,I (2)	0.35				0.09	26	0.77	1.19	0.8	0.00		Incinerator, DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ), scrubber, dioxin test
020A,I	0.66	0.11			5.04	124		3.1	0.7	0.03		Oxidiser, DeNO <sub>x</sub> (urea) scrubber high solvent loading
024A,I (1)	1						1	1				Two scrubbers
024A,I (2)	1						1	1				Scrubber
024A,I (3)	0.5						1	0.5				Four parallel scrubbers
024A,I VOC1									1688			Two scrubbers (THF, toluene, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , methanol, i-propanol, heptane)
024A,I VOC2									602			
024A,I VOC3									159			
024A,I VOC4									195			
037A,I	1				5	126	1	2	2	0.01		Incinerator, DeNO <sub>x</sub> (urea), scrubber
038F									35			Incinerator
044E						615						Nitrocellulose, recovery of HNO <sub>3</sub>
045E						307						Scrubber
048A,I (1)									279			Scrubber, ethanol, methanol
048A,I (2)	4											Scrubber
048A,I (2a)								3				Filter (from storage)
048A,I (3)						960						Three scrubbers: HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, NaOH (from nitration)
049A,I (1)					2.5				10.8 – 44.6			Three scrubbers
049A,I (1a)								0.05				Filter (from milling)
053D,X (1)					1.4	25.6		0.2	1			Oxidiser, electric filter, bag filter
053D,X (2)								1				Bag filter, from formulation
053D,X (3)								1				Bag filter, from formulation
053D,X (4)								0.7				Bag filter, from formulation
055A,I (1)									13 – 20			Catalytic oxidation, only toluene and methanol
055A,I (2)									5.6			No abatement/recovery
055A,I (4)									17.5			Thermal oxidiser
055A,I (5)						3			0.04			Catalytic oxidation (natural gas only)
055A,I (6)									42 – 57			Scrubber: NaOH or H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , cryogenic condenser, smoothing filter
056X	0.2						0.09		1 - 12			Three scrubbers: H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaOH, activated carbon adsorber 2 x 2875 kg

Reference	HCl	HBr	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>	Particulates	VOC	Dioxins /furans	DeNO <sub>x</sub> efficiency	Point source
	mg/m <sup>3</sup>								mg C/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>	%	
057F(1)	0.23	0.23						0.1	37 - 177			Scrubber: NaOH (replaced by TO)
057F(2)									124 - 228			Scrubber: NaOH (replaced by TO)
057F(3)									38 - 53			Scrubber: NaOH (replaced by TO)
058B(1)								0.3				Fabric filter (from formulation)
058B(2)								0.4				Fabric filter (from formulation)
059B,I(1)						13			5.4			Oxidiser without DeNO <sub>x</sub>
062E						480						No abatement/recovery
063E						425 - 836						Nitrocellulose, recovery of HNO <sub>3</sub> in a scrubber cascade
082A,I(1)	3 - 7.5								1.3			Oxidiser, scrubber
098E						113 - 220						Scrubber cascade: H <sub>2</sub> O and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
101D,I,X(1)					12	13			9			Four central scrubbers, decentralised scrubbers
101D,I,X(2)								3				Cyclones, tube filters (from spray drying)
103A,I,X	1.5											Two scrubbers: NaOH and H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
106A,I(2)	3.7		0.04			430			3	0.005		Thermal oxidiser, 980 °C, 4000 m <sup>3</sup> /h, 0.7 s dwell time, no DeNO <sub>x</sub> system, scrubber with H <sub>2</sub> O, NaOH and Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , heat recovery (steam production)
107I,X						80 - 250						Thermal oxidiser, 1200 m <sup>3</sup> /h, SCR (NH <sub>3</sub> )
114A,I	10.4		<55			300			22.5			Thermal oxidiser 900 – 1000 °C, heat recovery, 45000 m <sup>3</sup> /h, scrubber with H <sub>2</sub> O

Table 3.1: Concentrations and DeNO<sub>x</sub> efficiencies for emissions to air for selected parameters

### 3.1.3 Mass flows

Table 3.2 shows mass flow data for the emissions to air, reported in contributions or for reference plants.

Reference	HCl	HBr	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>	Particulates	VOC	Dioxins/ furans	Point source
	kg/hour							kg C/ hour	µg/ hour		
007I A1									0.021 – 0.2		Two scrubbers
007I A2							0.006		0.003 -0.008		Two scrubbers
007I A3							0.001		0.35		Two scrubbers
001A,I (1)	0.024		0.002		0.82				1		Scrubber (now replaced by thermal oxidiser)
001A,I(2)	0.026				0.007	2.21		0.177	0.021		Three scrubbers: HCl, HCl, NaOH/NaHSO <sub>3</sub> , oxidiser, DeNO <sub>x</sub> (urea)
008A,I(1)									0.021	0.014	Incinerator (1200 °C), DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ), scrubber
008A,I(2)									0.022	0.006	Incinerator (860 °C), DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ), scrubber
008A,I(3)					0.019				0.001	0.004	Incinerator, DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ), scrubber
008A,I(4)									0.005		Scrubber (NaOH/NaHSO <sub>3</sub> ), acetic acid
008A,I(5)									0.0001		Two Scrubbers, condenser (-14 °C), cryogenic condenser (-130 to -145 °C, 200 m <sup>3</sup> /h) toluene, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , benzenemethylamine
010A,B,D,X						0.018			0.001	0.002	Thermal oxidiser
015D,I,O,B (1)	0.000	0.006			0.005		0.002	0.025	0.019		Two scrubbers
015D,I,O,B (2)	0.013				0.034	0.03	0.064				Scrubber, catalytic treatment
015D,I,O,B (3)	0.006				0.033	0.154	0.106	0.042	0.021		Scrubber, three stages
015D,I,O,B (4/1)								0.036			Scrubber
015D,I,O,B (4/2)								0.01			Scrubber
015D,I,O,B (5)								0.146			Cyclone, scrubber
016A,I (1)									0.09 – 0.15		Activated carbon adsorption
016A,I (2)									0.001 – 0.03		Activated carbon adsorption
019A,I (1)	0.007				0.002	0.50	0.014	0.027	0.012		Incinerator, DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ) scrubber nitrogenous solvent loading
019A,I (2)	0.007				0.002	0.52	0.015	0.024	0.016	0.023	Incinerator, DeNO <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ), scrubber, dioxin test
020A,I	0.008	0.001			0.062	1.525		0.038	0.009		Oxidiser, DeNO <sub>x</sub> (urea) scrubber high solvent loading

Reference	HCl	HBr	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>	Particulates	VOC	Dioxins/ furans	Point source
	kg/hour								kg C/ hour	µg/ hour	
026E						0.002					Scrubber
037A,I	0.008				0.04	1.008	0.008	0.016	0.016	0.08	Incinerator, DeNO <sub>x</sub> (urea), scrubber
038F									0.30		Incinerator
044E						3.38					Nitrocellulose, recovery of HNO <sub>3</sub>
045E						0.018					Scrubber
048A,I (1)									0.016		Scrubber, ethanol, methanol
048A,I (2)	0.009										Scrubber
048A,I (2a)								0.01			Filter (from storage)
048A,I (3)						0.458					Three scrubbers: HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, NaOH (from nitration)
049A,I (1)					0.032				0.25 – 0.56		Three scrubbers
049A,I (1a)								0.2			Filter (from milling)
053D,X (1)					0.001	0.01		0.000	0.000		Oxidiser, electric filter, bag filter
053D,X (2)								0.002			Bag filter, from formulation
053D,X (3)								0.001			Bag filter, from formulation
053D,X (4)								0.003			Bag filter, from formulation
055A,I (1)									0.04		Catalytic oxidation, only toluene and methanol
055A,I (2)									0.84		No recovery/abatement
055A,I (4)									0.043		Thermal oxidiser
055A,I (5)						0.008			0.000		Catalytic oxidation (natural gas only)
055A,I (6)									0.176		Scrubber: NaOH or H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , cryogenic condenser, smoothing filter
056X	0.001						0.001		0.003 – 0.040		Three scrubbers: H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaOH, activated carbon adsorber 2 x 2875 kg
057F(1)	0.001	0.001						0.001	0.195 – 0.945		Scrubber: NaOH (replaced by thermal oxidiser)
057F(2)									0.668 – 1.229		Scrubber: NaOH (replaced by thermal oxidiser)
057F(3)									0.194 – 0.266		Scrubber: NaOH (replaced by thermal oxidiser)
058B(1)								0.004			Fabric filter (from formulation)
058B(2)								0.002			Fabric filter (from formulation)
059B,I(1)						0.045			0.018		Oxidiser without DeNO <sub>x</sub>
062E						0.069					No abatement/recovery



Reference	HCl	HBr	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>	Particulates	VOC	Dioxins/ furans	Point source
	kg/hour								kg C/ hour	µg/ hour	
063E						0.7 – 1.4					Nitrocellulose, recovery of HNO <sub>3</sub> in a scrubber cascade
082A,I(1)	0.03 - 0.08								0.014		Thermal oxidiser, scrubber
098E						0.87- 1.69					Scrubber cascade: H <sub>2</sub> O and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
101D,I,X(1)					0.36	0.50			0.34		Four central scrubbers, decentralised scrubbers
101D,I,X(2)								0.16			Cyclones, tube filters (from spray drying)
103A,I,X	0.013										Two scrubbers: NaOH and H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
106A,I(2)	0.015		0.000			1.72			0.012		Thermal oxidiser, 980 °C, 4000 m <sup>3</sup> /h, 0.7 s dwell time, no DeNO <sub>x</sub> system, scrubber with H <sub>2</sub> O, NaOH and Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , heat recovery (steam production)
107I,X						0.1 – 0.3					Thermal oxidiser, 1200 m <sup>3</sup> /h, SCR (NH <sub>3</sub> )
114A,I	0.46		<2.5			13.4			1		Thermal oxidiser 900 – 1000 °C, heat recovery, 45000 m <sup>3</sup> /h, scrubber with H <sub>2</sub> O

Table 3.2: Mass flows values for the emissions from point sources

## 3.2 Waste water

The levels given in the following data collection are usually based on daily average values and data sets of a few months up to one year. Elimination rates are obtained from input and output levels to and from the biological WWTP. Where data were not provided, table fields were left empty.

### 3.2.1 Reported COD and BOD<sub>5</sub> emissions and elimination efficiencies

Table 3.3 shows the reported COD and BOD<sub>5</sub> emissions and the related elimination efficiencies. Most data refer to the treatment of the total effluent biological WWTP, but in individual cases the overall COD elimination may be higher due to pretreatment steps. Such or similar situations are described under “Additional treatments, remarks”.

Plant	COD		COD elim.	BOD <sub>5</sub>		BOD <sub>5</sub> elim.	Volume flow	Additional treatments, remarks
	Before treatment	After treatment		Before treatment	After treatment			
	mg/l		%	mg/l		%	m <sup>3</sup> /d	
002A	25000	1500	94				250	Subsequent treatment in municipal plant
003F	3500	130	96				300	Direct discharge to river
004D,O	5000	250	95				150	Nano-filtration for certain optical brighteners, wet oxidation plant, additional municipal plant in planning
007I	4740						350 (peak)	Treatment in municipal WWTP
008A,I (2000)	1600	100	94	1100	7	99.4	3800	
008A,I (2003)	2500	89	97	1900	5	99.8	3700	
009A,B,D (2000)	160	12	93		1		11000	Central activated carbon facility with on-site thermal regeneration for waste water streams containing chlorinated nitroaromatics. Overall COD elimination: 96 %, overall AOX elimination 99 %
009A,B,D (2002)	292	12	96		1		4500	
010A,B,D,I,X (2000)	2580	190	93	1350	6	99.6	41000	Stripping of waste water streams from production of C1-CHC, solvent recovery from waste water streams by distillation, Hg removal from waste water streams, precipitation of heavy metals, distillation of waste water streams for solvent recovery, Ni catalyst recycling, since 2001 2-stage WWTP with basins and tower biology. The volume flow includes groundwater treatment.
010A,B,D,I,X (2003)	2892	184	94	1521	12	99	47500	

Plant	COD		COD elim.	BOD <sub>5</sub>		BOD <sub>5</sub> elim.	Volume flow	Additional treatments, remarks
	Before treatment	After treatment		Before treatment	After treatment			
	mg/l		%	mg/l		%	m <sup>3</sup> /d	
011X (2000)	4750	220	95	2430	18	99.3	1300	Distillation of waste water streams, e.g. from production of light stabilisers, removal of tin-organic compounds from waste water streams
011X (2003)		360			8		1300	
012X (2000)	1750	68	96	820	9	98.9	4300	Wet oxidation with H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> of waste water streams from fungicide production, oxidation of waste water streams containing NaS, concentration of waste water streams containing sulphuric acid, precipitation of Ni
012X (2002)	600	41	93		3.4		8260	
013A,V,X (2000)	1740	98	94	890	5	99.4	5750	Stripping of waste water streams with high concentrations of purgeable AOX and solvents, removal of Ni and Hg
013A,V,X (2003)	1084	51	95	612	8	98.7	5180	
014V,I (2000)	3300	167	95	1400	7	99.5	8000	Pretreatment of waste water streams from vitamin production in a low pressure wet oxidation plant with 96 % elimination for COD (AOX: 95 %). Concentration by evaporation and incineration of the residues. Removal and recycling of solvents (especially dioxane), extraction from waste water streams, pretreatment by hydrolysis, removal of Zn from exhaust gas (electro filter) before scrubbing
014V,I (2003)	2660	133	95	1130	7	99.7	8000	
015D,I,O,B (2000)	1000	250	75	370	6	98.4	11000	Municipal waste water 50 %, central high pressure wet oxidation for waste water streams containing refractory TOC loads (10 % of the volume, 50 % of the total TOC load) with overall TOC elimination of 89 %. Adsorption/extraction of waste water streams from the production of antimicrobica.
015D,I,O,B (2003)	930	220	77		8		11000	Central nanofiltration for waste water stream from the production of dyes, optical brighteners and intermediates. Central extraction of waste water streams containing aromatic sulphonates. Stripping of NH <sub>3</sub> , precipitation of Cu.
016A,I (1998/1999)	2025	105	95				1500	Data from 1998/99, before plant extension and additional pretreatment

Plant	COD		COD elim.	BOD <sub>5</sub>		BOD <sub>5</sub> elim.	Volume flow	Additional treatments, remarks
	Before treatment	After treatment		Before treatment	After treatment			
	mg/l		%	mg/l		%	m <sup>3</sup> /d	
016A,I (2001)			97				1500	Pretreatment of low degradable streams by adsorption: 97.2 % TOC elimination in 2001, treatment including two biological steps, chemical precipitation and active carbon adsorption
016A,I (3)	1340	40	97				1500	Values 2003
017A,I	9000	390	96			99.6	500	Average Jan – Sep 2003 Segregation and incineration of particular waste water streams
018A,I	3039	141	95				350	Average Jan – Sep 2003 Segregation and incineration of particular waste water streams
023A,I	5115	260	95	3491	16	99.8	1000	Incineration of waste water streams with bioeliminability <80 %
024A,I			100			100		Incineration of all waste waters
026E	2600	182	93		2		<b>20</b>	Recycling of all spent acids, re-use of wash-water, very low volume flow
043A,I	2290	189	92				2400	Stripping of CHCs
044E	200						1100	Recycling of all spent acids, co-treatment of waste waters in municipal WWTP
045E	100		100			100	60	Recycling of all spent acids, evaporation of waste water streams in solar ponds (without energy consumption)
055A,I (2002)	729		94				2000	Stripping, activated carbon adsorption, segregation and disposal
086A,I	5734	192	96.5	3071	8.3	99.8	975	Average Jan – Jun 2004
089A,I		18	96					Segregation and disposal of mother liquors with bioeliminability <90 %, activated carbon adsorption after biological WWTP for AOX peaks
090A,I,X		79	95					
103A,I,X	1310		83	765			60	Two days buffer before discharge to municipal sewer

Table 3.3: COD and BOD<sub>5</sub> emissions, volume flows and elimination efficiencies

### 3.2.2 Reported emissions for inorganic parameters and related elimination efficiencies

Table 3.4 shows the reported emissions for inorganic parameters and the related elimination efficiencies.

Plant	NH <sub>4</sub> -N		NH <sub>4</sub> -N elimination	Total N		Total N elimination	Inorganic N		Inorg. N elimination	Total P		Total P elimination
	Before treatment	After treatment		Before treatment	After treatment		Before treatment	After treatment		Before treatment	After treatment	
	mg/l		%	mg/l		%	mg/l		%	mg/l		%
006A,I												
008A,I (2000)	30	2	93.3	40	25	37.5		20		4.2	0.5	88
008A,I (2003)	47	0.1	99.8	80	22	75.3		16		4.5	0.3	96.4
009A,B,D (2000)	4.2	0.9	78.6				50	28	44		0.13	
009A,B,D (2002)		0.7						14			0.2	
010A,B,D,I,X (2000)							100	9	91	48	0.8	98.3
010A,B,D,I,X (2003)							51	34	33	44	0.9	98
011X (2000)							88	14.7	83.3	16	1.5	90.6
011X (2003)								17			0.55	
012X (2000)							35	3.7	89.4	5	0.7	86
012X (2002)		1.5					11.2	7	37.5	3.5	0.6	83
013A,V,X (2000)							45	2.7	94	7	0.9	87
013A,V,X (2003)	22	1.2	94.5				43	2.7	93.7	6.7	0.8	88
014V,I (2000)	100	5	95	155	23	85.2	100	7	93	5	0.9	82
014V,I (2003)	80	3	96	130	17	87	110	8	93	4	0.6	85
015D,I,O,B (2000)	152	13	91.5				153	18	88.2	7	1.1	84.3
015D,I,O,B		12						19		3.6	1.1	70

Plant	NH <sub>4</sub> -N		NH <sub>4</sub> -N elimination	Total N		Total N elimination	Inorganic N		Inorg. N elimination	Total P		Total P elimination
	Before treatment	After treatment		Before treatment	After treatment		Before treatment	After treatment		Before treatment	After treatment	
	mg/l		%	mg/l		%	mg/l		%	mg/l		%
(2003)												
016A,I1				29	9.5	67				28	1.2	96
016A,I2						80						98
017A,I						85						
018A,I						75						
023A,I				148	48	68						
026E <sup>1</sup>		0.8		5458	465	91					0.23	
043A,I	42											
047B					20			12				
055A,I				6.4						6.8		
081A,I					25			22				
086A,I	135.8	7.8	93.3	254	11.3	95.5				16.9	10.8	35.2
089A,I		0.05			10						0.6	
090A,I		0.08			28.7						0.7	
096A,I					1			2			0.3	
097X					35			23			0.8	
100A,I		33.8						50.4				
103A,I,X	3.9						10.7			14.2		

<sup>1</sup> Volume flow of 20 m<sup>3</sup>/d

**Table 3.4: Emission data for inorganic parameters and elimination efficiencies**

### 3.2.3 Reported emission values for AOX and toxicities

Table 3.5 shows the reported AOX emissions and the related elimination efficiencies, and toxicities.

Plant	AOX		AOX elim.	Toxicity				
	Before treatment	After treatment		After treatment				
	mg/l		%	LID <sub>F</sub>	LID <sub>D</sub>	LID <sub>A</sub>	LID <sub>L</sub>	LID <sub>EU</sub>
008A,I (2000)	0.95	0.81		2	1	1 – 8	1 – 8	1.5
008A,I (2003)	0.57	0.18		2	2	2	2 – 12	1.5
009A,B,D (2000)	1.1	0.16	85.5	1	2	1	2	
009A,B,D (2002)	1.8	0.15	91.6	2				
010A,B,D,I,X (2000)	14	0.9	93.6	2	1	3	8	
010A,B,D,I,X (2003)	3.8	0.68	82	2	1	2		
011X (2000)	1.5	0.25	83.3	3	5	12	8	
011X (2003)		0.14		3	4	16	8	
012X (2000)		0.3		2				
012X (2003)		0.34		2	4	1	4	
013A,V,X		0.4						
014V,I (2000)	1.1	0.13	88	2	1 – 2	1	1	1.5
014V,I (2003)	0.9	0.11	87					
015D,I,O,B (2000)	8.5	1.7	80	2	1 – 4	1 – 32	4 – 32	1.5
015D,I,O,B (2003)	6.3	1.5	77					
023A,I		5						
040A,B,I (1996) <sup>i</sup>				1.0	2.0	1.0	2.9	
055A,I	1.53		76					
089A,I		0.06		1	1	2	2	1.5
090A,I,X		0.08		1	2	2 – 3	2	1.5
				EC <sub>50, F</sub>	EC <sub>50, D</sub>	EC <sub>50, A</sub>	EC <sub>50, L</sub>	EC <sub>50, EU</sub>
				Expressed as vol-%				
037A,I				100	100	100	0.8 – 45	
038F				100	100	16 – 25	45	
115A,I					100		45	
016A,I(1)							38	

<sup>i</sup> For the development of the levels in \*040A,B,I\* over some years, see Section 4.3.8.18.

**Table 3.5: Emission values for AOX and toxicities**

### 3.3 Waste

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Table 3.6 shows the waste generated by 20 companies in Catalonia, Spain, producing organic fine chemicals in 2001. The 120000 metric tonnes had the following destinies:

- utilisation (80.9 %)
- incineration (9.4 %)
- controlled deposition (6.0 %)
- physico-chemical treatment (3.5 %).

<b>Generated waste</b>	<b>Share in %</b>
Non halogenated solvents	42.5
Non halogenated organic liquids	39.4
Sludge from effluent treatment	7.6
Salt solutions	3.9
Halogenated solvents	2.0
Special wastes	1.9
Wash-water	1.5
“Banal” waste	1.3

**Table 3.6: Waste generated by 20 OFC companies in Catalonia, Spain**



## 4 TECHNIKEN, DIE BEI DER BESTIMMUNG DER BVT BERÜCKSICHTIGT WERDEN

Dieses Kapitel beschreibt Techniken, bei denen im Allgemeinen davon auszugehen ist, dass sie – innerhalb des Rahmens dieses Dokuments – ein Potential besitzen, ein hohes Maß an Umweltschutz bei der Industrie zu erreichen. Dabei werden Managementsysteme, prozessintegrierte Techniken und end-of-pipe Maßnahmen mit eingeschlossen. Bei der Suche nach optimalen Ergebnissen gibt es zwischen diesen drei dennoch eine bestimmte Schnittmenge.

Es werden sowohl Verfahren der Vermeidung, Überwachung, Verminderung und Recycling als auch die Wiederverwendung von Stoffen und Energie berücksichtigt.

Die Techniken zur Erreichung der Ziele der IVU-Richtlinie können einzeln oder in Kombination dargestellt werden. Anhang IV der Richtlinie zählt eine Reihe allgemeiner Überlegungen auf, die bei der Bestimmung der BVT in Betracht gezogen werden müssen. Bei den Techniken in diesem Kapitel wird auf jeweils eine oder mehrere dieser Überlegungen eingegangen. So weit möglich, wird zur Beschreibung der Techniken eine Standardstruktur benutzt. Dies ermöglicht ein Vergleich der Techniken und eine objektive Bewertung gegenüber der in der Richtlinie enthaltenen Definition der BVT. Dieses Kapitel beinhaltet keine abschließende Liste von Techniken. Andere vorhandene oder zu entwickelnde Techniken können innerhalb des Rahmens der BVT gleichwertig sein. Im Allgemeinen wird, wie in Tabelle 4.1 dargestellt, zur Beschreibung jeder Technik eine Standardstruktur benutzt.

Art der berücksichtigten Informationen	Art der enthaltenen Informationen
Beschreibung	Technische Beschreibung der Technik
Erreichter Nutzen für die Umwelt	Wichtigste im Zusammenhang mit der (Prozess- oder Minde-rungs-) Technik anzusprechende Umweltauswirkungen, einschließlich erreichter Emissionswerte und Wirkungsgrade. Nutzen der Technik für die Umwelt im Vergleich zu anderen.
Betriebsdaten	Betriebsdaten über Emissionen/Abfälle und Verbrauchswerte (Rohstoffe, Wasser und Energie). Andere nützliche Informationen darüber, wie die Technik betrieben, instandgehalten und überwacht werden kann, einschließlich Sicherheitsaspekten, Einschränkungen beim Betrieb der Technik, Produktqualität, etc.
Medienübergreifende Wirkungen	Evtl. Nebenwirkungen und Nachteile, die durch die Anwendung der Technik verursacht werden. Detaillierte Informationen über Umweltprobleme der Technik im Vergleich mit anderen.
Anwendbarkeit	Abwägung der Faktoren, die mit der Anwendung oder Nachrüstung der Technik verbunden sein können (z. B. Platzbedarf, prozess-spezifische Aspekte). Wurden keine Informationen über Ein-schränkungen vorgelegt, wird die Technik als "allgemein anwend-bar" charakterisiert.
Wirtschaftliche Daten	Informationen zu (Investitions- und Betriebs-) Kosten und mögli-che Einsparungen (z. B. verringerter Rohstoffverbrauch, Abfallge-bühren), auch bezogen auf das Leistungsvermögen der Technik
Anlass für die Umsetzung	Gründe für die Anwendung der Technik (z. B. andere Gesetze, Verbesserung der Produktqualität)
Literaturangaben und Referenzanlagen	Literatur mit genaueren Informationen zur Technik und Hinweisen auf Anlagen, bei denen der Einsatz der Technik berichtet wird

**Tabelle 4.1: Gliederung der Informationen der in diesem Kapitel beschriebenen Techniken**

### 4.1 Vermeidung von Umweltbelastungen

#### 4.1.1 "Grüne" Chemie

##### Beschreibung

Das Prinzip der "grünen" Chemie bei der Herstellung von chemischen Stoffen besteht darin, den Einsatz alternativer Synthesewege und alternative Reaktionsbedingungen gegenüber bestehenden, weniger umweltfreundlichen Verfahren zu fördern, z. B. durch:

- Verbesserung der Prozessgestaltung, um die Einbindung aller Einsatzstoffe in das Endprodukt zu maximieren
- Einsatz von Stoffen, die geringe oder keine Toxizität für die menschliche Gesundheit und die Umwelt aufweisen. Die Stoffe sollten so gewählt werden, dass die Gefahr von chemischen Unfällen, einschließlich Freisetzungen, Explosionen und Bränden minimiert wird
- Verzicht auf den Einsatz von Hilfsstoffen (z. B. Lösemittel, Trennmittel), wo immer möglich
- die Umwelt- und die ökonomischen Auswirkungen des Energiebedarfs in Betracht zu ziehen und minimieren. Synthesen sollten bei Raumtemperatur und Normaldruck durchgeführt werden.
- Einsatz erneuerbarer Rohstoffe, anstatt fossiler, wo immer technisch und wirtschaftlich praktikabel
- Vermeidung unnötiger Derivatisierung (z. B. Blockierungs- oder Schutzgruppen), wo immer möglich
- Einsatz von katalytischen Reagenzien, die stöchiometrischen Reagenzien in der Regel überlegen sind.

##### Erzielte Umweltvorteile

Verminderung der Umweltbelastungen eines Verfahrens bereits in einem frühen Entwicklungsstadium.

##### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

##### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

##### Anwendbarkeit

Bei neuen Verfahren meistens anwendbar, oft muss aber ein Kompromiss gefunden oder einer der Aspekte gegenüber dem anderen priorisiert werden. Zum Beispiel: Phosgen kann in der organischen Chemie ein sehr wirksamer Reaktant sein, ist aber auf der anderen Seite sehr toxisch.

Wenn die Herstellung von Pharmawirkstoffen an einem Standort die Beachtung von Bestimmungen der aktuellen Guten Herstellungspraxis (englische Abkürzung: cGMP) oder die Zulassung der Federal Drug Administration (FDA) erfordert, können Änderungen des Verfahrens nur unter Einhaltung der erforderlichen Änderungsprozedur durchgeführt werden.

Dies stellt für die Umgestaltung bestehender Prozesse ein ernsthaftes Hindernis dar. Ähnliche Einschränkungen gibt es zum Beispiel bei der Herstellung von Explosivstoffen.

Eine weitere Möglichkeit der Vermeidung von Umweltbelastungen ist der Einsatz von Rohstoffen mit höherer Reinheit [99, D2 comments, 2005].

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Die Vermeidung von Problemen ist erwartungsgemäß kosteneffektiver als spätere Überprüfungen des Verfahrens oder end-of-pipe Techniken.

### **Anlass für die Umsetzung**

Optimierte Verfahrensentwicklung, bessere Sicherheits- und Arbeitsbedingungen.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[10, Anastas, 1996, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Vgl. auch ACS Green Chemistry Institute (<http://www.chemistry.org>) und EPA Green Chemistry (<http://www.epa.gov/greenchemistry/index.html>)

**4.1.2 Einbeziehung von UGS-Überlegungen in die Verfahrensentwicklung**

**Beschreibung**

Die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Vermeidung und Verminderung der Umweltbelastungen eines Verfahrens steigt, wenn Umwelt, Gesundheit und Sicherheit (UGS) in einem frühen Stadium der Verfahrenskette berücksichtigt werden. Vermeidung, Verminderung und die Lösen verbleibender Probleme sind Grundlagen der Bewertung des Prozesses. Diese zielt darauf ab, Umweltaspekte bereits bei der Anlagenplanung auszuräumen und für Umweltaspekte einen nachvollziehbaren Prüfpfad vorzugeben. Tabelle 4.2 zeigt einen Überblick über die Werkzeuge einer solchen Bewertung.

Anfängliche Bewertung und Priorisierung	Schriftliche Bewertung der UGS-Probleme
	Aufgelistete Stoffe
	Problemstoffe
	Problemtechnologien
<b>Benennung der Zielverbindung</b>	
Vermeiden	Versuchen, alle wichtigen UGS-Probleme zu beseitigen
	Herausarbeiten umweltinhärenter UGS
<b>Synthese einfrieren</b>	
Vermindern	Auf Wirkungsgrad konzentrieren
<b>Verfahren einfrieren</b>	
Lösen verbleibender Probleme	Lösen der verbleibenden UGS-Probleme, Behandlungsverfahren festlegen
	Einschränkungen am Standort
	Gesetzliche Anforderungen
	Verfügbare Entsorgungsmöglichkeiten
<b>Technologietransfer am Standort</b>	
Weitergabe von Informationen aus der Entwicklung	Sicherstellen, dass das Wissen um die mit dem Verfahren verbundenen UGS-Probleme an die Produktion weitergegeben wird

**Tabelle 4.2: Einbeziehung von Umwelt-, Gesundheits- und Sicherheitsaspekten in die Verfahrensentwicklung**

**Erzielte Umweltvorteile**

Möglichkeit, Umweltprobleme zu vermeiden, vermindern und zu entschärfen.

**Medienübergreifende Effekte**

*Wahrscheinlich keine.*

**Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

**Wirtschaftliche Aspekte**

Erfordert Zeit und Arbeitskraft, vermindert aber Kosten für die Bewältigung der verbleibenden Umweltprobleme.

**Anlass für die Umsetzung**

Vermeidung von Umwelt-, Gesundheits- und Sicherheitsproblemen in einem frühen Stadium.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[91, Serr, 2004], \*016A,I\*

### 4.1.3 Beispiel einer Anleitung zur Auswahl von Lösemitteln

#### Beschreibung

Die Auswahl von Lösemitteln ist ein Kernelement der Verfahrensentwicklung. Wegen der eingesetzten Mengen können Lösemittel häufig die größten Auswirkungen eines Verfahrens auf Umwelt, Gesundheit und Sicherheit darstellen. Es gibt eine Reihe von Methoden, um die Suche nach umweltfreundlichen Lösemittelsystemen zu unterstützen. Tabelle 4.3 zeigt ein Beispiel einer Anleitung zur Lösemittelauswahl. Die Tabelle bewertet jedes Lösemittel in den entsprechenden Kategorien von 1 bis 10. Dabei bedeutet 10: es besteht Besorgnis und 1: lässt auf wenig Probleme schließen. Das Lesen der Tabelle wird durch unterschiedliche Farben vereinfacht. Die Bewertungen zwischen 1 und 3 sind grün, 4 bis 7 gelb und 8 bis 10 rot dargestellt. Im übrigen sind die Kategorien in Tabelle 4.4 erläutert.

#### Erzielte Umweltvorteile

Vermeidung großer Umweltprobleme in einer frühen Entwicklungsstufe.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anwendbarkeit

Die Anwendbarkeit ist vom Einzelfall abhängig. Das Lösemittel muss eine bestimmte Aufgabe erfüllen. Dies schränkt oftmals die Auswahl ein.

Mehr Informationen über Klassifizierung und Auswahl von Lösemitteln sind in [99, D2 comments, 2005] zu finden:

- <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>
- Curzons, A.D., Constable, D.C., Cunningham, V.L. (1999). Solvent selection guide: a guide to the integration of environmental, health and safety criteria into the selection of solvents. Clean Products and Processes. 82-90.
- Sherman, J., Chin, B., Huibers, P.D.T., Garcia-Valls, R., Hutton, T.A. (1998). Solvent replacement for green processing. Environmental Health Perspectives, Vol 106, Supplement 1. February 1998.
- Joback, K.G. (1994) Solvent Substitution for Pollution Prevention. AIChE Symposium Series. Vol 303, Pt 90, S. 98 – 104.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Die Möglichkeit, ein Umweltproblem in einem frühen Stadium der Verfahrensentwicklung zu vermeiden, kann Kosten für Rückgewinnungs-/Minderungsmaßnahmen verringern.

#### Anlass für die Umsetzung

Vermeidung von Umweltproblemen.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

\*016A,I\*

Stoff			Sicherheit		Gesundheit	Umwelt					
	Name	CAS-Nr	Entflammbarkeit	Statik	Gesundheit	Auswirkungen auf Luft	VOC - Potential	Auswirkungen auf Wasser	Potentielle Fracht für biologische AWBA	Recycling	Verbrennung
Säuren:	Methansulfonsäure <sup>1</sup>	75-75-2	1	1	1	1	1	7	4	6	8
	Propionsäure	79-09-4	3	1	4	7	1	1	5	6	6
	Essigsäure (Eisessig)	64-19-7	3	1	8	6	3	1	5	6	6
	Ameisensäure	64-18-6	3	1	10	4	5	1	5	6	7
Alkohole:	Isoamylalkohol	123-51-3	3	1	2	1	1	2	4	5	3
	1-Pentanol	71-41-0	7	1	1	2	1	1	4	5	3
	Isobutanol	78-83-1	7	1	3	2	2	1	5	7	3
	n-Butanol	71-36-3	7	1	4	3	2	1	5	6	3
	Isopropanol	67-63-0	7	1	3	1	5	1	6	5	5
	IMS/Ethanol	64-17-5	7	1	2	2	5	1	7	5	5
	Methanol	67-56-1	7	1	5	3	6	1	7	4	5
	t-Butanol	75-65-0	7	1	6	2	4	3	7	5	5
2-Methoxyethanol <sup>2</sup>	109-86-4	3	1	10	8	2	2	5	6	5	
Alkane:	Isopar G	90622-57-4	3	10	1	1	1	10	3	10	1
	n-Heptan	142-82-5	7	10	3	1	5	8	5	2	1
	Isooktan	540-84-1	7	10	3	1	5	10	5	2	1
	Cyclohexan	110-82-7	7	10	6	1	6	9	5	2	1
	Lösemittel 30 (Annahme: benzolfrei)	64742-49-0	7	10	2	1	4	10	4	10	1
	Isohexan	107-83-5	7	10	6	1	8	10	6	1	1
Aromaten:	Xylol	1330-20-7	7	10	2	4	2	7	3	4	1
	Toluol	108-88-3	7	10	5	2	4	7	4	4	1
Basen:	Triethylamin	121-44-8	7	1	10	6	6	5	6	5	4
	Pyridin	110-86-1	7	1	9	10	3	4	7	6	6
Chlorierte:	Chlorbenzol	108-90-7	7	1	6	4	2	9	2	4	5
	Methylenchlorid <sup>3</sup>	75-09-2	1	1	9	9	10	6	5	2	8
Ester	n-Butylacetat	123-86-4	7	1	2	3	2	3	3	4	3

Stoff			Sicherheit		Gesundheit	Umwelt					
	Name	CAS-Nr	Entflammbarkeit	Statik	Gesundheit	Auswirkungen auf Luft	VOC - Potential	Auswirkungen auf Wasser	Potentielle Fracht für biologische AWBA	Recycling	Verbrennung
	Isopropylacetat	108-21-4	7	1	4	2	5	2	5	4	3
	Ethylacetat	141-78-6	7	1	5	2	6	2	5	5	4
Ether:	Diphenylether	101-84-8	1	1	1	4	1	8	3	4	2
	Anisol	100-66-3	3	10	2	1	1	4	3	6	2
	Tetrahydrofuran	109-99-9	7	1	8	1	7	3	7	6	5
	Diglyme	111-96-6	3	1	10	7	1	5	5	10	5
	1,2 Dimethoxyethan	110-71-4	3	1	10	3	6	5	7	8	5
	MTBE	1634-04-4	7	1	9	2	8	7	7	5	3
	1,4-Dioxan	123-91-1	7	10	9	3	4	4	6	9	5
	Diethylether	60-29-7	10	10	7	3	10	4	7	6	3
Fluorierte:	Trifluortoluol	98-08-8	7	10	4	6	5	8	3	4	6
Ketone:	MIBK	108-10-1	7	1	6	1	3	2	4	7	3
	Methylethylketon	78-93-3	7	1	7	4	6	1	6	7	4
	Aceton	67-64-1	7	1	6	3	8	1	8	4	5
Polare aprotische:	DMSO <sup>4</sup>	67-66-5	1	1	1	1	1	3	5	6	6
	N-Methylpyrrolidon	872-50-4	1	1	1	1	1	1	6	6	6
	Sulfolan	126-33-0	1	1	1	3	1	4	5	6	7
	Dimethylacetamid	127-19-5	3	1	4	7	1	2	6	6	6
	DMF	68-12-2	3	1	9	7	1	1	5	6	6
	Acetonitril	75-05-8	7	1	8	2	6	4	8	5	6

<sup>1</sup> Die Bewertung der "Auswirkungen auf das Wasser" für Methansulfonsäure wurde aufgrund begrenzter Daten gemacht.  
<sup>2</sup> 2-Methoxyethanol ist auf der schwedischen Liste der 'Restricted Chemicals' mit der Anmerkung, dass "es Ziel ist, diesen Stoff künftig nicht mehr einzusetzen". Deshalb wird ein Einsatz in Schweden eine sorgfältige Abwägung voraussetzen.  
<sup>3</sup> In Schweden ist der Einsatz von Methylenchlorid in Prozessen im wesentlichen verboten.  
<sup>4</sup> DMSO kann sich unter Bildung von Dimethylsulfid zersetzen. Dies ist ein äußerst übelriechender Stoff und erfordert weitgehende Vermeidungsmaßnahmen, um Geruchsprobleme zu verhindern. Auch nach den gesetzlichen Regeln in GB gibt es für organische Sulfide Benchmark-Werte für Freisetzungen von 2 mg/m<sup>3</sup>. Beim Einsatz von DMSO sollten die Emissionswerte für Dimethylsulfid sorgfältig abgeschätzt werden.

Tabelle 4.3: Anleitung zur Auswahl von Lösemitteln von \*016A,I



<b>Sicherheit<sup>1</sup></b>	Entflammbarkeit	Beurteilt nach dem Bewertungssystem der UK National Fire Protection Association (NFPA).
	Statik	Eine Bewertung von 1 oder 10, abhängig davon, ob der Stoff sich elektrostatisch aufladen kann (es ist wichtig festzuhalten, dass der elektrische Widerstand von der Herkunft, der Reinheit, den potentiellen Verunreinigungen und anderen im Lösemittel gelösten Stoffen abhängig ist. Bei der Nutzung solcher Daten ist Vorsicht angebracht. Falls es Zweifel gibt, sollte eine Probe untersucht werden).
<b>Gesundheit</b>		Die Bewertung basiert hauptsächlich auf dem Expositionspotential. Dieses wird abgeschätzt, in dem wie folgt eine Gefahrenbewertung von Dämpfen berechnet wird: Sättigungskonzentration bei 20 °C dividiert durch die Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK).
<b>Umwelt<sup>2</sup></b>	Auswirkungen auf Luft	Die Kategorie besteht aus fünf einzelnen Elementen, nämlich dem Langzeitwert einer Umweltbewertung in GB, der Belastung gemäß VOC-Richtlinie, der Photolyserate, dem Photochemischen Ozonbildungspotential (POCP) und dem Geruchspotential.
	VOC-Potential	Bewertet die Höhe der wahrscheinlichen Emissionen auf der Grundlage des Dampfdruckes des Lösemittels bei 20 °C.
	Auswirkungen auf Wasser	Beurteilt anhand der Kriterien der Toxizität, der biologischen Abbaubarkeit und der Wahrscheinlichkeit zur Bioakkumulation (abgeschätzt aus dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten). Enthält das Verfahren wahrscheinlich keine Ströme, die für die Freisetzung mit Wasser geeignet sind, kann diese Kategorie ignoriert werden. Die Kategorie ist aber immer noch hinsichtlich versehentlicher Freisetzungen des Verfahrens relevant.
	Potentielle Fracht für biologische AWBA	Die Auswirkung eines Lösemittels auf den Betrieb einer biologischen Behandlungsanlage wird abgeschätzt anhand der Fracht (sowohl C- als auch N-Frachten), den Auswirkungen der Luftstrippung in der Anlage und in den Fällen, bei denen es sich um ein wässriges Verfahren handelt, den größeren Auswirkungen eines Lösemittels aufgrund seiner Wasserlöslichkeit.  Ist es unwahrscheinlich, dass das Verfahren Ströme enthält, die für eine biologische Behandlung in Frage kommen, kann diese Kategorie ignoriert werden.
	Recycling	Die mögliche Vereinfachung einer Rückgewinnung des Lösemittels wird beurteilt anhand der Anzahl der anderen Lösemittel in der Anleitung mit einem Siedepunkt innerhalb eines Bereiches von 10 °C, dem Siedepunkt, der Gefahr einer Peroxidbildung bei der Destillation und der Wasserlöslichkeit (was den möglichen Verlust mit wässrigen Strömen beeinflusst).
	Verbrennung	Wichtige Eigenschaften von Lösemitteln für die Verbrennung sind die Verbrennungswärme, Löslichkeit in Wasser und der Gehalt an Halogenen, Stickstoff und Schwefel. Einige dieser Probleme können durch den Betreiber der Verbrennung durch Mischen mit anderen Abfalllösemitteln minimiert werden. Dies wurde im Bewertungssystem nicht mit berücksichtigt.
<p><sup>1</sup> Die Sicherheitsüberlegungen dieser Anleitung sind auf vom Verfahren ausgehende Gefahren beschränkt, z. B. Brand- und Explosionsrisiken.</p> <p><sup>2</sup> Viele Unterkategorien dieses Abschnitts gehen davon aus, dass die Lösemittel in wässrigen Verfahren eingesetzt werden. Wenn die Bewertungen auf Lösemittelfahrten angewandt werden, ist es deshalb wichtig, Sachverstand einzusetzen.</p>		

**Tabelle 4.4: In der Anleitung zur Auswahl von Lösemitteln nach \*016A,I\* berücksichtigte und bewertete Eigenschaften**

### 4.1.4 Beispiele für alternative Synthese- und Reaktionsbedingungen

#### 4.1.4.1 Sulfonierung mit SO<sub>3</sub> als Gas/flüssig-Reaktion

##### Beschreibung

Sulfonierungen von Fettalkoholaten und Ethoxylaten können mit SO<sub>3</sub> in einer Gas/flüssig-Reaktion durchgeführt werden. Dies ist in Abschnitt 2.5.13 beschrieben.

##### Erzielte Umweltvorteile

- keine wässrigen Mutterlaugen
- keine Waschwässer aus der Produktwäsche
- Abwasser entsteht nur bei der alkalischen Abgaswäsche. Die Waschflüssigkeit wird zu mehr als 95 % wiederverwendet.

##### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

##### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

##### Anwendbarkeit

Die Anwendbarkeit ist vom Einzelfall abhängig. Die Herstellung jeder Verbindung wird deshalb einzeln beurteilt, indem die chemischen, technischen und wirtschaftlichen Faktoren bewertet werden.

##### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten zur Verfügung gestellt. Es ist anzunehmen, dass die wirtschaftlichen Vorteile der Anlass für die Umsetzung waren.

##### Anlass für die Umsetzung

Verfahrensoptimierung, wirtschaftliche Aspekte.

##### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[51, UBA, 2004], \*061X\*

#### 4.1.4.2 Trockenacetylierung einer Naphthylaminsulfonsäure

##### Beschreibung

Anstelle der Acetylierung in einer wässrigen Lösung und Aussalzen des Produkts mit Ammoniumsulfat kann 2-Naphthylamin-8-sulfonsäure in Essigsäureanhydrid ohne Anfall von Abwasserströmen acetyliert werden. Die entstehende Essigsäure kann leicht zurückgewonnen und in einem anderen Verfahren wiederverwendet werden.

##### Erzielte Umweltvorteile

- Abwasserströme: - 100 %
- Salz für Aussalzen: - 100 %
- Rückgewinnung von 270 kg Essigsäure pro 1000 kg Produkt.

##### Medienübergreifende Effekte

Verlagerung vom Abwasser zum Abgas.

##### Betriebsdaten

Es sind Flachbodenbehälter, die mit einem Rührer ausgerüstet sind, und Dampfheizung erforderlich.

##### Anwendbarkeit

Im allgemeinen nicht auf Acetylierungen beschränkt. Die Anwendbarkeit hängt aber vom Einzelfall ab. Die Herstellung jeder Verbindung wird deshalb einzeln beurteilt, indem die chemischen, technischen und wirtschaftlichen Faktoren bewertet werden.

##### Wirtschaftliche Aspekte

Ein Vergleich zwischen dem konventionellen und dem neuen Verfahren war aufgrund fehlender Daten nicht möglich. Es ist anzunehmen, dass die wirtschaftlichen Vorteile der Anlass für die Umsetzung waren.

##### Anlass für die Umsetzung

Verfahrensoptimierung, wirtschaftliche Aspekte.

##### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[9, Christ, 1999], \*010A,B,D,I,X\*

4.1.4.3 Recycling anstelle von Behandlung/ Entsorgung von TPPO

Beschreibung

TPPO ist ein beim Wittig-Verfahren in stöchiometrischen Mengen entstehender Rückstand (als Beispiel siehe Tabelle 4.5). TPPO ist nicht leicht abbaubar. Phosphor kann für die AWBA ein kritischer Parameter sein. Die für die Entsorgung von TPPO beschriebenen Behandlungsschritte führen immer noch zur Bildung fester Rückstände. Das entstehende  $P_2O_5$  kann  $DeNO_x$ -Katalysatoren vergiften und Filter verstopfen.

Verarbeitung einer $C_{15}$ -Verbindung zur Synthese von Retinoid [6, Ullmann, 2001]			
300 kg Rohstoffe			
Fester Rückstand	TPPO	380 kg	

Tabelle 4.5: Beispiel der Entstehung von TPPO bei einem Wittig-Verfahren

Anstelle von Behandlung und Entsorgung (Abbildung 4.1) kann TPPO entsprechend dem Schema der Abbildung 4.2 durch Umwandlung zu TPP recycelt und bei der weiteren Verarbeitung wieder eingesetzt werden.

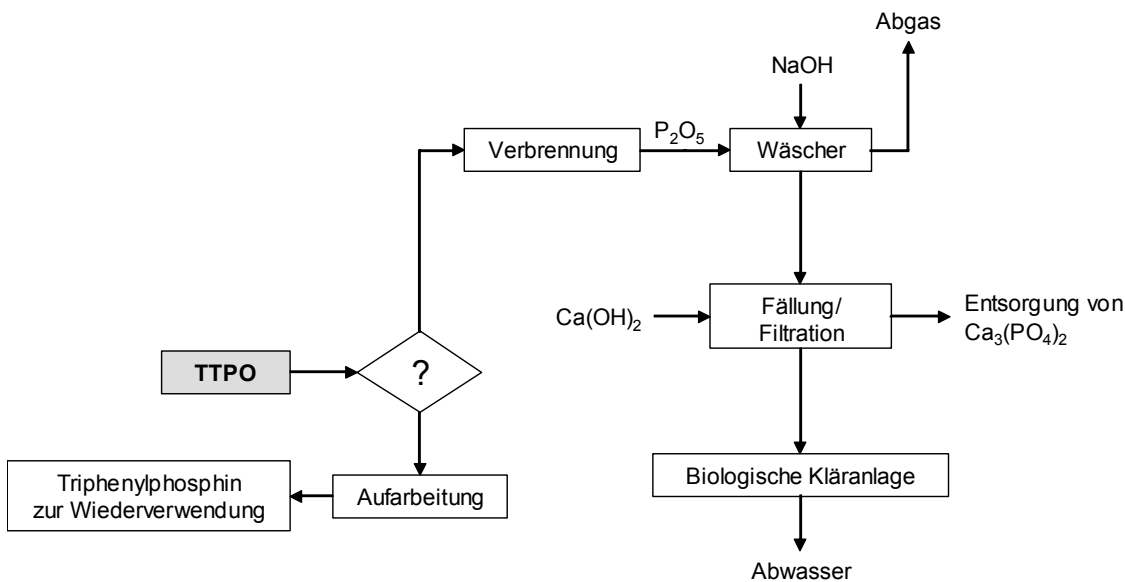


Abbildung 4.1: : Behandlungsschritte für die Entsorgung von TPPO

Erzielte Umweltvorteile

In Abbildung 4.3 wird die Gesamtbilanz von Wittig-Reaktionen mit und ohne Recycling von TPPO verglichen (beachte: andere Rohstoffe oder Ausgangsstoffe der Wittig-Reaktion selbst tauchen in dieser Bilanz nicht auf). Die Emissionen verringern sich wie folgt:

- Phosphorverbindungen: - 100 %
- Chlorid im Abwasser: - 66 %
- $CO_2$ : - 95 %.

Das erhaltene  $Al(OH)_3$  kann in der AWBA des Standorts als Flockulationshilfsmittel eingesetzt werden.

### **Medienübergreifende Effekte**

Abwasserströme aus der zweiten Extraktion der TPPO-Umwandlung.

### **Betriebsdaten**

- Phosgen entsteht und wird unmittelbar in den Reaktor eingespeist. Für den Umgang mit Phosgen und Chlor werden gasdichte Behälterkammern benutzt.
- die Behandlungsschritte werden in Rührkesselreaktoren durchgeführt.

### **Anwendbarkeit**

Anwendbar, wenn die entstehende TPPO-Menge die Investition für das Recycling rechtfertigt. Zusätzlich ist externes Recycling möglich.

Bei Auftragssynthesen ist das Recycling von TPPO am Standort möglicherweise nicht wirtschaftlich durchführbar, wenn dort kleinere TPPO-Mengen verwendet werden [62, D1 comments, 2004].

### **Wirtschaftliche Aspekte**

- es liegt kein Vergleich der Kosten der konventionellen Behandlung/Entsorgung mit dem Recyclingverfahren vor. Es ist aber anzunehmen, dass die wirtschaftlichen Vorteile Triebkraft für die Einführung waren.
- höhere Kosten, wenn am Standort Phosgen-Technologie etabliert werden muss.

### **Anlass für die Umsetzung**

Verfahrensoptimierung, wirtschaftliche Aspekte.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

\*036L\*, [9, Christ, 1999]

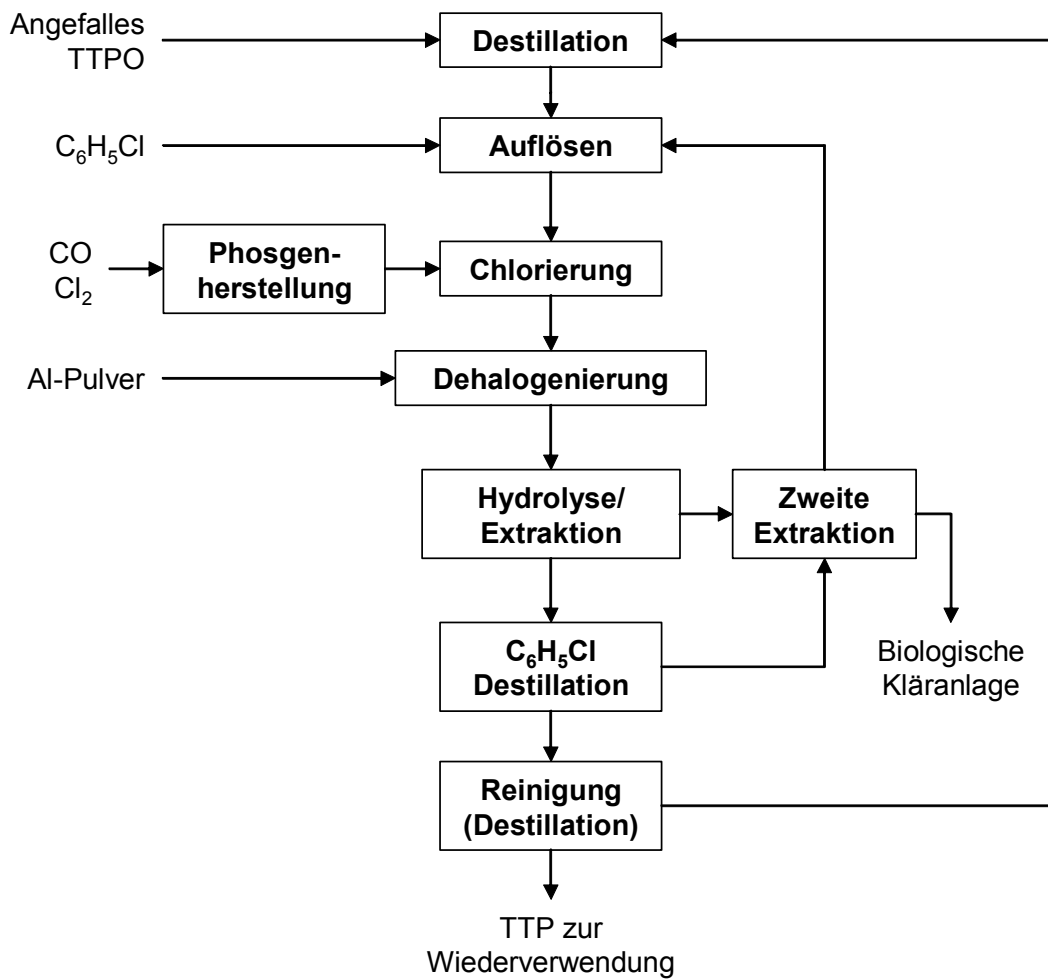


Abbildung 4.2: Schritte der Umwandlung von TPPO zum TPP

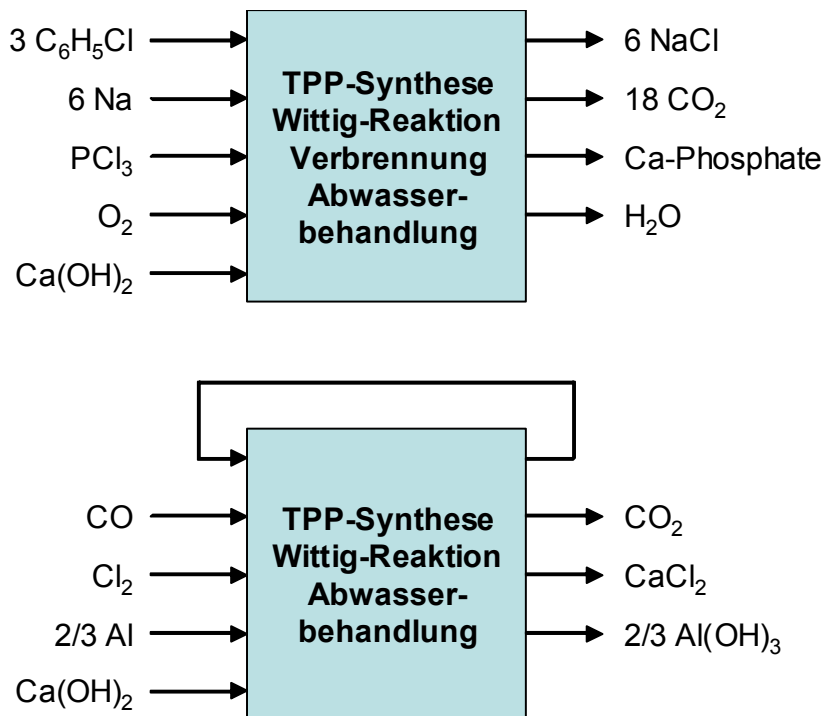


Abbildung 4.3: Gesamtbilanzen einer Wittig-Reaktion mit und ohne TPPO-Recycling

#### 4.1.4.4 Enzymatische Verfahren versus chemische Verfahren

##### Beschreibung

Der Einsatz enzymatischer anstelle chemischer Verfahren ist hinsichtlich der Umweltauswirkungen vorteilhaft. Weniger Synthesestufen (keine zusätzliche Modifizierung oder Schutz von funktionellen Gruppen) und geringerer Lösemittelseinsatz sind die wichtigsten Vorteile. Energieeinsparung, weniger Sicherheits- und Entsorgungsprobleme sowie verbesserte Produktqualität führen außerdem zu Kostenvorteilen. Das Enzym kann in Lösung oder auf einem Substrat fixiert oder als Teil eines polyfunktionellen enzymatischen Systems, z. B. in lebenden Zellen, frei in einem Reaktionsmedium oder auf einem Substrat fixiert, eingesetzt werden.

##### Erzielte Umweltvorteile

In Tabelle 4.6 ist ein Beispiel aus der Herstellung von 6-Aminopenicillinsäure dargestellt:

Chemische Methode	Enzymatische Methode
<i>Verbrauch von Reaktanden</i>	
1000 t Penicillin G, Kaliumsalz	1000 t Penicillin G, Kaliumsalz
800 t N,N-Dimethylanilin	
600 t Phosphorpentachlorid	
300 t Dimethyldichlorsilan	
	45 t Ammoniak
	0,5 – 1 t Biokatalysator
<i>Lösemittelverbrauch (rückgewinnbar, teilweise Entsorgung)</i>	
	10000 m <sup>3</sup> Wasser
4200 m <sup>3</sup> Dichlormethan	
4200 m <sup>3</sup> Butanol	

**Tabelle 4.6: Vergleich von enzymatischen und chemischen Verfahren  
Verbrauchswerte für die Umsetzung von 1000 t Penicillin G**

##### Medienübergreifende Effekte

Größerer Wasserverbrauch.

##### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

##### Anwendbarkeit

Die technische Durchführbarkeit muss im Einzelfall berücksichtigt werden.

Andere Beispiele mit Vorteilen für die Umwelt sind [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]:

- Aspartam
- 7-Aminocefalosporansäure
- Anticonvulsiva LY300164.

Wo die Herstellung von Pharmawirkstoffen an einem Standort die Beachtung von Bestimmungen der aktuellen Gute Herstellungspraxis (englische Abkürzung: cGMP) oder die Zulassung der Federal Drug Administration (FDA) erfordert, können Verfahrensänderungen nur unter Einhaltung der geforderten Änderungsprozedur durchgeführt werden. Dies stellt für die Umgestaltung bestehender Prozesse ein ernsthaftes Hindernis dar.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Kostenvorteile.

### **Anlass für die Umsetzung**

Kostenvorteile.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[9, Christ, 1999, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]



#### 4.1.4.5 Katalytische Reduktion

##### Beschreibung

Die meisten im industriellen Maßstab durchgeführten Reduktionsprozesse können mittels katalytischer Hydrierung durchgeführt werden. Dadurch wird die Verwendung stöchiometrischer Mengen anderer Reduktionsmittel vermieden, die zur Bildung großer Mengen von Abfallströmen führen, wie dies z. B. bei der Reduktion mit Eisen der Fall ist.

##### Erzielte Umweltvorteile

Vermeidung der Entstehung von Abfallströmen, vgl. auch Tabelle 4.32.

##### Medienübergreifende Effekte

Hydrierung kann den Einsatz von Schwermetallverbindungen, wie Katalysatoren, erfordern, die zurückgewonnen/recycelt werden müssen.

##### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

##### Anwendbarkeit

Anwendbar bei den meisten im industriellen Maßstab durchgeführten Reduktionsprozessen [6, Ullmann, 2001]. Bei der Herstellung organischer Feinchemikalien können jedoch andere Reduktionsmittel entscheidende spezifische Vorteile haben [62, D1 comments, 2004]. Selektive katalytische Verfahren sind stöchiometrischen Reaktionen im allgemeinen überlegen [10, Anastas, 1996, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]. Ein Beispiel für die Umstellung der Reduktion mit Fe auf katalytische Reduktion ist zu finden in: [9, Christ, 1999]

Es gibt Fälle, in denen die aus dem Reduktionsprozess anfallenden Eisenoxide als Pigmente eingesetzt werden [62, D1 comments, 2004].

##### Wirtschaftliche Aspekte

- im Vergleich zu einem konventionellen Reaktor höhere Investitionskosten für die Hydrierungsapparatur
- verringerte Entsorgungskosten für die Rückstände
- Kosten der Rückgewinnung des Katalysators
- erhöhte Sicherheitsanforderungen [99, D2 comments, 2005].

##### Anlass für die Umsetzung

- Selektivität der Reaktion
- größere Effektivität bei Produkten mit größeren Produktionsmengen
- Entsorgungskosten für die Rückstände.

##### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[6, Ullmann, 2001, 10, Anastas, 1996, 16, Winnacker and Kuechler, 1982, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003], \*067D,I\*

### 4.1.4.6 Mikrostrukturierte Reaktorsysteme

#### Beschreibung

Die Mikroreaktionstechnologie hat in der chemischen Verfahrenstechnik in neuerer Zeit eine spektakuläre Entwicklung durchgemacht und wird nun auch im industriellen Maßstab durchgeführt.

Mikroreaktoren sind durch dreidimensionale Strukturen im Submillimeterbereich gekennzeichnet. Sie haben folgende Eigenschaften:

- hauptsächlich Mehrkanal-Reaktoren
- Durchmesser zwischen 10 und einigen 100 Mikrometern
- spezifische Oberfläche zwischen 10000 und 50000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>
- hohes Wärmeübertragungsvermögen
- kurze Diffusionszeiten, geringer Einfluss des Stoffaustausches auf die Reaktionsgeschwindigkeit
- isotherme Bedingungen möglich.

In Abbildung 4.4 ist ein Mikroreaktor mit fünf Platten für die Synthese einer Vitaminvorstufe mit simultaner Vermischung, Reaktion und Wärmeübertragung in einem System aus Edelstahl dargestellt [6, Ullmann, 2001]. Um ein Produkt in der benötigten Menge zu erhalten, muss eine bestimmte Zahl von Mikroreaktoren parallel angeordnet betrieben werden.

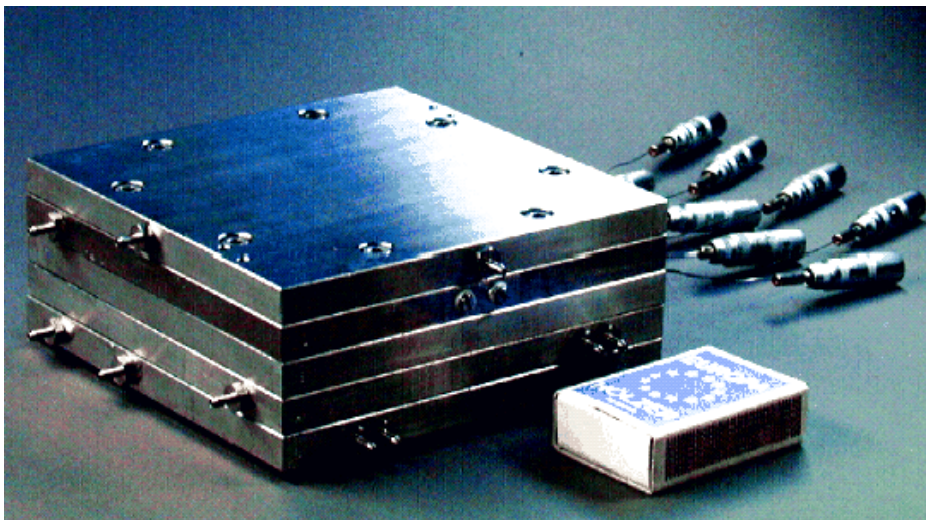


Abbildung 4.4: Mikroreaktor mit fünf Platten für die Synthese einer Vitaminvorstufe

#### Erzielte Umweltvorteile

- aufgrund der möglichen größeren Effektivität (Prozessintensivierung) weniger Abfallströme
- inhärente Reaktorsicherheit
- höhere Ausbeuten und weniger Nebenprodukte.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

- typische Zelldimensionen von 2 ml
- kontinuierliche Durchflussgeschwindigkeit von 1 – 10 ml/Minute
- Durchsatz bis zu 140 g/Stunde.

## Anwendbarkeit

[6, Ullmann, 2001]: Eine Reihe von Reaktionen, einschließlich Hochtemperatur-Reaktionen, katalysierte Reaktionen und photochemische Reaktionen wurden erfolgreich in Mikroreaktoren getestet.

Beispiele für Produktionen [69, Wuthe, 2004]:

- Spezialchemikalien mit einer Produktionskapazität von 80 Tonnen/Jahr
- Herstellung eines organischen Pigments (20 Tonnen/Jahr).

Andere Beispiele:

- \*094I\*: Ersetzen eines Chargenverfahrens mit exotischer oder schwieriger klassischer Chemie
- \*095A,I\*: Auftragsentwicklung und -herstellung von Zwischenprodukten und Pharmawirkstoffen.

## Wirtschaftliche Aspekte

In Tabelle 4.7 werden die Kosten einer Pilotproduktion in einer Chargenanlage und in einem Mikroreaktor verglichen. Am deutlichsten ist der Kosteneffekt bei der Übertragung eines Produkts vom Labor- in den Produktionsmaßstab, da statt des üblichen Scale-up einfach die Anzahl erhöht wird.

	<b>50 Liter-Chargenbehälter</b>	<b>Mikroreaktor-Anordnung</b>
Investition	96632 EUR	430782 EUR
Aufwand für Scale-up	10 Manntage	0 Manntage
Mittlere Ausbeute	90 %	93 %
Spezifischer Lösemittelverbrauch	10,0 l/kg	8,3 l/kg
Erforderliches Personal pro Anlage	2 Mann	1 Mann
Produktionsrate	427 kg/Jahr	536 kg/Jahr
Spezifische Produktionskosten	7227 EUR /kg	2917 EUR /kg
Kostenvorteil der Mikroreaktoranordnung		<b>2308529 EUR/Jahr</b>
Kapitalerträge		<b>0,14 Jahre</b>

**Tabelle 4.7: Vergleich der Kosten einer Pilotproduktion in einer Chargenanlage und in einem Mikroreaktor**

## Anlass für die Umsetzung

Höhere Ausbeuten, Prozessintensivierung.

## Referenzliteratur und Beispielanlagen

\*094I\*, \*095A,I\*, [6, Ullmann, 2001, 40, Schwalbe, 2002, SW, 2002 #70, 69, Wuthe, 2004], [78, Boswell, 2004], [94, O'Driscoll, 2004], [70, SW, 2002] und Literaturangaben darin

### 4.1.4.7 Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten

#### Beschreibung

Reaktionen können in ionischen Flüssigkeiten (IL) durchgeführt werden. Diese sind mit organischen Lösemitteln nicht mischbar und haben keinen messbaren Dampfdruck. Deshalb sind die VOC-Werte deutlich verringert. Das Biphasic Acid Scavenging Using Ionic Liquids (BASIL, „Biphasic Acid Scavenging“-Verfahren unter Nutzung von ionischen Flüssigkeiten) wird bereits im industriellen Maßstab eingesetzt. Die Vorteile sind: Keine Freisetzung von gasförmigem HCl, verbesserter Wärmetransport, einfache flüssig/flüssig-Trennung, höhere Selektivität, Einsatz in bestehenden Anlagen möglich, einfaches Recycling der IL (98 %) durch einfache Behandlung mit Natronlauge.

Was sind ionische Flüssigkeiten (IL)?

Ionische Flüssigkeiten sind organische Salze mit Schmelzpunkten unter 100 °C, häufig sogar unter Raumtemperatur. In jüngster Zeit werden sie mehr und mehr als Substitut für die traditionellen in chemischen Reaktionen eingesetzten organischen Lösemittel eingesetzt. Die gebräuchlichsten IL sind Imidazolium- und Pyridinium-Derivate. Aber auch Phosphonium- oder Tetralkylammoniumverbindungen können zu diesem Zweck eingesetzt werden. Zuletzt wurden umweltfreundliche halogenfreie ionische Flüssigkeiten eingeführt.

#### Erzielte Umweltvorteile

- Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, sowohl höhere Selektivitäten als auch höhere Ausbeuten, beide führen zu geringeren Mengen an Abfallströmen
- Substitution von VOCs.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

Vom Einzelfall abhängig.

#### Anwendbarkeit

\*036L\* setzt eine ionische Flüssigkeit bei der Herstellung von Alkoxyphenylphosphinen ein. Dies ist der erste kommerzielle Einsatz dieser vielseitigen Stoffe in einem organischen Prozess. Die Herstellung wird in einem Maßstab von mehreren Tonnen in einem Chargenreaktor bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Die ionische Flüssigkeit separiert sich während des Prozesses als klare Flüssigphase vom Reinprodukt und wird recycelt [65, Freemantle, 2003].

Mögliche Anwendungen sind [66, Riedel, 2004]:

- als Lösemittel für synthetische und katalytische Zwecke, zum Beispiel Diels-Alder-Cycloadditionen, Friedel-Craft-Acylierung und -Alkylierung, Hydrierung und Oxidationen sowie Heck-Reaktionen
- als zweiphasiges System in Kombination mit einem organischen Lösemittel oder Wasser bei Extraktions- und Trennverfahren
- zur Katalysatorimmobilisation, ohne dass es notwendig wäre, eine spezielle Funktionalisierung für das einfache Recycling homogener Katalysatoren durchzuführen
- als Elektrolyte in der Elektrochemie.

**Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anlass für die Umsetzung**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[62, D1 comments, 2004], [65, Freemantle, 2003], \*036L\*

### 4.1.4.8 Kryogene Reaktionen

#### Beschreibung

Reaktionen können in kryogenen Chargenreaktoren durchgeführt werden, welche bei sehr niedrigen Temperaturen von -50 bis -100 °C betrieben werden. Die niedrige Temperatur wird durch Indirektkühlung des Chargenreaktors mit einer geeigneten Flüssigkeit erreicht, die wiederum mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird.

#### Erzielte Umweltvorteile

Bei extremer Kälte kann die Reaktionsausbeute einiger isomerer oder stereoisomerer Reaktionen von 50 auf mehr als 90 % beträchtlich gesteigert werden. Dies ergibt beträchtliche Einsparungen teurer Zwischenprodukte sowie Einsparungen aufgrund der Verringerung von Abfallströmen und wirkt sich auf alle vorangehenden Reaktionsschritte aus. Dadurch werden bei anderen Aufarbeitungsschritten weitere Abfallströme und Anstrengungen vermieden, die ansonsten notwendig wären, um Verunreinigungen vom Pharmawirkstoff oder dem Zwischenprodukt abzutrennen.

#### Medienübergreifende Effekte

Höherer Energiebedarf aufgrund des Einsatzes von flüssigem Stickstoff.

#### Betriebsdaten

Es sind Temperaturen von -50 bis -100 °C notwendig.

#### Anwendbarkeit

Abhängig von der Synthesaufgabe im Einzelfall.

#### Wirtschaftliche Aspekte

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anlass für die Umsetzung

Selektivität und hohe Reaktionsausbeute.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[62, D1 comments, 2004], \*065A,I\*, 083A,I\*, \*084A,I\*

#### 4.1.4.9 Reaktionen in überkritischem CO<sub>2</sub>

##### Beschreibung

Reaktionen können in überkritischem CO<sub>2</sub> (überkritischer Punkt bei 73,8 bar/31 °C) durchgeführt werden. Dabei wird ein überkritisches Reaktorsystem eingesetzt, wie in Abbildung 4.5 für Hydrierungen dargestellt. Überkritisches CO<sub>2</sub> ersetzt das Lösemittel und hat ähnliche Eigenschaften wie n-Hexan. Die Reaktion ist dann nicht mehr durch den Stoffaustausch kontrolliert. Wasserstoff hat eine unendliche Löslichkeit. Reaktionsbedingungen wie Druck, Temperatur, Verweilzeit und Wasserstoff-Konzentration können unabhängig voneinander geändert werden. Nach Vervollständigung der Reaktion wird CO<sub>2</sub> verdampft indem der Druck reduziert wird.

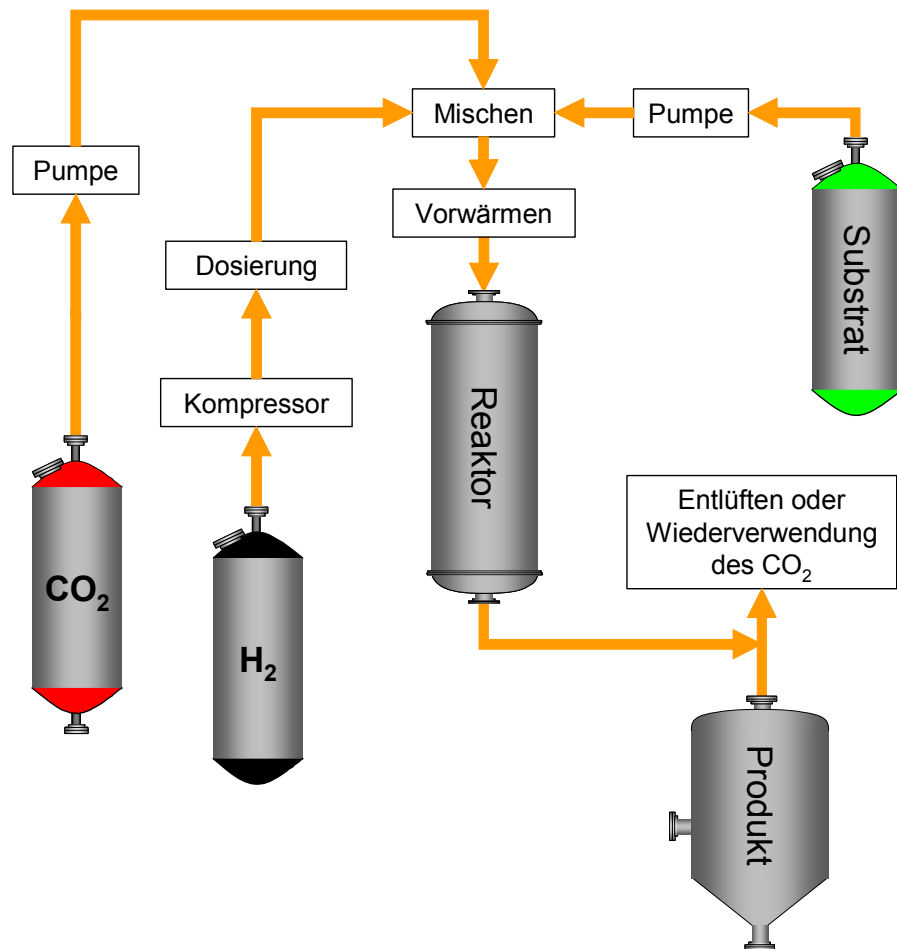


Abbildung 4.5: Ein überkritisches Reaktorsystem

##### Erzielte Umweltvorteile

- wenig/keine VOCs
- weniger Abfallströme
- höhere Selektivität
- höhere Ausbeuten.

##### Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

### **Betriebsdaten**

Über 73,8 bar/31 °C.

### **Anwendbarkeit**

Einige Reaktionstypen, die sich neben der Hydrierung in Entwicklung befinden, sind:

- Alkylierung
- säurekatalysierte Reaktionen/Veresterungen
- Hydroformylierung.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Reaktionen in überkritischem CO<sub>2</sub> stellen kostenintensive Verfahren dar. Die Kosten werden jedoch durch die Selektivität, die Verringerung des Energiebedarfs, die Einsparung von Kosten für die Aufarbeitung des Produktes und die Entsorgung der Lösemittel gerechtfertigt.

### **Anlass für die Umsetzung**

Die Selektivität aufgrund eines inhärent "einstellbaren" Systems.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

\*021B,I\*



#### 4.1.4.10 Substitution von Butyllithium

##### Beschreibung

Butyllithium wird in organischen Synthesen als starke Base zur Deprotonierung von Kohlenwasserstoffen oder zur Metallisierung in der Aromatenchemie eingesetzt. Bei der Reaktion können große Mengen von hochflüchtigem Butan (Siedepunkt:  $-0,5\text{ °C}$ ) anfallen. Dies kann für gewöhnlich nur mittels thermischer Oxidation behandelt werden.

Butyllithium kann durch andere Alkylolithiumverbindungen mit niedrigeren Flüchtigkeiten ersetzt werden, z. B. Hexyllithium, das zur Entstehung von Hexan mit einem Siedepunkt von  $68,7\text{ °C}$  führt.

##### Erzielte Umweltvorteile

- Verringerung der VOC-Emissionen
- in bestimmten Fällen Vermeidung von weitergehenden nachgeschalteten Techniken.

##### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

##### Betriebsdaten

Mögliche Entstehung weniger flüchtiger Nebenprodukte, z. B. Dodekan (als Ergebnis eines radikalischen Dimerisationsprozesses), was weitere Reinigungsverfahren erforderlich machen und deshalb zu zusätzlichem Ressourcenverbrauch führen kann.

##### Anwendbarkeit

In einem vorliegenden Beispiel ist die Reaktivität von Hexyllithium ähnlich wie die von Butyllithium. Es kann deshalb grundsätzlich bei den gleichen Anwendungen eingesetzt werden [6, Ullmann, 2001].

##### Wirtschaftliche Aspekte

- möglicherweise höhere Einkaufskosten für das Substitut Alkylolithium
- begrenzte Verfügbarkeit des Substituts Alkylolithium auf dem Markt
- verringerte Kosten, da weniger Minderungstechniken notwendig sind.

##### Anlass für die Umsetzung

Verringerung von VOC-Emissionen, wirtschaftliche Aspekte.

##### Referenzliteratur und Beispielanlagen

\*025A,I\*

### 4.1.5 Extraktion von Naturstoffen

#### 4.1.5.1 Extraktion von Naturstoffen mit flüssigem CO<sub>2</sub>

Vergleiche Abschnitt 4.1.4.9.

#### Beschreibung

Überkritisches CO<sub>2</sub> (überkritischer Punkt bei 73,8 bar/31 °C), das ähnliche Eigenschaften wie Hexan hat, kann in einem Extraktionsverfahren das Lösemittel ersetzen. Da CO<sub>2</sub> einfach durch die Anwendung von geeignetem Druck recycelt werden kann, können Extrakte mit hoher Qualität und Reinheit erhalten werden, ohne dass das typische Problem der Entfernung des Extraktionsmittels auftritt.

#### Erzielte Umweltvorteile

- keine VOC-Emissionen, keine VOC-Rückgewinnung/-Vermeidung notwendig
- hohe Effektivität
- weniger Aufwand für die Reinigung des Extrakts.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

Es sind Drücke über 73,8 bar notwendig.

#### Anwendbarkeit

Dort anwendbar, wo die Lösemittelleigenschaften des überkritischen CO<sub>2</sub> eine wirksame Extraktion eines vorliegenden Extrakts ermöglichen. Bevorzugte Methode, um hitzeempfindliche Stoffe zu isolieren.

Ein Beispiel von [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]: Extraktion gering flüchtiger Geruchsstoffe aus Gewürzen oder anderen trockenen Rohstoffen.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Kapitalintensives Verfahren. Detaillierte Informationen wurden nicht zur Verfügung gestellt, aber es kann angenommen werden, dass wirtschaftliche Vorteile die Triebkraft für die Einführung waren.

#### Anlass für die Umsetzung

Es liegen keine Informationen vor, aber es kann angenommen werden, dass wirtschaftliche Vorteile der Anlass für die Umsetzung waren.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

#### 4.1.5.2 Gegenstromextraktion

##### Beschreibung

Die Ausbeute bei der Extraktion von Pflanzenmaterialien kann abhängig von der Verfahrenstechnik, der Qualität der Pflanzenmaterialien und den gewünschten Verbindungen von 10 bis 0,1 % oder sogar weniger variieren. Dies bedeutet, dass die Menge der Abfallströme im Vergleich zur Menge des Endproduktes beträchtlich ist. Um die Menge der Abfallströme zu verringern, ist es wichtig, die Ausbeute der Extraktion zu maximieren, z. B. durch Einsatz der Gegenstromextraktion.

##### Erzielte Umweltvorteile

Höhere Ausbeuten der Extraktion.

##### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

##### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

##### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

##### Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile aufgrund höherer Ausbeuten und niedrigerer Kosten für Entsorgung von Reststoffen.

##### Anlass für die Umsetzung

Verbesserung des Wirkungsgrades.

##### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[62, D1 comments, 2004], \*065A,I\*

### 4.1.5.3 Wiederverwendbarkeit von Pflanzenreststoffen aus der Extraktion

#### Beschreibung

Ein "ideales" Extraktionsmittel erfüllt die folgenden Anforderungen:

- hohes, selektives Lösungsvermögen: es wird nur der geforderte Extrakt und keine anderen Komponenten des Rohstoffes gelöst
- geringe spezifische Wärme, relative Dichte und Verdampfungswärme
- nicht entflammbar, keine Bildung explosiver Mischungen mit Luft
- nicht toxisch
- keine korrosive Wirkung auf die Extraktionsanlagen
- gutes Durchdringungsvermögen des Rohstoffes, einfache und vollständige Entfernung aus dem Extrakt und dem Extraktionsrückstand, ohne deren Geruch oder Geschmack zu beeinflussen
- chemisch definiert, homogen, stabil. Hat einen nicht zu hohen, konstanten Siedepunkt.

Kein Lösemittel erfüllt alle diese Bedingungen. Für jedes Extraktionsverfahren muss das optimale Lösemittel gefunden werden.

Der Einsatz leicht abbaubarer Lösemittel macht eine einfache Entsorgung und eine potentielle Wiederverwendung des Extraktionsrückstandes möglich.

#### Erzielte Umweltvorteile

Ermöglicht die Wiederverwendung von Pflanzenreststoffen aus der Extraktion.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Geringere Kosten für die Entsorgung von Rückständen.

#### Anlass für die Umsetzung

Verbesserung des Wirkungsgrades.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[62, D1 comments, 2004], \*065A,I\*

## 4.1.6 Sicherheitstechnische Bewertung

Die sicherheitstechnische Bewertung wird in diesem Dokument vorgestellt, da sie dabei helfen kann, Unfälle mit potentiell bedeutsamen Umweltbelastungen zu verhindern. Es ist jedoch nicht möglich, dieses Thema in diesem Dokument vollständig zu behandeln. Das Themenfeld der Prozesssicherheit ist viel weiter als hier dargestellt. Dieser Abschnitt sollte als ein einführender Überblick gesehen werden. Abschnitt 4.1.6.3 enthält eine Liste von Literaturangaben für zusätzliche Informationen.

### 4.1.6.1 Physikalisch-chemische sicherheitstechnische Bewertung chemischer Reaktionen

#### Beschreibung

Eine strukturierte sicherheitstechnische Bewertung einer Reaktion in einem bestimmten Verfahren in einer gegebenen Anlage kann entsprechend dem in Abbildung 4.6 dargestellten Schema durchgeführt werden. Die Bewertung wird für den Normalbetrieb durchgeführt (siehe Abbildung 4.7) und berücksichtigt Auswirkungen aufgrund von Abweichungen vom chemischen Prozess und Abweichungen beim Anlagenbetrieb (vgl. Tabelle 4.8).

Alle relevanten physikalisch-chemischen Sicherheitsdaten der Stoffe und Reaktionen sollten hinsichtlich der notwendigen Apparate zusammen mit den technischen und organisatorischen Sicherheitsvorkehrungen ausgewertet werden. Wichtige zu berücksichtigende physikalisch-chemische Parameter sind z. B.:

- Reaktionsenthalpien ( $\Delta H_R$ ), sowohl der gewünschten Reaktion als auch möglicher Folgereaktionen (z. B. Zersetzungen)
- mögliche Gasentwicklung (M) und die Gasentwicklungsgeschwindigkeit ( $dM/dt$ ) oder entsprechende aus der Reaktion oder der möglichen Zersetzung abgeleitete Parameter
- Wärmeproduktionsgeschwindigkeit ( $dQ_R/dt$ ), wo angemessen, als Funktion der Temperatur
- gesamte Wärmeabfuhrleistung des Systems ( $dQ_K/dt$ )
- Grenztemperatur ( $T_{exo}$ ) für die thermische Stabilität der beteiligten Stoffe und der Reaktionsgemische unter Verfahrensbedingungen
- Bildung neuer unerwünschter Produkte oder Folgeprodukte ( $\Delta n$  subst.), die zu einer Erhöhung der Reaktionsenthalpie oder Gasbildung oder einer Verringerung der Grenztemperatur ( $T_{exo}$ ) führen.

Maßnahmen, die sicherstellen, dass ein Prozess ausreichend kontrolliert werden kann, umfassen (kein Ranking):

#### Präventive Maßnahmen

- (bevorzugt)
- organisatorische Maßnahmen
  - Konzepte, die Steuerungstechniken beinhalten
  - Reaktionsstopper
  - Notkühlung

#### Konstruktive Maßnahmen

- Druckfeste Bauweise
- Druckausgleich einschließlich ausreichendem Auffangvolumen

#### Erzielte Umweltvorteile

Vermeidung von Hauptunfällen und Freisetzungen von Stoffen.

#### Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

### **Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anwendbarkeit**

Ähnlich wie bei den chemischen Reaktionen. Auch anwendbar bei anderen Verfahren, z. B. Trocknung oder Destillation. Wichtige Sicherheitsbeispiele sind der Umgang mit organischen Stäuben oder Lösemitteldämpfen.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

- zusätzliche Kosten für Sicherheitsmaßnahmen
- hohe Kosten im Fall druckfester Bauweise.

### **Anlass für die Umsetzung**

Prozesssicherheit.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[42, TAA, 1994], [100, TAA, 2000] und Literatur darin

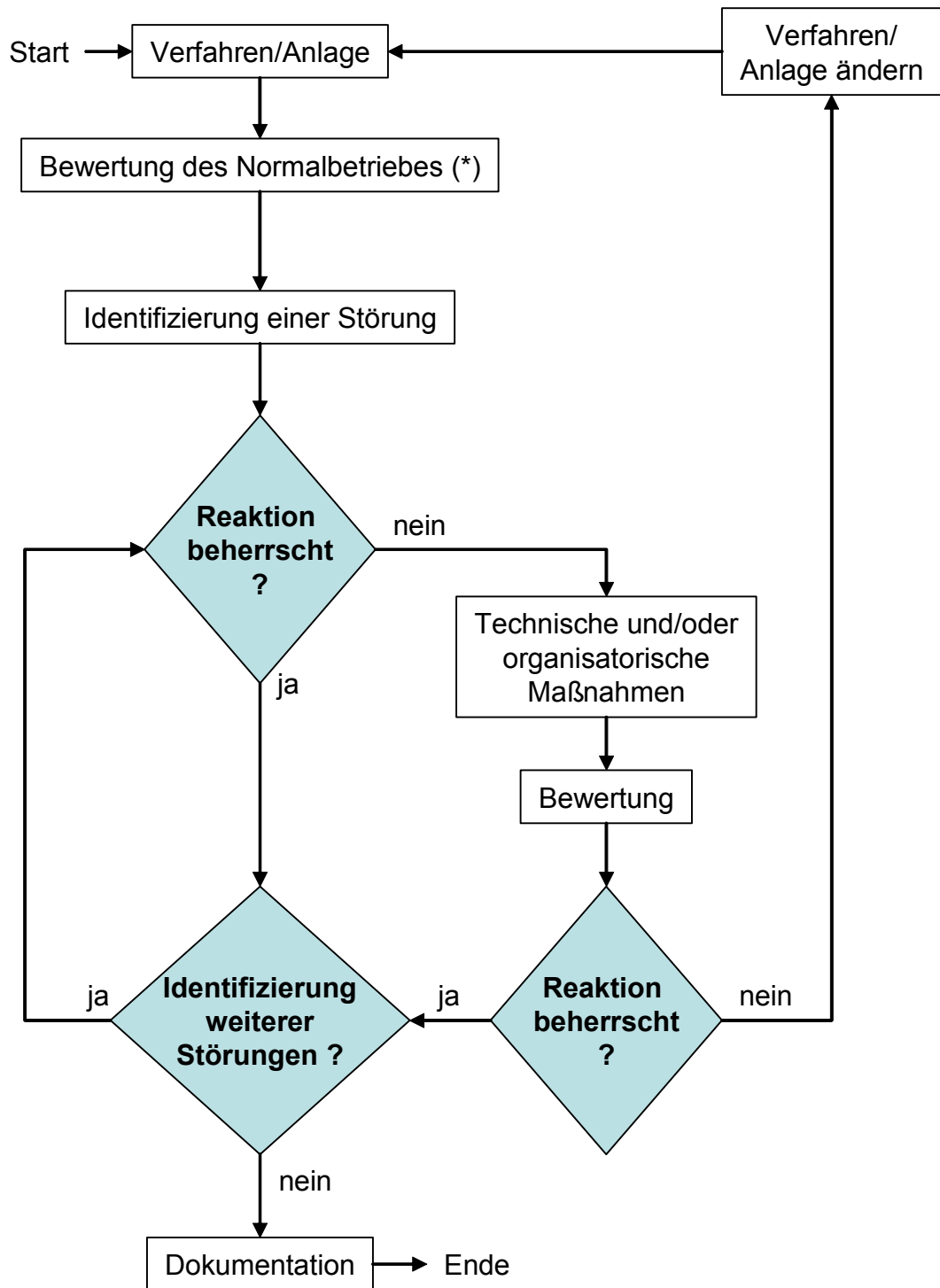


Abbildung 4.6: Ablauf der sicherheitstechnischen Bewertung  
 Anmerkung: (\*) siehe Abbildung 4.7.

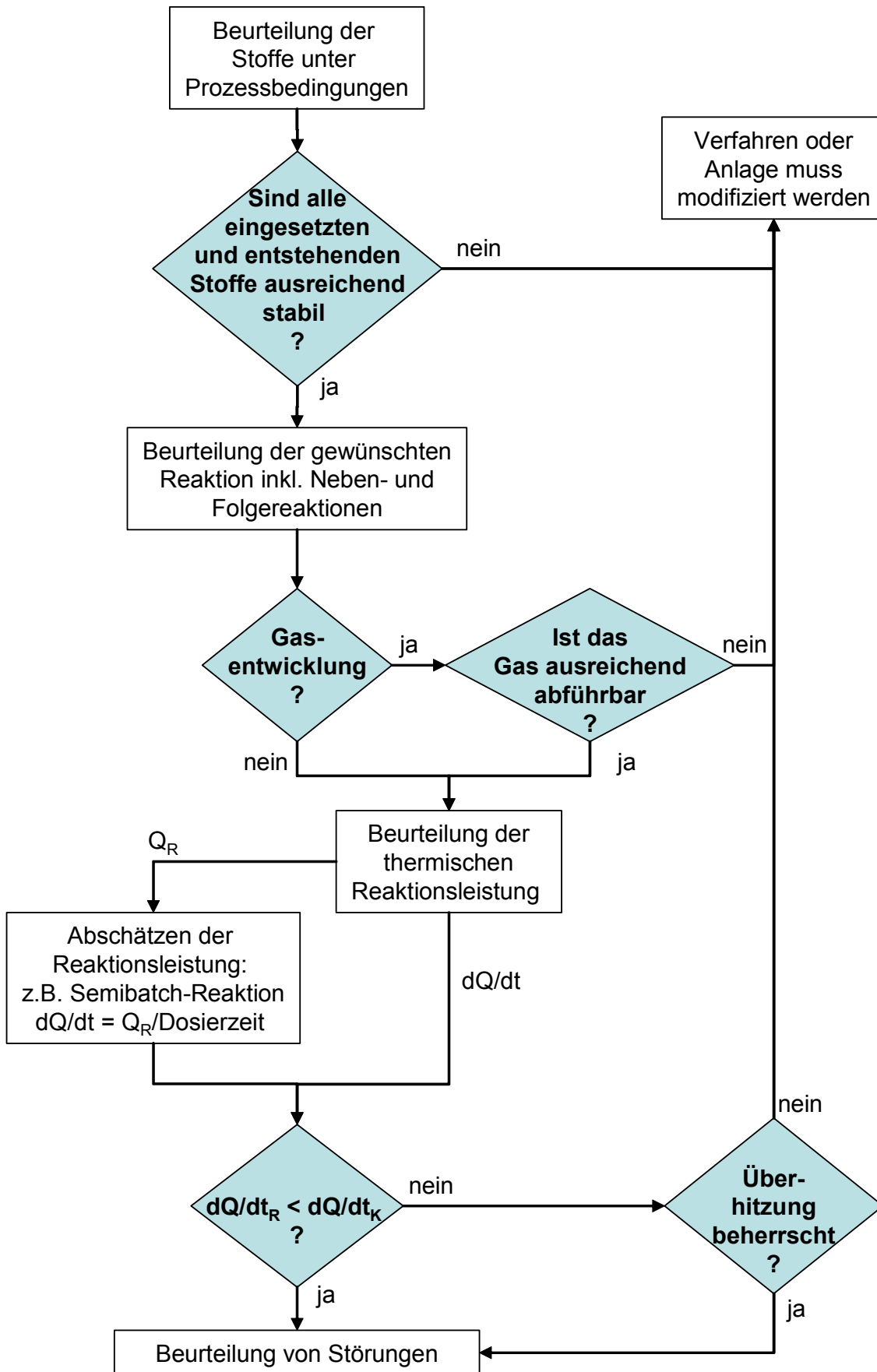


Abbildung 4.7: Iterative Bewertungsstrategie des Normalbetriebes



Ausfall (Versagen) verursacht durch	$\Delta H_R$	dM/dt	$(dQ_R/dt) - (dQ_K/dt)$	$T_{exo}$	$\Delta n_{subst.}$
<b>Auswirkungen aufgrund von Abweichungen vom chemischen Prozess</b>					
Ausgangsstoffe (Spezifikation, Art, Eigenschaften), z. B. <ul style="list-style-type: none"> <li>• Verunreinigung mit katalytischer Wirkung</li> <li>• Erhöhung/Verringerung der Konzentration</li> <li>• Rückstände aus vorheriger Nutzung</li> <li>• Abbau von Aktivatoren/Inhibitoren (z. B. infolge zu langer Lagerung)</li> </ul>					
Anwesenheit von Ausgangsstoffen/ Hilfsstoffen, z. B. <ul style="list-style-type: none"> <li>• vorgelegtes Lösemittel</li> <li>• Lösevermittler</li> <li>• Aktivator/Inhibitor</li> </ul>					
Dosierung, z. B. <ul style="list-style-type: none"> <li>• falscher Stoff, falsche Mengen/ Mengenverhältnisse</li> <li>• geänderte Dosierfolge</li> <li>• falsche Dosiergeschwindigkeit</li> </ul>					
Reaktionsbedingungen, z. B. <ul style="list-style-type: none"> <li>• Abweichungen des pH-Wertes</li> <li>• Temperaturanstieg/-abfall</li> <li>• Reaktions-/Verweilzeit, verzögerter Reaktionsstart</li> <li>• Mehranfall von Nebenprodukten/Rückständen</li> </ul>					
Vermischung, z. B. <ul style="list-style-type: none"> <li>• unzureichende Verrührung</li> <li>• Abscheiden von Feststoff/Katalysator</li> </ul>					
<b>Auswirkungen aufgrund von Abweichungen im Anlagenbetrieb</b>					
Verfügbarkeit von Hilfsenergie, z. B. <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pressluft, Stickstoff</li> <li>• elektrischer Strom</li> <li>• Heizmedium, Kühlmedium</li> <li>• Absaugung</li> </ul>					
Heiz- /Kühlmedien (Temperatur), z. B. <ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatur steigt über / fällt unter die für einer sichere Verfahrensführung festgelegte Temperatur</li> </ul>					
Prozessapparatur, z. B. <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ausfall</li> </ul>					
Stoffströme, z. B. <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ausfall von Pumpen/Ventilen</li> <li>• Fehlschalten von Ventilen</li> <li>• Verstopfen von Leitungen /Ventilen/ Armaturen (insbesondere Belüftungsrohren)</li> <li>• Rückströmen von anderen Anlageteilen</li> </ul>					
Füllstand, z. B. <ul style="list-style-type: none"> <li>• Überfüllen</li> <li>• Auslaufen aus einem Bodenablassventil</li> <li>• Fluten von Kondensatoren (Wärmetauscher)</li> </ul>					
Rührung, z. B. <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ausfall</li> <li>• erhöhte Viskosität</li> <li>• mechanischer Wärmeeintrag</li> </ul>					
Integrität von Bauteilen <ul style="list-style-type: none"> <li>• Korrosion (insbesondere mit der Folge von Stoffübertritt von/zu Wärmeträgersystemen)</li> <li>• mechanische Beschädigung</li> </ul>					

**Tabelle 4.8: Auswirkungen aufgrund von Abweichungen vom chemischen Prozess oder dem anlagentechnischen Betrieb**

### 4.1.6.2 Über die Vermeidung unkontrolliert durchgehender Reaktionen

#### Beschreibung

Ein unkontrollierter Reaktionsablauf kann schwere Folgen haben. Deshalb müssen Anlagen darauf ausgerichtet sein, Bedingungen zu vermeiden, die eine Abweichung der Reaktion begünstigen. Möglich ist dies durch Prozessdesign, -kontrolle, Instrumentalisierung und durch Sicherheitssperren, um ein Wiederauftreten ähnlicher Ereignisse zu vermeiden. Bei den Betriebsanlagen sollten folgende Schritte unternommen werden, um einen unkontrollierten Reaktionsablauf zu vermeiden:

- Änderung des Verfahrens zur Verbesserung der inhärenten Sicherheit. Inhärent sichere Verfahren in Erwägung ziehen, um die Abhängigkeit von administrativen Kontrollen zu verringern.
- Minimieren der Gefahr menschlicher Fehler
- Verstehen von Ereignissen, die zu einem Überdruck und schließlich zu Behälterbruch führen können
- Gelerntes umsetzen. Über die Fragen der Qualitätskontrolle und Bedienungsfehler hinausgehen und die eigentlichen Ursachen identifizieren
- Standardarbeitsanweisungen (SOPs) evaluieren
- Ausbildung und Aufsicht der Beschäftigten evaluieren
- Maßnahmen zur Hemmung eines unkontrolliertem Reaktionsablaufs (z. B. Neutralisation, Quenchen) evaluieren
- die Wirksamkeit des Druckentlastungssystems evaluieren.

#### Erzielte Umweltvorteile

Vermeidung von unkontrolliertem Reaktionsablauf und damit verbundenen Auswirkungen.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar, insbesondere im Fall exothermer Reaktionen. Auch relevant für gelagerte Güter mit einem Potential zur Autreaktion (z. B. Warmlagerungsexperimente für Acrylnitril).

#### Wirtschaftliche Aspekte

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anlass für die Umsetzung

Vermeidung von Unfällen und den daraus resultierenden Emissionen in die Umwelt.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[72, EPA, 1999]

#### 4.1.6.3 Nützliche Links und weitere Informationen

- Barton, J., R. Rogers (Eds.) (1993). "Chemical Reaction Hazards – a Guide", ICgemE, Rugby, GB
- Bretherick, L. (1990). "Handbook of Reactive Chemical Hazards", 4. ed., Butterworths, London
- Grewer, T. (1994). "Thermal Hazards of Chemical Reactions", Elsevier, Amsterdam
- Process Safety Progress (journal), zugänglich über <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/jhome/107615864>
- Steinbach, J. (1995). "Chemische Sicherheitstechnik", VCH Weinheim
- Technische Regel für Anlagensicherheit - TRAS 410 Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen, Reihe 400 Sicherheitstechnische Konzepte und Vorgehensweisen, Fassung April 2000, (Bundesanzeiger Nr. 166a vom 05.09.2001); Technischer Ausschuss für Anlagensicherheit - Sicherheitstechnische Regel des TAA. Zugänglich über [http://www.sfk-taa.de/Berichte\\_reports/TRAS/tras\\_neu.htm](http://www.sfk-taa.de/Berichte_reports/TRAS/tras_neu.htm).

## 4.2 Minimierung von Umweltbelastungen

### 4.2.1 Eine Mehrzweckanlage nach „neuestem Stand der Technik“

#### Beschreibung

Am neuen Produktionsstandort produziert \*037A,I\* Pharmazeutika und führt Reaktionen, wie beispielsweise chirale Synthesen, Biokatalyse, Grignard-Reaktionen, Friedel-Crafts-Reaktionen, Bromierungen, Chlorierungen, aromatische Substitutionen oder Reduktionen mit Metallhydriden durch.

Im wesentlichen wurden folgende Überlegungen angestellt:

- mehrere Techniken wurden in Erwägung gezogen, um die Emission von VOC zu mindern, u.a. zusätzliche Kondensatoren, kryogene Kondensation, Abgaswäsche, thermische Nachverbrennung. Die thermische Nachverbrennung wurde ausgewählt, damit alle möglichen Abgase am Standort gleichzeitig behandelt werden können. Ferner kann die thermische Nachverbrennung die Anlage mit Energie versorgen
- pro Tonne Produkt fallen typischerweise 15 Tonnen Abfälle an. Einzelne Produkte werden im Umfang von bis zu 100 Tonnen pro Jahr und Produkt hergestellt. In vielen Fällen ist eine Wiederverwendung aufgrund von Anforderungen an Qualität und Reinheit nicht möglich. Nur Lösemittel die z. B. mit halogenierten Verbindungen oder Salzen verunreinigt sind, werden über eine Abfallbehandlungsanlage entsorgt
- es werden Untersuchungen angestellt, wie Prozesse selektiver gestaltet werden können, um in der Abwasserbehandlungsanlage weniger Klärschlamm zu erzeugen, da der Klärschlamm im Ausland verarbeitet werden muss
- weitere Maßnahmen um Abfälle zu vermeiden sind u.a. die Verwendung enzymatischer Prozesse, die Durchführung von Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen und Racemisierung nach Beendigung der Reaktion
- bei einem Prozess besteht die Gefahr dass die **Reaktion außer Kontrolle gerät**. Beim Anfahren der Reaktion wird die Temperatur im Reaktor gemessen um festzustellen, ob die Reaktion entsprechend der Spezifikationen abläuft. Die **Reaktion wird gestoppt** wenn die Temperatur einen festgelegten Punkt überschreitet.

Das Werk ist so gestaltet, dass diffuse Emissionen minimiert und die Energieeffizienz optimiert sind:

Auf der obersten Ebene (5. Etage) können die Einsatzstoffe in geschlossenen Räumen gewogen und abgefüllt werden. Anstatt durch Pumpen und/oder Vakuum fallen die Produkte unter Ausnutzung der Schwerkraft in die Reaktoren auf der dritten Ebene. **Da Pumpen eine wichtige Quelle unkontrollierter Emissionen sind werden so unkontrollierte Emissionen weitgehend vermieden**, und es kann Energie gespart werden. Auf der vierten Ebene (also zwischen dem Wiegen und den Reaktoren) hängen (**doppelte**) **Kondensatoren** mit Thermoöl als Kühlmedium. Lösemittel werden entweder in den Reaktor zurückgeführt oder werden in einem Prozessbehälter aufgefangen. Um unkontrollierte Emissionen zu vermeiden, **sind alle Apparaturen geschlossen**. Auf den unteren Ebenen fallen die Produkte von den Reaktoren in kombinierte Auffangbehälter/Trockner. Wiederum wird die Arbeit anstelle von Pumpen/Vakuum durch die Schwerkraft verrichtet. Auf jeder Ebene laufen die Rohre in einem Verteilersystem zusammen. Je nach erforderlichem Prozessschritt, können mit Hilfe flexibler Verbindungsstücke Apparate in verschiedenen Anordnungen verbunden werden; auf diese Weise können Baumaterialien eingespart werden. Um sicherzustellen, dass die Anlage in sicherem Zustand bleibt und keine unkontrollierten Emissionen auftreten, werden die Verpackungseinheiten ausgetauscht, wenn die Produktionskampagne beendet ist (normalerweise dann, wenn auf ein anderes Produkt umgestellt wird). Wird die Anlagenanordnung an den neuen Prozess angepasst, werden die Verpackungseinheiten ausgetauscht und die Anlage einer Druckprüfung unterzogen, um mögliche Undichtheiten

festzustellen. Während der Produktion wird im Reaktor mit **Stickstoff ein leichter Überdruck** aufrechterhalten, um **in geringem Umfang die Verdampfung von VOC zu reduzieren** („blanketing“). Das Gebäude ist geschlossen und wird mechanisch belüftet. Im Gebäude ist der Druck 10 % höher als außerhalb. Das Gebäude ist in feuerfeste Abschnitte unterteilt, die getrennt entlüftet werden. Alle Gase, die aus diesen Abschnitten emittiert werden, werden entweder wiederverwendet, oder über eine Wärmerückgewinnung an die Luft abgegeben. Alle Kondensatoren und die Entlüftungen des Abwassersystems sind an die thermische Nachverbrennung angeschlossen um sicherzustellen, dass alle Punktquellen behandelt werden. Abwasserentlüftungen sind ebenso an die thermische Nachverbrennung angeschlossen.

### **Erzielte Umweltvorteile**

- hohe Energieeffizienz
- konsequente Minimierung diffuser Emissionen/Emission von flüchtigen Stoffen
- erweiterte Rückgewinnung von VOC und Minderung von VOC-Emissionen.

### **Medienübergreifende Effekte**

*Wahrscheinlich keine.*

### **Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar für Neuanlagen (einschließlich der Gebäude). Technische Einschränkungen können zu individuellen Lösungen führen, z. B. kann die Schwerkraft nicht zum Transport von viskosen Flüssigkeiten eingesetzt werden [99, D2 comments, 2005].

Alternativ zum Transport mit Schwerkraft können zur Vermeidung von Emissionen leichtflüchtiger Verbindungen Spaltrohrpumpen verwendet werden [99, D2 comments, 2005].

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Aufgrund der höheren Effizienz kann von Kostenvorteilen ausgegangen werden.

### **Anlass für die Umsetzung**

Kosten- und Umweltvorteile, Effizienz.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

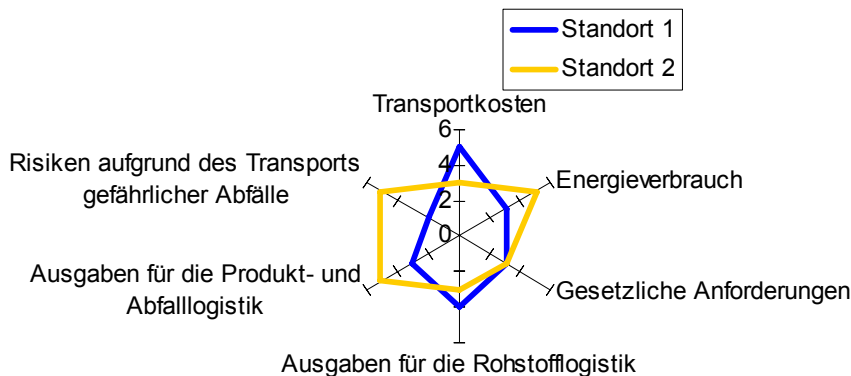
\*037A,I\*

### 4.2.2 Standortvergleich im Vorfeld der Produktion eines neuen Produktes

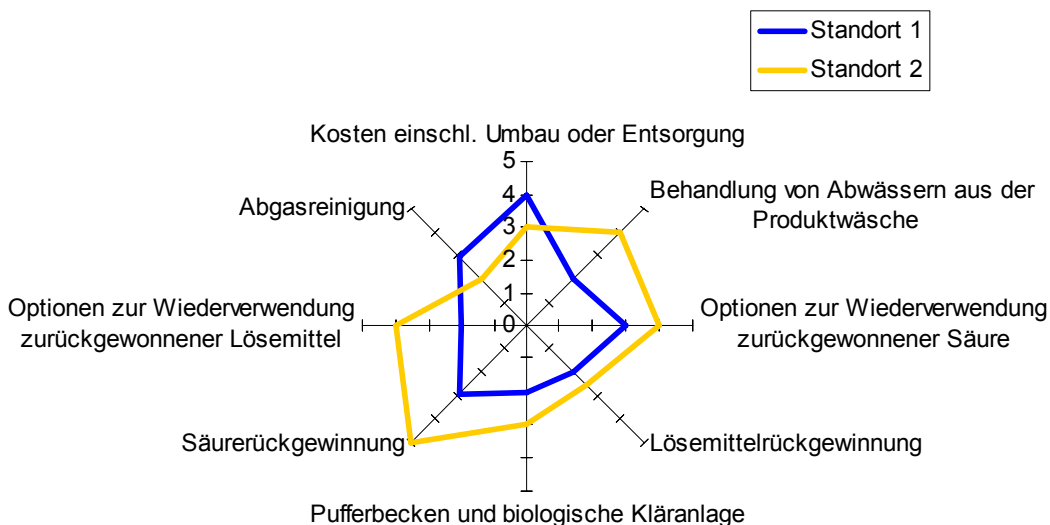
#### Beschreibung

Ein Standortvergleich ist Bestandteil des Entscheidungsprozesses. Spätestens wenn die erforderlichen Prozessschritte zur Herstellung eines neuen Produktes festgelegt werden, (“process freeze”) muss entschieden werden, an welchem Standort dieses Produkt hergestellt werden soll. Grundsätzlich kann ein neues Produkt an einem bestehenden Standort (einem eigenen oder einem fremden) oder einem neuen Standort produziert werden. Viele Faktoren beeinflussen diese Entscheidung, darunter die Investitions- und Betriebskosten, die Verfügbarkeit von wissenschaftlichem oder technischem Personal oder die Rohstoff-/Produktlogistik.

Sind die erforderlichen Prozessschritte einmal festgelegt, stellen sich aus der Sicht des Umweltschutzes zentrale Fragen, wie z. B. nach dem Management von Abfallströmen (Optionen zur Rückgewinnung, Wiederverwendung, Behandlung und Entsorgung) und nach der Logistik von Rohstoffen, Produkten und Abfällen. Abbildung 4.8 illustriert den Vergleich zweier Standorte hinsichtlich der Logistik, Abbildung 4.9 illustriert den Vergleich zweier Standorte hinsichtlich des Managements von Abfallströmen, die durch die Produktion eines neuen Produktes auftreten.



**Abbildung 4.8: Vergleich zweier Standorte hinsichtlich der Logistik**  
 Jedem Kriterium wird eine Bewertung zwischen 0 = positiv und 5 = negativ zugewiesen



**Abbildung 4.9: Vergleich zweier Standorte hinsichtlich der Abfallströme einer neuen Produktion**  
 Jedem Kriterium wird eine Bewertung zwischen 0 = positiv und 5 = negativ zugewiesen

### **Erzielte Umweltvorteile**

- ein frühzeitiger Vergleich schafft die Grundlage für eine für die Umwelt vorteilhafte Standortwahl
- Identifizierung des Standorts mit dem höchsten Potential zur Wiederverwendung von zurückgewonnenen Stoffen.

### **Medienübergreifende Effekte**

*Wahrscheinlich keine.*

### **Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Nicht thematisiert.

### **Anlass für die Umsetzung**

Schaffung einer Entscheidungsgrundlage.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[62, D1 comments, 2004], \*0661\*

### 4.2.3 Vorkehrungen bei der Herstellung von Herbiziden

#### Beschreibung

Am Standort von \*085B\* erfordert die Produktion von Herbiziden den Umgang mit giftigen Rohmaterialien und Produkten. Die getroffenen Vorkehrungen werden in Tabelle 4.9 beschrieben.

<b>Anlieferung von Rohmaterialien</b>	Die Rohmaterialien werden in geschlossenen Behältern angeliefert, um sicheres und emissionsarmes Entladen zu ermöglichen.
<b>Entladen</b>	Das Entladen findet auf befestigten und gesicherten Flächen statt, welche im Fall von Auslaufen oder bei einem Unfall mit einem Auffangbehälter ausgestattet ist; um diffuse Emissionen zu minimieren, wird zum Entladen ein Gaspendsystem eingesetzt.
<b>Umgang mit Rohmaterialien, Zwischenprodukten und Produkten</b>	Jeder Umgang mit diesen Materialien wird in geschlossenen Systemen ohne den Einsatz manueller Arbeit durchgeführt.
<b>Automatisierung</b>	Die gesamte Anlage wird mit einem Prozesssteuerungssystem betrieben. Dies ermöglicht eine reibungslose und stabile Fahrweise der Anlage und eine gleichbleibende Produktqualität.
<b>Abdichtung der Anlage</b>	Die Anlage ist vollständig abgedichtet und wird unter leichtem Überdruck von 25 mbar gehalten (Stickstoff) um auch kleine Leckagen sofort zu erkennen. Der Überdruck wird mit speziellen Ventilen und Steuerungssystemen aufrecht erhalten, um Ansaugeffekte zu vermeiden und, wenn nötig, Stickstoff zu injizieren.
<b>Aufmachung des Endproduktes</b>	Feste Produkte werden zu Pellets verarbeitet (keine Flocken!) um Staubentwicklung zu minimieren .
<b>Regenwasser, Spül- und Reinigungswässer</b>	<p>Wässer aus Reinigungsvorgängen werden mit speziellen Aktivkohleadsorbentien behandelt bevor sie der biologischen Behandlung zugeführt werden.</p> <p>Das gesamte Regenwasser wird über eine Ringdränage (rund um die gesamte Produktionseinheit) in vier Sammelbehältern gesammelt und auf Herbizide und AOX untersucht. Liegt der AOX unter 1 mg/l und Herbizide unter 5 µg/l, kann das Wasser eingeleitet werden, ansonsten wird es in einer Aktivkohleadsorption behandelt.</p>

Tabelle 4.9: Vorkehrungen bei der Herstellung von Herbiziden am genannten Standort

#### Erzielte Umweltvorteile

Minimierung von Umweltauswirkungen.

#### Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.



### **Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Höhere Kosten für Ausstattung und Instandhaltung. Verbesserte Effizienz durch Automatisierung.

### **Anlass für die Umsetzung**

Minimierung von Umweltauswirkungen, Effizienz durch Automatisierung.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[68, Anonymous, 2004], \*085B\*

4.2.4 Verbesserung der Herstellung von „Buchstabensäuren“

Beschreibung

Naphtalinsulfonsäuren (sogenannte “Buchstabensäuren”) finden weitverbreitete Verwendung als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Farben/Pigmenten. Sulfonsäure-Gruppen verleihen dem Molekül die erforderliche Wasserlöslichkeit für die Anwendung in wässriger Lösung. Verschiedene Anwendungen werden durch die Vielfalt an Substitutionsmustern ermöglicht, die man im Allgemeinen durch Sulfonierungen, Nitrierungen, Reduktionen und Alkalischmelze synthetisiert. Die Umweltrelevanz ergibt sich aus der Erzeugung einer beachtlichen Menge von Abfallströmen, einschließlich einer großen Menge von Nebenprodukten. Tabelle 4.10 illustriert dies für die Herstellung von J-Säure (1-Hydroxy-6-Aminonaphthalin-3-Sulfonsäure) nach dem konventionellen Herstellungsprozess.

Rohmaterialien (in Tonnen)	Abfallströme und Produkt (in Tonnen)		
13,3	7,0	Anorganische Salze	68 m <sup>3</sup> Abwasserteilströme
	1,0	Organische Nebenprodukte, nicht abbaubar	
	4,0	Feste Rückstände	
	0,3	SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub>	Abgas
	1,0	Produkt	

Tabelle 4.10: Massenbilanz für die Herstellung von J-Säure (konventioneller Herstellungsprozess)

Aus diesem Grund wurde sowohl der konventionelle Herstellungsprozess als auch die Behandlung verbleibender Abfallströme überarbeitet. Tabelle 4.11 zeigt als Beispiel den überarbeiteten Herstellungsprozess für H-Säure. Der verbesserte Prozess wurde am Standort von \*067D,I\* realisiert.

Ziel	Verbesserung	Erzielte Umweltvorteile
Verbesserte Ausbeute	Modernes Prozesssteuerungssystem, weniger Schwankungen der Prozessparameter	-20 % Rohstoffverbrauch (Naphtalin, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CaCO <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> )
	Ersatz von mehreren Zwischenschritten durch ein kontinuierliches System	
Vermeidung oder Wiederverwendung von Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Schlamm aus der Reduktion	Wiederverwendung zur Herstellung von Eisenoxidpigmenten	Nicht umgesetzt
	Katalytische Reduktion mit H <sub>2</sub>	-100 % Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Schlamm
Minimierung des Volumens von Abwasserteilströmen	Verzicht auf die Isolierung von Zwischenprodukten	-70 % Abwasserteilströme
	Ersatz von mehreren Zwischenschritten durch ein kontinuierliches System	
	Einführung einer Verdampfungsstufe	
Organische Fracht in Abwasserteilströmen	Einsatz von Hochdrucknassoxidation	CSB Elimination von 98 %
Salzgehalt der Abwasserteilströme	Vermeidung des Aussalzens durch Minimierung des Wasservolumens	-100 % NaCl-Verbrauch
	Verzicht auf die Isolierung von Zwischenprodukten	
Sichere Minderung von VOC, NO <sub>x</sub> (und H <sub>2</sub> )	Einsatz thermischer Nachverbrennung	Niedrigere Emissionswerte

Tabelle 4.11: Überarbeitung des Herstellungsprozesses für H-Säure

Aufgrund des Verzichts auf mehrere Isolierungsschritte im überarbeiteten Herstellungsprozess weist die anfallende Mutterlauge aus der Abtrennung der H-Säure die folgenden Eigenschaften auf:

- CSB: 45 kg/m<sup>3</sup>
- CSB: 1,17 Tonnen/Tonne H-Säure
- Volumen: 26 m<sup>3</sup>/Tonne H-Säure
- Eliminierbarkeit: nicht eliminierbar.

Die Nassoxidation wird bei 120 – 150 bar and 240 – 300 °C betrieben.

### **Erzielte Umweltvorteile**

Siehe Tabelle 4.11.

### **Medienübergreifende Effekte**

*Wahrscheinlich keine.*

### **Betriebsdaten**

Siehe Beschreibung.

- es wurde praktisch eine neue Anlage gebaut
- Effekte der zusätzlichen Rückgewinnungs-/Minderungstechnik.

### **Anwendbarkeit**

Das Beispiel \*067D,I\* stellt praktisch den Neubau einer Anlage dar. Ausgangspunkt war ein 100 Jahre alter Herstellungsprozess und eine alte Anlage mit schlechter Infrastruktur.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Es liegen keine genauen Informationen vor, da aber praktisch eine neue Anlage mit neuer Infrastruktur, thermischer Nachverbrennung und Nassoxidation gebaut wurde, kann von einer größeren Investition ausgegangen werden.

### **Anlass für die Umsetzung**

Neben anderen Faktoren: das Alter und die schlechte Infrastruktur der alten Anlage und die Emissionswerte.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[6, Ullmann, 2001, 9, Christ, 1999, 16, Winnacker and Kuechler, 1982, 68, Anonymous, 2004, 76, Rathi, 1995], [86, Oza, 1998], \*067D,I\*, \*091D,I\*

## 4.2.5 Wasserfreie Vakuumerzeugung

### Beschreibung

Wasserfreie Vakuumerzeugung wird durch den Einsatz mechanischer Pumpensysteme mit geschlossenen Kreisläufen oder trockenverdichtenden Pumpen erzielt.

Zum Beispiel können Drehschieber-Vakuumpumpen (mit oder ohne Ölschmierung) eingesetzt werden, um die Kontamination von Wasser mit den geförderten Substanzen zu verhindern (Abbildung 4.10). Dabei werden die Dämpfe bei reduziertem Druck durch einen Vorkondensator in eine Wälzkolbenpumpe gesaugt und von dort mittels zweier parallel angeordneter Drehschieber-Vakuumpumpen durch weitere Kondensatoren in die Abgasbehandlungsanlage (thermische Nachverbrennung) weitergeleitet. Die Pumpen benötigen Wasserkühlung.

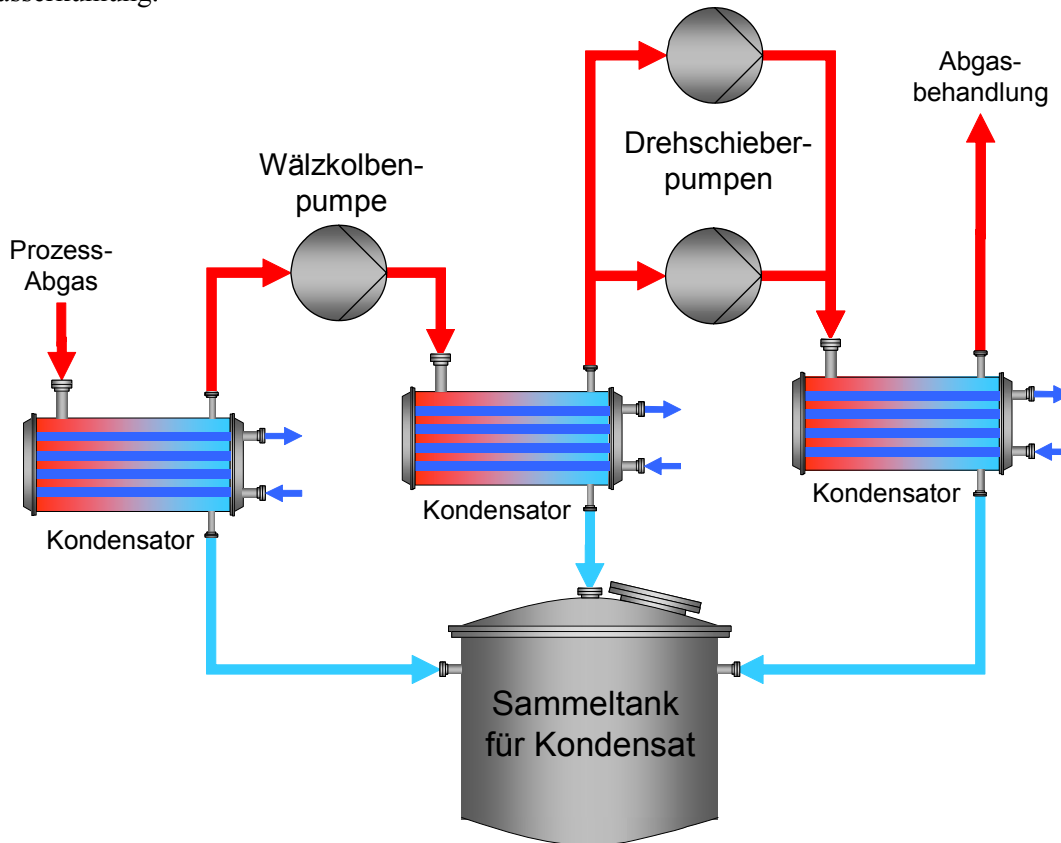


Abbildung 4.10: Beispiel für eine Vakuumerzeugung ohne Kontamination von Wasser

### Erzielte Umweltvorteile

Vermeidung der Kontamination von Wasser bei der Vakuumerzeugung.

### Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

### Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

### Anwendbarkeit

Breite Anwendbarkeit.

Vorraussetzung ist, dass das Auskondensieren der Gase in der Pumpe verhindert werden kann, z. B. durch eine hohe Temperatur des Gases am Auslass. Trockenverdichtende Pumpen können insbesondere dann nicht verwendet werden, wenn der Gasstrom in relativ großen Mengen kondensierbare Substanzen (z. B. Wasserdampf), Staub, polymerisierende Substanzen oder Substanzen, die Ablagerungen bilden, enthält [62, D1 comments, 2004].

Trockenverdichtende Pumpen sind nur beschränkt einsetzbar, wenn der Gasstrom korrosive Substanzen enthält [99, D2 comments, 2005].

Wird Ölschmierung verwendet, können die geförderten Dämpfe die Ölschmierung bei Drehschieber-Vakuumpumpen beeinträchtigen [62, D1 comments, 2004].

Die Anwendung von trockenverdichtenden Pumpen ist für gewöhnlich auf die Temperaturklassen Ex T3 beschränkt und ein Einsatz für Anwendungen unter Ex T4-Bedingungen ist ausgeschlossen (\*010A,B,D,I,X\*).

Wegen der hohen Zuverlässigkeit im Betrieb, dem niedrigen Wartungsaufwand und den niedrigen Kosten sind Wasserstrahl- und Dampfstrahlvakuumpumpen universell einsetzbar [62, D1 comments, 2004].

Bei der Herstellung von pharmazeutischen Wirksubstanzen kann die Wiederverwendbarkeit von Lösemitteln wegen Bedenken hinsichtlich Verunreinigungen oder Kreuzkontamination eingeschränkt sein [62, D1 comments, 2004]. Aus Sicherheitsgründen kann bei der Herstellung von Sprengstoffen die Rückgewinnung von Lösemitteln Einschränkungen unterliegen [99, D2 comments, 2005].

### Wirtschaftliche Aspekte

Die Investition für eine trockenverdichtende Pumpe ist viel höher als für eine Wasserringpumpe, aber die Kosten können über einen längeren Zeitraum hinweg aufgrund der Kosten für die Behandlung der Ringflüssigkeit ausgeglichen werden.

\*113I,X\* liefert ein Beispiel für den Austausch von drei Wasserringpumpen gegen zwei neue trockenverdichtende Vakuumpumpen in einer Anlage. Tabelle 4.12 vergleicht die Betriebskosten der alten und der neuen Anlage. Die Investition für die neue Vakuumerzeugung einschließlich Sicherheitseinrichtungen und Installation betragen netto EUR 89500 (175000 DEM) (1999). Die Amortisationszeit betrug dementsprechend ein Jahr.

		Menge/Jahr	Kosten in EUR/Jahr
<b>Alte Anlage mit Wasserringpumpen:</b>			
Energiebedarf	27 kW × 8000 h	216000 kWh	13250
Wasserverbrauch (EUR 1,12/m <sup>3</sup> )	2,8 m <sup>3</sup> /h × 8000 h	22400 m <sup>3</sup>	25100
Anfallendes Abwasser (EUR 3,07/m <sup>3</sup> )	2,8 m <sup>3</sup> /h × 8000 h (CSB: 1200 mg/l)	22400 m <sup>3</sup>	68770
<b>Gesamt</b>			<b>107120</b>
<b>Neue Anlage mit trockenverdichtenden Pumpen (kein Abwasser):</b>			
Energiebedarf	35 kW × 8000 h	280000 kWh	17180
<b>Gesamt</b>			<b>17180</b>
<b>Einsparung von Betriebskosten</b>			<b>89940</b>

**Tabelle 4.12: Vergleich der Betriebskosten zweier Anlagen zur Vakuumerzeugung**  
Für die Umrechnung von DEM in EUR wurde der Faktor 1 EUR = 1,95583 DEM benutzt

### Anlass für die Umsetzung

Reduktion der Abwasserbelastung, wirtschaftliche Aspekte.

### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[9, Christ, 1999], [106, Koppke, 2000], \*010A,B,D,I,X\*

## 4.2.6 Flüssigkeitsringpumpen mit Lösemitteln als Ringmedium

### Beschreibung

Wenn nur ein einzelnes, nicht sehr flüchtiges Lösemittel gepumpt wird, kann eine Flüssigkeitsringpumpe mit dem gleichen Lösemittel als Ringmedium eingesetzt werden (siehe Abbildung 4.11). Neben der Vermeidung einer möglichen Abwasserbelastung weist die Verwendung von Lösemitteln als Ringmedium andere Vorteile auf:

- das Vakuum wird durch Kühlen aufrecht erhalten, was im Fall von Wasser auf Werte oberhalb 0 °C beschränkt ist, sich aber flexibler gestaltet, wenn ein Lösemittel mit einem niedrigeren Schmelzpunkt gewählt wird
- durch die Verwendung von Lösemitteln mit einem niedrigeren Dampfdruck als Wasser kann ein besseres Vakuum erzielt werden.

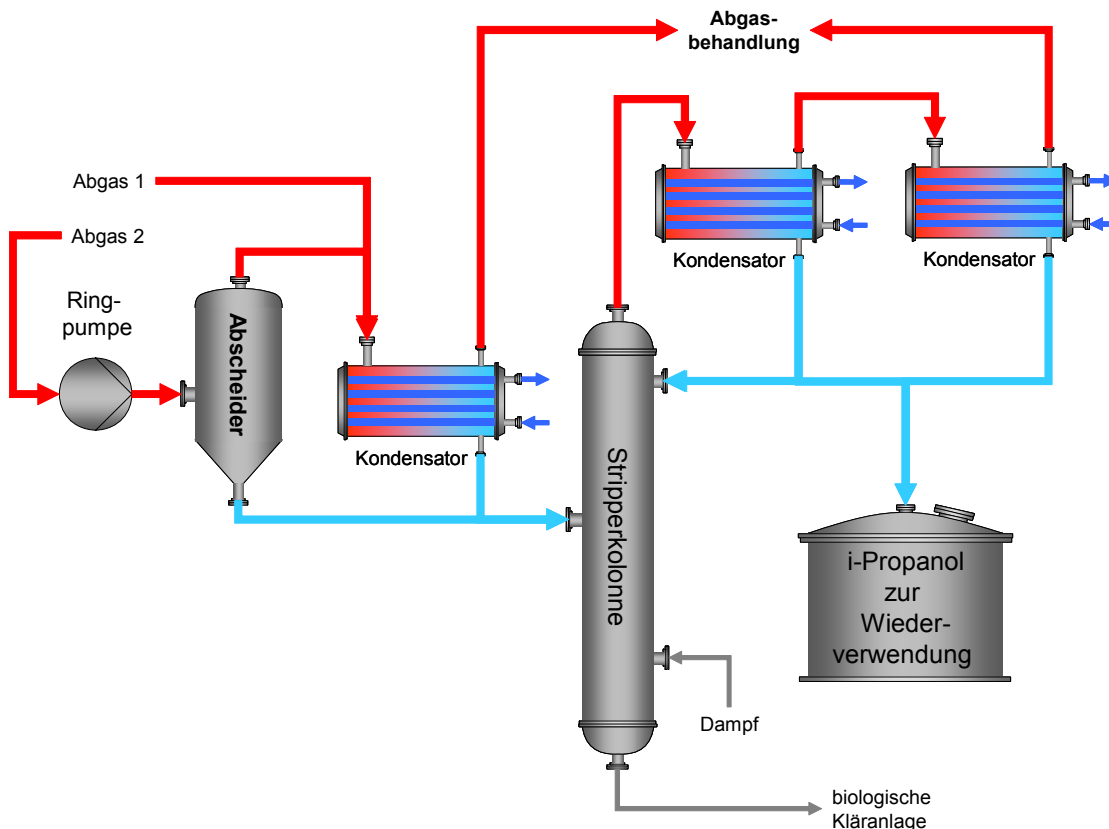


Abbildung 4.11: Anordnung für eine Flüssigkeitsringpumpe mit i-Propanol als Ringflüssigkeit

### Erzielte Umweltvorteile

Vermeidung von Abwasserbelastungen bei der Vakuumherzeugung.

### Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

### Betriebsdaten

Beispiel von \*010A,B,D,I,X\*:

- Verwendung von Toluol als Ringflüssigkeit
- die Abgase aus den Kondensatoren werden in einer thermischen Nachverbrennung behandelt.

Energiebedarf für die Kühlung und Dampferzeugung. Im Vergleich zu einer einfachen trockenverdichtenden Vakuumpumpe kann eine zusätzliche Abgasbehandlung erforderlich sein.

### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

Bei der Herstellung von pharmazeutischen Wirksubstanzen kann die Wiederverwendbarkeit von Lösemitteln eingeschränkt sein [62, D1 comments, 2004]. Das Gleiche gilt für die Herstellung von Sprengstoffen [99, D2 comments, 2005].

Im gezeigten Beispiel wird das Wasser aus der Stripperkolonne in die biologische Kläranlage abgeleitet. In anderen Fällen können die Eigenschaften des Wassers auch andere Optionen ergeben.

Als Faustregel gilt, dass der Einsatz einer Stripperkolonne nur ab 1000 kg Lösemittel pro Tag wirtschaftlich machbar ist [62, D1 comments, 2004].

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Da keine Daten vorliegen, konnte kein Kostenvergleich zwischen konventionellen Ringpumpen und Lösemittelringpumpen angestellt werden, aber wirtschaftliche Vorteile können als wesentlicher Anlass für die Umsetzung angenommen werden.

Können die Lösemittel nicht wiederverwendet werden, wird sich der wirtschaftliche Vorteil in Grenzen halten [62, D1 comments, 2004].

### **Anlass für die Umsetzung**

Reduktion der Abwasserbelastung, wirtschaftliche Aspekte.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[9, Christ, 1999], \*010A,B,D,I,X\*

### 4.2.7 Flüssigkeitsringpumpen mit geschlossenem Kreislauf

#### Beschreibung

Flüssigkeitsringpumpen können so ausgelegt werden, dass die Ringflüssigkeit vollständig im Kreislauf geführt wird. Normalerweise gehört zu diesem System ein Ansaugkondensator mit einem Kondensatsammeltank und ein Nachkondensator zur Kondensation restlicher Gase. Die Konstruktion ist normalerweise in CrNiMo-Edelstahl ausgeführt und die prozesseitigen Dichtungen sind aus PTFE.

#### Erzielte Umweltvorteile

- es wird eine viel kleinere Menge an Ringflüssigkeit kontaminiert (z. B. Wasser)
- vollständig geschlossenes System, es besteht kein Kontakt zwischen Kühl- und Ringflüssigkeit
- die gehandhabten Gase/Dämpfe werden zurückgewonnen (z. B. Lösemittel).

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

Die im Kreislauf geführte Ringflüssigkeit muss nach einer gewissen Zeit entsorgt werden.

#### Anwendbarkeit

Breite Anwendbarkeit.

Bei der Herstellung von pharmazeutischen Wirksubstanzen kann die Wiederverwendbarkeit von Lösemitteln eingeschränkt sein [62, D1 comments, 2004]. Aus Sicherheitsgründen nicht anwendbar bei der Herstellung von Sprengstoffen [99, D2 comments, 2005].

#### Wirtschaftliche Aspekte

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anlass für die Umsetzung

Reduktion der Abwasserbelastung, wirtschaftliche Aspekte.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

\*042A,I\*, \*010A,B,D,I,X\*



## 4.2.8 Molchsysteme

### Beschreibung

Molchtechnik gehört zu den Förder- und Reinigungstechniken. In Molchsystemen wird der Inhalt einer Rohrleitung mittels eines passend auf den Leitungsdurchmesser abgestimmten Gegenstands (Molch) bewegt, mit dem Ziel, das Produkt nahezu vollständig aus der Leitung zu schieben. Der Molch wird sehr häufig von einem Treibgas angetrieben (z. B. Druckluft). Die Hauptbestandteile einer industriellen Molchanlage sind:

- Molch
- molchbare Leitungen mit molchbaren Ventilen
- Schleusen zum Einsetzen und Entnehmen des Molchs
- Treibgasversorgung
- Steuerung.

Abbildung 4.12 zeigt die typischen Merkmale eines Molchs für den industriellen Einsatz. Die Anwendungsgebiete für Molchtechnik sind vielfältig, z. B.:

- zwischen den Prozessbehältern einer Produktionsanlage
- Prozesanlage - Tanklager
- Tanklager - Abfüllstationen.

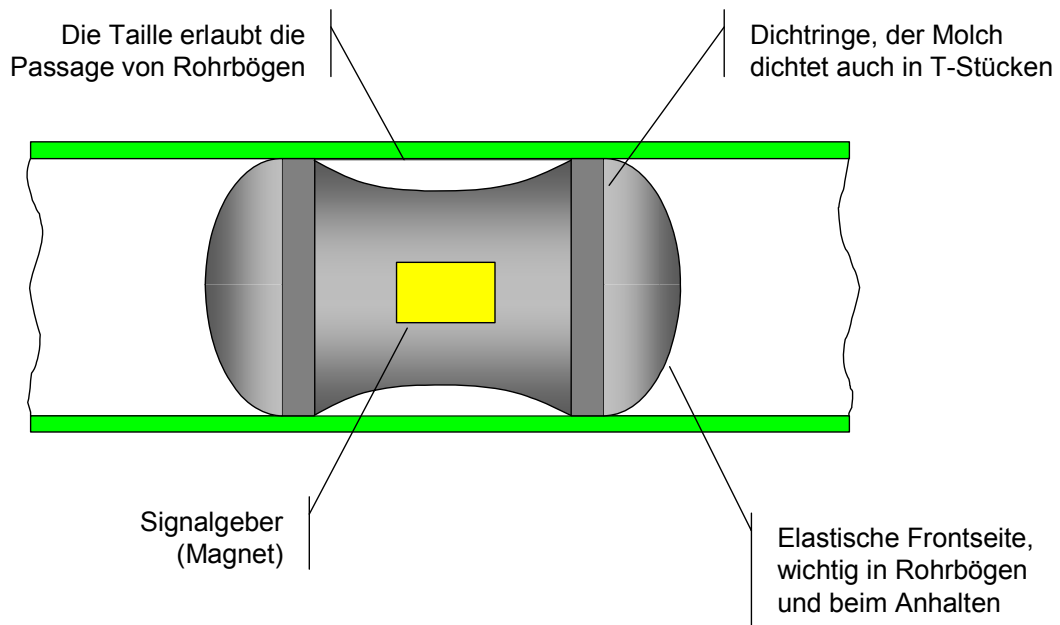


Abbildung 4.12: Typische Merkmale eines Molchs in der Rohrleitung für den industriellen Einsatz

### Erzielte Umweltvorteile

- es sind keine Spülvorgänge erforderlich oder es wird weniger Reinigungsmittel benötigt
- reduzierte Belastung von Spülwässern
- reduzierte Produktverluste.

### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

### Betriebsdaten

Abhängig von der jeweiligen Anwendung.

**Anwendbarkeit**

Es gib ein breites Spektrum von Anwendungen. Insbesondere attraktiv bei langen Rohrleitungen, Mehrproduktanlagen und bei Chargenbetrieb.

Auch anwendbar in Sterilbereichen unter GMP-Bedingungen [41, Hiltcher, 2003], jedoch wird von einer nur eingeschränkten Anwendbarkeit unter cGMP-Bedingungen ausgegangen [99, D2 comments, 2005].

Wegen der Anforderungen an molchbare Rohrleitungen ist bei der Installation in bestehenden Anlagen von größeren Hindernissen auszugehen [62, D1 comments, 2004].

Tabelle 4.13 zeigt einige Beispiele für den Einsatz von Molchanlagen.

015D,I,O,B	Farbstoffe
042A,I	Entleeren von Rohrleitungen nach einer Charge, viskose und instabile Zwischenprodukte, kein cGMP
070X	Spezialtenside
036L	Farbstoffe, Glykole, andere
071I,X	Tenside, Produkte und Zwischenprodukte in Lösung
072X,I	Additive
073F	Geschmackstoffe, Duftstoffe
074F	Geschmackstoffe, Duftstoffe
075X,I	Lösemittel
076X	Spezialtenside
077X	Spezialtenside, 80 Rohmaterialien und Produkte
078X,I	Amine

**Tabelle 4.13: Beispiele für den Einsatz von Molchanlagen**

**Wirtschaftliche Aspekte**

Tabelle 4.14 zeigt den Vergleich der Kosten für ein konventionelles und ein Molchrohrleitungssystem. Die Daten ergeben eine Amortisationszeit von 3,7 Jahren.

100 m Rohrleitung, 3''				
Konventionell	EUR		Molchanlage	EUR
Investitionskosten (10 Jahre Lebensdauer)				
Rohrleitungsmaterial Aufbau Ventile, Flansche			Rohrleitungsmaterial Aufbau, Ventile, Flansche, Druckentlastungskessel	
Total	65000		Total	105000
Jährliche Betriebskosten				
Reinigungsmittel Einfache Spülung Produktverlust Entsorgung von Produktverlusten und Reinigungsmittel			3 Molche, je EUR 250 Wartung (Kein Spülen)	
Insgesamt	14000			3250

**Tabelle 4.14: Vergleich der Kosten für ein konventionelles Rohrsystem und eine Molchsystem**

### **Anlass für die Umsetzung**

- Möglichkeit zur Automatisierung, Zeiteinsparung im Vergleich mit manueller Entleerung
- niedrigere Kosten.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[41, Hiltcher, 2003], bezüglich Beispielanlagen siehe unter **Anwendbarkeit**

### 4.2.9 Indirekte Kühlung

#### Beschreibung

Kühlung kann direkt oder indirekt durchgeführt werden. Anstatt eine Dampfphase durch Einsprühen von Wasser zu kühlen, kann die Kühlung effektiver mit Wärmetauscheroberflächen erreicht werden, wobei das Kühlmedium (z. B. Wasser, Sole, Öl) in einem getrennten Kreislauf gepumpt wird.

#### Erzielte Umweltvorteile

- reduziertes Abwasservolumen
- Vermeidung von zusätzlichen Abwasserteilströmen.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

Abhängig vom Einzelfall.

#### Anwendbarkeit

Breite Anwendbarkeit.

Indirekte Kühlung ist nicht möglich, wenn ein Prozess die Zugabe von Wasser oder Eis erfordert um eine sichere Temperaturkontrolle, Temperatursprünge oder Temperaturschocks zu ermöglichen. Ein Beispiel ist die Zugabe von Eis beim Standardverfahren zur Diazotierung von Aminen (\*004D,O\*). Direkte Kühlung kann auch erforderlich sein um außer Kontrolle geratene Reaktionen zu beherrschen [62, D1 comments, 2004].

Auch nicht anwendbar, wenn das Verstopfen von Wärmetauschern zu besorgen ist [62, D1 comments, 2004].

#### Wirtschaftliche Aspekte

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anlass für die Umsetzung

Vermeidung zusätzlicher Abwasserteilströme, gesetzliche Regelungen.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[49, Anhang 22, 2002], \*001A,I\*, \*014V,I\*, \*015D,I,O,B\*

### 4.2.10 Pinch-Methode

#### Beschreibung

Jeder Prozess besteht aus Wärme- und Kälteströmen. Ein Wärmestrom ist ein Strom der Wärme abgibt, ein Kältestrom ist ein Strom der Wärme aufnimmt. Für jeden Prozess kann in einem Temperatur-Enthalpie-Diagramm eine einzelne Linie eingezeichnet werden, die entweder alle Wärmeströme oder Kälteströme des Prozesses darstellt. Diese Linie wird warme oder kalte Kompositkurve genannt. Das Erstellen einer Kompositkurve ist in Abbildung 4.13 veranschaulicht. Es sind zwei Wärmeströme in einem Temperatur-Enthalpie-Diagramm dargestellt.

Strom 1 wird von 200 auf 100 °C gekühlt und weist ein KP (d.h. Massenstrom  $\times$  spezifische Wärmekapazität) von 1 auf. Also verliert dieser Strom 100 kW Wärme. Strom 2 wird von 150 auf 50 °C gekühlt und weist ein KP von 2 auf. Also verliert dieser Strom 200 kW Wärme.

Die warme Kompositkurve erhält man durch einfache Addition der Wärmeinhalte im entsprechenden Temperaturbereich.

Zwischen 200 und 150 °C existiert nur ein Strom mit einem KP von 1. Also beträgt der Wärmeverlust in diesem Temperaturbereich 50 kW. Zwischen 150 und 100 °C existieren zwei Wärmeströme mit einem KP von insgesamt 3. Der gesamte Wärmeverlust zwischen 150 und 100 °C beträgt 150 kW. Da das gesamte KP von 150 bis 100 °C größer ist als das KP von 200 bis 150 °C, fällt die Kurve hier flacher aus.

Zwischen 100 und 50 °C existiert nur ein Wärmestrom mit einem KP von 2. Also beträgt der gesamte Wärmeverlust hier 100 kW.

Abbildung 4.14 zeigt die warme Kompositkurve.

Die kalte Kompositkurve ergibt sich auf die gleiche Weise. In der Praxis ist die Zahl der Ströme viel größer, aber die Kompositkurven werden auf genau die gleiche Weise erhalten.

Abbildung 4.15 zeigt die gemeinsame Darstellung kalter und warmer Kompositkurven in einem Temperatur-Enthalpie-Diagramm. Das Diagramm stellt den gesamten Heiz- und Kühlungsbedarf des Prozesses dar.

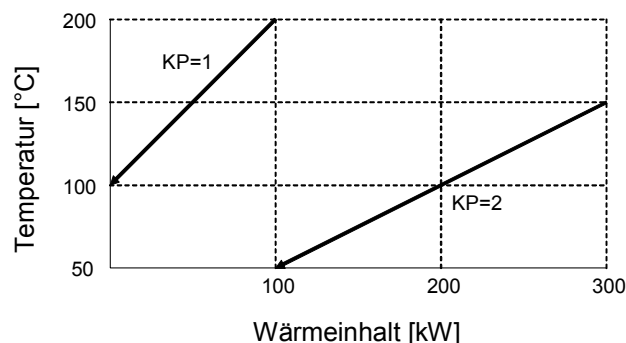


Abbildung 4.13: Zwei Wärmeströme

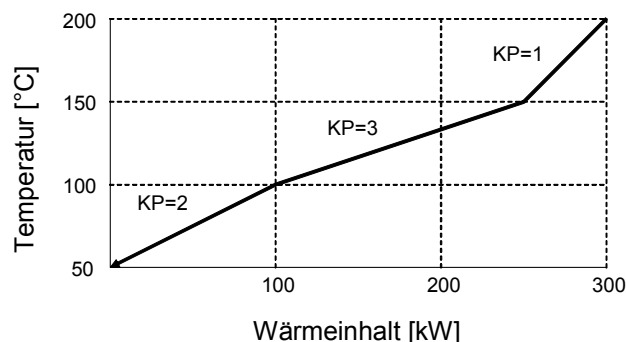


Abbildung 4.14: Warme Kompositkurve

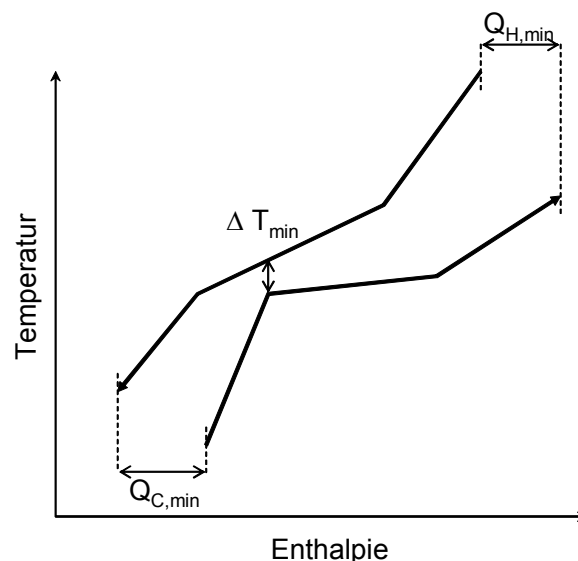


Abbildung 4.15: Kompositkurven mit Pinch

Die Kurven überlappen sich entlang der Enthalpie-Achse. Durch direkten Wärmetausch zwischen beiden Prozessen kann die warme Kompositkurve zum Heizen der kalten Kompositkurve benutzt werden, allerdings besteht an beiden Enden ein Überhang. Deshalb wird am oberen Ende der kalten Kompositkurve eine externe Wärmequelle ( $Q_{H,min}$ ) und am unteren Ende der warmen Kompositkurve eine externe Kühlung ( $Q_{C,min}$ ) benötigt. Diese Wärmemengen stellen den Heiz- und Kühlbedarf dar.

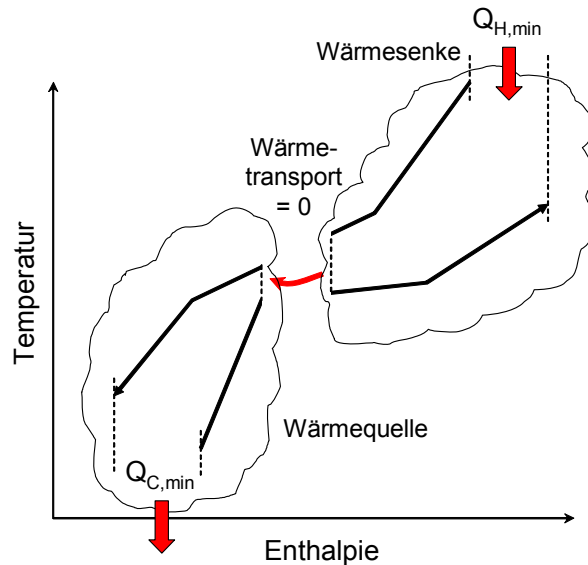


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung der Systeme oberhalb und unterhalb des Pinch

Der Punkt, an dem sich beide Kurven am nächsten kommen, wird als Pinch bezeichnet. Am Pinch nähern sich die beiden Kurven bis auf eine minimale Temperatur  $\Delta T_{min}$  an. Bei diesem Wert  $\Delta T_{min}$  stellt der Überlappungsbereich die maximal mit Wärmetauschern austauschbare Wärmemenge dar. Zusätzlich stellen  $Q_{H,min}$  und  $Q_{C,min}$  den minimalen Heiz- und Kühlbedarf dar.

Sind für einen gegebenen Prozess der Pinch sowie minimaler Heiz- und Kühlbedarf bekannt, können die drei goldenen Regeln der Pinch-Methode angewendet werden. Der Prozess kann als zwei getrennte Systeme betrachtet werden (see Abbildung 4.16), ein System oberhalb und ein System unterhalb des Pinch. Das System oberhalb des Pinch benötigt nur eine Restwärme und stellt daher eine Wärmesenke dar, während das System unterhalb des Pinch Wärme abgeben muss und daher eine Wärmequelle darstellt.

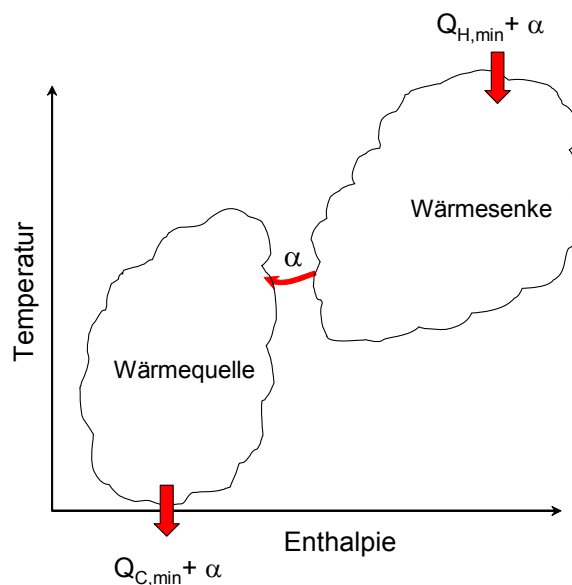


Abbildung 4.17: Wärmetransport über den Pinch hinweg von der Wärmesenke zur Wärmequelle

Die drei Regeln lauten wie folgt:

- es darf kein Wärmetransport über den Pinch hinweg erfolgen
- oberhalb des Pinch darf keine externe Kühlung eingesetzt werden
- unterhalb des Pinch darf keine externe Beheizung eingesetzt werden.

Ist die über den Pinch hinweg transportierte Wärmemenge  $\alpha$ , dann entsteht ein zusätzlicher Heizbedarf ( $\alpha$ ) und ein zusätzlicher Kühlbedarf  $\alpha$  (vgl. Abbildung 4.17). Entsprechend erhöht jegliche externe Kühlung der Wärmesenke oder externe Beheizung der Wärmequelle den Energiebedarf.

Deshalb gilt:

$$T = A - \alpha$$

mit  $T$  = Soll-Energieverbrauch  
 $A$  = Ist-Energieverbrauch  
 $\alpha$  = Wärmetransport über den Pinch hinweg

Um den Sollwert für den Energieverbrauch zu erreichen, muss der Wärmetransport über den Pinch hinweg eliminiert werden.

### **Erzielte Umweltvorteile**

Optimierung der Energiebilanz eines Produktionsstandortes.

### **Medienübergreifende Effekte**

*Wahrscheinlich keine.*

### **Betriebsdaten**

Der Schlüssel zur Anwendung der Pinch-Methode für nichtkontinuierliche Prozesse liegt in der Datenerhebung. Hierzu gibt es keine Alternative; um Möglichkeiten zur Kosteneinsparung (= Energieeinsparung) zu finden, sind detaillierte Messungen und die Kenntnis des Zeitablaufs der Prozesse essentiell.

### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar. [6, Ullmann, 2001] berichtet über ein Beispiel in dem die Pinch-Methode auf einen OFC-Standort mit Chargenbetrieb in 30 Reaktoren mit über 300 Produkten angewendet wurde.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Kostenvorteile. Für das Beispiel aus [6, Ullmann, 2001] wird über Einsparungen von EUR 502500 (USD 450000) mit Amortisationszeiten von drei Monaten bis zu drei Jahren berichtet.

### **Anlass für die Umsetzung**

Kostenvorteile.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[6, Ullmann, 2001], [79, Linnhoff, 1987]

### 4.2.11 Energetisch gekoppelte Destillation

#### Beschreibung

Wird eine Destillation zweistufig ausgeführt (zwei Kolonnen), können die beiden Kolonnen energetisch gekoppelt werden. Im vorliegenden Beispiel (Reinigung von DMF, siehe Abbildung 4.18) wird der Dampf vom Kopf der ersten Kolonne durch einen Wärmetauscher am Fuß der zweiten Kolonne geführt. So konnte der Dampfverbrauch um 50 % und damit auch die Kosten reduziert werden. Ein Nachteil der energetischen Kopplung der beiden Kolonnen besteht darin, dass sich Unregelmäßigkeiten der ersten Kolonne auf die zweite Kolonne auswirken. Dieser Nachteil kann nur durch ein verbessertes Prozesssteuerungssystem ausgeglichen werden.

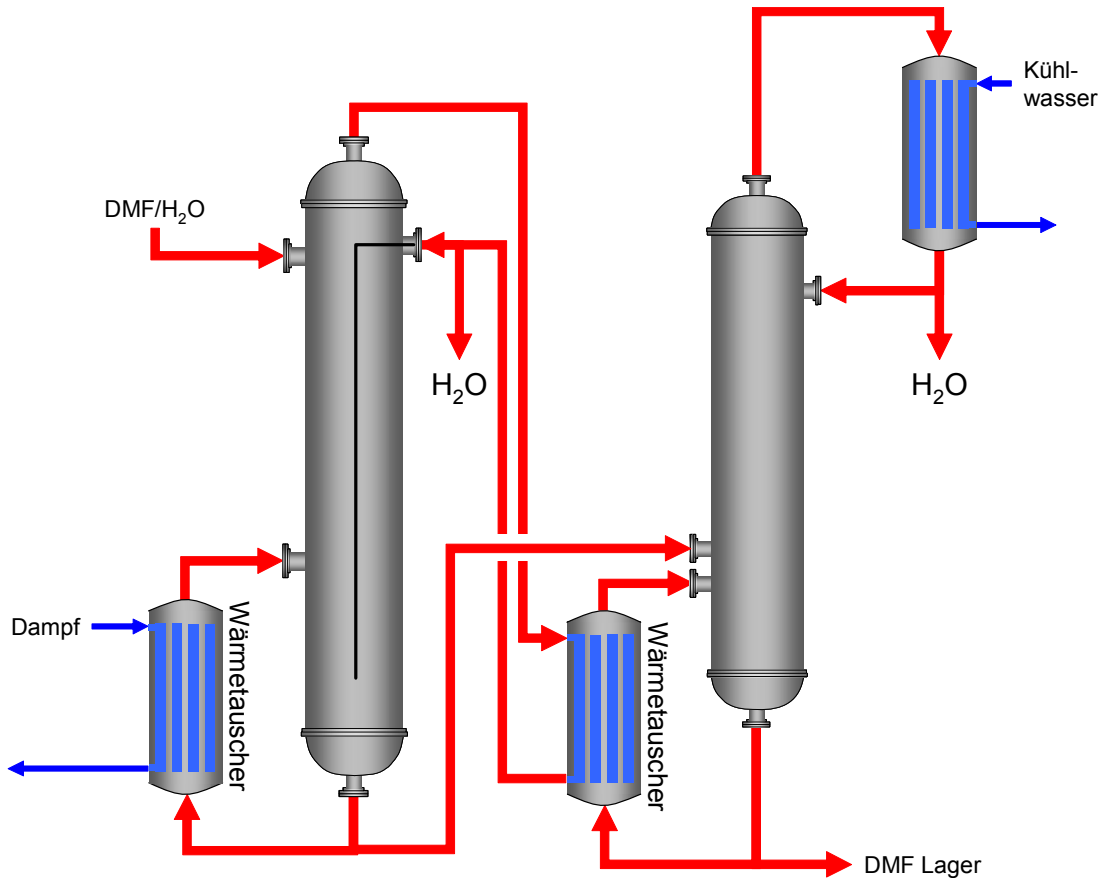


Abbildung 4.18: Energetisch gekoppelte Destillation von DMF

#### Erzielte Umweltvorteile

50 % weniger Dampfverbrauch.

#### Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

#### Betriebsdaten

Abhängig vom Einzelfall.

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.



**Wirtschaftliche Aspekte**

Kostenvorteile.

**Anlass für die Umsetzung**

Kostenvorteile.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[9, Christ, 1999]

## 4.2.12 Verbesserte Reinigung von Anlagen (1)

### Beschreibung

Reinigungsvorgänge der Produktionsanlagen können optimiert werden, um die resultierende Abwasserbelastung zu verringern. Insbesondere können durch die Einführung eines zusätzlichen Reinigungsschrittes (Vorspülung) große Mengen von Lösemitteln von den Reinigungswässern getrennt gehalten werden. Der hoch beladene Teilstrom aus der Vorspülung kann anschließend durch Strippen oder Verbrennung behandelt werden.

### Erzielte Umweltvorteile

Die Vermeidung von Verdünnung ermöglicht eine individuelle und effektive Zurückgewinnung/Entsorgung (Verbrennung).

### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

### Betriebsdaten

Vom Einzelfall abhängig.

### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Zu den Optionen für eine verbesserte Reinigung von Anlagen gehören auch [99, D2 comments, 2005]:

- optimierte Produktionssequenz
- die Verwendung des gleichen Reinigungsmittels/Lösemittels, um eine Rückgewinnung zu ermöglichen
- die Herstellung von Produkten mit größerem Produktionsvolumen in Monoanlagen
- die Wiederverwendung von Löse- und Reinigungsmitteln.

### Wirtschaftliche Aspekte

- höhere Effizienz für die Rückgewinnung und Entsorgung
- niedrigere Kosten für die Abwasserbehandlung.

### Anlass für die Umsetzung

Kostenoptimierung.

### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[43, Chimia, 2000]

### 4.2.13 Verbesserte Reinigung von Anlagen (2)

#### Beschreibung

Oft wird die Reinigung von Anlagen (z. B. der Reaktoren) durch eine letzte Spülung mit einem Lösemittel abgeschlossen. Nach dem Einfüllen des Lösemittels (siehe Abschnitt 4.2.18 "Befüllen von Prozessbehältern mit Flüssigkeiten") wird der Prozessbehälter durch Rühren und/oder Erwärmen gereinigt. Nach dem Entleeren des Prozessbehälters werden Lösemittelreste durch Vakuum und/oder leichtes Erwärmen entfernt.

#### Erzielte Umweltvorteile

Vermeidung direkter VOC-Emissionen durch Öffnen der Anlagen.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

#### Wirtschaftliche Aspekte

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anlass für die Umsetzung

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] \*059B,I\*

### 4.2.14 Minimierung von VOC-Emissionen (1)

#### Beschreibung

- Einhausung und Kapselung von Quellen
- Eliminierung von Öffnungen
- Verwendung von Gaspendelsystemen
- Reduktion der Verwendung von flüchtigen Verbindungen
- Verwendung von Produkten mit niedrigerer Flüchtigkeit
- Verwendung niedrigerer Betriebstemperaturen
- Verwendung von geschlossenen Kreisläufen unter Stickstoffatmosphäre für Trocknungsschritte, zusammen mit Kondensatoren zur Lösemittelrückgewinnung
- Verwendung geschlossener Apparate für Reinigungsschritte
- Implementierung eines Überwachungs- und Wartungsprogramms.

#### Erzielte Umweltvorteile

- Reduktion diffuser Emissionen und der Emission flüchtiger Verbindungen
- Reduktion am Entstehungsort ist effektiver als Rückgewinnung oder Emissionsminderung.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

Möglicherweise negative Auswirkungen auf Ausbeuten und Energieeffizienz.

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar, Auswirkungen auf Ausbeuten und Energieeffizienz müssen in Betracht gezogen werden. Bei der Herstellung von Pharmazeutika hängt die Verwendung von flüchtigen Verbindungen (siehe unter **Beschreibung**) von der Validierung und Qualifizierung des Prozesses ab [62, D1 comments, 2004]. Einige Maßnahmen aus dem "US leak detection and repair programme" des "TITLE V clean Air Act" wären anwendbar (z. B. geschweißte anstelle von geschraubten Flanschen) [62, D1 comments, 2004]. Die Ergebnisse einer Lecksuche können oft nicht reproduziert werden [99, D2 comments, 2005].

#### Wirtschaftliche Aspekte

- Investitions- und Wartungskosten, stark von der jeweiligen Situation abhängig
- zusätzliche Kosten für den Kauf von neuen Lösemitteln und für die Minderungstechnik
- günstige Auswirkungen auf die Anlagenverfügbarkeit.

#### Anlass für die Umsetzung

Reduktion diffuser Emissionen und von Emissionen flüchtiger Verbindungen, wirtschaftliche Aspekte.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[37, ESIG, 2003]

## 4.2.15 Minimierung von VOC-Emissionen (2)

### Beschreibung

- Verwendung technisch dichter Pumpen, wie Spaltrahmotorpumpen, Pumpen mit Magnetkupplung, Pumpen mit Mehrfach-Gleitringdichtung und Vorlage- oder Sperrmedium, Pumpen mit Mehrfach-Gleitringdichtung und atmosphärenseitig trockenlaufender Dichtung, Membranpumpen oder Faltenbalgpumpen
- Verwendung von Mehrfach-Dichtsystemen, wenn VOC-Gase oder -Dämpfe verdichtet werden. Beim Einsatz von nassen Dichtsystemen darf die Sperrflüssigkeit der Verdichter nicht ins Freie entgast werden. Beim Einsatz von trockenen Dichtsystemen, z. B. einer Inertgasvorlage oder einer Absaugung der Fördergutleckage, sind austretende Abgase zu erfassen und einem Gassammelsystem zuzuführen
- Flanschverbindungen sollen in der Regel nur verwendet werden, wenn sie verfahrenstechnisch, sicherheitstechnisch oder für die Instandhaltung notwendig sind. In diesem Fall sind technisch dichte Flanschverbindungen zu verwenden (mit einer maximalen spezifischen Leckagerate von  $10 - 5 \text{ kPa} \cdot \text{l}/(\text{s} \cdot \text{m})$ )
- zur Abdichtung von Spindeldurchführungen von Absperr- oder Regelorganen, wie Ventile oder Schieber, sind hochwertig abgedichtete metallische Faltenbälge mit nachgeschalteter Sicherheitsstopfbuchse oder gleichwertige Dichtsysteme zu verwenden (mit einer maximalen spezifischen Leckagerate von  $10 - 4 \text{ mbar} \cdot \text{l}/(\text{s} \cdot \text{m})$  bei Temperaturen  $< 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ; bei Temperaturen  $\geq 250 \text{ }^\circ\text{C}$ :  $10 - 2 \text{ mbar} \cdot \text{l}/(\text{s} \cdot \text{m})$ ). (Die spezifische Leckagerate wird gemäß [102, VDI, 2000] bestimmt)
- Anwendung von Untenbefüllung und Unterspiegelbefüllung beim Befüllen mit Flüssigkeiten
- Abgase, die bei Inspektionen oder bei Reinigungsarbeiten der Lagertanks auftreten, sind einer Nachverbrennung zuzuführen oder es sind gleichwertige Maßnahmen zur Emissionsminderung anzuwenden
- soweit Lagertanks oberirdisch errichtet sind und betrieben werden, sind die Außenwand und das Dach mit geeigneten Farbanstrichen zu versehen, die dauerhaft einen Gesamtwärme-Remissionsgrad von mindestens 70 % aufweisen
- Verwendung technisch dichter Rührwerkdichtsysteme wie Mehrfach-Gleitringdichtungen und Vorlage- oder Sperrmedium.

### Erzielte Umweltvorteile

- Reduktion diffuser Emissionen und von Emissionen flüchtiger Verbindungen
- Reduktion am Entstehungsort ist effektiver als Rückgewinnung oder Emissionsminderung.

### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

- Investitions- und Wartungskosten, stark von der jeweiligen Situation abhängig
- günstige Auswirkungen auf die Anlagenverfügbarkeit.

### **Anlass für die Umsetzung**

Reduktion diffuser Emissionen und von Emissionen flüchtiger Verbindungen.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[99, D2 comments, 2005], [48, TA Luft, 2002]

## 4.2.16 Luftdichtheit von Prozessbehältern

### Beschreibung

Die Luftdichtheit von Prozessbehältern ist eine wichtige Voraussetzung für die Vermeidung von Emissionen flüchtiger Verbindungen und für die Reduktion von Abgasvolumenströmen in Rückgewinnungs- und Emissionsminderungsanlagen.

Um die Luftdichtheit eines Prozessbehälters sicherzustellen, werden alle Öffnungen überprüft und wenn nötig abgedichtet, bis der Prozessbehälter einen beaufschlagten Druck oder ein Vakuum hält (z. B. ca. 100 mbar für mindestens 30 Minuten).

Der Drucktest wird regelmäßig ausgeführt.

### Erzielte Umweltvorteile

- Reduktion der Emission flüchtiger Verbindungen
- Reduktion von Abgasvolumenströmen in Rückgewinnungs- und Emissionsminderungsanlagen
- ermöglicht Stoßinertisierung.

### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar, auch für andere Anlagen, z. B. Rohrleitungen. Auch anwendbar bei Vakuumdestillationen.

### Wirtschaftliche Aspekte

Niedrige Kosten für die Implementierung. Positive Auswirkungen auf die Kosten für Inertisierung und Rückgewinnung oder Emissionsminderung.

### Anlass für die Umsetzung

Reduktion der Emissionen flüchtiger Verbindungen, Reduktion von Abgasvolumenströmen.

### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] \*042A,I\*, \*059B,I\*

### 4.2.17 Stoßinertisierung von Prozessbehältern

#### Beschreibung

Die Inertisierung von Prozessbehältern wird durchgeführt, um die Sauerstoffwerte sicher unterhalb bestimmter Grenzen zu halten. Sauerstoff (normalerweise Luft) gelangt in den Prozessbehälter:

- beim Befüllen mit Flüssigkeiten, Feststoffen, usw.
- über die Öffnungen beim Anlegen von Vakuum
- als Bestandteil von Flüssigkeiten
- oder einfach, wenn der Prozessbehälter zur Reinigung oder Instandhaltung geöffnet wird.

Durch Inertisierung entsteht ein Abgasvolumenstrom und das Inertgas (Stickstoff) kann als Träger für organische Schadstoffe fungieren.

Bei der Stoßinertisierung werden die folgenden Schritte ausgeführt bis der erforderliche Sauerstoffgehalt eingehalten wird:

- (1) Anlegen von Vakuum
- (2) Fluten mit Stickstoff.

Stoßinertisierung ist nur möglich, wenn die Luftdichtheit der Anlagenteile sichergestellt werden kann. Tabelle 4.15 veranschaulicht die resultierenden Abgasvolumen beim Vergleich von kontinuierlicher Inertisierung und Stoßinertisierung.

	<b>Stoß- inertisierung</b>	<b>Kontinuierliche Inertisierung</b>
<b>Prozessbehältervolumen</b>	5 m <sup>3</sup>	
<b>Chargendauer</b>	30 Stunden	
<b>Austauschrate bei kontinuierlicher Inertisierung</b>		5 m <sup>3</sup> /Stunden
<b>Anzahl der Zyklen für die Stoßinertisierung</b>	3	
<b>Abgasvolumen aus der Inertisierung</b>	15 m <sup>3</sup>	150 m <sup>3</sup>

Tabelle 4.15: Beispiel zur Veranschaulichung der Abgasvolumina aus der Inertisierung

#### Erzielte Umweltvorteile

- Reduktion der Abgasvolumenströme in Rückgewinnungs- und Emissionsminderungsanlagen
- niedrigerer Inertgasverbrauch.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*



### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar, aber nur wenn die Luftdichtheit der Anlagenteile sichergestellt werden kann. Sicherheitsbestimmungen können die Anwendung von kontinuierlicher Inertisierung verhindern, z. B. wenn in Prozessen O<sub>2</sub> entsteht.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Positive Auswirkungen auf die Kosten für Inertisierung und Rückgewinnung oder Emissionsminderung.

### **Anlass für die Umsetzung**

Reduktion der Abgasvolumenströme.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] \*059B,I\*

### 4.2.18 Befüllen von Prozessbehältern mit Flüssigkeiten

#### Beschreibung

Das Befüllen von Prozessbehältern mit Flüssigkeiten führt zur Verdrängung von Gasen und trägt daher zum Abgasvolumenstrom in Rückgewinnungs- und Emissionsminderungsanlagen bei. Das Befüllen mit Flüssigkeit kann von oben oder unten oder mit einem Befüllrohr erfolgen. Im Fall einer organischen Flüssigkeit ist die organische Fracht im verdrängten Gas beim Befüllen von oben ungefähr 10 bis 100 Mal höher.

Wird der Prozessbehälter sowohl mit Feststoffen als auch organischen Flüssigkeiten befüllt, können beim Befüllen von unten die Feststoffe als dynamische Abdeckung der Flüssigkeit eingesetzt werden, was sich auch positiv auf die organische Fracht im verdrängten Gas auswirkt.

#### Erzielte Umweltvorteile

Niedrigere Schadstofffrachten im verdrängten Gas beim Befüllen mit Flüssigkeiten.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anwendbarkeit

Breite Anwendbarkeit, es entstehen jedoch Einschränkungen aufgrund von Sicherheits- oder Qualitätserwägungen. Alternativ kann ein Gaspendelsystem eingesetzt werden, allerdings mit ähnlichen Einschränkungen [99, D2 comments, 2005].

#### Wirtschaftliche Aspekte

Niedrige Kosten für die Implementierung. Positive Auswirkungen auf die Kosten für Rückgewinnung und Emissionsminderung.

#### Anlass für die Umsetzung

Kosten für Rückgewinnung und Emissionsminderung.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] \*059B,I\*

## 4.2.19 Fest/Flüssig-Trennung in geschlossenen Systemen

### Beschreibung

Eine häufige Aufgabe im OFC-Betrieb ist die Abtrennung eines festen Produktes oder Zwischenproduktes von einer Flüssigkeit (normalerweise das Lösemittel) durch Filtration. Diffuse VOC-Emissionen entstehen, wenn die Anlage geöffnet wird, um den nassen Filterkuchen für die weitere Verarbeitung oder zum Trocknen zu entnehmen. Dies kann z. B. durch die Anwendung einer der folgenden Optionen vermieden werden:

Druck-Filter-Nutsche	Nutschrockner
<ul style="list-style-type: none"> <li>• der nasse Filterkuchen wird weitestgehend mit einem hydraulischen System entnommen</li> <li>• das zurückbleibende Produkt wird bei der nächsten Charge wiederverwendet indem es wieder gelöst wird oder einfach im Filter verbleibt</li> <li>• die Anlage bleibt geschlossen.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Trocknen des Kuchens (Vakuum und Erwärmen)</li> <li>• Entnahme des Produktes mit einem hydraulischen System</li> <li>• Ausblasen von Produktresten mit N<sub>2</sub> und Zurückgewinnung des Produktes mit einem Zyklon</li> <li>• die Anlage bleibt geschlossen.</li> </ul>

### Erzielte Umweltvorteile

Minimierung diffuser Emissionen.

### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Druck-Filter-Nutschen werden erfolgreich in der petrochemischen Industrie, der anorganischen und organischen Chemie, der Feinchemie und insbesondere der pharmazeutischen Industrie eingesetzt, auch unter cGMP-Bedingungen. Geeignete Anlagen sind für nahezu jedes flüssig/fest-Trennungsproblem, für kontinuierliche, halb-kontinuierliche oder nicht-kontinuierliche Betriebsweise verfügbar, und dies jeweils in einer breiten Vielfalt von Bauweisen. Fest/flüssig-Trennung wird auch mit Zentrifugen durchgeführt, wobei das System für nachfolgende Prozessschritte geschlossen bleibt [99, D2 comments, 2005].

### Wirtschaftliche Aspekte

Kosten für die Nachrüstung.

### Anlass für die Umsetzung

Minimierung diffuser Emissionen.

### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[89, 3V Green Eagle, 2004], [91, Serr, 2004], \*088I,X\*

## 4.2.20 Minimierung von Abgasvolumenströmen aus Destillationen

### Beschreibung

Abgasvolumenströme aus Destillationen können auf praktisch null minimiert werden, wenn die Auslegung der Kondensatoren eine ausreichende Wärmeabfuhr erlaubt. Abbildung 4.19 zeigt ein Beispiel für die Trennung eines Gemisches aus Ethanol/Diethylether/Wasser. Die erste Kolonne trennt den Diethylether von Wasser und Ethanol, die zweite Kolonne ergibt ein Kopfprodukt aus 94 % Ethanol und ungefähr 6 % Wasser und Wasser als Sumpfprodukt. Die Kondensation wird mit Wasserkühlung betrieben (10 – 12 °C). Der Energieverbrauch wird durch Wärmeaustausch zwischen dem Sumpfprodukt und dem Zulauf optimiert.

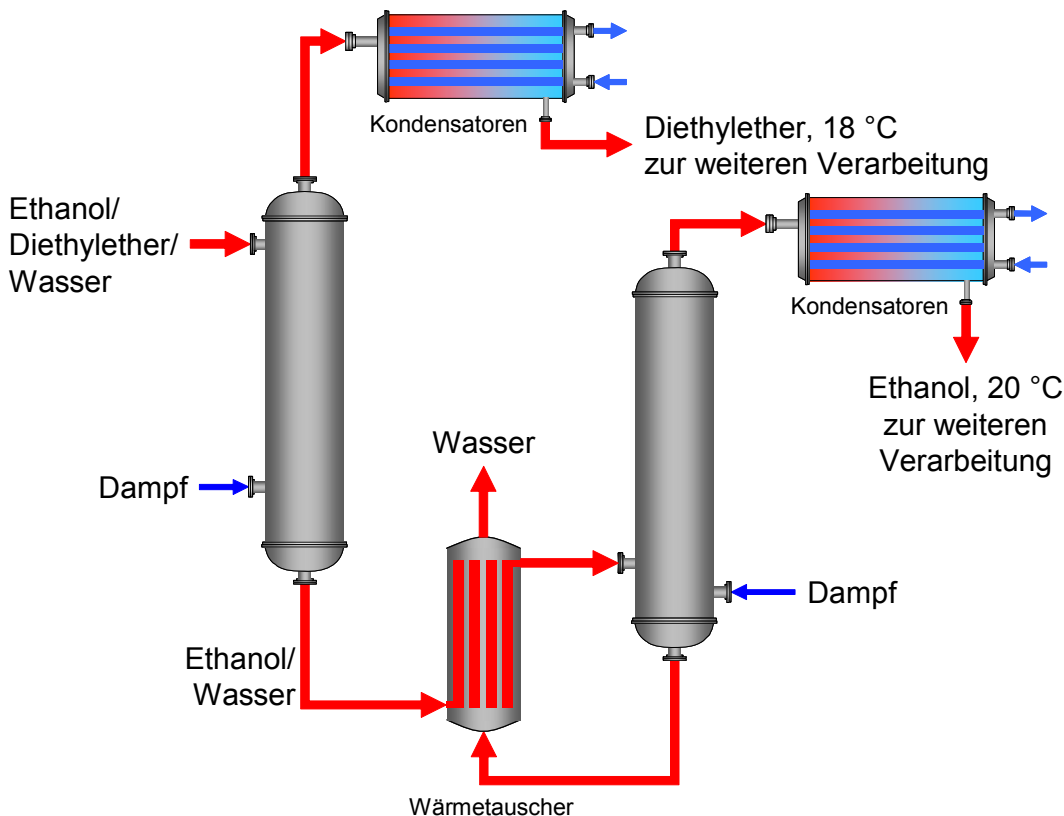


Abbildung 4.19: Beispiel für ein geschlossenes Destillationssystem

### Erzielte Umweltvorteile

- Vermeidung von VOC-Emissionen aus Destillationen
- Entlastung von Emissionsminderungsanlagen.

### Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

### Betriebsdaten

Beispiel von \*062E\*:

- Wärmezufuhr: Dampf
- Zulauf: 460 kg/Stunde
- Ausrüstung für Notfall-Druckentlastung.

### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

Sind im Zulauf nicht-kondensierbare Gase gelöst (z. B. Inertgase), dann müssen Maßnahmen zur Handhabung des zusätzlichen Volumens beim Anfahren der Destillation ergriffen werden.

In ähnlicher Weise anwendbar auf die Umkristallisation aus organischen Lösemitteln (\*064E\*).

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Keine wesentlichen Zusatzkosten im Vergleich zu belüfteten Systemen.

### **Anlass für die Umsetzung**

Kostenvorteile.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004], \*062E\*

4.2.21 Getrennte Erfassung von Abwasserteilströmen

Beschreibung

Strategien für das Management von Abwasserteilströmen sind ineffektiv wenn nicht sichergestellt werden kann dass die getrennte Erfassung von Abwasserteilströmen für verschiedene Bestimmungsorte wirklich durchgeführt werden kann. Bei der Herstellung eines einzelnen Produktes und umso mehr, wenn man verschiedene Produktionskampagnen in Betracht zieht, kann der Bestimmungsort für den anfallenden Abwasserteilstrom häufig wechseln, z. B.:

Produkt 1	Mutterlauge	Nassoxidation
	1. Waschwasser	Biologische Kläranlage
	2. Waschwasser	Biologische Kläranlage
Kampagnenende	Spülwasser	Biologische Kläranlage
Produkt 2	Mutterlauge 1	Extraktion
	Mutterlauge 2	Nassoxidation
	Waschwasser	Biologische Kläranlage

Am Standort von \*015D,I,O,B\* fallen die Abwasserteilströme typischerweise in den Anlagen zur fest/flüssig-Trennung an (Filterpressen, andere Filter). Alle diese Anlagen sind mit den vier wichtigsten Entsorgungswegen für Abwasserteilströme verbunden: biologische Kläranlage und Vorbehandlungsanlagen (Abbildung 4.20).

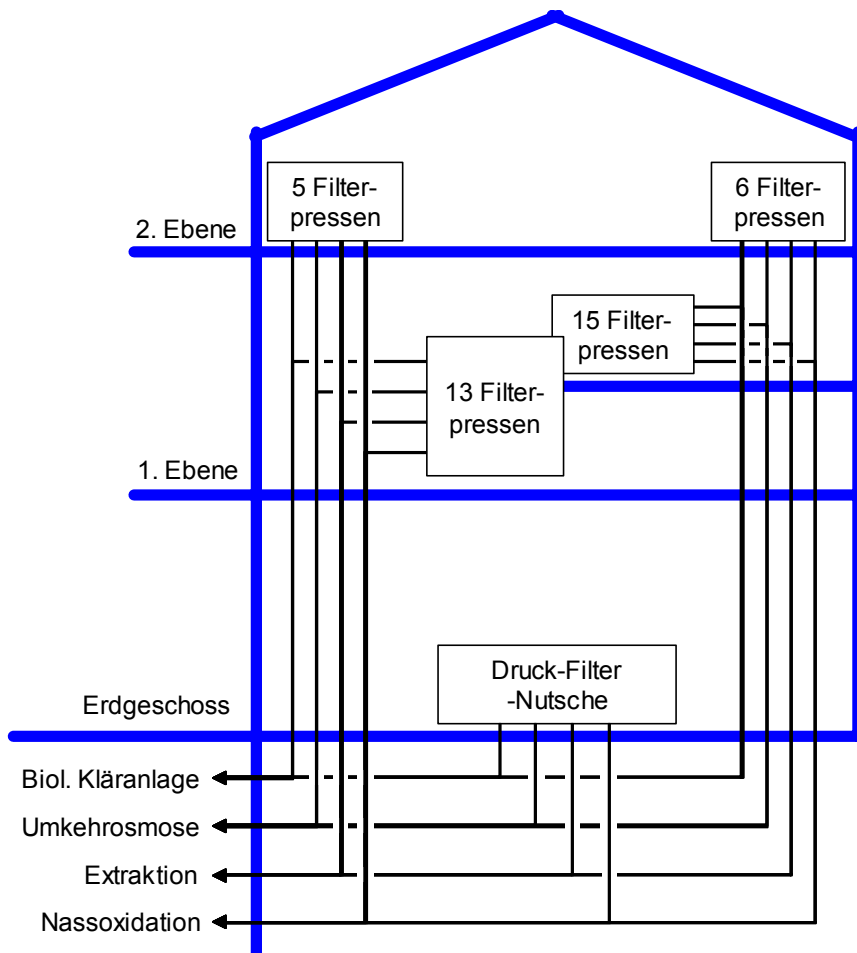


Abbildung 4.20: Getrennte Erfassung von Abwasserteilströmen aus einem Produktionsgebäude

**Erzielte Umweltvorteile**

Ermöglicht es den Betreibern das Management von Abwasserteilströmen umzusetzen.

**Medienübergreifende Effekte**

*Wahrscheinlich keine.*

**Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

Ähnliches Beispiel: \*068B,D,I\*

**Wirtschaftliche Aspekte**

Kosten für Rohrleitungen, Instrumentierung, Steuerung, automatische Ventile etc.

**Anlass für die Umsetzung**

Umsetzung einer Managementstrategie.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[31, European Commission, 2003], \*015D,I,O,B\*

4.2.22 Gegenstromproduktwäsche

Beschreibung

Organische Produkte werden zur Entfernung von Verunreinigungen in einem Reinigungsschritt mit einer wässrigen Phase gewaschen. Hohe Effizienz in Kombination mit niedrigem Wasserverbrauch (und niedrigem Abwasseraufkommen) können mit Gegenstromwäsche erzielt werden, die auch mit anderen Reinigungsschritten kombiniert werden kann. Abbildung 4.21 zeigt die Gegenstromproduktwäsche bei der Herstellung von Trinitrotoluol (TNT). Der zusätzliche Reinigungsschritt entfernt nicht-symmetrische TNTs durch Zugabe von Natriumsulfit und Abtrennung eines rotgefärbten Abwasserstroms.

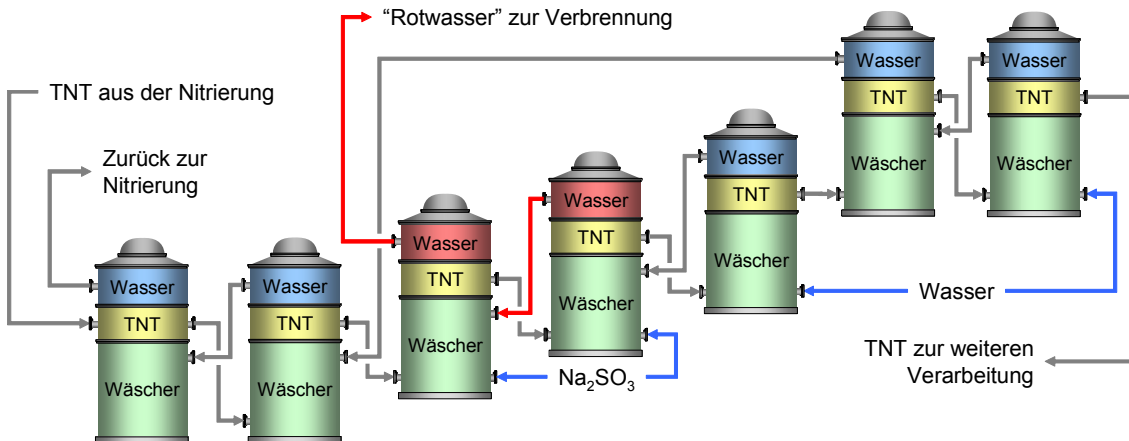


Abbildung 4.21: Gegenstromproduktwäsche bei der Herstellung von TNT

Erzielte Umweltvorteile

- niedrigerer Wasserverbrauch
- es fällt weniger Abwasser an
- ermöglicht die Wiederverwendung oder individuelle Behandlung von Fraktionen besonderem Inhalt oder Konzentration.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit

Breite Anwendbarkeit.

Der Optimierungsgrad des Waschvorgangs hängt vom Umfang und der Regelmäßigkeit der Produktion ab. Daher ist Gegenstromwäsche besonders wirtschaftlich bei großen Anlagen weil sie hier speziell auf einen Produktionsvorgang zugeschnitten werden kann. Bei kleinen Mengen, Versuchschargen, kurzen oder seltenen Produktionskampagnen können diese Prozesse nicht eingesetzt werden [62, D1 comments, 2004].



**Wirtschaftliche Aspekte**

Kostenvorteile.

**Anlass für die Umsetzung**

Kostenvorteile, Wasserverbrauch.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[91, Serr, 2004], \*062E\*, \*064E\*

### 4.2.23 Beispiel für Reaktionskontrolle: Azo-Kupplung

#### Beschreibung

Eine Azo-Kupplung kann sofort nach dem Mischen der Reaktanden oder erst nach mehreren Stunden abgeschlossen sein. Um zu überprüfen ob noch überschüssige Diazoniumkomponente vorhanden ist, wird ein Tropfen der Reaktionslösung zusammen mit einer schnell reagierenden Kupplungskomponente (z. B. eine leicht alkalische H-Säurelösung) auf ein Filterpapier getüpfelt. Entsteht keine Färbung, so ist die Kupplung abgeschlossen. Die Anwesenheit von unverbrauchter Kupplungskomponente kann durch Tüpfeln mit einer Diazonium-Salzlösung überprüft werden.

#### Erzielte Umweltvorteile

- Reduktion der CSB-Fracht in der anfallenden Mutterlauge
- effizientere Ausnutzung der Edukte.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anwendbarkeit

Analog anwendbar auf ein breites Spektrum von Prozessen, insbesondere wenn quantitative Umsetzung möglich ist (z. B. Kupplungs- oder Additionsreaktionen).

#### Wirtschaftliche Aspekte

- höhere Ausbeuten
- niedrigere Kosten für die Abwasserbehandlung.

#### Anlass für die Umsetzung

Wirtschaftliche Aspekte.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

\*004D,O\*

## 4.2.24 Vermeidung von Mutterlaugen mit hohem Salzgehalt

### Beschreibung

Produktabtrennung durch Aussalzen oder Neutralisation (z. B. Zugabe von Lauge oder "Kalken" oder "Auskreiden") sollte vermieden werden, da die Aufarbeitung der anfallenden Mutterlaugen (die oft hohe organische Fracht beinhalten) aufgrund des Salzgehalts oft eingeschränkt ist. Beispiele sind Abfallsäuren aus Sulfonierungen oder Nitrierungen, die in einer Schwefelsäurefabrik aufgearbeitet werden könnten wenn nicht der Salzgehalt zu hoch wäre.

Alternative Techniken sind u.a.:

- Membranprozesse (siehe Abschnitt 4.2.26)
- lösemittelbasierte Prozesse
- reaktive Extraktion (siehe Abschnitt 4.2.25)
- Verzicht auf die Isolierung von Zwischenprodukten (siehe Abschnitt 4.2.4).

Ein Beispiel für den Umstieg auf einen lösemittelbasierten Prozess aus [9, Christ, 1999] ist in Tabelle 4.16 veranschaulicht.

[9, Christ, 1999]	Zuvor	Danach
	Reaktion in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Lösemittelbasiert
<b>Fällung induziert durch</b>	Aussalzen	pH-Einstellung und Vakuumkühlung
<b>Möglichkeit zur Aufarbeitung der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?</b>	Nein	Ja
<b>Mutterlauge zur biologischen Kläranlage?</b>	Ja 3000 Tonnen CSB/Jahr Schlecht abbaubar	Nein

Tabelle 4.16: Prozessumstellung zur Vermeidung des Aussalzens

### Erzielte Umweltvorteile

- ermöglicht die Aufarbeitung von Mutterlaugen, insbesondere die Aufarbeitung von Abfallschwefelsäuren
- Reduktion der organischen Fracht im Abwasser.

### Medienübergreifende Effekte

VOC-Emissionen und zusätzlicher Energie-/Chemikalienverbrauch für Rückgewinnung/Emissionsminderung im Fall von lösemittelbasierten Prozessen.

### Betriebsdaten

Abhängig von der alternativen Trennmethode/dem alternativen Prozess.

### Anwendbarkeit

Abhängig von den Optionen für eine Umstellung des verursachenden Prozesses.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Abhängig von den jeweiligen Alternativen, z. B.:

- hohe Kosten, wenn ganze Prozesse ersetzt oder neue Rückgewinnungs-/Emissionsminderungstechnik etabliert werden muss, weil auf einen lösemittelbasierten Prozess umgestellt wurde
- wirtschaftliche Vorteile, wenn alternative Trennverfahren die Ausbeute erhöhen und die Entsorgungskosten optimieren.

### **Anlass für die Umsetzung**

- hohe organische Frachten im Abwasser
- zusätzliche Entsorgungskosten.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[15, Köppke, 2000], [9, Christ, 1999]

## 4.2.25 Reaktive Extraktion

### Beschreibung

Organische Säuren können mit einer geeigneten in Kohlenwasserstoffen gelösten organischen Base durch pH-Einstellung selektiv aus wässrigen Lösungen extrahiert werden. Die Base ist normalerweise ein tertiäres Amin (z. B. Hostarex A327). Die Säure und die Base bilden in der organischen Phase eine stabile Komplexverbindung. Nach der Phasentrennung wird der Komplex durch die Zugabe von wässriger NaOH gespalten und die Säure kann als Natriumsalz gewonnen werden. Die Base und die Kohlenwasserstoffe werden im geschlossenen Kreislauf eingesetzt.

### Erzielte Umweltvorteile

- Rückgewinnung von wertvollem Edukt oder Produkt
- Reduktion der organischen Fracht im Abwasser.

### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

### Betriebsdaten

Abhängig vom Trennproblem.

### Anwendbarkeit

Allgemein ist das Verfahren für Basen anwendbar.

Andere Anwendungen [6, Ullmann, 2001]:

- Phenole und Bisphenole mit 5 % Trioktylamin in Shellsol AB
- Mercaptobenzothiazol mit 20 % Trioktylamin in Shellsol AB
- Metallkationen mit klassischen Komplexierungs-/Chelatisierungsmitteln.

### Wirtschaftliche Aspekte

- lukrativ falls das zurückgewonnene Edukt oder Produkt rein genug ist für die Weiterverarbeitung
- niedrigere Kosten für die Abwasserbehandlung.

### Anlass für die Umsetzung

- Rückgewinnung von Edukten oder Produkten
- Senkung der Kosten für die Abwasserbehandlung
- Reduktion von Abwasserabgaben [62, D1 comments, 2004].

### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[6, Ullmann, 2001, 9, Christ, 1999, 33, DECHEMA, 1995] und dortige Literaturverweise

4.2.26 Einsatz von Druckpermeation bei der Farbenherstellung

Beschreibung

Bei der Herstellung wasserlöslicher Farbstoffe erfolgt die Produktabtrennung üblicherweise durch Aussalzen, Filtern, Wiederauflösen oder -suspendieren, nochmaliges Filtern und Trocknen. Bei diesem Verfahren fallen Mutterlaugen mit hohen CSB- und Salzfrachten an. Druckpermeation (siehe Abbildung 4.22) kann diese Schritte ersetzen und führt zu höheren Ausbeuten und reduzierten Abfallströmen.

Druckpermeationsanlagen verwenden semipermeable Membranen, die für Wasser, anorganische Salze und kleine organische Moleküle durchlässig sind, aber Farbstoffe quantitativ in Lösung zurückhalten. Die salzhaltige Lösung aus der Synthese wird vom Reaktionsbehälter in einen Vorlagebehälter geleitet und danach unter Druck über die Membranen geführt. Dort wird sie in ein salzhaltiges und nahezu farbstoffreies Permeat und das Farbstoffkonzentrat getrennt. Das Farbstoffkonzentrat wird in den Vorlagebehälter zurückgeführt.

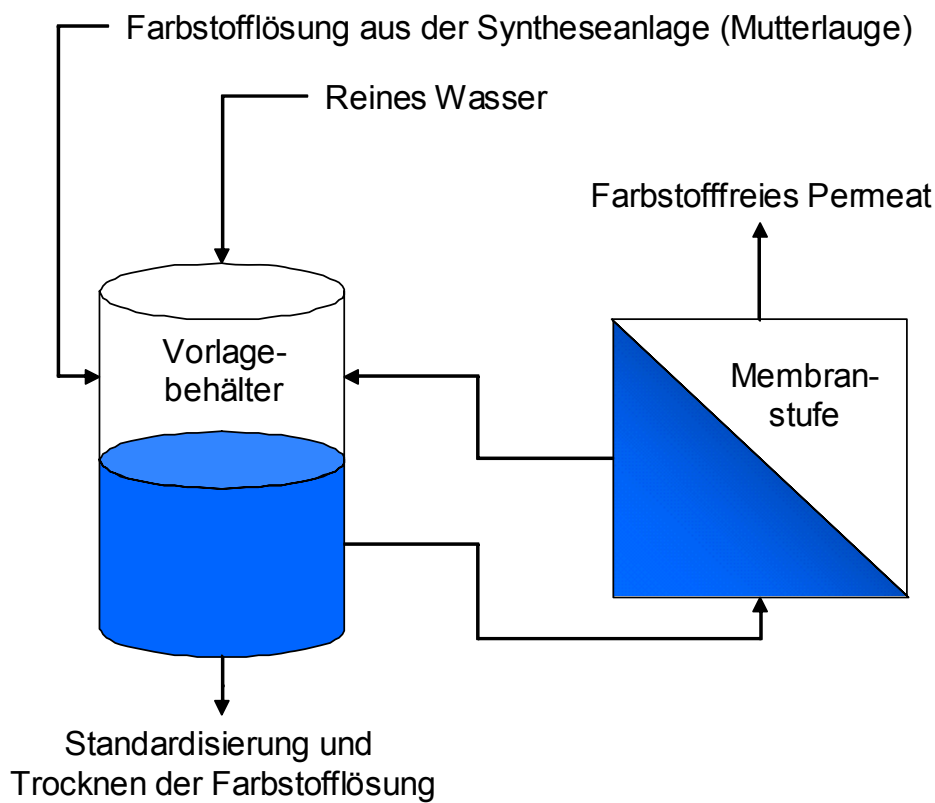


Abbildung 4.22: Produktseparation mittels Druckpermeation

Erzielte Umweltvorteile

Tabelle 4.17 zeigt die erzielten Umweltvorteile im Vergleich zur herkömmlichen Produktaufarbeitung.

		Herkömmliches Verfahren	Mit Druckpermeation
Hergestellter Farbstoff		1 Tonne	1 Tonne
Abwasserteilströme	Menge	7,0 Tonnes	-90 %
	Salzfracht	1,5 tonnes	-90 %
	CSB	50 kg	-80 %

Tabelle 4.17: Erzielte Umweltvorteile durch Produktabtrennung mittels Druckpermeation

### **Medienübergreifende Effekte**

Es werden keine Verlagerungen in andere Umweltmedien berichtet. Da ein herkömmliches Verfahren mit mehreren Schritten durch einen einzelnen Verfahrensschritt ersetzt wird, ist kein höherer Energieverbrauch zu erwarten.

### **Betriebsdaten**

Entsprechend der Trennaufgabe werden Mikrofiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration oder Umkehrosmose eingesetzt. Die Membranoberflächen sind spiralförmig, plan oder als Röhrenmodule gestaltet. Der Betriebsdruck und der Durchsatz hängen von den Membraneigenschaften und der Trennaufgabe ab.

### **Anwendbarkeit**

Druckpermeation ist nicht auf die Herstellung von wasserlöslichen Farben beschränkt, sondern ist prinzipiell auf ein breites Spektrum von Trennaufgaben anwendbar. Wichtige Voraussetzungen sind im Einzelfall

- dass sowohl geeignete als auch zuverlässige Membranen verfügbar sind
- dass eine zufriedenstellende Produktqualität erreicht werden kann.

Andere Beispiele:

- Abtrennung eines tertiären Amins (Produkt) aus Abwasserteilströmen durch Umkehrosmose. Das zurückgewonnene Produkt und die reduzierten Abwasserkosten führen zu einer schnellen Amortisation (\*007I\*)
- Abtrennung von Produkten aus der Fermentation [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003].

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Die wirtschaftlichen Vorteile sind:

- reduzierte Abwasserkosten
- gleiche oder auch verbesserte Produktqualität
- bis zu 5 % höhere Ausbeuten
- Einsparung von Kosten für Chemikalien zur Standardisierung.

### **Anlass für die Umsetzung**

Reduktion der Abwasserfrachten, Optimierung der Ausbeute, Kostenvorteile.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[9, Christ, 1999], [61, Martin, 2002], \*060D,I\*, \*004D,O\*, \*007I\* und dortige Literaturverweise.

### 4.2.27 Bodenschutz

#### Beschreibung

Anlagen, in denen Stoffe (normalerweise Flüssigkeiten) gehandhabt werden, die ein potentielles Risiko zur Verschmutzung von Boden oder Grundwasser darstellen, müssen so gebaut, betrieben und gewartet werden, dass die Möglichkeit eines Austretens minimiert ist. Sie müssen dicht, standsicher und gegen möglichen mechanischen, thermischen und chemischen Einfluss hinreichend widerstandsfähig sein. Undichtheiten müssen schnell und zuverlässig erkennbar sein. Austretende Stoffe müssen zuverlässig zurückgehalten und behandelt/entsorgt werden. Dies wird durch einen dichten und beständigen Auffangraum realisiert, entsprechend der Stoffmenge die austreten könnte bevor andere Maßnahmen wirksam werden. Alternativ können doppelwandige Anlagen mit Leckanzeige eingesetzt werden.

#### Erzielte Umweltvorteile

Vermeidung der Verschmutzung von Boden, Oberflächen- und Grundwasser.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

Die Bodenschutzmaßnahmen hängen von der Gefährdung ab die von einem gehandhabten Stoff im Fall der Verschmutzung von Boden, Oberflächen- oder Grundwasser ausgeht.

Maßnahmen sind u.a.:

- Vorhalten eines ausreichenden Rückhaltevolumens entsprechend dem größten Behälter oder Fass oder der Kapazität mehrerer Behälter wenn diese durch Rohrleitungen am Behälterboden verbunden sind
- Prüfung und Nachweis der Unversehrtheit und Dichtheit der Auffangeinrichtungen und ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Durchdringen von Wasser oder anderer Stoffe
- Be- und Entladen nur auf ausgewiesenen und gegen Leckagen geschützten Flächen
- Lagerung und Sammlung von zu entsorgenden Materialien auf ausgewiesenen und gegen Leckagen geschützten Flächen
- eine Anlagenbauweise die Sichtkontrollen ermöglicht
- Ausstattung aller Pumpensümpfe oder anderer Behandlungsbehälter von denen Leckagen ausgehen können mit Füllstandsüberwachung, oder, alternativ, regelmäßige Kontrolle der Pumpensümpfe durch das Personal
- Ausstattung von Behältern mit Überfüllsicherungen
- Prüf- und Inspektionsprogramme für Behälter und Rohrleitungen
- Leckkontrolle bei Flanschen und Ventilen in Rohrleitungen, in denen andere Stoffe als Wasser transportiert werden (z. B. Sichtkontrolle oder Prüfung mit Wasser). Führen eines Inspektionstagebuchs
- Auffangsysteme zur Erfassung von Leckagen aus Flanschen und Ventilen in Rohrleitungen, in denen andere Stoffe als Wasser transportiert werden
- Vorhalten von Absperreinrichtungen und geeignetem Aufsaugmaterial.

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.



Formelle Kontrollen sind unnötig, wenn sich Rohrleitungen in abgedichteten Bereichen befinden und ein Austreten keine Gefährdung darstellt [62, D1 comments, 2004].

Hinsichtlich Bodenschutz im Fall von Lageranlagen, siehe [64, European Commission, 2005].

### **Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anlass für die Umsetzung**

Vermeidung der Verschmutzung von Boden, Oberflächen- und Grundwasser.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

\*019A,I\*, \*020A,I\*, \*001A,I\*, \*014V,I\*, \*015D,I,O,B\*

### 4.2.28 Rückhaltung von Lösch- und verschmutztem Oberflächenwasser

#### Beschreibung

Löschwasser oder verschmutztes Oberflächenwasser werden durch das Sammelsystem für Oberflächenwasser gesammelt und in einem Becken gespeichert, welches dafür ausgelegt ist die maximale Löschwassermenge des Standorts und gleichzeitig eine gewisse Regenwassermenge aufzunehmen. Die gespeicherte Flüssigkeit kann wenn erforderlich kontrolliert in die Abwasserbehandlungsanlage gepumpt werden.

#### Erzielte Umweltvorteile

Vermeidung der Verschmutzung von Boden, Oberflächen- und Grundwasser.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

Das Rückhaltevolumen hängt von der Menge und den Eigenschaften der gelagerten/gehandhabten Materialien ab und berücksichtigt z. B. einen Niederschlag von 24 Stunden und 50 mm.

Normalerweise mit online-Messung und automatischer Absperrung ab einem TOC von 20 mg/l.

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Ein eingeschränktes Platzangebot kann an einem bestehenden Standort ein ernstes Hindernis darstellen [99, D2 comments, 2005].

Auch das Abwasserleitungssystem kann als Rückhaltevolumen genutzt werden [99, D2 comments, 2005].

#### Wirtschaftliche Aspekte

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anlass für die Umsetzung

Vermeidung der Verschmutzung von Boden, Oberflächen- und Grundwasser.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

\*017A,I\*, \*018A,I\*, \*019A,I\*, \*020A,I\*

## 4.2.29 Beispiel: Schulung von Personal für Phosgenierungsanlagen

### Beschreibung

Der Umgang mit giftigen Stoffen verlangt vom Betriebspersonal ausreichendes und adäquates Wissen um im Normalbetrieb sicher zu arbeiten und um adäquat zu reagieren, wenn Abweichungen vom Normalbetrieb auftreten. Deshalb beinhaltet die Schulung von Betriebspersonal welches mit Phosgen arbeitet u.a.:

### *Theoretischer Hintergrund*

- Informationen über Phosgen (z. B. Toxikologie, physikalische und chemische Eigenschaften)
- Informationen zum Phosgenierungs-Verfahren
- Lagerung und Rohrleitungen
- Kenntnisse für das Arbeiten mit Detektions- und Notfallsystemen
- Emissionsminderung durch Abgaswäsche
- Umschlag und Neutralisation von phosgenhaltigen Lösemitteln
- Probenahme
- Vergiftung durch Phosgen
- Notfallplan
- persönliche Schutzausrüstung.

### *Praktische Schulung*

- Betrieb und Überwachung der Abgaswäsche
- Kontrolle, Ein- und Ausschalten von Sicherheitseinrichtungen
- Kontrolle, Ein- und Ausschalten, Befüllen und Entleeren von Kondensatoren
- Ein- und Ausbau der Phosgenflaschen, Einschalten der Beheizung
- Bilanzierung des Phosgenverbrauchs
- Probenahme
- Überwachung der Phosgenierung
- Entgasung und Neutralisation
- Kühlsystem
- Phosgenmessung
- Einrichtungen für den Umgang mit Phosgen
- Verbinden von Rohrleitungen
- Eingreifen und Vorgehen im Fall von Abweichungen.

### **Erzielte Umweltvorteile**

Begrenzung des Risikos aus der Lagerung und dem Umgang mit Phosgen.

### **Medienübergreifende Effekte**

*Wahrscheinlich keine.*

### **Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar auf den Umgang mit gefährlichen Stoffen oder auf andere gefährliche Arbeitsschritte [62, D1 comments, 2004]. Die jeweiligen Stoffeigenschaften und Bedingungen können modifizierte Schulungsinhalte erfordern.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Zusätzliche Kosten durch die Schulung, d.h. Zeit und Materialien.

### **Anlass für die Umsetzung**

Begrenzung des Risikos aus der Lagerung und dem Umgang mit Phosgen.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

\*024A,I\*

### 4.2.30 Beispiel: Umgang mit Phosgen

#### Beschreibung

Da Phosgen hoch giftig ist müssen Vorkehrungen getroffen werden, um das Risiko zu begrenzen, das von der Lagerung und dem Umgang ausgeht. Hierzu gehören die in Tabelle 4.18 dargestellten Maßnahmen (nächste Seite).

#### Erzielte Umweltvorteile

Begrenzung des Risikos aus der Lagerung und dem Umgang mit Phosgen.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar auf die Lagerung und den Umgang mit giftigen Stoffen (z. B. Cl<sub>2</sub>, gasförmiges Ammoniak, EtO etc.). Die jeweiligen Stoffeigenschaften und Bedingungen können modifizierte Maßnahmen erfordern.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Höhere Kosten im Vergleich zur herkömmlichen Bauweise oder herkömmlichem Betrieb.

#### Anlass für die Umsetzung

Begrenzung des Risikos aus der Lagerung und dem Umgang mit Phosgen.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[116, Phosgene Panel, 2005], \*024A,I\*

Maßnahme	Kommentar [99, D2 comments, 2005]
Getrennte Bereiche für die Phosgenlagerung, den Phosgenierungsprozess und die Emissionsminderung	Das Optimum hängt von der Größe ab: je größer die Anlage, desto länger sind die Wege zwischen den Bereichen und desto mehr ist es angebracht, die Bereiche zu kombinieren und zu konzentrieren.
Minimierung der gelagerten Menge	Absolut richtig; trotzdem kann es der Fall sein – insbesondere bei der Rückgewinnung von Phosgen im Prozess – dass verstärkt Phosgen gelagert wird, um das Phosgeninventar der Anlage insgesamt zu minimieren.
Unterteilung der Lagereinheiten (z. B. fünf Gasflaschen für 48 kg Phosgen)	In Abhängigkeit von der Flaschengröße (das dargestellte Beispiel beschreibt nicht notwendigerweise Standardflaschen) und der Phosgen-Gesamtmenge könnten Teilbereiche/Unterteilungen nachteilig sein (z. B. ist die Lecksuche schwieriger).
Sicherstellen, dass zur Bilanzierung jede Lagereinheit gewogen werden kann	Anwendbar, wenn Phosgen in Stahlflaschen bereitgestellt wird.
Verwendung doppelwändiger Rohrleitungen zu den Reaktoren einschließlich Leckanzeige	Trotz des erhöhten und erschwerten Wartungsaufwands können doppelwändige Bauweisen die Methode der Wahl zum Schutz kritischer Bereiche in Phosgenierungsanlagen sein.
Einsatz von Handschuhkasten-anlagen bei der Lagerung	Eine andere Methode um den Kontakt mit Phosgen im Fall einer Leckage zu vermeiden, wäre der Einsatz von Frischluftmasken.
Aufstellung der Reaktoren in getrennten Kabinen, dann Zutritt nur mit vollständiger Schutzkleidung und -ausrüstung	Das Öffnen von phosgenhaltigen Anlageteilen muss vermieden werden. Getrennte Kabinen können Teil eines Konzeptes der Verwendung geschlossener Anlagen sein. Die Gestaltung hängt von der Phosgenmenge und vom Gesamtsicherheitssystem und -konzept ab.
Ausschließlich Verwendung geschlossener Anlagen	
Redundante Ventile mit automatischer Absperrung entsprechend der Messung von Phosgen	Andere Unternehmen haben schlechte Erfahrungen mit Redundanzen gemacht, die im Notfall zu versagen scheinen: um die Funktionsfähigkeit zu garantieren, werden dort eher vermehrt Messungen und Inspektionen durchgeführt. Ähnliche Probleme sind bei automatischer Absperrung zu bedenken.
Anwendung einer Druckprüfung bevor der Prozess gestartet wird	
Einsatz redundanter und unabhängiger Messnetze	Der Einsatz hängt von der Größe und der Komplexität der Anlage ab: zu viele Redundanzen können bei der Beurteilung widersprüchlicher Informationen Probleme auslösen (automatisierte oder menschliche). Einige Unternehmen lehnen Redundanzen im Sinne von unterschiedlichen Messsystemen ab. Sie bevorzugen es, das Bekannteste und Zuverlässigste weiter zu benutzen. Einige Unternehmen haben gute Erfahrung mit Messnetzwerken, größere Anlagen wollen oft keine erhöhten Reaktionszeiten und bevorzugen (kritische) lokale Messungen.
Belüftung des Prozesses, z. B. über Kondensatoren (+5, -30 und -60 °C) und zwei Wäscher	Die anzuwendenden Temperaturen hängen vom Druck ab, unter dem das System gefahren wird.
Raumentlüftung über eine Abgaswäsche	Nicht anwendbar bei nicht einghausten Anlagen. Wenn entsprechend dem Gesamtsicherheitssystem beträchtliche Mengen von Phosgen in die Raumluft abgegeben werden können (abhängig davon, ob z. B. persönliche Schutzausrüstung benutzt wird; siehe z. B. Öffnen von Reaktoren), dann sollte die Möglichkeit einer Raumentlüftung in Betracht gezogen werden. In anderen Fällen muss eine Einzelfallbetrachtung angestellt werden.
Vorhalten von Ammoniakgas für Notfallsituationen	Ammoniak ist ein sehr effektives Neutralisationsmittel für Phosgen; trotzdem erfordert seine Anwendung eine sorgfältige Einschätzung der Situation (z. B. bei geschlossenen Anlagen).
Spezielle Schulung des Bedienpersonals	
Umsetzen strenger Arbeitsanweisungen	

**Tabelle 4.18: Maßnahmen zur Begrenzung der Risiken, die von der Lagerung und dem Umgang mit Phosgen ausgehen**

### 4.3 Management und Behandlung von Abfallströmen

#### Die Schnittstelle zum BREF CWW [31, European Commission, 2003]

Das BREF “Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie” beschreibt Techniken, die im ganzen Spektrum der chemischen Industrie allgemein anwendbar sind. Im Ergebnis wurden nur allgemeine Schlussfolgerungen gezogen, die de-facto die spezifischen Merkmale der Herstellung von organischen Feinchemikalien nicht berücksichtigen konnten.

Unter Nutzung der Ergebnisse aus dem BREF CWW als Informationsquelle liefert das BREF OFC eine weitergehende Beurteilung dieser Techniken im OFC-Kontext. Hauptaspekt ist die Auswirkung der Anlagenfahrweise (Chargenbetrieb, Produktionskampagnen, häufiger Produktwechsel) auf die Auswahl und die Anwendbarkeit von Behandlungstechniken, genauso wie die implizite Herausforderung eine Mehrzweckanlage zu managen. Desweiteren wird auf der Grundlage OFC-spezifischer Informationen und Daten die Leistungsfähigkeit untersucht und Schlussfolgerungen gezogen.

Rückgewinnungs- und Minderungstechniken werden in den folgenden Abschnitten nicht nochmals im Detail beschrieben. Sollte mehr Information erforderlich sein, wird gebeten im BREF CWW nachzuschlagen [31, European Commission, 2003].

### 4.3.1 Bilanzen und Überwachung

#### 4.3.1.1 Prozessbezogene Analyse der Abfallströme

##### Beschreibung

An einem Mehrzweckstandort (siehe Abschnitt 2.2) ist Vermeidung und Verminderung von Umweltverschmutzung nur möglich, wenn zuerst die Abfallströme aus jedem Prozess identifiziert und charakterisiert werden. Eine prozessbezogene Analyse der Abfallströme stützt sich auf Flussdiagramme, welche die Verfahrensschritte, Rohmaterialien und Abfallströme darstellen. In einem zweiten Diagramm werden für jeden Abfallstrom die relevanten Daten dargestellt.

Tabelle 4.19 und Tabelle 4.20 veranschaulichen eine mögliche Methode (aus Gründen der Vertraulichkeit wurde das Beispiel verändert).

Prozessbezogene Analyse von Abfallströmen:		Flussdiagramm
Chargenweise Bromierung von Beispielsäure		
Rohmaterialien	Verfahrensschritte	Abfallstrom Strom Nr Bestimmungsort Probe Nr
180 kg Beispielsäure 200 kg Eis 300 kg NaCl 65,5 kg Br <sub>2</sub> 300 Liter HCl 2100 Liter Wasser		Entlüftung aus Sc-01 Sc-01a Zentraler Wäscher
6300 Liter Salzwasser		Brom in Wasser Sc-01b Zur Rückgewinnung 129
		Mutterlauge F-01a Niederdruck- Nassoxidation 181
		Washwasser F-01b Zur AWBA 198

Tabelle 4.19: Prozessbezogene Analyse von Abfallströmen, Flussdiagramm



Prozessbezogene Analyse von Abfallströmen				Wässrige Ströme							
Abfallstrom	Strom Nr	Probe Nr	Inhalt	Abbaubarkeit	Hemmung Nitrifikation	Verdünnungs-Faktor*	Liter pro Charge	Chargen pro Jahr	Fracht pro Charge [kg]		
				CSB-Reduktion					CSB	BSB	AOX
Brom in Wasser	Sc01a	129	15 kg Brom				1000				
Mutterlauge	F01a	181	26 kg Rohmaterial-verlust, NaCl, HCl, HBr	35 %		770	2600	130	35		
Waschwasser	F01b	198	Produktverlust	40 %		317	6300	130	1.5		

\* Verdünnung nach Vermischen mit dem Gesamtabwasser von 2000 m<sup>3</sup>.

Tabelle 4.20: Prozessbezogene Analyse von Abfallströmen, Eigenschaften der Abwasserströme

### **Erzielte Umweltvorteile**

Die prozessbezogene Analyse von Abfallströmen liefert:

- klare Identifizierung und Charakterisierung des einzelnen Abfallstroms
- eine Grundlage für die Entscheidung über den Bestimmungsort des Abfallstroms
- Schlüsselinformationen für Verbesserungsstrategien.

### **Medienübergreifende Effekte**

*Wahrscheinlich keine.*

### **Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anlass für die Umsetzung**

Zentraler Bestandteil der Verfahrensentwicklung und der Verfahrensüberarbeitung; auch Bestandteil des Emissionskatasters.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

\*006A,I\*, \*017A,I\*, \*018A,I\*

### 4.3.1.2 Analyse von Abwasserteilströmen

#### Beschreibung

An einem OFC-Standort fällt eine große Vielfalt von Abwasserteilströmen an. Ein Basisdatensatz wird für solch einen Abwasserteilstrom einmalig zusammengestellt (dabei wird davon ausgegangen, dass bei allen Chargen des gleichen Produktionsschrittes immer wieder der gleiche Abwasserteilstrom anfällt). Der Datensatz stellt die Grundlage für Trennungs- und Vorbehandlungsstrategien dar. Tabelle 4.21 zeigt ein Beispiel für solch einen grundlegenden Datensatz.

Abwasserteilstrom			
Chargen pro Tag	1	Volumen pro Charge	3100 Liter
Chargen 1999	47	Volumen 1999	145700 Liters
Parameter	Wert	Fracht pro Tag	Fracht pro Jahr
CSB	20000 mg/l	62,0 kg	2,9 Tonnen
BSB <sub>5</sub>	4400 mg/l	13,6 kg	641 kg
TOC	1600 mg/l	5,0 kg	234 kg
AOX	217 mg/l	673 g	31 kg
Total N	300 mg/l	0,8 kg	39 kg
Total P	nicht vorhanden		
Schwermetalle	Cr	nicht vorhanden	
	Ni	nicht vorhanden	
	Cu	nicht vorhanden	
	Zn	nicht vorhanden	
Chlorid	27200 mg/l	84,3 kg	4,0 Tonnen
Bromid	103000 mg/l	319 kg	15 Tonnen
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nicht vorhanden		
pH	1,0	CSB/BSB <sub>5</sub> = 4,5	
Toxizität	Nicht vorhanden		
Biol. Eliminierbarkeit	75 % Elimination (Zahn-Wellens), siehe Anlage		
Nitrifikations- Hemmung	Kein Effekt auf die Nitrifikation		
<b>Ergebnis</b>	Gut abbaubar und nicht nitrifikationshemmend. AOX-Vorbehandlung erforderlich.		

Tabelle 4.21: Beispiel für die Analyse eines Abwasserteilstroms aus einer Mehrprodukteanlage

#### Erzielte Umweltvorteile

Schaffung des Basisdatensatzes um eine Abtrennung und Vorbehandlung zu ermöglichen.

#### Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

### **Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Kosten für die Messungen.

### **Anlass für die Umsetzung**

Grundlegendes Erfordernis für das Abwassermanagement.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[84, Meyer, 2004]

### 4.3.1.3 Refraktäre organische Frachten: Zahn-Wellens-Test

#### Beschreibung

Der Zweck dieser Methode ist die Bewertung der Elimination organischer Substanzen wenn diese in einem statischen Test relativ hohen Konzentrationen von Mikroorganismen (Belebtschlamm) ausgesetzt werden. Der Test kann mit Belebtschlamm durchgeführt werden, der zuvor der Testsubstanz ausgesetzt war (insbesondere aus der standorteigenen biologischen AWBA). Dies resultiert oft in einer Adaption, was zu extensiverem Abbau der organischen Substanz führt. Es werden DOC- (oder CSB-) Werte gemessen und mit Blindwerten verglichen. Die beobachtete DOC- (oder CSB-) Elimination stellt nachweislich ein Maß für die biologische Eliminierbarkeit dar. Wird zusätzlich die Sauerstoffaufnahme gemessen, dann erlaubt der Test auch eine Differenzierung zwischen wirklichem Abbau, Adsorptions- und Strippeffekten und liefert auch Informationen über inhibierende oder adaptierende Effekte der Testsubstanz.

#### Erzielte Umweltvorteile

Der Zahn-Wellens-Test:

- liefert Informationen über die biologische Eliminierbarkeit und biologische Abbaubarkeit
- liefert sehr aussagekräftige Informationen über das Verhalten einer Substanz bei der biologischen Behandlung
- liefert nützlichere Informationen als durch die einfache Bestimmung des BSB/TOC-Verhältnisses möglich wären. Abbildung 4.23 zeigt, dass das BSB/TOC-Verhältnis zu unterschiedlichen, ja sogar falschen Schlüssen führen kann, wenn es niedrige biologische Abbaubarkeit anzeigt
- ist eine wichtige Informationsquelle für fundierte Entscheidungen bezüglich der weiteren Behandlung von Abwasserteilströmen.

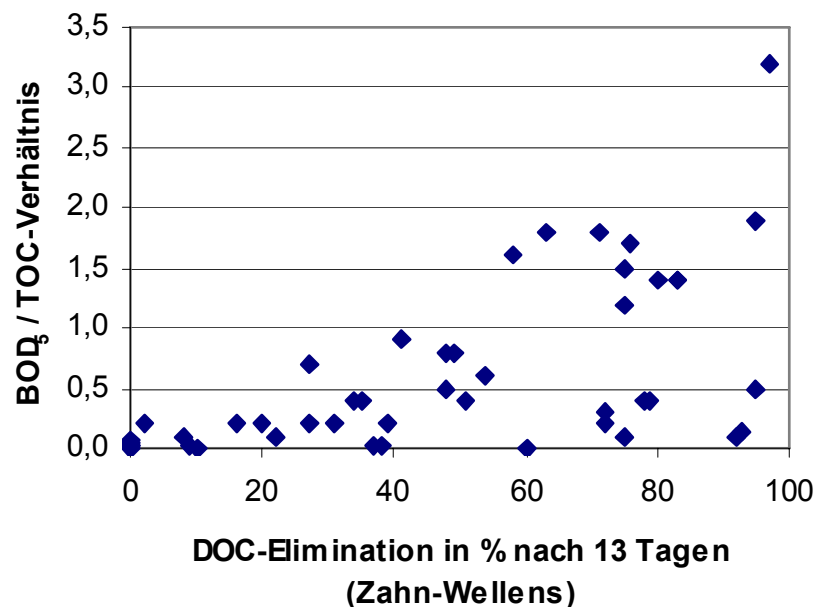


Abbildung 4.23: Vergleich des BSB/TOC-Verhältnisses und Zahn-Wellens-Tests bei Mutterlaugen

#### Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

### **Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anwendbarkeit**

Die Testsubstanzen sollten:

- unter den Testbedingungen in Wasser löslich sein
- unter den Testbedingungen einen vernachlässigbaren Dampfdruck haben
- bei Testkonzentrationen nicht inhibierend auf Bakterien wirken
- im Testsystem nur in begrenztem Umfang adsorbiert werden
- nicht durch Schäumen aus der Testlösung ausgetragen werden.

Allgemein anwendbar. Der Zahn-Wellens-Test ist allgemein anwendbar und ist eine allgemein verbreitete Methode zur Bestimmung von refraktärem organischem Kohlenstoff (ROC) in Abwasserteilströmen wie Mutterlaugen oder Waschwässer.

Andere Methoden zur Bestimmung der inherenten biologischen Abbaubarkeit sowie "screening"-Testmethoden ("gut biologisch Abbaubar") sind in Tabelle 2.11 aufgeführt.

Die Ergebnisse aus der Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit müssen auf der Grundlage der Testbedingungen und der Testdauer interpretiert werden. Wenn "screening"-Methoden (oder sogar das BSB/TOC-Verhältnis) hohe biologische Abbaubarkeit anzeigen sind fortgeschrittene Tests nicht erforderlich.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anlass für die Umsetzung**

Zentraler Bestandteil der Verfahrensentwicklung und der Verfahrensüberarbeitung; ebenso Bestandteil des Emissionskatasters.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[27, OECD, 2003], [17, Schönberger, 1991], \*001A,I\*, \*014V,I\*, \*015D,I,O,B\*, \*023A,I\*

#### 4.3.1.4 Massenbilanzen für Lösemittel (VOC), sehr gefährliche Stoffe und Schwermetalle

##### Beschreibung

Massenbilanzen sind eine Grundlage, um die Prozesse an einem Standort zu überblicken und um Verbesserungsstrategien zu entwickeln. Für eine vollständige Massenbilanz muss gelten: Eintrag = Austrag. Tabelle 4.22 zeigt die Elemente einer Massenbilanz eines Chemiestandorts. Nicht jeder Austragspfad ist immer relevant (z. B. können Schwermetalle nicht zerstört werden).

Eintrag	Austrag	
		<i>Einbeziehen von</i>
	Verluste in die Luft	Emissionen von Punktquellen
		Diffuse Emissionen
		Austrag aus der thermischen Nachverbrennung
	Verluste ins Wasser	Austrag über die Einleitung aus der ABA
		Einlauf der ABA
		Diffuse Verluste aus der ABA
		In der ABA abgebauter Anteil
		Verlust über den Überschussschlamm
		Verlust über das Oberflächenwasser
+ Anfangsbestand	Verbrauchte Menge	Verlust über das Produkt
		Zwischenlagerung
- Schlussbestand		
+ hergestellte Menge	Thermische Zerstörung am Standort	Eintrag in die thermische Nachverbrennung
+ zugekaufte Menge		Austrag aus der thermischen Nachverbrennung
+ am Standort wiederverwendete Menge	Thermische Zerstörung, extern	
	Nicht-thermische Zerstörung am Standort	Andere Behandlung
	Nicht-thermische Zerstörung, extern	
	Wiederverwendung/-benutzung am Standort	
	Wiederverwendung/-benutzung, extern	
	Deponierung am Standort	
	Deponierung, extern	
	<i>Unbekannt</i>	
100 %	100 %	

Tabelle 4.22: Massenbilanz für einen Chemiestandort

### **Erzielte Umweltvorteile**

Massenbilanzen sind entscheidend für das Verständnis der Prozesse an einem Standort und die Entwicklung von Verbesserungsstrategien.

### **Medienübergreifende Effekte**

*Wahrscheinlich keine.*

### **Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

Ein Hilfsmittel zur Bilanzierung von Lösemitteln ist die Lösemittelbilanz gemäss Anhang III der VOC-Richtlinie 1999/13/EC [99, D2 comments, 2005].

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Es sind zusätzliche Messungen erforderlich (somit Kosten), weshalb zusätzliches Personal benötigt wird.

### **Anlass für die Umsetzung**

Genehmigungsaufgaben, Berichtspflichten und die Verwendung von Massenbilanzen als Grundlage um Verbesserungsstrategien zu entwickeln.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

\*006A,I\*, \*017A,I\*, \*018A,I\*, \*019A,I\*, \*020A,I\*, \*007I\*, \*024A,I\*



### 4.3.1.5 TOC-Bilanz für Abwasserteilströme

#### Beschreibung

Die TOC-Massenbilanz für Abwasserteilströme ist die Grundlage für das Verständnis der Prozesse an einem Standort und für die Entwicklung von Verbesserungsstrategien. Abbildung 4.24 zeigt ein Beispiel von \*015D,I,O,B\* für das Jahr 2000. Die Massenbilanz stützt sich auf eine prozessbezogene Analyse der Abwasserteilströme (siehe auch Abschnitt 4.3.1.1).

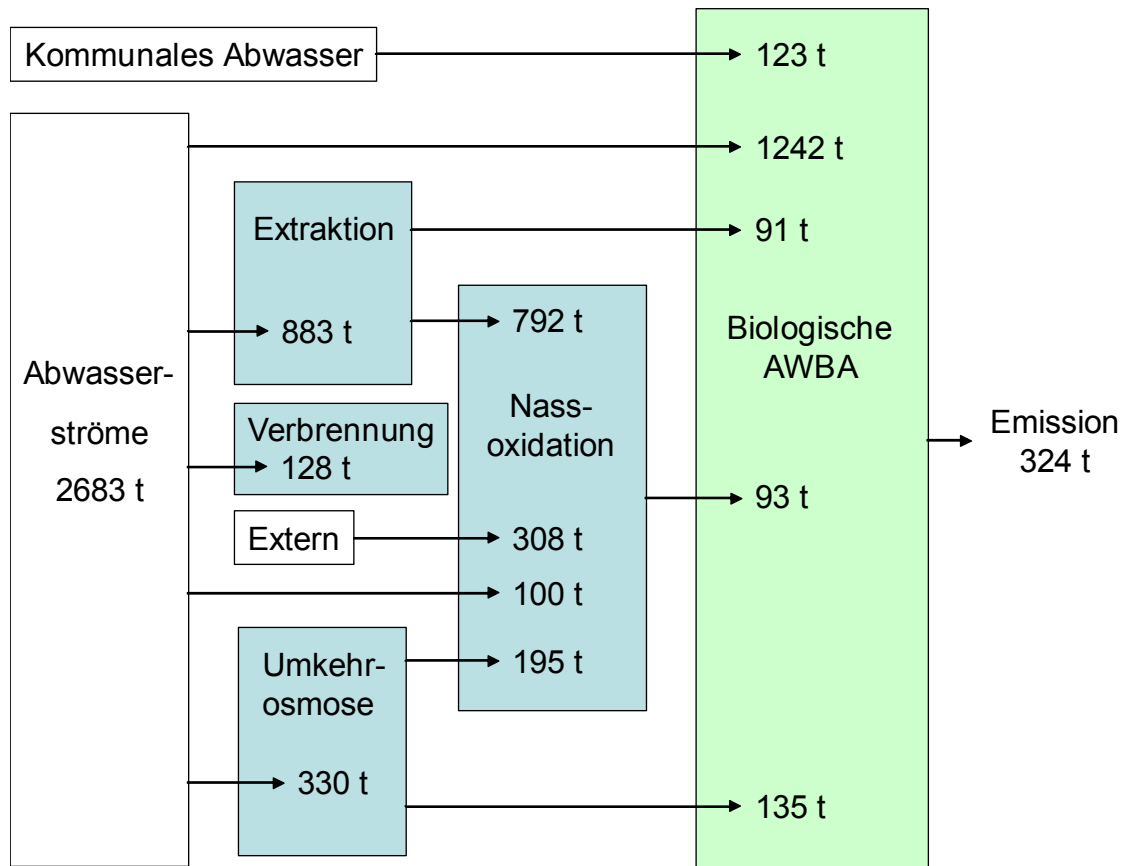


Abbildung 4.24: Beispiel für eine TOC-Bilanz für Abwasserteilströme

#### Erzielte Umweltvorteile

Massenbilanzen sind entscheidend für das Verständnis der Prozesse an einem Standort und die Entwicklung von Verbesserungsstrategien.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Es sind zusätzliche Messungen erforderlich (somit Kosten), weshalb zusätzliches Personal benötigt wird.

### **Anlass für die Umsetzung**

Genehmigungsaufgaben, Berichtspflichten und die Verwendung von Massenbilanzen für Verbesserungsstrategien.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

\*015D,I,O,B\*

### 4.3.1.6 AOX-Bilanz für Abwasserteilströme

#### Beschreibung

Die AOX-Massenbilanz für Abwasserteilströme ist die Grundlage für die Erfassung halogener Verbindungen am Produktionsstandort und das Aufstellen von Prioritäten für eine weitere Verbesserung. Abbildung 4.25 zeigt ein Beispiel von \*009A,B,D\* für das Jahr 2003. Die Massenbilanz stützt sich auf eine prozessbezogene Analyse der Abwasserteilströme (siehe auch Kapitel 4.3.1.1).

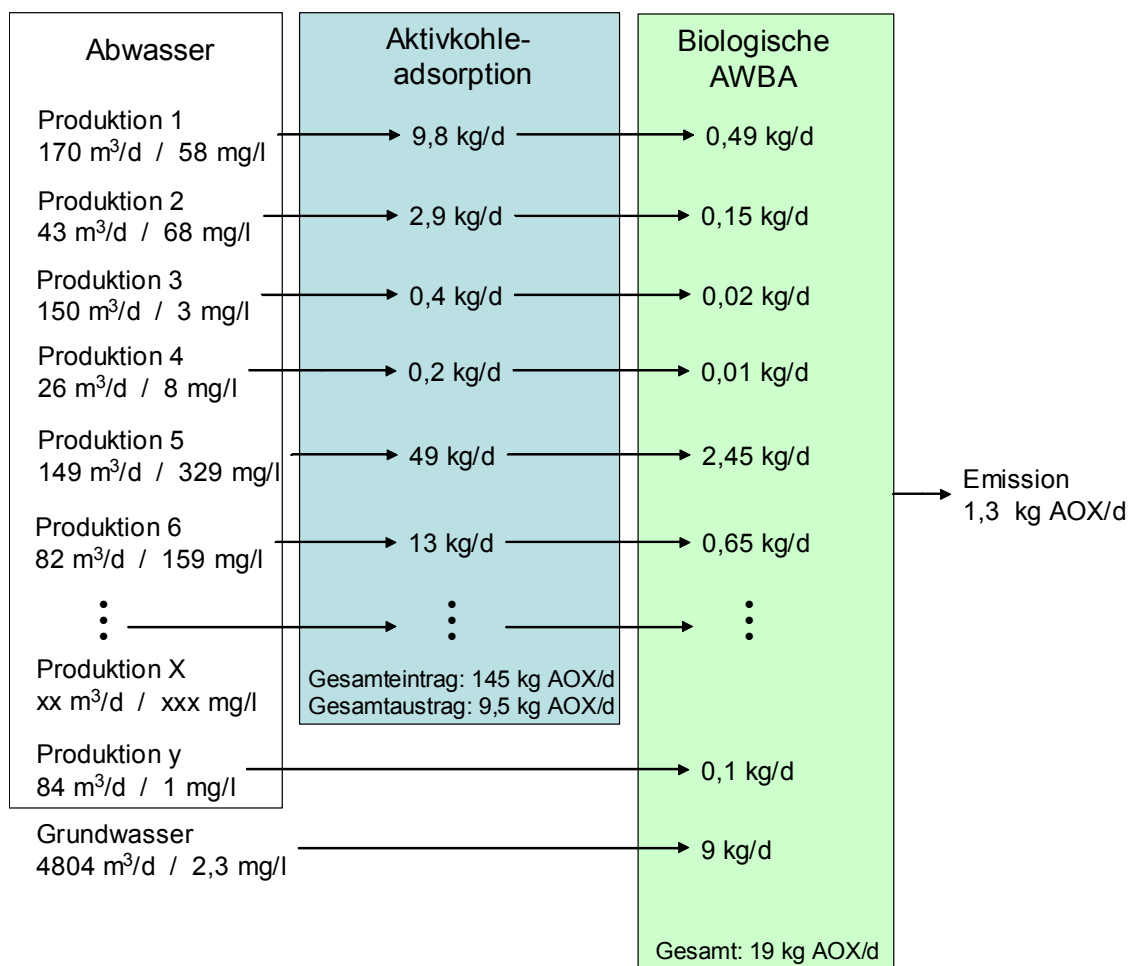


Abbildung 4.25: Beispiel einer AOX-Bilanz für Abwasserteilströme

#### Erzielte Umweltvorteile

Massenbilanzen sind entscheidend für das Verständnis der Prozesse an einem Standort und die Entwicklung von Verbesserungsstrategien.

#### Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

#### Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Es sind zusätzliche Messungen erforderlich (somit Kosten), weshalb zusätzliches Personal benötigt wird.

### **Anlass für die Umsetzung**

Genehmigungsaufgaben, Berichtspflichten und die Verwendung von Massenbilanzen für Verbesserungsstrategien.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

\*009A,B,D\*

### 4.3.1.7 Überwachung von Abgasvolumenströmen aus Prozessen

#### Beschreibung

Die Reduktion von Abgasvolumenströmen an der Quelle führt zu einer erwünschten intensivierten Nutzung von Rückgewinnungs- und Emissionsminderungssystemen. Eine regelmäßige Überwachung von Abgasvolumenströmen versorgt den Betreiber mit wertvollen Informationen, u.a.:

- Situationen mit Volumensstromspitzen können auf ein hohes Verbesserungspotential hinweisen
- Identifizierung von Volumenströmen, die von Leckagen herrühren
- erhaltene Volumensstromprofile, die eine optimierte Planung von Produktionskampagnen und Chargen ermöglichen.

Die erforderlichen Gaszähler können mit Bypässen ausgerüstet werden, um Wartungsarbeiten zu ermöglichen oder um den Verschleiß zu minimieren.

#### Erzielte Umweltvorteile

- liefert wichtige Informationen zur Optimierung und für den Betrieb der Anlage
- ermöglicht durch optimierte Planung die intensivierte Nutzung von Rückgewinnungs- und Emissionsminderungssystemen.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Niedrige Kosten für die Umsetzung. Positive Auswirkung auf die Kosten für Rückgewinnung und Emissionsminderung.

#### Anlass für die Umsetzung

Reduktion von Abgasvolumenströmen. Kosten für Rückgewinnung und Emissionsminderung.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] \*059B,I\*

4.3.1.8 Überwachung von Abgasemissionen

Beschreibung

Die chargenweise Produktion an einem OFC-Standort kann bedeutende Schwankungen der Emissionswerte hervorrufen. Dieser Effekt hängt von der jeweiligen Situation ab, u.a.:

- weniger Schwankungen, wenn das Abgas aus vielen Prozessen/Verfahrensschritten an ein zentrales Rückgewinnungs-/Emissionsminderungssystem angeschlossen ist
- mehr Schwankungen, wenn nur einzelne Produktionslinien an ein einzelnes Rückgewinnungs-/Emissionsminderungssystem angeschlossen ist
- mehr Schwankungen, wenn dominante Volumenstromspitzen auftreten, die nicht durch das Abgassammelsystem ausgeglichen oder durch das angeschlossene Rückgewinnungs-/Emissionsminderungssystem verringert werden.

Können Schwankungen erwartet werden sollte die Überwachung dies widerspiegeln und somit eher Emissionsprofile liefern als einzelne Stichproben.

Abbildung 4.26 zeigt ein Beispiel von \*056X\*. In diesem Beispiel teilen sich zwei chargenweise arbeitende Produktionslinien ein Rückgewinnungs-/Emissionsminderungssystem. Das Diagramm stützt sich auf Halbstundenmittelwerte und neben der „Linie“ liefert der Messbericht auch Maximum-, Minimum- und Mittelwerte. Zusätzlich kann das erhaltene Profil mit den verursachenden Prozessen/Verfahrensschritten verglichen werden, die im gleichen Zeitrahmen ausgeführt wurden.

Spielen Substanzen mit ökotoxikologischem Potential eine Rolle, werden die Emissionen solcher Substanzen zusätzlich einzeln überwacht. Tabelle 4.23 stellt ein Beispiel dar.

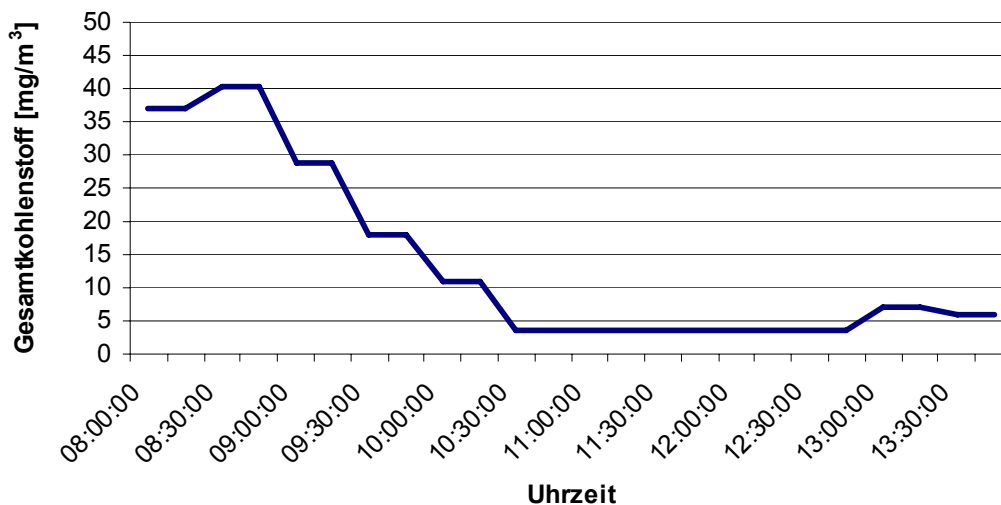


Abbildung 4.26: Gesamtkohlenstoff-Profil zweier Produktionslinien die sich ein Emissionsminderungssystem teilen

Substanz	08:00 h – 14:00 h											
Gesamt C	37,0	40,4	28,8	18,0	10,8	3,4	3,6	3,6	3,6	3,5	7,0	6,0
Propylenoxid	-	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	<1,1	<1,1	-
Epichlorhydrin	-	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	<1,1	<1,1	-
Benzylchlorid	-	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	<1,1	<1,1	-
Formaldehyd	-	<0,03	0,14	<0,03	0,07	0,07	0,18	-	-	-	-	-
HCl	<0,7	1,35	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	-	-	-	-	-	-
NH <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	0,64	0,61	0,25	0,14	0,10	0,07

Tabelle 4.23: Messprofil für einzelne Substanzen (mg/m<sup>3</sup>, Halbstundenmittelwerte)

### **Erzielte Umweltvorteile**

Ermöglicht Überwachungsdaten mit gründlichen Informationen.

### **Medienübergreifende Effekte**

*Wahrscheinlich keine.*

### **Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

Bei Anlagen, in denen zahlreiche, verschiedene Prozesse in eine Abgasbehandlung einspeisen, kann die Installation einer kontinuierlichen Messeinrichtung zur Überwachung von VOC-Emissionen erforderlich sein, z. B. die Benutzung eines Flammenionisationsdetektors (FID). Bezüglich Informationen über "Emissionen aus stationären Quellen – Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen" siehe EN 14181 [99, D2 comments, 2005].

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Zusätzliche Kosten für längere Probenahmezeiten und Analysen/Bewertung. Höhere Kosten im Fall von kontinuierlicher Messung.

### **Anlass für die Umsetzung**

Das Bedürfnis, die wirkliche Emissionssituation widerzuspiegeln.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

\*056X\*

4.3.2 Abfallströme aus „Unit Processes“

4.3.2.1 Abfallströme aus der N-Acetylierung

Beschreibung

Die Hauptabfallströme aus N-Acetylierungen sind:

- Abgase, die niedermolekulare Verbindungen, wie Essigsäure oder Ethanol und möglicherweise Lösemittel, wie Xylol enthalten
- Mutterlaugen, die hohe Frachten niedermolekularer Verbindungen enthalten, sowie abhängig vom speziellen Verfahren Produktverluste und Nebenprodukte, Aluminium und außerdem, falls Acetylchlorid eingesetzt wird, AOX-Frachten enthalten.

VOC/Lösemittel können aus dem Abgas durch Kondensation zurückgewonnen und intern oder kommerziell, falls erforderlich nach Reinigung, wieder verwendet werden.

Falls das Verfahren in wässriger Lösung durchgeführt wird, sind die Mutterlaugen hoch mit Ethanol oder Essigsäure befrachtet. Dies ist auch dann der Fall, wenn die Reaktionsmasse nach der Reaktion mit einem organischen Lösemittel extrahiert wird. Soweit nicht mit schlecht abbaubaren Produktverlusten oder Nebenprodukten verunreinigt, kann davon ausgegangen werden, dass diese Abwasserströme gut abbaubar sind. Sie können aber die Kapazität einer vorhandenen AWBA vor Probleme stellen.

Falls die Bedingungen dies zulassen und damit ähnliche Ausbeuten erreicht werden, kann die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid auch als Trockenverfahren durchgeführt werden (vgl. Abschnitt 4.1.4.2).

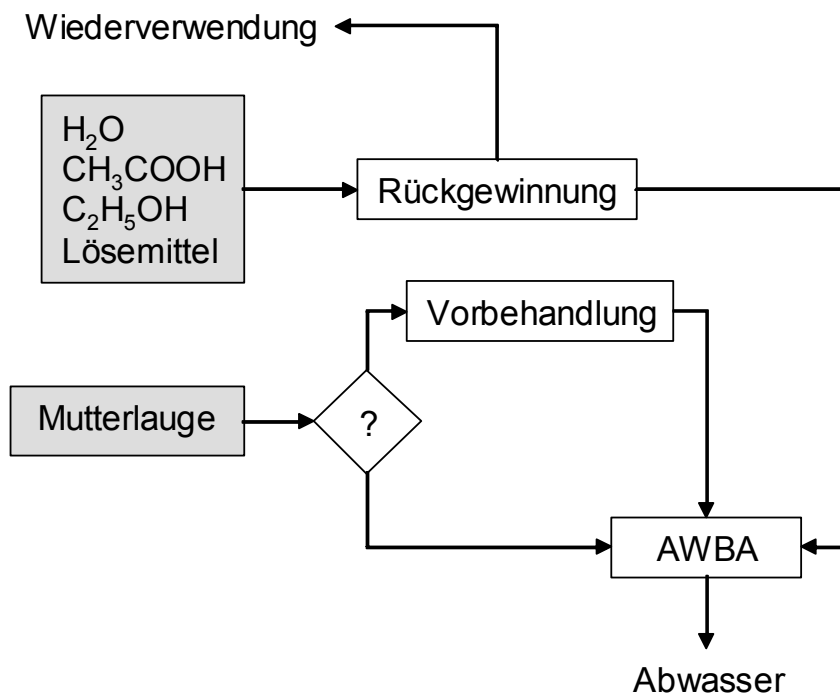


Abbildung 4.27: Rückgewinnungs-/Minderungstechniken für Abfallströme aus N-Acetylierungen



Abfallstrom	Kenngrößen	
Acetylierung von 2-Naphtylamin-8-Sulfonsäure in wässriger Lösung [9, Christ, 1999]		
Mutterlaugen	Pro 1000 kg Produkt: <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1200 kg Ammoniumsulfat</li> <li>• 1000 kg CSB</li> <li>• 2000 kg Klärschlamm nach AWBA</li> </ul>	Biologische AWBA

**Tabelle 4.24: Beispiel für die Behandlung von Abfallströmen aus N-Acetylierungen**

### Erzielte Umweltvorteile

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

### Medienübergreifende Effekte

Auswirkungen der Rückgewinnungs-/Minderungstechniken.

### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

### Wirtschaftliche Aspekte

*Es liegen keine Informationen vor.*

### Anlass für die Umsetzung

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[9, Christ, 1999]

4.3.2.2 Abfallströme aus Alkylierungen mit Alkylhalogeniden

Beschreibung

Aus Alkylierungen mit Alkylhalogeniden sind folgende Abfallströme zu erwarten:

- Abgase, die VOCs aus dem organischen Feed und aus Nebenreaktionen enthalten
- Abwasserströme, die hohe organische Frachten aus dem Verlust organischen Feeds und Nebenreaktionen enthalten.

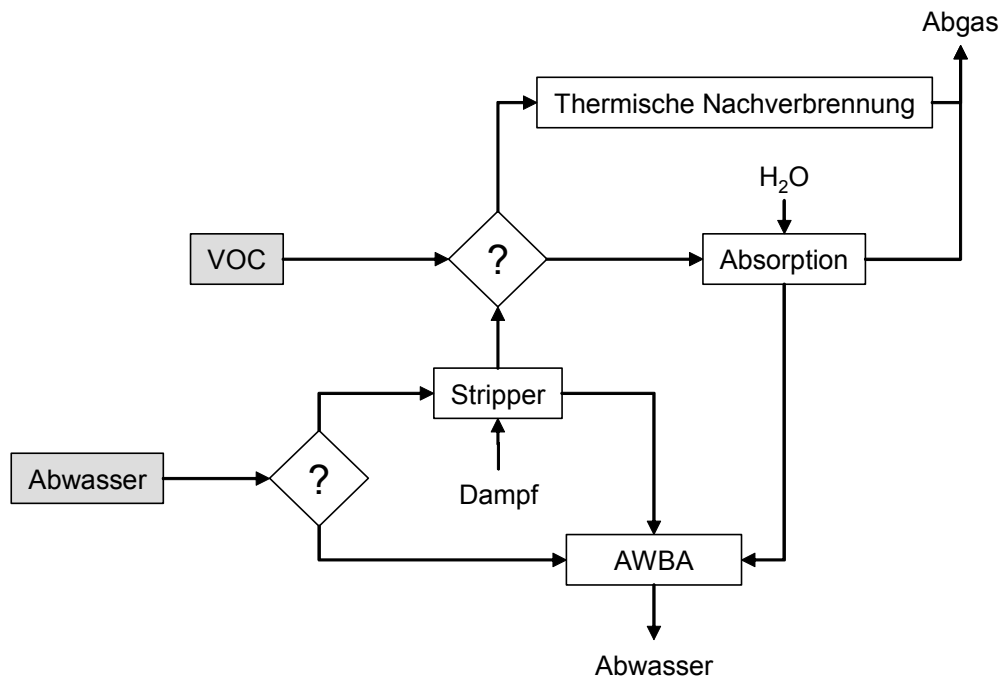
Die Bildung niedrigmolekularer Verbindungen führt sowohl in Abgasen als auch in Abwasserströmen zu organischen Frachten. Tabelle 4.25 zeigt einige Beispiele von Abfallströmen aus Alkylierungen mit Alkylhalogeniden. Abbildung 4.28 zeigt die Behandlung von Abfallströmen aus Alkylierungen mit Alkylhalogeniden.

**Abgase** werden mittels thermischer Oxidation oder, in Fällen mit hoher Wasserlöslichkeit, durch Absorption in Wasserwäschern behandelt. Die organische Fracht aus der Absorption wird in einer biologischen AWBA weiter behandelt.

Die in Abwasserströmen zu erwartenden hohen Frachten sind für gewöhnlich gut abbaubar, können aber die Kapazität einer vorhandenen AWBA vor Probleme stellen. Alternativ hierzu können durch Dampfstrippung des Abwasserstromes Frachten niedrigmolekularer Verbindungen auf den Abgaspfad verschoben werden. Als eine Folge davon kann es möglich werden, dass eine thermische Nachverbrennung autotherm betrieben werden kann.

Abfallstrom	Kenngrößen	Rückgewinnung/Minderung
<b>Methylierung mit Methylchlorid</b> [15, Köppke, 2000]		
Abwasserstrom	Volumen 20 – 30 m <sup>3</sup> /h 20000 mg/l CSB 14000 mg/l BSB <sub>5</sub>	Strippung/ biologische AWBA und thermische Nachverbrennung
Abgas	2000 m <sup>3</sup> /h z. B. Dimethylether, Methylchlorid	Vgl. auch Abschnitt 4.3.5.9
<b>Herstellung von Theobromin mit Methylchlorid und einem Phasentransfer-Katalysator</b> [9, Christ, 1999]		
Mutterlauge aus der 1. Reinigungsstufe		Rückführung in den Prozess
Mutterlauge aus der 1. Reinigungsstufe	60 kg CSB pro Tonne Produkt	Biologische AWBA
Verbrauchter Katalysator und Filtrerrückstand	50 kg Abfall pro Tonne Produkt	Verbrennung
<b>Herstellung eines Pharmawirkstoffes durch Alkylierung in nichtwässriger Lösung</b> [67, UBA, 2004]		
Abwasserstrom aus zweistufiger Extraktion mit NaOH	390 g/l, 150 t/Jahr CSB 270 g/l BSB Abbaubarkeit 96 %	Biologische AWBA
Abwasserstrom aus zweistufiger Extraktion mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Wasser	33 g/l CSB 12 g/l BSB Abbaubarkeit 96 % 1,2 g/l T <sub>N</sub>	Biologische AWBA

Tabelle 4.25: Beispiele für die Behandlung von Abfallströmen aus der Alkylierung mit Alkylhalogeniden



**Abbildung 4.28: Rückgewinnungs-/Minderungstechniken für Abfallströme aus der Alkylierung mit Alkylhalogeniden**

**Erzielte Umweltvorteile**

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

**Medienübergreifende Effekte**

Auswirkungen der Rückgewinnungs-/Minderungstechniken.

**Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

**Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anlass für die Umsetzung**

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

Vgl. Tabelle 4.25.

4.3.2.3 Abfallströme aus Kondensationen

Beschreibung

Die Hauptabfallströme aus Kondensationen sind:

- Abgase, die VOCs aus dem Einsatz von Lösemitteln oder flüchtiger Reaktanten enthalten
- wässrige oder organische Mutterlaugen
- Abwasserströme aus Extraktionen und Produktwäschen, die organische Frachten enthalten.

Abbildung 4.29 zeigt Behandlungstechniken für Abfallströme aus Kondensationen sowie einige Beispiele der Behandlung solcher Abfallströme.

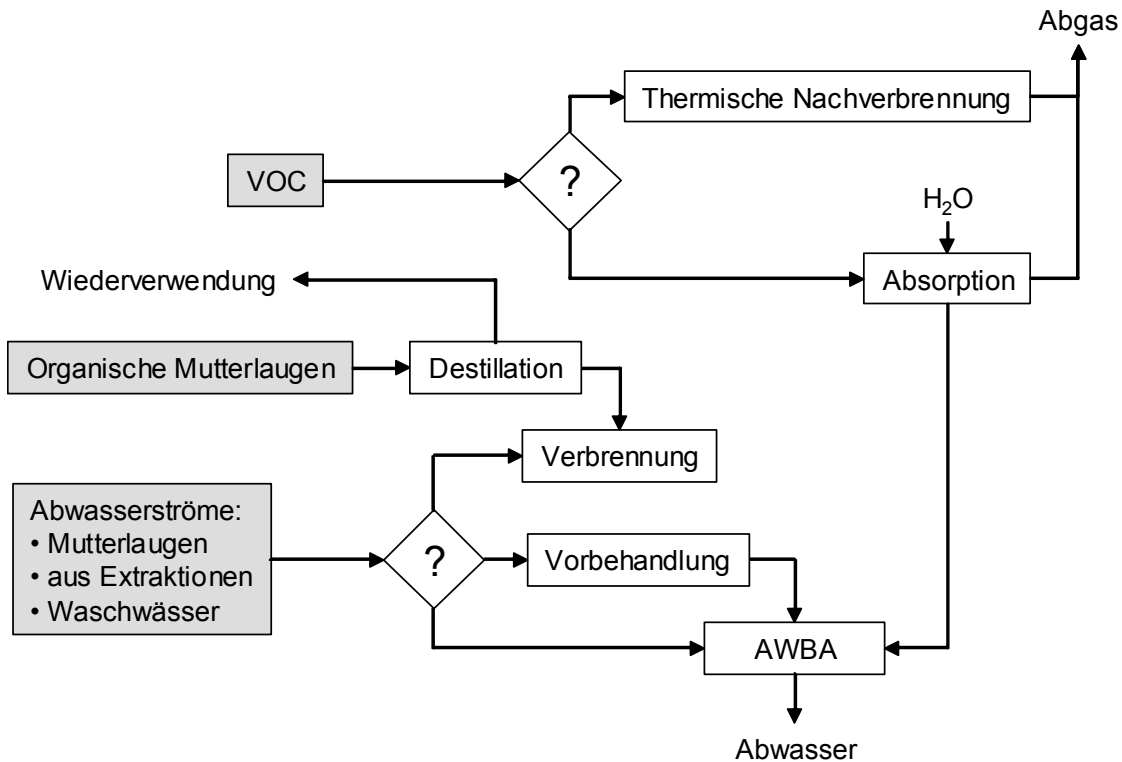


Abbildung 4.29: Rückgewinnungs-/Minderungstechniken für Abfallströme aus Kondensationen

Abfallstrom	Kenngrößen	Rückgewinnung/Minderung
Herstellung eines Pflanzenschutzmittel-Zwischenproduktes [62, D1 comments, 2004]		
Mutterlauge aus Filtration	Menge 17700 m <sup>3</sup> /a TOC 2,8 g/l, 50 kg/Tag, 49 t/a Abbaubarkeit 73 % AOX 300 mg/l, 5,4 t/a	biologische AWBA
Herstellung eines Pharmawirkstoffes [62, D1 comments, 2004]		
Wässrige Phasen aus Extraktionen und Produktwäschen	Menge 10 m <sup>3</sup> /a CSB 80 g/l, 800 kg/a BSB 64 g/l Abbaubarkeit 47 % T <sub>N</sub> 43 g/l	Entsorgung (Verbrennung)

Tabelle 4.26: Beispiele für die Behandlung von Abfallströme aus Kondensationen

**Abgase** werden mittels thermischer Oxidation oder, in Fällen mit hoher Wasserlöslichkeit, durch Absorption in Wasserwäschern behandelt. Die organische Fracht aus der Absorption wird in einer biologischen AWBA weiter behandelt.

Für die **Abwasserströme** ist, in erster Linie abhängig von der Fracht und Bioeliminierbarkeit der organischen Inhaltsstoffe, eine Vorbehandlung, Entsorgung (Verbrennung) oder direkte Behandlung in der biologischen AWBA vorgesehen.

Für **organische Rückstände** sind eine Destillation und Wiederverwendung am Standort oder extern vorgesehen. Rückstände aus Destillationen werden entsorgt (Verbrennung).

#### **Erzielte Umweltvorteile**

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

#### **Medienübergreifende Effekte**

Auswirkungen der Rückgewinnungs-/Minderungstechniken.

#### **Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

#### **Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### **Anlass für die Umsetzung**

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

#### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[6, Ullmann, 2001, Winnacker, 1982 #16]

4.3.2.4 Abfallströme aus der Diazotierung und Azokupplung

Beschreibung

Die Hauptabfallströme aus der Diazotierung und Azokupplung sind:

- HCl-haltiges Abgas aus der Diazotierungsstufe
- eine häufig mit refraktärem CSB und möglicherweise mit AOX (falls halogenierte Rohstoffe eingesetzt werden) und hoch mit Salz aus dem Aussalzen befrachtete Mutterlauge, die möglicherweise Schwermetalle aus der Herstellung von Metallkomplex-Farbstoffen enthält.
- Waschwasser, das geringere Frachten refraktären CSB und möglicherweise AOX (falls halogenierte Rohstoffe eingesetzt werden) und möglicherweise Schwermetalle aus der Herstellung von Metallkomplex-Farbstoffen enthält
- Permeat aus der Druckpermeation, das CSB-Frachten und möglicherweise AOX (falls halogenierte Rohstoffe eingesetzt werden) und eine geringere Salzfracht enthält.

Abbildung 4.30 zeigt Behandlungstechniken für Abfallströme aus der Diazotierung und Azokupplung. Tabelle 4.27 gibt einige Beispieldaten für Abfallströme aus Diazotierung und Azokupplung. In Tabelle 4.28 sind Beispiele aus der Herstellung von Azofarbstoffen dargestellt, in denen Schwermetalle auftreten. Tabelle 4.29 zeigt detaillierte Beispiele für die Behandlung von Mutterlauge.

Wo Frachten und Ergebnisse aus Zahn-Wellens-Tests verfügbar sind, wurde entsprechend dem Ergebnis der Untersuchung auf Bioeliminierbarkeit ein refraktärer CSB berechnet. Um die Auswirkung auf die CSB-Konzentrationen im eingeleiteten Abwasser zu verdeutlichen, wurde eine Verdünnung in 2000 m<sup>3</sup> Abwasser berechnet.

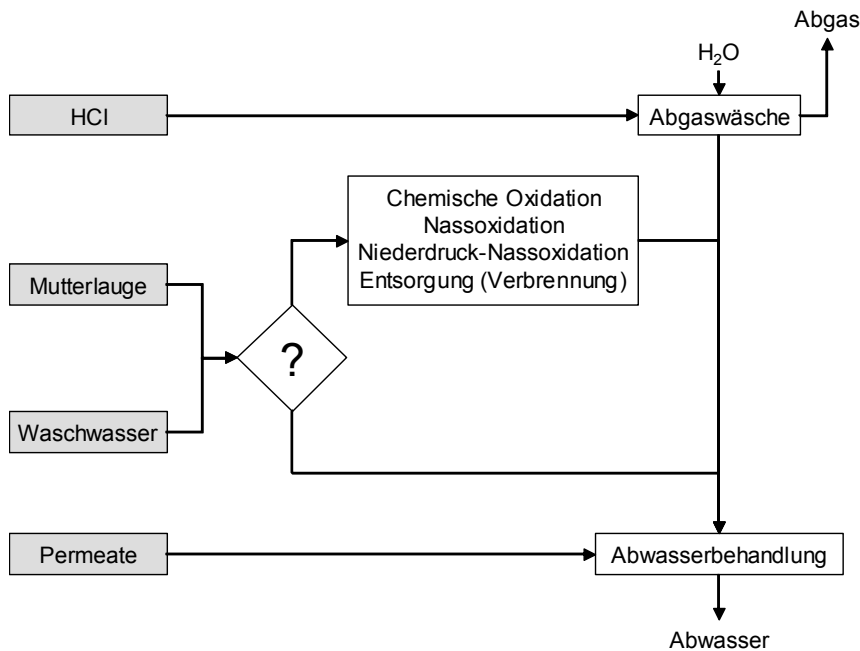


Abbildung 4.30: Für Abfallströme aus der Diazotierung und der Azokupplung angewandte Minderungstechniken

Abgase werden in Wasserwäschern absorbiert.

Mutterlauge sowie Waschwässer aus der Herstellung wasserlöslicher Azofarbstoffe enthalten häufig hohe CSB-Frachten, häufig mit niedriger Bioeliminierbarkeit. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn nicht reagierte Rohstoffe zurückbleiben. Es ist deshalb wichtig zu prüfen, ob in der Reaktionsmischung noch Diazo- oder Kupplungskomponenten vorhanden sind.

Falls halogenierte Rohstoffe eingesetzt werden, kann von einer hohen AOX-Fracht ausgegangen werden. Mutterlaugen und Waschwässer mit geringer Bioeliminierbarkeit werden - der biologischen Behandlung des Gesamtabwassers vorgeschaltet - einer Vorbehandlung unterzogen. Methoden der Wahl sind z. B. chemische Oxidation, Nassoxidation, Niederdrucknassoxidation oder Entsorgung (Verbrennung). Permeate aus der Druckpermeation haben für gewöhnlich geringere Frachten und werden gemeinsam mit dem Gesamtabwasser behandelt.

**Erzielte Umweltvorteile**

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

**Medienübergreifende Effekte**

Auswirkungen der Rückgewinnungs-/Minderungstechniken.

Abfallstrom	Kenngrößen			Literaturzitat
<b>Herstellung wasserlöslicher Azofarbstoffe</b>				
Mutterlauge, Waschwasser	Herstellung einer Tonne Farbstoff			[9, Christ, 1999]
	Abwasserstrom: 7 Tonnen			
	Salzfracht: 1,5 Tonnen			
	CSB-Fracht: 50 kg			
<b>Mutterlaugen</b>				
	TOC	BSB/ TOC	DOC*-Elimination nach 13 Tagen (Zahn- Wellens-Test)	
	mg/l			
Diazofarbstoff		0,2	16 %	[17, Schönberger, 1991]
Azo-Dispersionsfarbstoff		0,4	35 %	
Azo-Dispersionsfarbstoff	1170	0,9	41 %	
Azo-Dispersionsfarbstoff	1330	0,5	48 %	
Azo-Dispersionsfarbstoff	1970	0,8	49 %	
Azo-Dispersionsfarbstoff	953	0,4	51 %	
Azo-Dispersionsfarbstoff	1170	0,6	54 %	
Nitrierter Monoazofarbstoff	10200	0,3	72 %	
Nitrierter Monoazofarbstoff	8490	0,2	72 %	
Nitrierter Monoazofarbstoff		1,5	75 %	
Nitrierter Monoazofarbstoff	1140	1,2	75 %	
Nitrierter Monoazofarbstoff	1560	1,7	76 %	
Azofarbstoff für Baumwolle		0,5	95 %	
* Gelöster organischer Kohlenstoff				

**Tabelle 4.27: Beispieldaten für Abfallströme aus der Diazotierung und Azokupplung**

			Verdünnung in 2000 m <sup>3</sup> ( <sup>i</sup> vgl. Anmerkung)
<b>Herstellung einer 1:2 Chromkomplex-Azofarbstoffmischung mit Cr-Acetat *015D,I,O,B*</b>			
Mutterlauge, 15 m <sup>3</sup> /Charge	TOC	47000 mg/l	
	CSB	76000 mg/l	
	BSB/TOC	0,12	
	Abbaubarkeit (Zahn-Wellens)	100 %	
	NH <sub>4</sub> -N	56000 mg/l	
	Chrom	32 mg/l	0,24 mg/l
Waschwasser, 12 m <sup>3</sup> /Charge	TOC	40000 mg/l	
	CSB	9000 mg/l	
	Abbaubarkeit (Zahn-Wellens)	100 %	
	NH <sub>4</sub> -N	4000 mg/l	
	Chrom	3 mg/l	0,018 mg/l
<b>Herstellung eines 1:2 Chromkomplex-Azofarbstoffs *015D,I,O,B*</b>			
Mutterlauge, 20 m <sup>3</sup> /Charge	TOC	5000 mg/l	
	AOX	410 mg/l	
	Abbaubarkeit (Zahn-Wellens)	90 %	
	Chrom	47 mg/l	0,47 mg/l
<b>Herstellung eines Cr-Azofarbstoffs mit Cr-Acetat *015D,I,O,B*</b>			
Mutterlauge, 20 m <sup>3</sup> /Charge	TOC	40000 mg/l	
	Abbaubarkeit	100 %	
	Chrom	130 mg/l	1,30 mg/l
	NH <sub>4</sub> -N	50000 mg/l	
Waschwasser, 60 m <sup>3</sup> /Charge	TOC	2000 mg/l	
	Abbaubarkeit	95 %	
	Chrom	8 mg/l	0,24 mg/l
	NH <sub>4</sub> -N	1400 mg/l	
<b>Herstellung eines Cr-Azofarbstoffs in einer Einstufensynthese *015D,I,O,B*</b>			
Mutterlauge	Chrom	165 mg/l	
Waschwasser 1	Chrom	200 mg/l	
Waschwasser 2	Chrom	50 mg/l	
<sup>i</sup> Berechnete Konzentration nach Verdünnung in einem Gesamtabwasser von 2000 m <sup>3</sup> , ohne Vorbehandlung			

Tabelle 4.28: Beispiele für Abfallströme aus der Herstellung Schwermetallhaltiger Azofarbstoffe



[51, UBA, 2004]				Verbleib	CSB nach Abbau und Verdünnung in 2000 m <sup>3</sup> (* vgl. Anmerkung)
Beispiel 1	<b>Mutterlauge</b>		Biologische Behandlung	35 mg/l	
	Menge pro Charge	10 m <sup>3</sup>			
	CSB	70 g/l			
	BSB/TOC	0,01			
	Abbaubarkeit	90 %			
	SO <sub>4</sub>	5 g/l			
	<b>Waschwasser</b>		Biologische Behandlung	45 mg/l	
	Menge pro Charge	15 m <sup>3</sup>			
CSB	30 g/l				
Abbaubarkeit	80 %				
Beispiel 2	<b>Mutterlauge</b>		Vorbehandlung mittels Hochdrucknassoxidation	63 mg/l	
	Menge pro Charge	18 m <sup>3</sup>			
	CSB	20 g/l			
	Abbaubarkeit	65 %			
	<b>Waschwasser</b>		Biologische Behandlung	21 mg/l	
	Menge pro Charge	16 m <sup>3</sup>			
	CSB	13 g/l			
Abbaubarkeit	80 %				
Beispiel 3	<b>Mutterlauge</b>		Vorbehandlung durch Hochdrucknassoxidation oder Verbrennung	163 mg/l	
	Menge pro Charge	10 m <sup>3</sup>			
	CSB	50 g/l			
	Abbaubarkeit	35 %			
Beispiel 4	<b>Mutterlauge</b>		Biologische Behandlung	106 mg/l	
	Menge pro Charge	9,5 m <sup>3</sup>			
	CSB	32 g/l			
	Abbaubarkeit	30 %			
Beispiel 5	<b>Mutterlauge</b>		Biologische Behandlung	6 mg/l	
	Menge pro Charge	16 m <sup>3</sup>			
	CSB	16 g/l			
	Abbaubarkeit	95 %			
	SO <sub>4</sub>	2000 kg			
Beispiel 6	<b>Mutterlauge</b>		Vorbehandlung mittels Hochdrucknassoxidation	92,5 mg/l	
	Menge pro Charge	19 m <sup>3</sup>			
	CSB	370 kg			
	BSB <sub>5</sub>	60 kg			
	Abbaubarkeit	50 %			
	<b>Waschwasser</b>		Biologische Behandlung	30 mg/l	
	CSB	110 kg			
	BSB <sub>5</sub>	20 kg			
Abbaubarkeit	45 %				

\* Refraktärer CSB entsprechend Ergebnis der Untersuchung der Bioeliminierbarkeit und Verdünnung auf 2000 m<sup>3</sup>

Tabelle 4.29: Beispiele für Mutterlauge und Waschwässer aus der Diazotierung/Azokupplung

### **Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

Aktivkohle-Adsorption stellt eine weitere Möglichkeit der Vorbehandlung vor der biologischen Abwasserbehandlung dar [99, D2 comments, 2005].

### **Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anlass für die Umsetzung**

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[9, Christ, 1999, 17, Schönberger, 1991, 51, UBA, 2004],

### 4.3.2.5 Abfallströme aus der Halogenierung

#### Beschreibung

Die Hauptabfallströme aus der Halogenierung sind:

- Abgase, welche Halogene, die entsprechende Halogenwasserstoffsäure und VOC/HKW enthalten. Die Frachten hängen von den Reaktanten und den Reaktionsbedingungen ab.
- wässrige Mutterlaugen mit hohen CSB/AOX-Frachten, die auf Nebenprodukte und Produktverluste zurückzuführen sind
- Waschwässer, die geringere CSB/AOX-Frachten aufgrund von Nebenprodukten und Produktverlusten enthalten
- organische Mutterlaugen, die Lösemittel, Nebenprodukte und Produktverluste enthalten
- Destillationsrückstände und unerwünschte Nebenprodukte, bestehend aus Mischungen halogener Verbindungen.

In Abbildung 4.31 ist die Behandlung der Abfallströme aus Halogenierungen dargestellt.

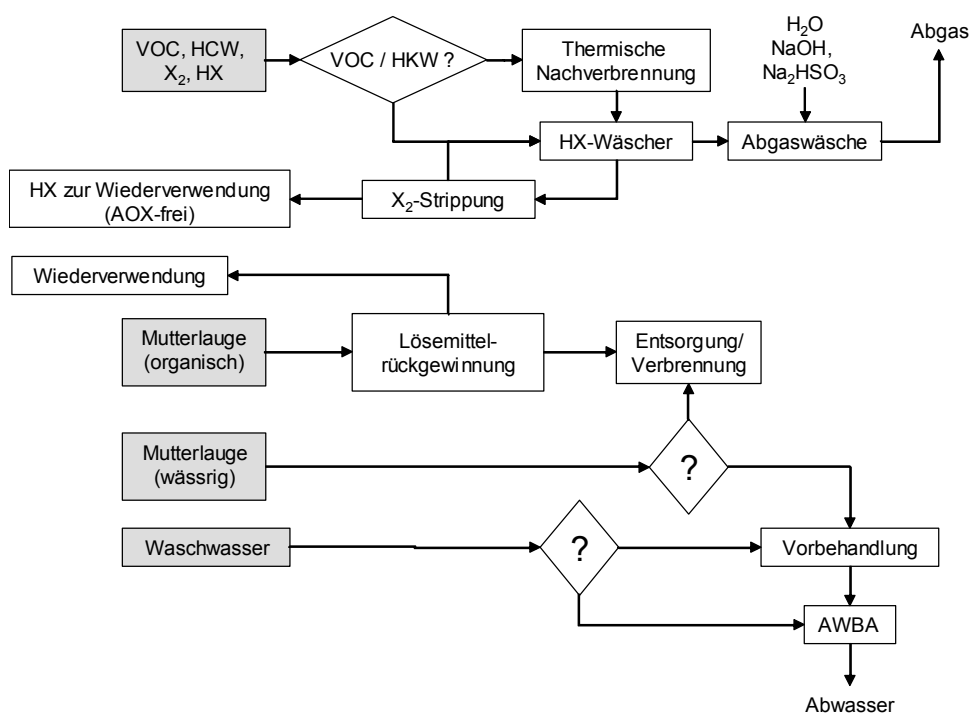


Abbildung 4.31: Rückgewinnungs-/Minderungsstechniken für Abfallströme aus Halogenierungen

Tabelle 4.30 zeigt einige Beispiele für Abfallströme aus Halogenierungen. Die **Abgase** enthalten HX, X<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und VOC/HKW. Ein großer Prozentsatz der Halogene (im Fall von Chlor 80 %) kann in einem Waschturm (z. B. einer Blasensäule), der eine leicht halogenierbare Verbindung, bevorzugt einen im Halogenierungsprozess eingesetzten Rohstoff und einen Katalysator enthält, entfernt werden (vgl. auch Abschnitt 4.3.5.5). Die Abgase werden dann zur Entfernung der HKWs bei Temperaturen von etwa 1100 °C und Verweilzeiten von 1 – 2 Sekunden verbrannt. Enthalten die Abgase keine HKWs, werden die thermischen Nachverbrennungsanlagen bei niedrigeren Temperaturen betrieben, um die Bildung von NO<sub>x</sub> zu verringern (etwa 800 °C bei einer Verweilzeit von 0,75 Sekunden). Der Halogenwasserstoff wird dann in einem Wasserwäscher absorbiert. Nach Strippung kann eine AOX-freie Halogenwasserstoffsäure in vermarktbare Qualität erhalten werden (vgl. auch Abschnitt 4.3.5.2). Danach wird der Gasstrom in einem weiteren Wäscher behandelt, um verbleibende Halogene zu entfernen. Alternativ hierzu werden die organischen Komponenten des Reaktionsgases mit einem hochsiedenden Lösemittel in einem weiteren Waschturm ausgewaschen. Liegt der Anteil organischer Verbindungen im Abgas unter dem geforderten Gehalt, bleibt die Behandlung auf die Wäscherstufen beschränkt.

Abfallstrom	Kenngrößen	Rückgewinnung /Vermeidung
<b>Seitenkettenchlorierung</b> [15, Köppke, 2000]		
HCl, Cl <sub>2</sub> , Chlortoluol (und N <sub>2</sub> )	Durchsatz: 500 m <sup>3</sup> /h HCl 720 kg/h Cl <sub>2</sub> 31 kg/h Chlortoluol 14 kg/h N <sub>2</sub> 45 kg/h	TNV Rückgewinnung HCl Zerstörung Cl <sub>2</sub>
Destillationsrückstand und unerwünschte Nebenprodukte (Aus der Herstellung von 100 t p-Chlorbenzylchlorid, 454,7 t p-Chlorbenzaldehyd und 141 t p-Chlorbenzoylchlorid)	40,9 Tonnen, enthält p-Chlorbenzalchlorid p-Chlorbenzotrichlorid und polymere Verbindungen Heizwert: 25000 kJ/kg	Verbrennung
<b>Bromierung einer Carbonsäure mit gleichzeitiger CH<sub>3</sub>Br-Herstellung</b> *0071*		
HBr, Br <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>3</sub> Br Abgabe zum HBr-Absorber pro Charge	Durchsatz (max.) 250 m <sup>3</sup> /h HBr 11350 kg Br <sub>2</sub> 750 kg N <sub>2</sub> 1000 kg CH <sub>3</sub> OH 350 kg CH <sub>3</sub> Br 100 kg	Rückgewinnung von HBr Wäscher (vgl. auch Abschnitt 4.3.5.4)
<b>Herstellung von Bromaminsäure</b> [16, Winnacker und Kuechler, 1982]		
Mutterlauge	Pro Charge, Reaktionsbeginn mit 180 kg 1-Aminoanthrachinon-2-Sulfonsäure 26 kg Verlust von Einsatzstoffen	
<b>Herstellung eines Zwischenprodukts durch Chlorierung (und partielle Oxidation)</b> [67, UBA, 2004]		
Mutterlauge aus Kristallisation/Filtration		Entsorgung/Verbrennung
Abwasser aus Abgaswäsche und Produktwäsche	Menge 400 m <sup>3</sup> /a TOC 105 g/l (40 kg/d, 41 t/a) AOX 16 g/l (6 kg/d) Abbaubarkeit 94 %	Biologische AWBA
<b>Herstellung von 4-Chlor-3-Methylphenol durch Chlorierung</b> [26, GDCh, 2003]		
Abgase		TNV/Wäscher
<b>Herstellung von Trichloressigsäure/Na-Trichloracetat</b> [26, GDCh, 2003]		
Abgase		TNV/Wäscher
<b>Herstellung von p-Dichlorbenzol</b> [26, GDCh, 2003]		
Abgase		TNV/Wäscher
<b>Herstellung von Benzylchlorid durch Seitenkettenchlorierung</b> [26, GDCh, 2003]		
Abgase		TNV/Wäscher
Abwasser aus Abgaswäsche		Biologische AWBA

**Tabelle 4.30: Beispiele für die Behandlung von Abfallströmen aus der Halogenierung**  
Anmerkung zur deutschen Übersetzung: TNV = Thermische Nachverbrennung

**Destillationsrückstände, unerwünschte Nebenprodukte.** Aromaten, die mehr als 1 % organisch gebundenes Chlor enthalten, werden in Öfen verbrannt, die ausreichende Reaktionstemperaturen und Verweilzeiten zur Verringerung von Emissionen von Polychlordibenzodioxinen/-furanen gewährleisten. Die halogenierten Verbindungen werden bei Sauerstoffüberschuss zu Halogenwasserstoff, Kohlendioxid und Wasser umgewandelt. Der Halogenwasserstoff wird durch Wasserwäscher aus dem Rauchgas entfernt. Hinsichtlich weiterer Informationen vgl. das BREF zur Abfallverbrennung [103, European Commission, 2005].

**Wässrige Mutterlaugen** enthalten hohe CSB/AOX-Frachten mit refraktären oder toxischen Eigenschaften. Vorgeschaltet zur Gesamtabwasserbehandlung wird eine spezielle Vorbehandlung durchgeführt. Alternativ hierzu ist für solche Abwasserströme eine Entsorgung (Verbrennung) vorgesehen.

Abhängig von den refraktären Frachten oder toxischen Eigenschaften muss auch für **Waschwässer** eine Vorbehandlung vorgesehen werden oder sie werden in der biologischen AWBA behandelt.

### **Erzielte Umweltvorteile**

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

### **Medienübergreifende Effekte**

Auswirkungen der Rückgewinnungs-/Minderungstechniken.

### **Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

### **Wirtschaftliche Aspekte, Anlass für die Umsetzung**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

Vgl. Tabelle 4.30.

4.3.2.6 Abfallströme aus Nitrierungen

Beschreibung

Die Hauptabfallströme aus Nitrierverfahren sind:

- Abgase, die SO<sub>x</sub> und NO<sub>x</sub> aus oxidativen Nebenreaktionen und VOCs enthalten. Die Frachten hängen von der Temperatur und der Stärke der Mischsäure ab.
- Mutterlauge aus der Phasentrennung oder der Filtration. Sie enthält hohe Frachten an organischen Nebenprodukten (und Produktverlusten) sowie verdünnte Mischsäure.
- Waschwasser aus Produktwäschen enthält möglicherweise unerwünschte und organische Nebenprodukte, im Falle der Aromatennitrierung insbesondere phenolische Verbindungen
- VOC-haltige Abgase aus der Umkristallisation des Produktes in organischen Lösemitteln
- Destillationsrückstände und möglicherweise unerwünschte Isomere
- zweite Filtrate aus der Umkristallisation, eine wässrige oder organische Phase, die organische Nebenprodukte und unerwünschte Isomere in geringeren Konzentrationen enthalten.

Tabelle 4.31 zeigt einige Beispieldaten für die Abfallströme aus der Nitrierung. In Abbildung 4.32 sind die angewandten Minderungstechniken dargestellt.

Abfallstrom aus	Kenngroßen	Verbleib
Mononitrierung von Toluol *087I*	Verbrauchte Säure	Wiederaufarbeitung
	Alkalisches Waschwasser, pH 10 bis zu 2 m <sup>3</sup> /h, CSB 20000 mg/l Nitrotoluol-Isomere 4750 mg/l Nitrokresole 11200 mg/l nicht abbaubar T <sub>N</sub> : 5400 mg/l	Nassoxidation mit Luft
Herstellung von TNT *062E*	Verbrauchte Säure	Regeneration
	“Rotwasser” aus dem <i>Selliting</i> (vgl. auch Abschnitt 4.2.22) unsymmetrische Nitrotoluole (6 – 7 % der TNTs) nicht abbaubar	Verbrennung
Herstellung von Nitroglykol *45E*	NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub>	Wäsche
[15, Köppke, 2000]	NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , VOC	
	Die Frachten hängen von der Temperatur und der Stärke der Mischsäure ab  NO <sub>x</sub> bis zu 400 g/m <sup>3</sup>	
Herstellung eines Pharmawirkstoff-Zwischenproduktes (346 kg Produkt) *025A,I*	Mutterlauge: 2810 Liter 1. Waschwasser: 4500 Liter 2. Waschwasser/Methanol: 2300 Liter	Verbrennung
Herstellung von Nitrozellulose *044E*	NO <sub>x</sub> 10,2 g/m <sup>3</sup>	Zurückgewonnen mittels Wäsche, Recycling der Salpetersäure oder Vermarktung in Düngemittelindustrie
Herstellung von H-Säure (Abfolge von Sulfonierung, Nitrierung und alkalischer Schmelze) [9, Christ, 1999]	Abgase	TNV
	Mutterlauge	Hochdrucknassoxidation

Tabelle 4.31: Beispieldaten für die Abfallströme aus der Nitrierung

Die Mutterlauge stellen verdünnte Schwefelsäuren dar und können zurückgewonnen werden (zum Beispiel enthält die verbrauchte Säure aus der Säurewäsche nach der Nitrierung von Nitrozellulose 40 %  $H_2SO_4$ , 25 % Salpetersäure und 35 %  $H_2O$ ). Während die meisten Nitroaromaten geringe Löslichkeiten haben, sind Derivate mit einer oder mehreren Sulfonsäuregruppen ziemlich gut wasserlöslich. Nitrophenole können mit verdünnter NaOH ausgewaschen werden. Wegen der möglichen Toxizität und/oder geringen biologischen Abbaubarkeit der Nitroaromaten oder Nitrophenole ist für das Waschwasser eine spezielle Vorbehandlung notwendig, wie Adsorption an Aktivkohle oder Ionenaustauscherharzen. Alternativ hierzu werden oxidative Vorbehandlungsverfahren angewandt. Waschwasser und Filtrate aus der Umkristallisation können manchmal im Prozess anstelle von Frischwasser wieder eingesetzt werden.

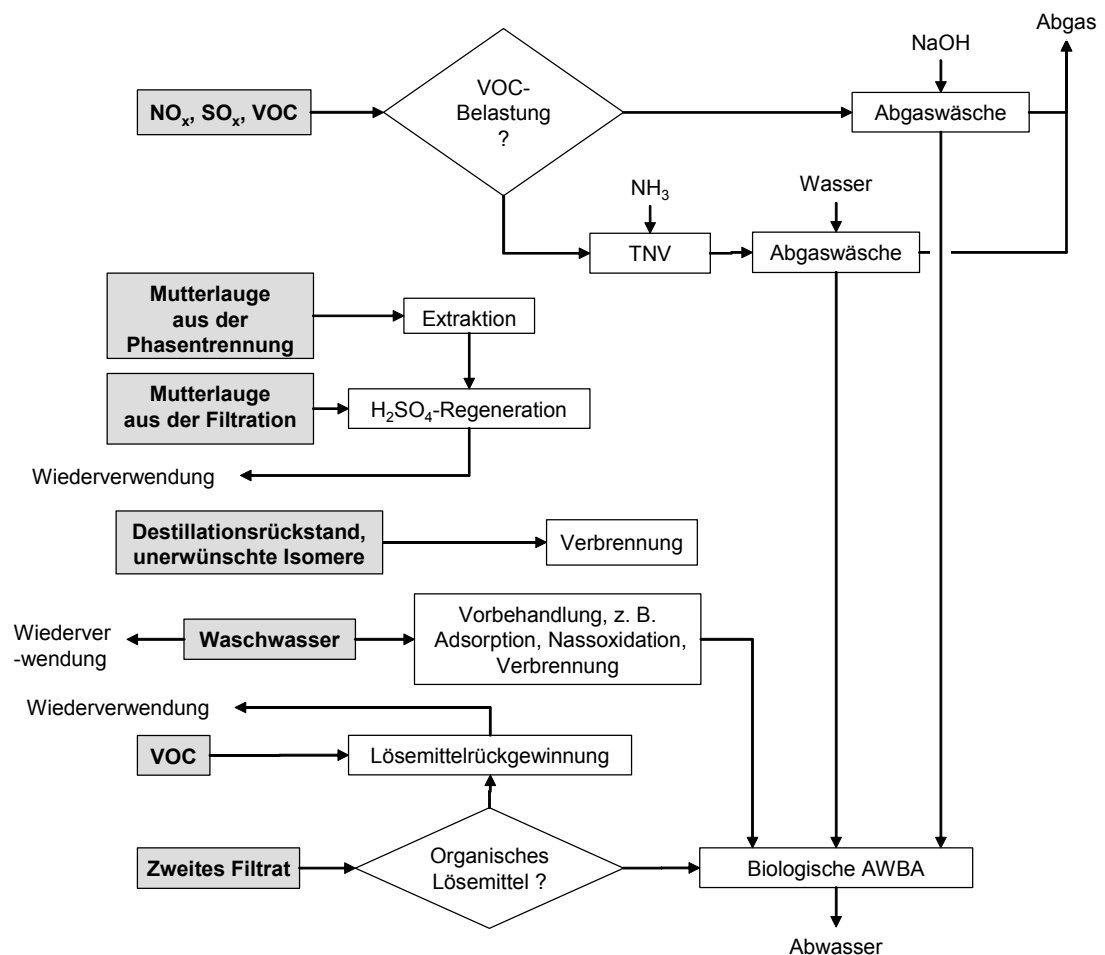


Abbildung 4.32: Für Abfallströme aus der Nitrierung angewandte Minderungsstechniken

### Erzielte Umweltvorteile

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

### Medienübergreifende Effekte

Auswirkungen der Rückgewinnungs-/Minderungsstechniken.

### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anlass für die Umsetzung**

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[9, Christ, 1999, 15, Köppke, 2000], \*025A,I\*, \*087I\*



### 4.3.2.7 Abfallströme aus der Reduktion von Nitroaromaten

#### Beschreibung

Die Hauptabfallströme aus Nitrierprozessen sind:

- Abgase aus der Reduktionsstufe, die VOCs und möglicherweise Spuren von Schwefelverbindungen enthalten
- feste Rückstände aus der Reduktion mit Eisen, die Eisenoxide und organische Verbindungen enthalten
- Katalysatoren
- wässrige Mutterlaugen, die nach Dampfdestillation, Extraktion, Phasentrennung oder Aussalzen und Filtern anfallen. Abhängig von der Löslichkeit und dem Grad der Halogenierung der Einsatzstoffe enthalten diese hohe CSB- und/oder AOX-Frachten, möglicherweise Schwefelverbindungen und möglicherweise Restgehalte von Katalysatoren (z. B. Nickel)
- organische Mutterlaugen.

Tabelle 4.32 zeigt einige Beispiele für Kenngrößen und die Behandlung von Abfallströmen aus der Reduktion von Nitroaromaten. In Abbildung 4.33 sind die Behandlungstechniken dargestellt.

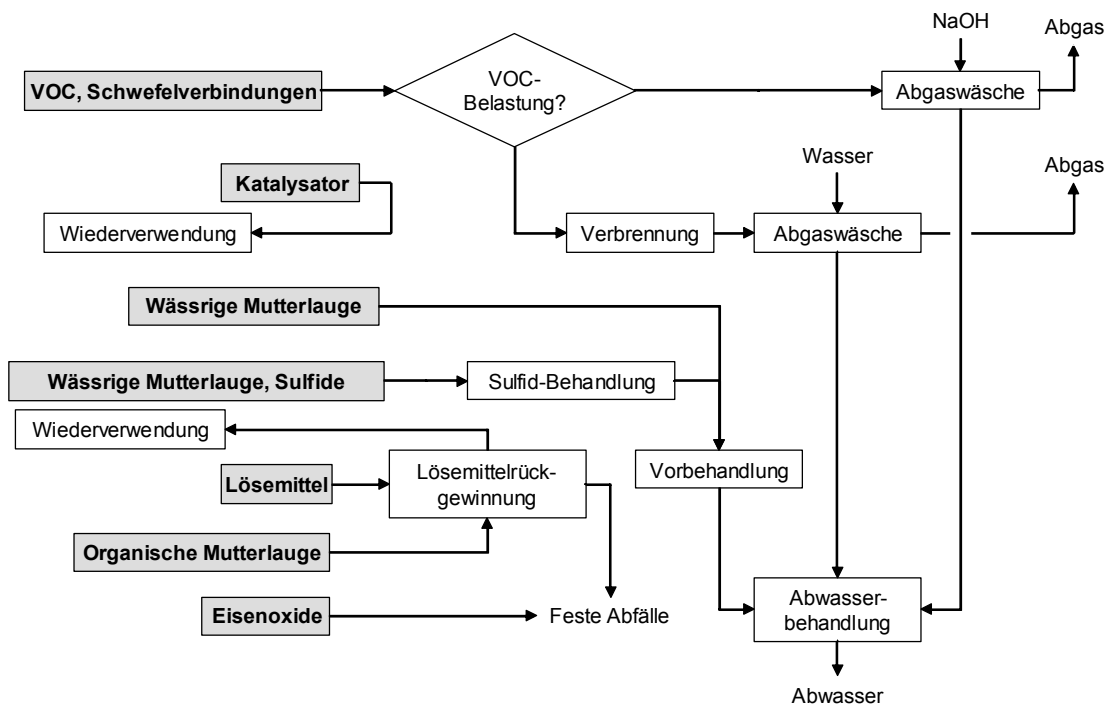


Abbildung 4.33: Behandlung von Abfallströmen aus der Reduktion von Nitroaromaten

Abhängig von der VOC-Belastung werden die Abgase durch Verbrennung in Kombination mit Rauchgaswäsche oder nur mittels Wäsche behandelt.

Die Reduktion mit Eisen führt zu großen Mengen mit organischen Verbindungen verunreinigter Eisenoxidrückstände, die entsorgt werden müssen. Trotz der zusätzlichen Entsorgungskosten wird die Reduktion mit Eisen, wegen der hohen Investitionskosten für die Apparaturen für das katalytische Verfahren, nach wie vor für Produkte mit geringen Produktionsmengen (<100 Tonnen pro Jahr) eingesetzt.

Abfallstrom	Kenngrößen	Behandlung
<b>Katalytische Reduktion von p-Nitrotoluol mit H<sub>2</sub></b> [16, Winnacker und Kuechler, 1982]		
(Herstellung of 1000 kg Toluidin)		
feste Rückstände	2 kg	
Abwasserstrom	0,4 m <sup>3</sup> , mit Base gesättigt	
<b>Katalytische Reduktion eine Zwischenprodukts *018A,I*</b>		
Mutterlauge	1,84 kg Nickel/Charge, nach Filtration	Fällung/Filtration, biologische AWBA
<b>Reduktion von p-Nitrotoluol mit Eisen</b> [16, Winnacker und Kuechler, 1982]		
(Herstellung of 1000 kg Toluidin)		
feste Rückstände	2200 kg (2170 kg Eisenoxid, 30 kg organische Stoffe)	
Abwasserstrom	20 m <sup>3</sup> , mit Base gesättigt	
<b>Herstellung von 4-Aminodiphenylamin durch katalytische Reduktion</b> [26, GDCh, 2003]		
Abwasserstrom		Biologische AWBA
Abgas		TNV
<b>Herstellung von 2,4-Dichloranilin durch katalytische Reduktion</b> [26, GDCh, 2003]		
Abwasserstrom		Aktivkohleabsorption, Strippung, biologische AWBA
Abgas		TNV/Wäscher
<b>Herstellung von 2,5-Dichloraniline durch katalytische Reduktion</b> [26, GDCh, 2003]		
Abwasserstrom		Aktivkohleabsorption, Strippung, biologische AWBA
Abgas		TNV/Wäscher
<b>Herstellung von 3,4-Dichloranilin durch katalytische Reduktion</b> [26, GDCh, 2003]		
Abwasserstrom		Aktivkohleabsorption, Strippung, biologische AWBA
Abgas		TNV/Wäscher
<b>Herstellung von p-Chloranilin durch katalytische Reduktion</b> [26, GDCh, 2003]		
Abgase		TNV/Wäscher
<b>Herstellung von 2,4,5-Trichloranilin durch katalytische Reduktion</b> [26, GDCh, 2003]		
Abwasserstrom		Aktivkohleabsorption, Strippung, biologische AWBA
Abgas		Wäscher (geschlossenes System)

Tabelle 4.32: Behandlung von Abfallströmen aus der Reduktion von Nitroaromaten

Der Katalysator wird zurückgewonnen und wiederverwendet.

Abhängig von der Löslichkeit der hergestellten aromatischen Amine enthalten die wässrigen Mutterlaugen, hohe CSB- und – wenn es sich um halogenierte Rohstoffe handelt – auch hohe AOX-Frachten. Hohe Löslichkeit ist insbesondere in Anwesenheit zusätzlicher hydrophiler Substituenten zu erwarten (wie z. B. -Cl, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H). Die biologische Abbaubarkeit ist auch von den betreffenden Einsatzstoffen/Produkten abhängig. In Fällen geringer biologischer Abbaubarkeit oder toxischer Eigenschaften, wird, eine der Gesamtabwasserbehandlung vorgeschaltete spezielle Vorbehandlung durchgeführt. Mutterlaugen aus der Alkalisulfid-Reduktion benötigen eine spezielle Vorbehandlung, für gewöhnlich eine Fällung zur Entfernung von Schwefelverbindungen als Metallsulfide.

**Erzielte Umweltvorteile**

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

**Medienübergreifende Effekte**

Auswirkungen der Rückgewinnungs-/Minderungstechniken.

**Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

**Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anlass für die Umsetzung**

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[16, Winnacker and Kuechler, 1982, 26, GDCh, 2003].

4.3.2.8 Abfallströme aus der Sulfonierung

Beschreibung

Die Hauptabfallströme aus Sulfonierungsprozessen sind:

- Abgase, die SO<sub>2</sub> aus Oxidationsreaktionen, SO<sub>3</sub> aus dem Einsatz von Oleum, HCl aus dem Einsatz von SOCl<sub>2</sub> sowie VOCs enthalten. Die Frachten hängen von den Reaktanten (Aromaten, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Oleum) und der Temperatur ab.
- verunreinigter Gips und CaCO<sub>3</sub> vom Kalken/Kreiden oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus der Neutralisation
- Mutterlauge aus dem ersten Schritt der Produktisolierung. Sie enthält hohe Frachten organischer Nebenprodukte (und Produktverluste), nicht umgesetzte Schwefelsäure und möglicherweise Salz (vom Aussalzen oder der Neutralisation)
- Waschwasser aus der Produktwäsche, das organische Nebenprodukte, Schwefelsäure und Salze enthält
- zweite Filtrate aus der Umkristallisation. Diese enthalten organische Nebenprodukte, Schwefelsäure und Salze in geringeren Konzentrationen.
- Filterhilfsmittel: Aktivkohle, Kieselgur oder ähnliche. Sie enthalten organische Verunreinigungen.

Tabelle 4.33 zeigt einige Beispieldaten für Abfallströme aus der Sulfonierung, Tabelle 4.34 Beispiele für die Behandlung der Abwasserströme. Wo Frachten und Ergebnisse aus Zahn-Wellens-Tests verfügbar sind, wurde ein refraktärer CSB entsprechend dem Ergebnis der Untersuchung auf Bioeliminierbarkeit berechnet. Um die Auswirkung auf die CSB-Konzentrationen im eingeleiteten Abwasser zu verdeutlichen, wurde eine Verdünnung in 2000 m<sup>3</sup> Abwasser berechnet.

Abbildung 4.34 zeigt die Behandlungstechniken.

Abfallstrom	Kenngrößen	
	[15, Köppke, 2000]	
SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , HCl, VOC	Die Frachten hängen von den Reaktanten (Aromaten, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Oleum, SOCl <sub>2</sub> ) und der Temperatur ab. Bei Einsatz von Oleum: SO <sub>3</sub> bis zu 35 g/m <sup>3</sup> + SO <sub>2</sub>	
Gips, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CaCO <sub>3</sub>	Verunreinigt	
Mutterlauge	CSB	>20000 mg/l
	BSB <sub>5</sub>	2500 – 4000 mg/l
	Bioeliminierbarkeit	30 – 60 %
	AOX	bis zu 200 mg/l
	Die AOX-Fracht ist von den Rohstoffen abhängig.	
Waschwasser	CSB	<1000 mg/l
	BSB <sub>5</sub>	40 – 100 mg/l
	Bioeliminierbarkeit	30 – 60 %
	AOX	bis zu 20 mg/l
	Die AOX-Fracht ist von den Rohstoffen abhängig.	
Zweites Filtrat		
Filterhilfsmittel	Aktivkohle, Kieselgur oder ähnliche	

Tabelle 4.33: Beispieldaten für Abfallströme aus der Sulfonierung

Mit der Mutterlauge aus dem primären Produktisolierungsschritt ist das Hauptumweltproblem verknüpft. Die Mutterlauge stellt eine verdünnte Schwefelsäure dar und enthält eine hohe CSB-Fracht (Arylsulfonsäuren) und möglicherweise eine hohe AOX-Fracht (aus halogenierten Rohstoffen oder SOCl<sub>2</sub>-Addition).

[51, UBA, 2004]					
Beispiel 1	Mutterlauge		Das Verfahren wurde geändert: kontinuierliche Betriebsweise, Säurerückgewinnung in einem externen Betrieb		
	Menge pro Charge	23 m <sup>3</sup>			
	CSB pro Charge	550 kg			
	AOX pro Charge	5 kg			
	BSB <sub>5</sub> /TOC	006			
			Behandlung	<b>CSB nach Abbau und Verdünnung auf 2000 m<sup>3</sup></b> (* vgl. Anmerkung)	
Beispiel 2	Mutterlauge 1		Vorbehandlung durch Hochdrucknassoxidation	979 mg/l	
	Menge pro Charge	60 m <sup>3</sup>			
	TOC	12 g/l			
	Abbaubarkeit (Zahn-Wellens)	15 %			
	Mutterlauge 2				128 mg/l
	Menge pro Charge	6 m <sup>3</sup>			
	CSB	45 g/l			
	BSB <sub>5</sub>	0,4 g/l			
Abbaubarkeit	5 %				
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	14 g/l			
Beispiel 3	Abfallsäure (Mutterlauge 1)		Rückgewinnung in externer Schwefelsäurefabrik		
	Menge in Tonnen	21			
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75 %			
	TOC	560 kg			
	Beispiel 3	Mutterlauge 2		Biologische Behandlung	20,5 mg/l
		Menge pro Charge	50 m <sup>3</sup>		
		CSB	2,7 g/l		
		BSB <sub>5</sub>	0,28 g/l		
Abbaubarkeit		70 %			
AOX		26 mg/l			
	SO <sub>4</sub>	70 g/l			
Beispiel 4	Mutterlauge		Nach Verfahrensoptimierung durch Extraktion und Wiederverwendung	30,8 mg/l	
	Menge pro Tag	6 m <sup>3</sup>			
	TOC	3,6 g/l 20 kg/t			
	Abbaubarkeit	11 %			
Beispiel 5	Reinigungswasser		Abwasser aus zweistufiger Reinigung der Apparaturen		
	Menge pro Tonne	4 + 9 m <sup>3</sup>			
	TOC pro Tonne	3 + 6 kg			
	Abbaubarkeit	45 %			

\* Berechnete Konzentration nach Verdünnung auf 2000 m<sup>3</sup>

**Tabelle 4.34: Beispiele für bei Sulfonierungen anfallende Abwasserströme**

Die Mehrheit der Arylsulfonsäuren ist biologisch schlecht abbaubar und benötigt deshalb eine spezielle Vorbehandlung. Der weitere Verbleib der Mutterlauge ist von der Art der Produktisolierung abhängig:

- kann die Arylsulfonsäure aus schwefelsaurer Lösung ohne Neutralisation oder Salzzugabe ausgefällt werden, kann die verbrauchte Säure in einer Schwefelsäurefabrik zurückgewonnen werden
- wenn die Mutterlauge Salze (vom Aussalzen oder Neutralisieren) enthält, stellen fortschrittliche Nassoxidationsverfahren (z. B. Niederdruck- oder Hochdrucknassoxidation) mögliche Behandlungsmethoden dar, die nachfolgend einen effektiven Abbau in biologischen Abwassersbehandlungsanlage ermöglichen
- Beispiel 3 in Tabelle 4.34 stellt einen Fall dar, wo der Abwasserstrom eine relativ geringe TOC-Fracht enthält, was eine effiziente Nassoxidation oder Verbrennung verhindert. Deshalb wird er ausschließlich in der biologischen Abwasserbehandlungsanlage behandelt (Bioeliminierbarkeit 70 %).

Waschwässer und Filtrate aus der Umkristallisation können in der ersten Kristallisationsstufe anstelle von Frischwasser wieder eingesetzt werden.

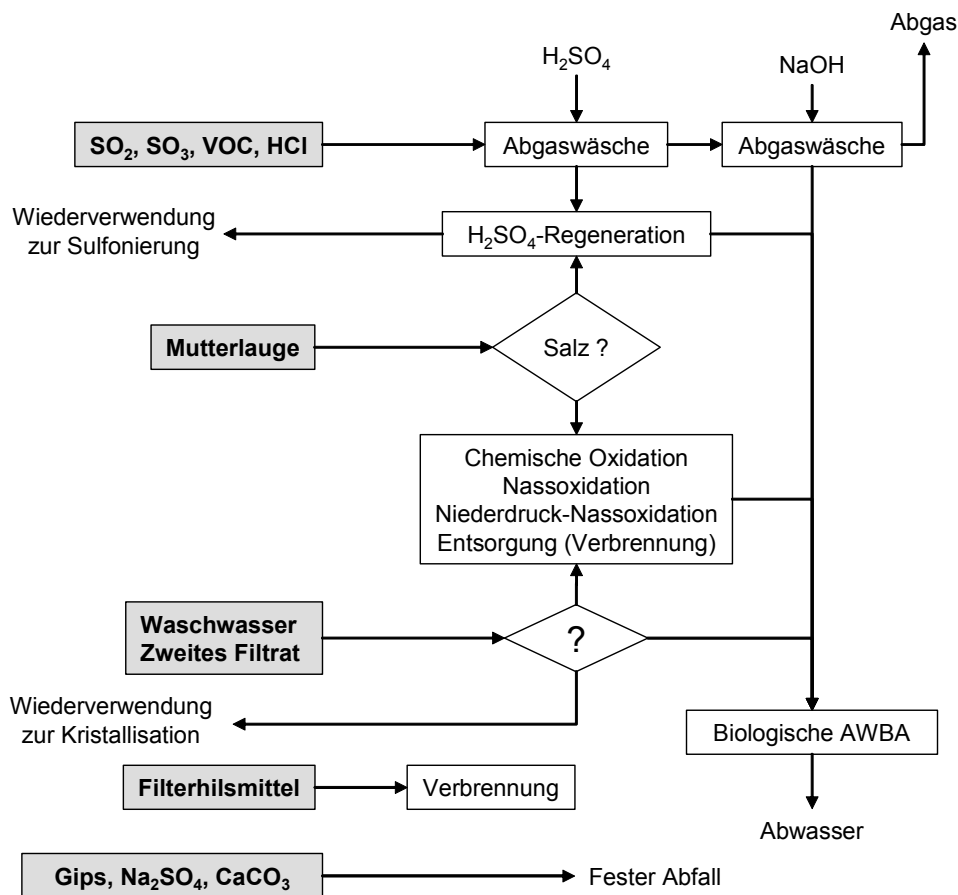


Abbildung 4.34: Für Abfallströme aus der Sulfonierung angewandte Minderungstechniken

**Erzielte Umweltvorteile**

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

**Medienübergreifende Effekte**

Auswirkungen der Rückgewinnungs-/Minderungstechniken.

**Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

**Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anlass für die Umsetzung**

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[16, Winnacker and Kuechler, 1982, 26, GDCh, 2003].

4.3.2.9 Abfallströme aus der Sulfonierung mit SO<sub>3</sub>

**Beschreibung**

Die Hauptabfallströme aus Sulfonierungen mit SO<sub>3</sub> sind:

- Abgase, die abhängig vom Einzelfall SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> und VOCs enthalten
- Mutterlauge, die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und hohe CSB-Frachten (Produktverluste, Nebenprodukte) enthält
- Waschwasser, das geringere CSB-Frachten (Produktverluste, Nebenprodukte) enthält.

Abbildung 4.35 zeigt die angewandten Minderungstechniken.

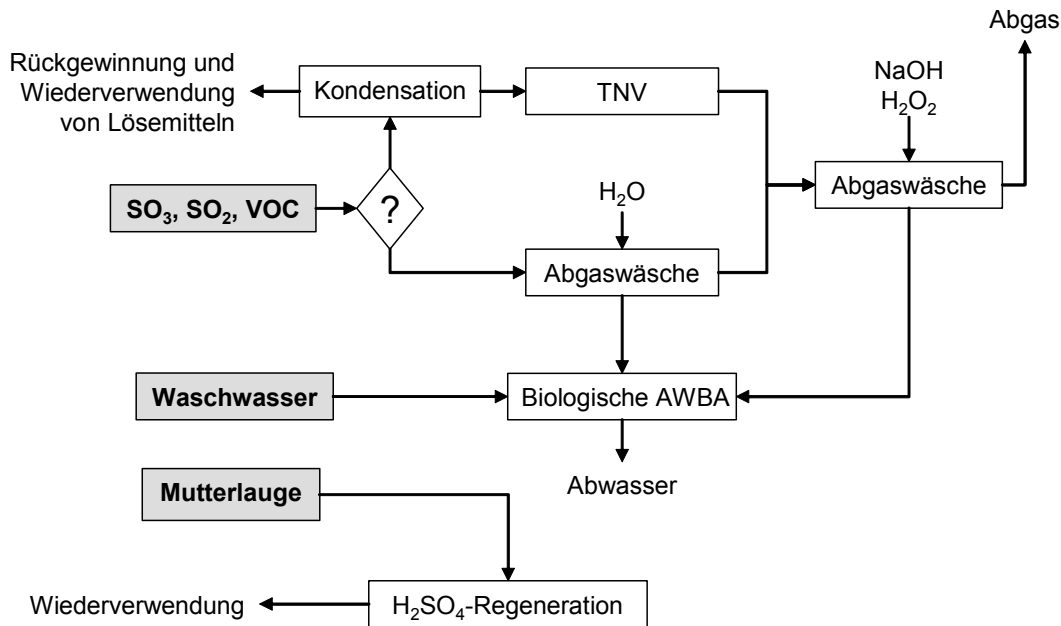


Abbildung 4.35: Bei Sulfonierungen mit SO<sub>3</sub> angewandte Minderungstechniken

**Abgas.** Falls halogenierte Lösemittel eingesetzt werden, wird die VOC-Fracht des Abgases mit dem Zweck der Rückgewinnung durch einen Kondensator geführt und nachfolgend durch thermische Nachverbrennung zerstört (Temperaturen von etwa 1100 °C und Verweilzeiten von 1 – 2 s), gefolgt durch eine Rauchgasbehandlung.

Sind die VOCs stark wasserlöslich, wird die thermische Nachverbrennung durch Absorption in einem Wasserwäscher ersetzt.

SO<sub>x</sub> wird in einem Reaktiv-Absorber mit NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ausgewaschen und zu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umgewandelt. Dies kann zu einer hohen SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Fracht im Gesamtabwasser führen.

**Mutterlauge.** Sulfonierung mit SO<sub>3</sub> hat den Vorteil, dass der Salzgehalt der Mutterlauge niedrig genug ist, um ihre Verarbeitung in einer Schwefelsäure-Wiederaufarbeitungsanlage zuzulassen.

**Waschwasser** wird in der biologischen AWBA behandelt.

**Erzielte Umweltvorteile**

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.



**Medienübergreifende Effekte**

Auswirkungen der Rückgewinnungs-/Minderungstechniken.

**Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

**Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anlass für die Umsetzung**

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[15, Köppke, 2000]

4.3.2.10 Abfallströme aus der Sulfochlorierung

Beschreibung

Die Hauptabfallströme aus der Sulfochlorierung sind:

- Abgase, die hauptsächlich HCl, aber auch Cl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> aus dem Einsatz von Thionylchlorid oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus dem Einsatz als Verdünnungsmittel sowie möglicherweise, abhängig vom organischen Feed, andere VOCs enthalten
- Mutterlaugen aus der Produktfiltration oder Phasentrennung. Sie enthalten hohe CSB-Frachten (Produktverluste, Nebenprodukte) und AOX-Frachten aufgrund unerwünschter Chlorierung
- Waschwasser, das geringere CSB/AOX-Frachten aufgrund von Produktverlusten und Nebenprodukten enthält
- Destillationsrückstand aus der Aufarbeitung flüssiger Produkte.

Tabelle 4.35 zeigt einige Beispieldaten für die Abfallströme aus Sulfochlorierungen, Abbildung 4.36 die angewandten Minderungstechniken.

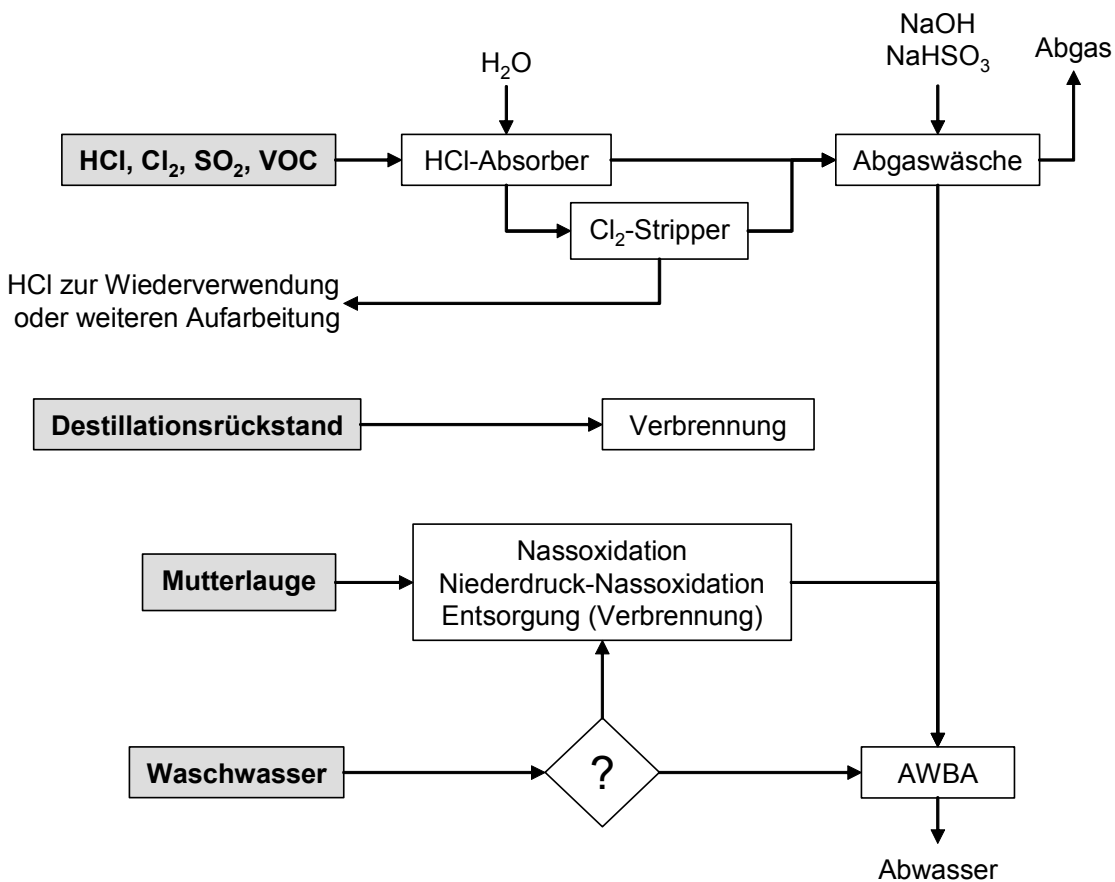


Abbildung 4.36: Behandlung von Abfallströmen aus Sulfochlorierungen

**Abgase.** In großen Mengen entstehendes und zurückgewonnenes HCl kann möglicherweise mit organischen Verbindungen und/oder Cl<sub>2</sub> befrachtet sein (für weitere Informationen vgl. Abschnitt 4.3.5.2). Die Verunreinigungen machen weitere Aufarbeitungsschritte notwendig (z. B. Strippung von Chlor). Außerdem kann der Einsatz eingeschränkt werden, um die Querkontamination anderer Prozesse zu verhindern. Der Gasstrom wird abschließend in einem Reaktivwäscher behandelt.

Die **Mutterlaugen** haben für gewöhnlich eine geringe Bioeliminierbarkeit und gleichzeitig hohe CSB/AOX-Frachten und werden mittels Nassoxidation, Niederdrucknassoxidation oder Verbrennung behandelt.

**Waschwässer** mit geringen refraktären Frachten werden in einer biologischen Behandlungsanlage behandelt.

**Destillationsrückstände** enthalten verschiedene Nebenprodukte (möglicherweise mit höheren Halogenierungsgraden) und werden verbrannt.

Abfallstrom	Kenngrößen	
[15, Köppke, 2000]		
Mutterlauge	CSB	5000 – 10000 mg/l
	BSB <sub>5</sub>	500 – 2000 mg/l
	Abbaubarkeit	30 – 60 %
	AOX	bis zu 40 mg/l

**Tabelle 4.35: Beispiel eines Abfallstroms aus der Sulfochlorierung**

### Erzielte Umweltvorteile

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

### Medienübergreifende Effekte

Auswirkungen der Rückgewinnungs-/Minderungstechniken.

### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

### Wirtschaftliche Aspekte

*Es liegen keine Informationen vor.*

### Anlass für die Umsetzung

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[15, Köppke, 2000]

### 4.3.2.11 Abwasserströme aus der Fermentation

#### Beschreibung

Fermentationsverfahren führen zur Entstehung unterschiedlicher hoch befrachteter Abwasserströme (vgl. auch Abschnitt 2.6). Tabelle 4.36 zeigt das Beispiel des Betriebes \*009A,B,D\*. Die organischen Frachten aller Abwasserströme weisen hohe Abbauraten auf und werden abschließend in einer biologischen Abwasserbehandlungsanlage behandelt. Kritischer Parameter und das Hauptproblem für eine zentrale biologische AWBA ist die N-Fracht. Deshalb werden Strategien verfolgt, wie dezentrale anaerobe Behandlung und Entfernung N-haltiger Verbindungen. Im Falle von \*009A,B,D\* ist eine der zentralen biologischen Behandlung vorgeschaltete, zusätzliche Nitrifikationsstufe im Bau.

#### Erzielte Umweltvorteile

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

#### Medienübergreifende Effekte

Auswirkungen der Rückgewinnungs-/Minderungstechniken.

#### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

#### Wirtschaftliche Aspekte

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anlass für die Umsetzung

Niedrigere Emissionswerte und verbesserter Wirkungsgrad im Falle einer Rückgewinnung.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[91, Serr, 2004, 99, D2 comments, 2005], \*009A,B,D\*

Abwasserstrom		Nachgeschaltete Behandlung	Menge	CSB		Bioeliminierbarkeit	BSB <sub>5</sub>		NH <sub>4</sub> -N	NaOH	Harnstoff	PO <sub>4</sub>
			m <sup>3</sup> /Tag	g/l	t/Tag	%	g/l	t/Tag	t/Tag	t/Tag	t/Tag	t/Tag
A	Destillationsrückstand aus der Abtrennung von Propanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>• anaerobe Vorbehandlung und nachfolgende Belüftung vor der zentralen biologischen Abwasserbehandlung</li> <li>• dezentrale Nitrifikation im Bau</li> <li>• Deaktivierung von GMO mit Kresol (Biozid), die auftretenden Kresol-Konzentrationen beeinflussen die biologische Behandlungsstufe nicht</li> </ul>	362	11	4	96	6	2,3	0,21			
B	Lösungen aus der Regeneration der Chromatographiesäulen		15		2,3	98		2,5		0,55		
C	Lösungen aus der Regeneration der Chromatographiesäulen		11		3,3	99		1,4		0,40		
D	Zentrale Wäsche der Abgase		95	23	2,2	98	19	1,8				
E	Fermentationsbrühe nach der Entfernung der Zellmasse		26	58	1,7	99	29	0,8	0,17			0,10
F	Zerstörung der Zellen und Zentrifugation		70		1,1	98		0,8		0,03		0,00
G	Zentrifugation		64		0,3	96		0,2	0,01			0,00
H	Permeat nach Chromatographiesäulen	Abtrennung von Harnstoff mittels Verdampfer, biologische Abwasserbehandlung	145	16	2,3	95					4,4	

Tabelle 4.36: Beispiele für Abwasserströme aus einer Fermentationsanlage

### 4.3.3 Rückgewinnung aromatischer Lösemittel und niederer Alkohole

#### Beschreibung

Aromatische Lösemittel, wie Toluol und niedrigsiedende Alkohole, wie Methanol, stellen bei weitem die Mehrheit der in den OFC-Bereichen eingesetzten Massenlösemittel dar. Insbesondere die Kosten von Toluol rechtfertigen die Maßnahmen für dessen Rückgewinnung. Folgende Aufgabenstellungen treten am häufigsten auf:

- das Produkt liegt in Toluol gelöst vor. Toluol wird zurückgewonnen und in einer gepackten Säule gereinigt, gefolgt von der Abtrennung einer Toluol/Wasser-Mischung (vgl. Abbildung 4.37)
- nach Abtrennung des Produkts erhält man eine Mischung aus Toluol und Methanol. Toluol und Methanol werden mittels diskontinuierlicher Destillation zurückgewonnen als Azeotrop, welches durch Zugabe Wasser in eine Toluol- und eine Methanol/H<sub>2</sub>O-Phase getrennt wird. Letztere wird kontinuierlich destilliert, um Methanol zu gewinnen (vgl. Abbildung 4.38)
- Toluol wird aus Abgasen zurückgewonnen (vgl. Abbildung 4.39)
- Toluol/Methanol-Mischungen werden aus Abgasen zurückgewonnen (vgl. Abbildung 4.40).

#### Erzielte Umweltvorteile

- Rückgewinnung wertvoller Stoffe
- geringere Emissionen
- Emissionswerte für Toluol <100 mg/m<sup>3</sup>.

#### Medienübergreifende Effekte

- Energieverbrauch für die Destillation, Dampferzeugung und Kühlung
- Kühlwasserverbrauch
- Aktivkohle muss recycelt werden.

#### Betriebsdaten

5 und 25 °C Kältefallen:            Input Toluol etwa 500 g/m<sup>3</sup>  
   Output Toluol etwa 51 g/m<sup>3</sup>.

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar im Falle der Rückgewinnung aus Abgasen.

An Standorten, wo bereits große Mengen von Abfalllösemittel verfügbar sind, ist die Rückgewinnung nicht wirtschaftlich [99, D2 comments, 2005].

Die Reinigung verbrauchter Lösemittel macht nur Sinn, wenn eine Wiederverwendung oder eine Möglichkeit der Vermarktung besteht.

Anforderungen an die Reinheit können die Wiederverwendung oder Recyclingmöglichkeiten für die Lösemittel/Nebenprodukte, z. B. bei der Herstellung von Pharmawirkstoffen, einschränken.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Die Wirtschaftlichkeit der Rückgewinnung eines Lösemittels hängt ab von:

- dem Vergleich der Betriebskosten und dem Marktpreis, falls die Rückgewinnungsanlagen bereits vorhanden sind
- der Amortisationszeit für die Investition, falls die Rückgewinnungsanlagen erst noch aufgebaut werden müssen.

### **Anlass für die Umsetzung**

Kostenvorteile.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[9, Christ, 1999]

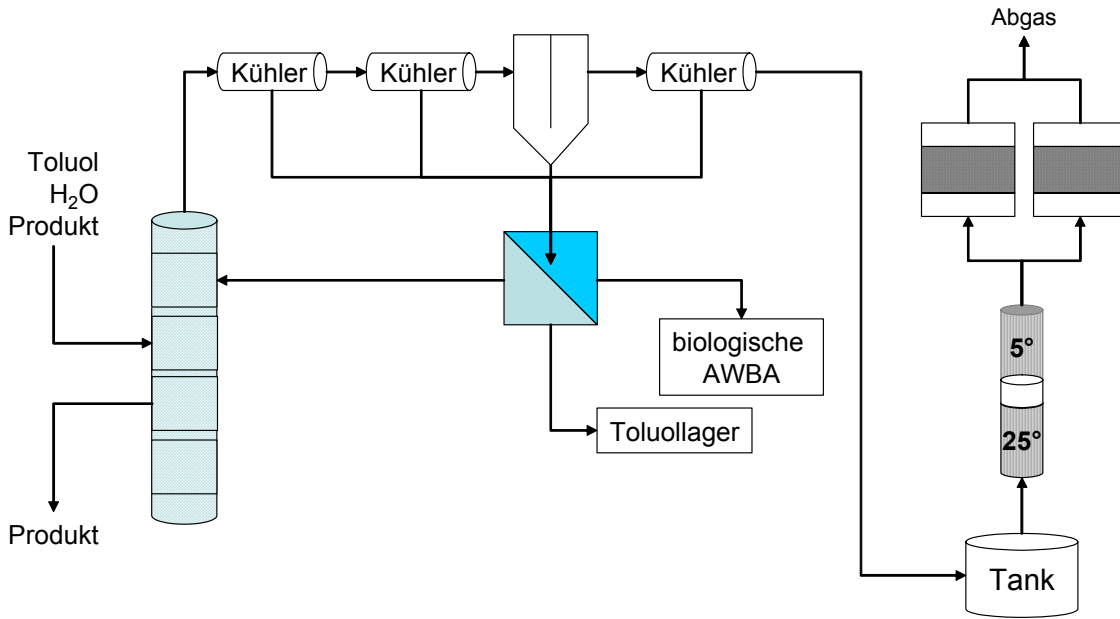


Abbildung 4.37: Rückgewinnung von Toluol

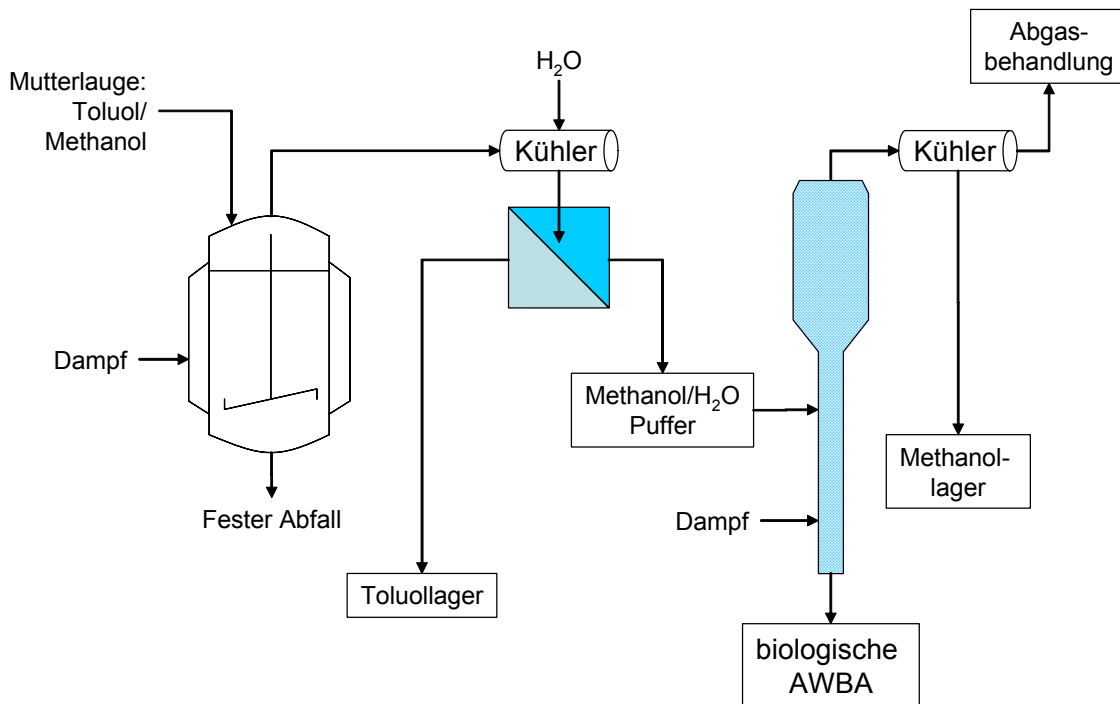


Abbildung 4.38: Rückgewinnung und Trennung einer Toluol/Methanol-Mischung



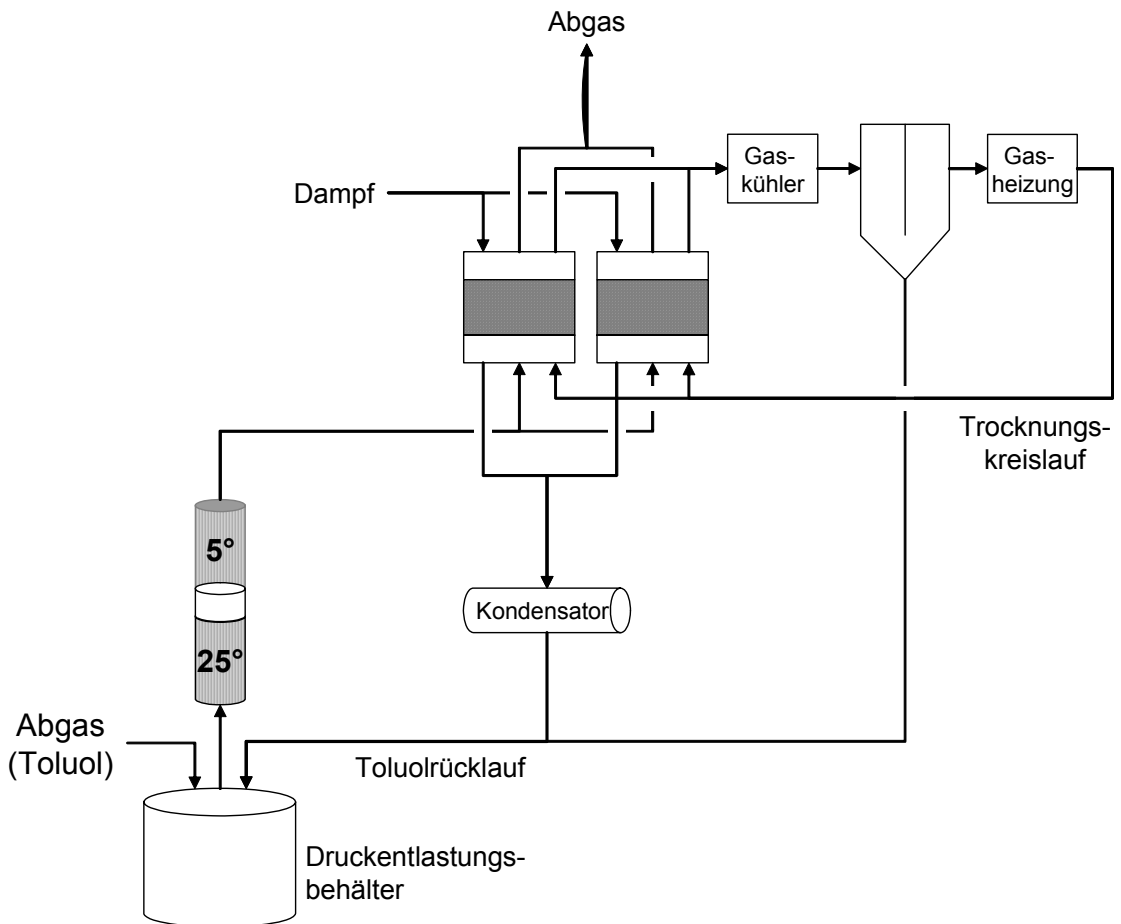


Abbildung 4.39: Rückgewinnung von Toluol aus Abgasen

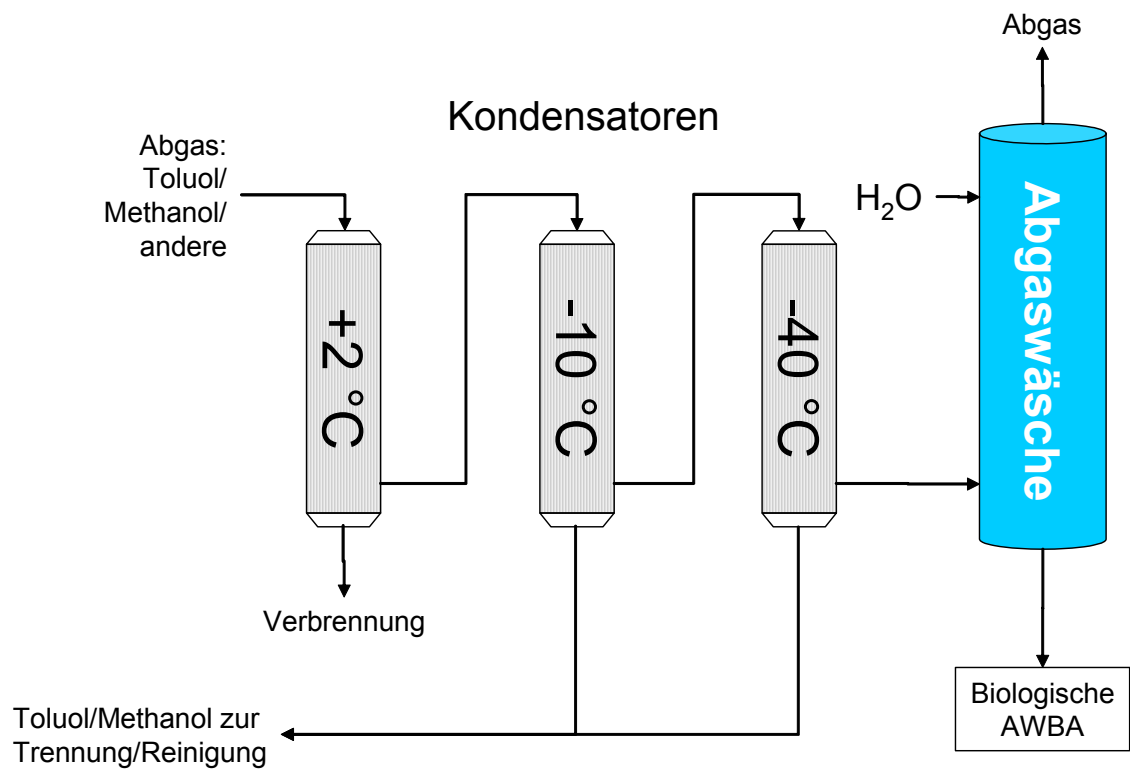


Abbildung 4.40: Rückgewinnung einer Toluol/Methanol-Mischung aus Abgasen

### 4.3.4 Wiederverwendung von Lösemitteln und Nebenprodukten

#### Beschreibung

Immer wenn eine Wiederverwendung von Nebenprodukten möglich ist, reduziert dies das zu behandelnde Abfallaufkommen und die damit verbundenen Emissionen. Ein gängiges Beispiel ist die nochmalige Verwendung von destillierten Lösemitteln aus der vorigen Charge für die nächste Charge.

#### Erzielte Umweltvorteile

Reduktion des zu behandelnden Abfallaufkommens und der damit verbundenen Emissionen.

#### Medienübergreifende Effekte

Energieverbrauch für die Destillation.

#### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Anforderungen an die Reinheit können die Optionen für die Wiederverwendung von Lösemitteln/Nebenprodukten bei der Herstellung pharmazeutischer Wirkstoffe einschränken.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile durch niedrigere Entsorgungskosten.

#### Anlass für die Umsetzung

Kostenoptimierung und Umweltvorteile.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[62, D1 comments, 2004]

### 4.3.5 Abgasbehandlung

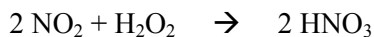
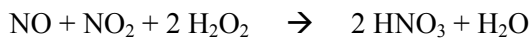
#### 4.3.5.1 Rückgewinnung von NO<sub>x</sub> aus Abgasen

##### Beschreibung

Die Nitrierung ist an Produktionsstandorten für Explosivstoffe der bedeutendste Verfahrensschritt. Die Rückgewinnung von Abfallsäuren ist sehr wichtig für die Kostenkontrolle.

Um Salpetersäure aufzukonzrieren, wird das Wasser durch Gegenstromextraktion mit 92 – 95 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entfernt. Als Kopfprodukt wird eine 98 – 99 % HNO<sub>3</sub> gewonnen. Als Sumpfprodukt wird eine 63 – 68 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten, welche durch Strippen mit Verbrennungsabgasen auf 93 % oder durch Vakuumdestillation auf 96 – 98 % konzentriert werden kann. Salpetersäure kann auch durch Destillation über Magnesiumnitrat aufkonzentriert werden. Schwefelsäure wird durch Erhitzen oder durch Injektion von Dampf von Salpetersäure und Nitroverbindungen befreit [6, Ullmann, 2001].

NO<sub>x</sub> wird in Abgasen aus der Reaktion, den Vorlagebehältern, Zentrifugen und Pufferbehältern durch Wäsche zurückgewonnen (siehe Abbildung 4.41). Die ersten drei Absorptionstürme werden mit Wasser betrieben, der letzte mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird zur Oxidation von NO verwendet:



Dies verbessert die Absorptionseffizienz drastisch und das emittierte NO<sub>x</sub> besteht aus >98 % NO<sub>2</sub>.

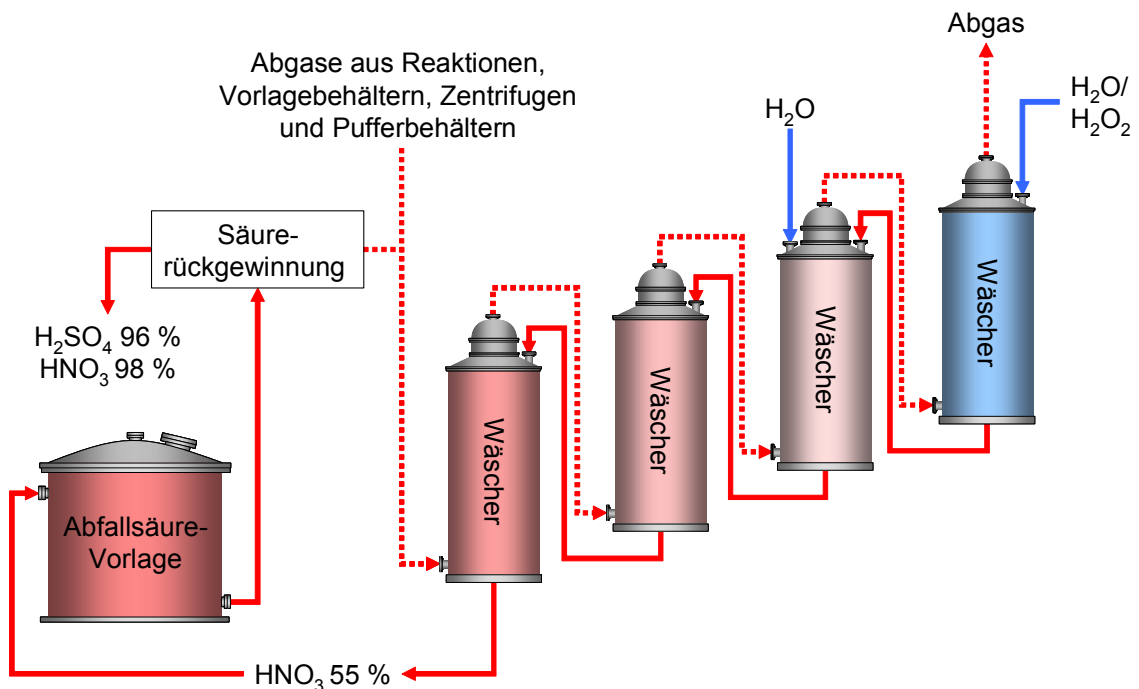


Abbildung 4.41: Rückgewinnung von NO<sub>x</sub> aus Abgasen mit einer Wäscherkaskade

##### Erzielte Umweltvorteile

- effiziente Rückgewinnung von NO<sub>x</sub> aus Abgasen
- niedrigere Emissionswerte.

### Medienübergreifende Effekte

Energie- und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verbrauch.

Emittiertes NO <sub>x</sub>	
kg/Stunde	mg/m <sup>3</sup>
0,87 – 1,69	113 – 220

Tabelle 4.37: NO<sub>x</sub>-Emissionen aus der Rückgewinnung von NO<sub>x</sub> aus Abgasen

### Betriebsdaten

- Volumenstrom zur Wäscherkaskade: 7700 m<sup>3</sup>/Stunde
- Waschmedium: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 15 %.

### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

### Wirtschaftliche Aspekte

Kostenvorteile.

### Anlass für die Umsetzung

Siehe Erzielte Umweltvorteile.

### Referenzliteratur und Beispielanlagen

\*098E\*, \*099E\*

### 4.3.5.2 Rückgewinnung von HCl aus Abgasen

#### Beschreibung

HCl wird aus Rauchgasen, die bei der thermischen Nachverbrennung von Abgasen aus Chlorierungsprozessen entstehen, zurückgewonnen. Das Rauchgas enthält noch Chlor, welches von der erhaltenen wässrigen HCl abgetrennt wird und in einer zweiten (letzten) Absorptionsstufe behandelt wird (siehe Abbildung 4.42).

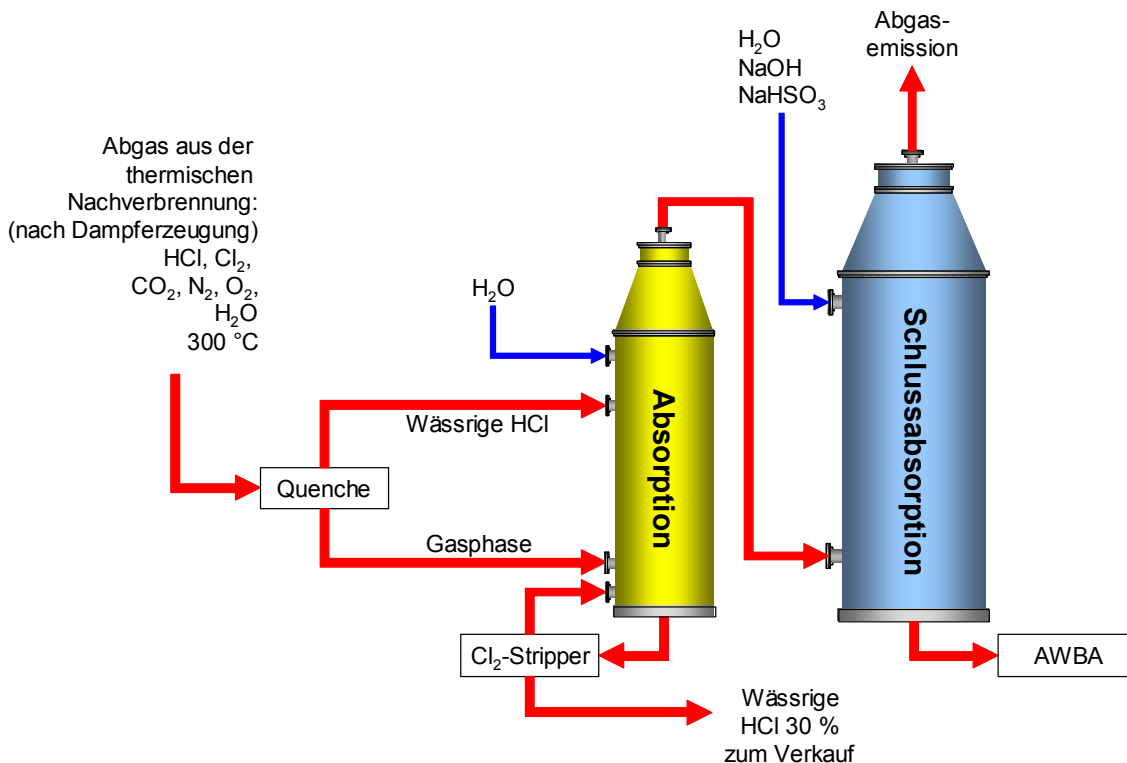


Abbildung 4.42: HCl-Rückgewinnung aus Rauchgas

#### Erzielte Umweltvorteile

- 99,95 % Rückgewinnung von HCl aus dem Abgasstrom
- Einsparung von NaOH für die Neutralisation
- durch die thermische Nachverbrennung ist die zurückgewonnene HCl rein genug für den Verkauf
- die Vorteile aus der HCl-Rückgewinnung begünstigen die Installation der thermischen Nachverbrennung mit hohem VOC-Reduktionsgrad
- die erzielten Emissionswerte sind in Tabelle 4.38 dargestellt.

Parameter	Einheit	[15, Köppke, 2000]
org. C	mg/m <sup>3</sup>	<3,1 – 9,0
CO	mg/m <sup>3</sup>	<5
HCl	mg/m <sup>3</sup>	<2,4 – 4,4
Cl <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup>	<0,1
SO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup>	<0,6
NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup>	<0,012
Staub	mg/m <sup>3</sup>	1,2 – 3,8
Dioxine	ng/m <sup>3</sup>	0,083 – 0,09

Tabelle 4.38: Erzielte Emissionswerte im Abgas nach der Rückgewinnung von HCl

Parameter	Einheiten	[15, Köppke, 2000]
Volumen	m <sup>3</sup> /d	111
NaOH	mg/l	4226
Abfiltrierbare Stoffe	mg/l	19
DOC	mg/l	17
CSB	mg/l	17
Cl	mg/l	18500
SO <sub>4</sub>	mg/l	11100
NH <sub>4</sub> -N	mg/l	<0,2
NO <sub>2</sub> -N	mg/l	<0,2
NO <sub>3</sub> -N	mg/l	1,2
P gesamt	mg/l	0,4
AOX	mg/l	<0,5
Methanol	mg/l	<0,3
Aceton	mg/l	<0,1
CCl <sub>4</sub>	µg/l	<0,3
o-Dichlorbenzol	µg/l	<2,3
o-Chlortoluol	µg/l	<1,1
p-Chlortoluol	µg/l	<1,2
Toluol	µg/l	<1
o-Xylol	µg/l	<1,1
p-Xylol	µg/l	<1,8

Tabelle 4.39: Erzielte Abwasserwerte am Auslauf der letzten Absorptionsstufe

### Medienübergreifende Effekte

Keine medienübergreifenden Effekte im Vergleich zur herkömmlichen Absorption.

### Betriebsdaten

Einlass zur Quenche	Einheiten	[15, Köppke, 2000]
Volumenstrom	m <sup>3</sup> /h	Ungefähr 3000
Sauerstoff	kg/h	298
Stickstoff		2458
CO <sub>2</sub>		321
HCl		710
Cl <sub>2</sub>		57
H <sub>2</sub> O		253

Tabelle 4.40: Massenstrom zum HCl-Rückgewinnungssystem

## Anwendbarkeit

Anwendbar für alle HCl-reichen Abgasströme, u.a:

- Halogenierungen
- Sulfochlorierungen
- Phosgenierungen
- Veresterungen mit Säurechloriden
- oder vergleichbare Prozesse.

Aufgrund des Azeotrops bei 20.4 % HCl erfordert die Produktion konzentrierter Salzsäure aus einem Gasstrom mit niedriger HCl-Konzentration einen vergleichsweise höheren Aufwand, weil entweder der Druck erhöht oder die Temperatur gesenkt werden muss oder beides [62, D1 comments, 2004].

Beispiele

- \*085B\*: Rückgewinnung von HCl aus einem Abgasstrom aus der Veresterung mit  $\text{SOCl}_2$  [68, Anonymous, 2004]
- \*069B\*: Rückgewinnung von HCl aus einem Abgasstrom aus der Chlorierung mit  $\text{SOCl}_2$ , die zurückgewonnene HCl wird am Standort wieder eingesetzt.

## Wirtschaftliche Aspekte

- vorausgesetzt, dass das Abgas ohnehin behandelt worden wäre, wird nur der Kostenvorteil aus dem Verkauf der zurückgewonnen HCl berücksichtigt (siehe Tabelle 4.41)
- Einsparung von NaOH für die Neutralisation.

Betriebsstunden pro Jahr	6000
Zurückgewonnene HCl (30 %), kg pro Stunde	2279
Preis pro kg HCl (30 %)	EUR 0,05 (DEM 0,1)
Kostenvorteil pro Jahr	EUR 699000 (DEM 1368000)

**Tabelle 4.41: Kostenvorteile durch die Rückgewinnung von HCl**

## Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

## Referenzliteratur und Beispielanlagen

[15, Köppke, 2000] \*085B\*

4.3.5.3 HCl-Minderung durch Abgaswäsche

Beschreibung

Abbildung 4.43 und Abbildung 4.44 zeigen HCl-Emissionswerte (Konzentrationen und Massenströme) aus Punktquellen (vertikale Balken stellen die Maximal- und Minimalwerte dar). Die dargestellten Daten sind den Tabellen 3.1 und 3.2 entnommen. Die erhaltenen Daten weisen folgende Merkmale auf:

- Emissionen aus einem oder mehreren Wäschern mit verschiedenen Waschmedien (z. B. H<sub>2</sub>O, NaOH)
- 13 der 21 Referenzen berichten HCl-Emissionskonzentrationen von 1 mg/m<sup>3</sup> oder weniger
- chemische Prozesse (insbesondere die Chlorierung) können höhere Konzentrationen verursachen, können aber mit niedrigen Massenströmen betrieben werden.

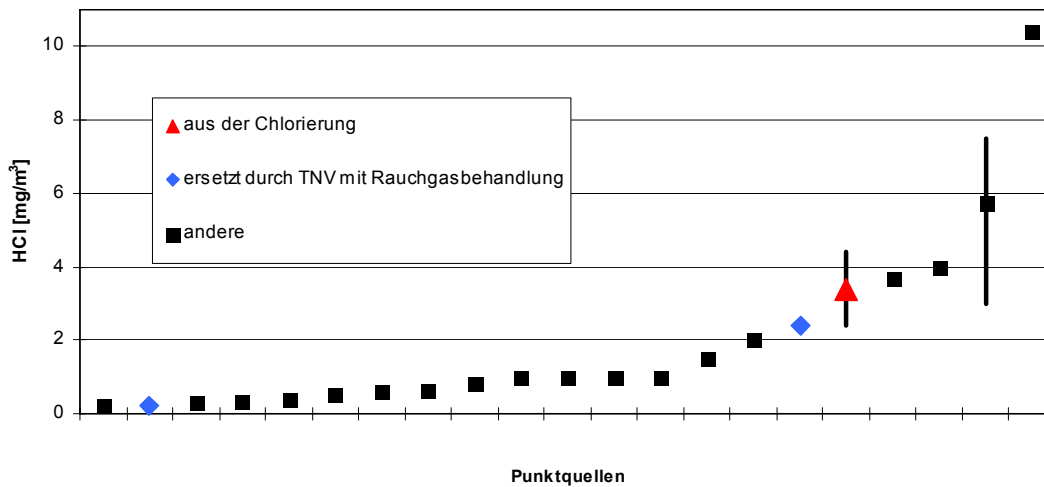


Abbildung 4.43: Konzentrationswerte von HCl-Emissionen aus Punktquellen

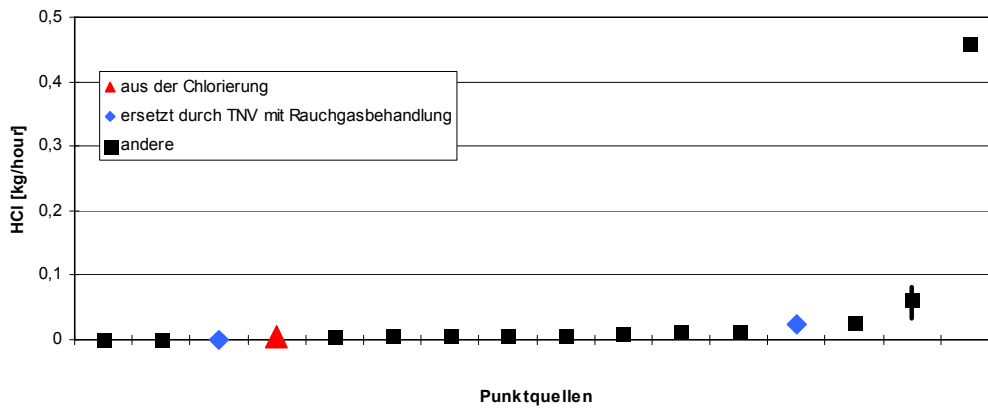


Abbildung 4.44: Massenstromwerte von HCl-Emissionen aus Punktquellen

Erzielte Umweltvorteile

Entfernung von HCl aus Abgasen und niedrigere Emissionswerte.



**Medienübergreifende Effekte**

Wasser- und Chemikalienverbrauch.

**Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar. Wäscher gehören zur Standardausstattung.

**Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anlass für die Umsetzung**

HCl-Emissionswerte.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

Alle Beispielanlagen verwenden Wäscher.

4.3.5.4 Rückgewinnung von Brom und HBr aus Abgasen

Beschreibung

Bromierungsprozesse erzeugen eine Anzahl von Abgasströmen die Bromwasserstoff und Brom enthalten. Die Abgasströme werden durch Abgaswäsche gereinigt bevor sie in die Luft abgeleitet werden. Zusätzlich entstehen während des Befüllens von Bromlager- und Tagesvorratsbehältern durch Verdrängung bromreiche Luftströme. Diese entstehen ebenso während der Druckentspannung von mobilen Isolier- und Lagerbehältern, die mit trockener Druckluft bei leichtem Überdruck entleert werden. Die Anlagenbereiche im Produktionsgebäude sind sowohl mit einer allgemeinen als auch mit einer lokalen Absaugung ausgerüstet. Da die Möglichkeit der Leckage von Bromverbindungen in diese Bereiche besteht, ist es erforderlich, die Absaugluft einer Wäsche zuzuleiten bevor sie in die Luft abgeleitet wird.

Eine Reihe von miteinander verbundenen Wäschersystemen wird eingesetzt, um Bromwasserstoff, Brom und mögliche Spuren flüchtiger bromierter oder anderer organischer Verbindungen aus Prozessabgasen und der Raumluftabsaugung der Bromierungsanlage zurückzugewinnen oder zu entfernen. Abbildung 4.45 veranschaulicht die Anordnung am Standort von \*007I\*.

Die Endkonzentration der Bromwasserstoffsäure von 46 Gew.-% HBr wurde zusammen mit der kombinierten Kapazität der Arbeits- und Hauptreservebehälter so gewählt, dass mindestens der gesamte Bromwasserstoff, der bei einer Reaktorcharge entsteht, absorbiert werden kann.

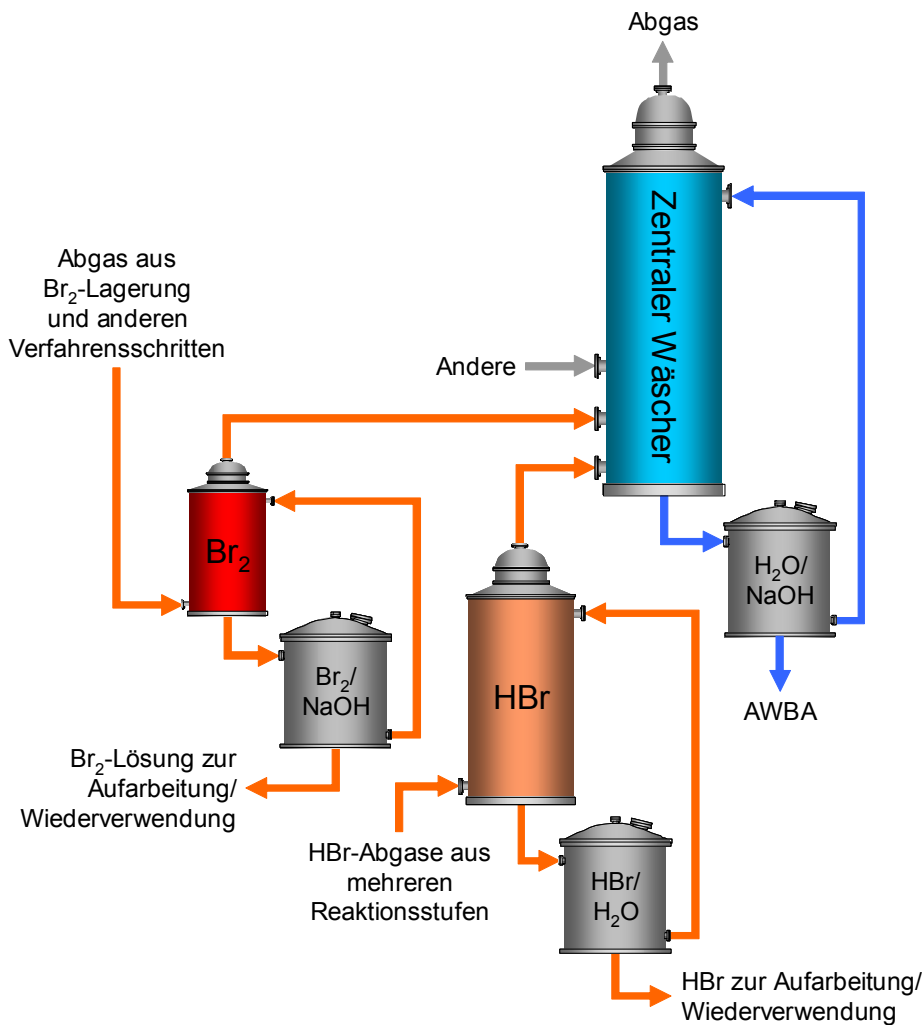


Abbildung 4.45: Wäschersystem zur Rückgewinnung/Entfernung von HBr und Br<sub>2</sub>

### Erzielte Umweltvorteile

Rückgewinnung wertvoller Materialien für den Wiedereinsatz/Verkauf anstelle der Emission in Luft oder Wasser.

Tabelle 4.42 zeigt die Emissionen in die Luft im Beispiel von \*007I\*.

*007I*	Nach dem zentralen Wäscher (Jahresmittel für 2002)	
	mg/m <sup>3</sup>	kg/Stunde
<b>Br<sub>2</sub></b>	1,6	0,007
<b>HBr</b>	unter der Nachweisgrenze	
<b>Organische Bromide</b>	20,0	0,1

Tabelle 4.42: Emissionen aus einem System zur Rückgewinnung/Entfernung von HBr/Br<sub>2</sub>

### Medienübergreifende Effekte

Keine medienübergreifenden Effekte im Vergleich zu einer herkömmlichen Absorption.

### Betriebsdaten

Bezüglich der Massenströme in die Wäscher, siehe Tabelle 4.30.

### Anwendbarkeit

- anwendbar auf alle HBr-reichen Abgasströme (im vorliegenden Beispiel 11350 kg HBr und 750 kg Br<sub>2</sub> pro Charge)
- die aus einem Wäscher erhaltene HBr kann eine organische Fracht enthalten. Dies kann eine Reinigung erforderlich machen, bevor die HBr wiederverwendet/verkauft werden kann.

### Wirtschaftliche Aspekte

- vorausgesetzt, dass das Abgas ohnehin behandelt worden wäre: Kostenvorteil aus dem Verkauf der zurückgewonnenen HBr
- Einsparung von NaOH für die Neutralisation.

### Anlass für die Umsetzung

Kostenvorteile.

### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[75, Trenbirth, 2003], \*007I\*

### 4.3.5.5 Absorption von überschüssigem Chlor aus Abgasen

#### Beschreibung

Chlorfrachten in Abgasen aus Chlorierungen können durch Reaktion mit dem organischen Rohmaterial in Gegenwart von UV-Licht absorbiert werden (siehe Abbildung 4.46). Das teilweise halogenierte organische Edukt wird für die nächste Charge gelagert oder dem kontinuierlichen Prozess zugeführt.

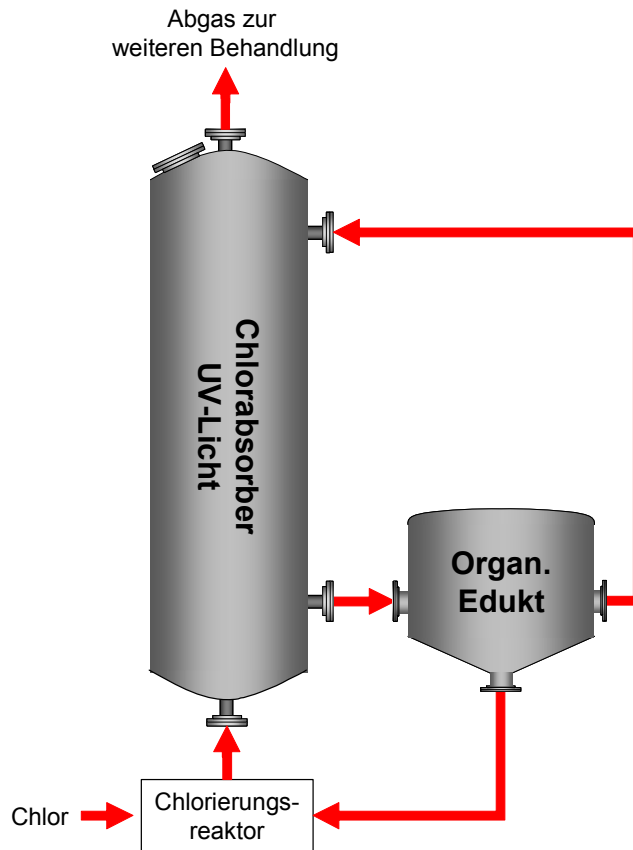


Abbildung 4.46: Absorption von überschüssigem Chlor

#### Erzielte Umweltvorteile

- Absorption und Wiederverwendung von ungefähr 80 % der Chlorfracht aus hoch beladenen Strömen
- Entlastung nachgeschalteter Technik.

#### Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

#### Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar auf die Halogenierung aliphatischer Verbindungen.

**Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anlass für die Umsetzung**

Effektive Nutzung von Chlor und Entlastung nachgeschalteter Technik.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[15, Köppke, 2000]

4.3.5.6 Kondensation von VOCs aus Reaktoren und Destillationen

Beschreibung

Die Kondensation von VOCs aus Reaktoren und Destillationen wird durch indirekte Kühlung von hoch beladenen Abgasen erreicht bevor diese einer nachgeschalteten Abgasbehandlung zugeführt werden. Auf die Kondensation folgt die Trennung der Gas- und Flüssigphase. Abhängig von der jeweiligen Situation (z. B. Rückflussverfahren oder erforderliches Temperaturprofil der Destillationskolonne) wird das Kondensat danach in den Prozess zurückgeführt oder zur Wiederverwendung gelagert. Abbildung 4.62 vermittelt einen Überblick. Die Anzahl der Kühlstufen und die angewandte(n) Temperatur(en) hängen vom jeweiligen Lösemittel ab.

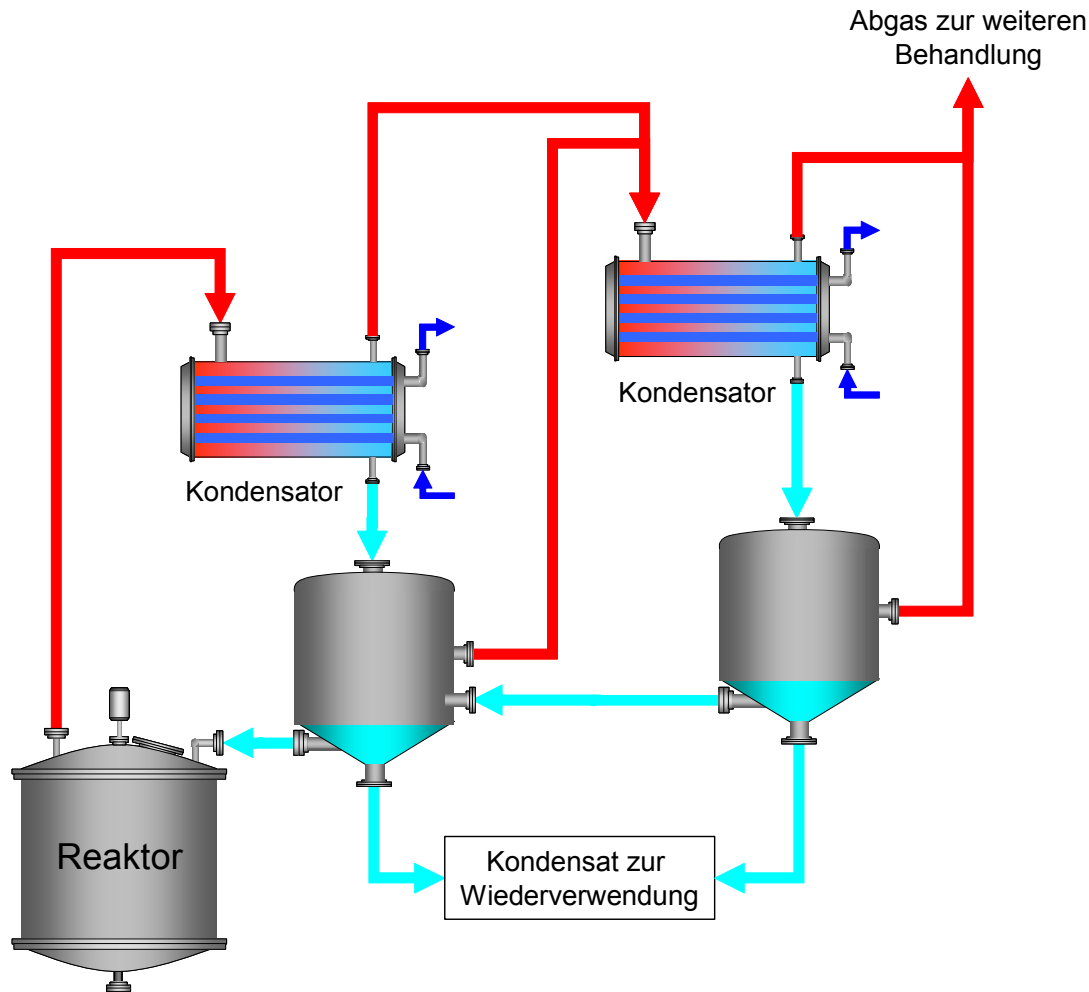


Abbildung 4.47: Zweistufige Kondensation nach einem Reaktor

Erzielte Umweltvorteile

- Reduktion und Wiederverwendung der VOC-Fracht an der Quelle, vor der Vermischung mit anderen Abgasströmen
- Leistung: 70 – 95 % (in Abhängigkeit vom jeweiligen Fall)
- es wird eine geringere nachgeschaltete Emissionsminderungskapazität benötigt.

Medienübergreifende Effekte

Verlagerung von Schadstoffen vom Abgaspfad in die flüssige Phase.

**Betriebsdaten**

- für gewöhnlich indirekte Kühlung mit Eis oder verschiedenen Soletypen oder Verwendung von Öl als Medium
- erforderliche Temperaturen:  
[15, Köppke, 2000]: Lösemittel wie Toluol oder i-Butanol meistens unter -50 °C  
[68, Anonymous, 2004]: Für Toluol zwei Stufen a) gekühltes Wasser 5 °C, b) Sole -25 °C  
[9, Christ, 1999]: Für Toluol a) 25 °C, b) 5 °C mit nachgeschalteter Aktivkohleabsorption.

**Anwendbarkeit**

Anwendbar für alle gängigen Lösemittel.

In Umgebungen mit durch die geographische Lage bedingter hoher Luftfeuchtigkeit oder bei Abgasen mit hohem Feuchtigkeitsgehalt können Einschränkungen auftreten, insbesondere im Fall der kryogenen Kondensation [62, D1 comments, 2004], [99, D2 comments, 2005].

**Wirtschaftliche Aspekte**

- normalerweise niedrige Kapitalkosten
- normalerweise niedrige Betriebskosten.

In Abhängigkeit von der Flüchtigkeit des Lösemittels und dem benötigten Kühlmedium können die Kapital-/Betriebskosten hoch sein.

**Anlass für die Umsetzung**

Temperatureinstellung, Einsparung bei der nachgeschalteten Emissionsminderungskapazität, Grenzwerte (VOC-Richtlinie).

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[15, Köppke, 2000], \*002A\*, \*003F\*, \*006A,I\*, \*017A,I\*, \*018A,I\*, \*019A,I\*, \*020A,I\*, \*022F\*, \*023A,I\*, 037A,I

### 4.3.5.7 Thermische Nachverbrennung von VOCs und Mitverbrennung von flüssigen Abfällen

#### Beschreibung

Die Herstellung organischer Chemikalien in Mehrproduktanlagen erfordert sowohl Flexibilität hinsichtlich der angewandten Prozesse als auch die sichere Beherrschung der Abfallströme. Das Emissionsminderungssystem muss mit Kohlenwasserstoffen und stickstoff-, chlor-, brom- und schwefelhaltigen Verbindungen zurechtkommen, auch bei häufigem Lastwechsel. Eine mögliche Lösung ist der Einsatz thermischer Nachverbrennung von Abgasen in Kombination mit der Verbrennung flüssiger Abfallströme. Die thermische Nachverbrennung/Verbrennung kann

- VOC-Spitzenlasten
- Spitzenlasten organischer Flüssigabfälle
- Spitzen mit niedrigem Heizwert
- Erdgas als Stützbrennstoff

handhaben, auch alle gleichzeitig. Durch Einstellung der passenden Verbrennungstemperatur und Verweilzeit können halogenierte Verbindungen verarbeitet werden. VOC-arme, geruchsbelastete Ströme, z. B. aus der standorteigenen Abwasserbehandlungsanlage, dienen als Verbrennungsluft. Abbildung 4.48 zeigt eine modulare Anlagenanordnung [34, Schwarting, 2001].

- (1) Abgassammelsystem mit druckstoßfesten Ventilatoren, statischen Flammenfiltern und dynamischem, rückzündsicherem Eindüsen
- (2) Verbrennungseinheit mit DeNO<sub>x</sub>-Funktion und Abhitzeessel zur Dampferzeugung
- (3) Lagebehälter für NH<sub>3</sub> (DeNO<sub>x</sub>), Waschmedien (NaOH, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- (4) System zur Entfernung von sauren Gasen und Halogenen
- (5) System zur Unterdrückung von Dampfvolken.

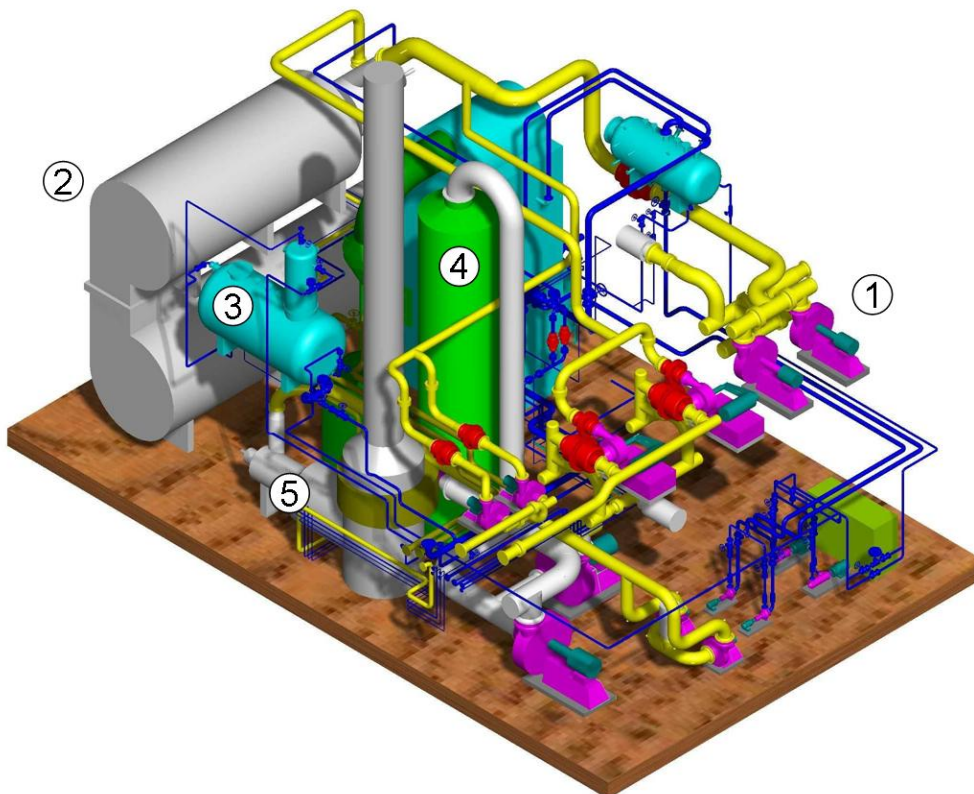


Abbildung 4.48: Modulare Anlage zur thermischen Behandlung von Abgasen und Flüssigabfällen



### Erzielte Umweltvorteile

- VOC-Reduktionsgrade von bis zu 99,99 %. Die erreichbaren Emissionswerte sind in Tabelle 4.43 dargestellt.

Parameter	Einheit	[34, Schwarting, 2001]	*019A,I*	
			Beladung mit N-haltigem Lösemittel	Dioxin-Beprobung
org. C	mg/m <sup>3</sup>	<1	0,6	0,8
CO	mg/m <sup>3</sup>	<1	17	19
HCl/Cl <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup>	<5	0,37	0,51
HBr/Br <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup>	<5		
SO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup>	<20	0,08	0,09
NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup>	<80	25	26
NH <sub>3</sub>	mg/m <sup>3</sup>		0,71	0,77
DeNO <sub>x</sub> – Grad	%	bis zu 97	96,08	
Dioxine	ng/m <sup>3</sup>	<0,05		<0,001
		Garantiewerte	Beprobung im Testlauf	

**Tabelle 4.43: Erreichbare Emissionswerte für die thermische Abgasbehandlung**

- Reduktion des Primärenergieverbrauchs im Fall von hohen Heizwerten
- Entsorgungsoption für flüssige Abfälle, die nicht zurückgewonnen werden können und für wässrige Ströme mit niedrigem Heizwert, die für eine biologische Abwasserbehandlung ungeeignet sind
- keine Emissionsspitzen.

Hinsichtlich weiterer Informationen, siehe auch Tabelle 3.1, Tabelle 3.2 und Kapitel 4.3.5.18 und 4.3.5.19.

### Medienübergreifende Effekte

- keine Verlagerung von organischen Frachten auf den Abwasserpfad
- hoher Energieverbrauch bei niedrigen Heizwerten
- die Menge der gelösten Feststoffe und die festen Rückstände aus der Verbrennung müssen berücksichtigt werden.

#### Bei Mitverbrennung von flüssigen Abfällen:

- Entlastung der biologischen AWBA von toxischen/schlecht abbaubaren Frachten
- die standorteigene Entsorgung vermeidet die Notwendigkeit des Transports von gefährlichen Abfällen
- Substitution von Primärenergie.

### Betriebsdaten

- ungefähr 500 kg/Stunde flüssige Abfälle
- DeNO<sub>x</sub>-Einheit: 950 – 1000 °C (SNCR) oder SCR.

**Anwendbarkeit**

Die thermische Nachverbrennung ist eine bewährte Methode zur Zerstörung von VOCs und insbesondere gefährlicher Luftschadstoffe. Sie erbringt die höchsten Reduktionsgrade und ist für fast jede VOC-Quelle geeignet, u.a. für Abgase aus Prozessen, Lagerbehältern, Materialförderung, Behandlungs-, Lager- und Entsorgungsanlagen. Tabelle 4.44 gibt eine Übersicht über die Grenzen/Einschränkungen. In Abhängigkeit von der jeweiligen Situation können zusätzliche Optionen realisiert werden:

- zweistufige Brenner für Abgase mit niedriger Sauerstoffkonzentration die Stickstoffverbindungen enthalten [99, D2 comments, 2005]
- Staubabscheider, z. B. einen nassen Elektrofilter, "WESP", \*020A,I\*
- Rückgewinnung von HCl oder HBr (siehe auch Kapitel 4.3.5.3 und 4.3.5.4)
- Systeme mit inerter Sammelleitung und einer automatischen Absperrung zur Verbrennung hin können mit bis zu 50 % der UEG betrieben werden.

	Grenzen/Einschränkungen
Typische Volumeströme	90 – 86000 m <sup>3</sup> /h
Temperatur	750 – 1200 °C
VOC-Konzentration im Abgas	<25 % UEG
Verweilzeiten	0,5 – 2 Sekunden
Referenz	[31, European Commission, 2003]

**Tabelle 4.44: Übersicht zu Grenzen und Einschränkungen der thermischen Abgasbehandlung**

Beispiel von \*093A,I\*:

- unempfindlich gegenüber Schadstoffschwankungen
- niedriger Verbrauch an Stützbrennstoff, autotherm ab 2 g/m<sup>3</sup> organischem C
- niedrige Betriebskosten.

Einschränkungen:

Abgase z. B. aus Hydrierungen; Ströme, die erhöhte Konzentrationen an Silanen enthalten; Abgase aus der Sterilisation mit Ethylenoxid usw. sollten aus Sicherheitsgründen oder wegen der möglichen negativen Auswirkung auf die Funktionalität der Anlage nicht an eine thermische Nachverbrennung angeschlossen werden [99, D2 comments, 2005].

**Wirtschaftliche Aspekte**

Die wirtschaftliche Bilanz hängt vom Einzelfall ab. Tabelle 4.45 zeigt eine Übersicht. Die Verbrennung von flüssigen Abfällen (nicht rückgewinnbare Lösemittel) und die gleichzeitige Herstellung von Prozessdampf (Substitution von Primärenergie) können zu einer schnellen Amortisation führen [34, Schwarting, 2001]. Werden HCl oder HBr zurückgewonnen, so sind diese nicht mit organischen Verbindungen belastet und können direkt vermarktet werden.

	Kosten	Wirtschaftliche Vorteile
<b>Investition</b>	Kapitalkosten	
<b>Betrieb</b>	Stützbrennstoff	Herstellung von Dampf
		Eingesparte Entsorgungskosten
		Kosten für die Abwasserbehandlung
		HX-Rückgewinnung

**Tabelle 4.45: Übersicht zu Kosten und wirtschaftlichen Vorteilen der thermischen Abgasbehandlung**

Verbrauchte Lösemittel werden verbrannt, um den Transport zur Abfallentsorgung und den unnötigen Verbrauch von Erdgas zu vermeiden. Erdgas wird in diesem Fall nur eingesetzt, um die Verbrennungsanlage auf die erforderliche Temperatur zu bringen. Die Kapazität zur Verbrennung von Lösemitteln gründet auf der Tatsache, dass die UEG der VOC-Konzentration nicht überschritten werden sollte. Eine Berechnung wird entsprechend Tabelle 4.46 durchgeführt [62, D1 comments, 2004].

An Standort von \*038F\* ist die Verbrennungsanlage für die Verbrennung von ungefähr 300 kg verbrauchter Lösemittel/Stunde ausgelegt (Verbrennungsfaktor = 40 MJ/kg). Dies spart 400 m<sup>3</sup> Erdgas/Stunde. In einem Jahr werden in der Verbrennungsanlage 2500 Tonnen verbrauchte Lösemittel verbrannt, was insgesamt zur Einsparung von 3300000 m<sup>3</sup> Erdgas/Jahr führt. Nimmt man für Erdgas einen Preis von EUR 0,134/m<sup>3</sup> an, dann liegen die Einsparungen bei mehr als EUR 440000/Jahr. Das Verbrennen von verbrauchten Lösemitteln bringt niedrigere Betriebskosten mit sich, und erlaubt so eine Amortisation der getätigten Investition. Die Verbrennungsanlage stellt außerdem 50 % des am Standort benötigten Dampfes her.

Kapazität zur Verbrennung verbrauchter Lösemittel	60 Liter/Stunde
Verbrennungsfaktor für verbrauchte Lösemittel	45 MJ/kg
Dichte der verbrannten verbrauchten Lösemittel	0,8 kg/Liter
Verbrennungsfaktor für Erdgas	31 MJ/m <sup>3</sup>
Preis für Erdgas	EUR 0,134/m <sup>3</sup>
Eingespertes Erdgas	69 m <sup>3</sup> /Stunde
Kosteneinsparung bei Einsatz von Lösemittel als Brennstoff	EUR 9,25/Stunde

**Tabelle 4.46: Berechnung der Kosteneinsparung durch die Substitution von Erdgas**  
 Der Preis für Erdgas basiert auf statistischen Werten. Der gewählte Wert bezieht sich auf die ersten drei Monate in 2004, für Verbraucher mit einem jährlichen Umsatz von 25000000 m<sup>3</sup>/Jahr und einem Betrieb von mindestens 8000 Stunden/Jahr

#### Anlass für die Umsetzung

Gesetzgebung und Amortisation.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

\*019A,I\*, \*037A,I\*, \*039F\* [34, Schwarting, 2001], [62, D1 comments, 2004]

4.3.5.8 Mitverbrennung halogenerter Lösemittelabfälle

Beschreibung

Die Mitverbrennung halogenerter Lösemittelabfälle zusammen mit Abgasen aus Produktionsprozessen erfordert ausreichende Temperaturen, Verweilzeiten und Turbulenz in der Brennkammer, um niedrige Emissionswerte für Dioxine/Furane sicherzustellen. Daher werden im Allgemeinen Verbrennungstemperaturen von  $\geq 1100\text{ °C}$  und Verweilzeiten von  $\geq 2$  Sekunden angewandt. Zusätzlich werden die Emissionswerte durch die Kontrolle des Temperaturprofils (Vermeidung der Neuentstehung) und durch die nachgeschaltete Rauchgasbehandlung beeinflusst. Tabelle 4.47 zeigt das Beispiel von \*008A,I\*, in dem Versuche gefahren wurden, um zu zeigen, dass die Verbrennungsanlage auch bei niedrigeren Temperaturen und Verweilzeiten betrieben werden kann, ohne dass sich die Emissionswerte signifikant erhöhen. Als Ergebnis wird die Verbrennungsanlage mit einer Verbrennungstemperatur von  $\geq 850\text{ °C}$  und einer Verweilzeit von  $\geq 1$  Sekunde betrieben.

*008A,I*		
Rauchgasbehandlung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Quenche (30 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O /Stunde)</li> <li>• Wäscher (pH 7 – 8 und 30 m<sup>3</sup>/Stunde)</li> <li>• SCR (280 °C)</li> </ul>	
Eingesetzter Lösemittelabfall	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 500 kg/Stunde</li> <li>• Gemisch aus Isopropanol, Methanol, Methylenchlorid</li> <li>• Dichte: 0,81 – 0,85 kg/Liter</li> <li>• H<sub>2</sub>O-Gehalt 1 – 13 Gew-%</li> <li>• Cl-Gehalt 4,2 – 5,6 Gew-%</li> </ul>	
Temperaturbereich	$\pm 50\text{ °C}$	
	<b>Versuch 1</b>	<b>Versuch 2</b>
Probendauer	3 x 6 Stunden	3 x 6 Stunden
Verbrennungstemperatur	$\geq 1200\text{ °C}$	$\geq 850\text{ °C}$
Verweilzeit	$\geq 2$ Sekunden	$\geq 1$ Sekunde
Volumenstrom (trocken)	6500 Nm <sup>3</sup> /Stunde	9600 Nm <sup>3</sup> /Stunde
Erdgasverbrauch	46 – 61 m <sup>3</sup> /Stunde	75 – 79 m <sup>3</sup> /Stunde
PCDD/F (I-TEQ) <sup>1</sup>	0,0019 ng/m <sup>3</sup>	0,0008 ng/m <sup>3</sup>
PCB (Summe) <sup>1</sup>	0,006 µg/m <sup>3</sup>	0,007 µg/m <sup>3</sup>
PAH (Summe) <sup>1</sup>	0,078 µg/m <sup>3</sup>	0,023 µg/m <sup>3</sup>
<sup>1</sup> die Werte beziehen sich auf Nm <sup>3</sup> , trockenes Gas und 11 Vol-% O <sub>2</sub>		
Ergebnis	Unter Berücksichtigung der Genauigkeit der analytischen Methoden und der Bestimmungsgrenzen der einzelnen Parameter weichen die erhaltenen Emissionswerte für PCDD/F, PCB und PAH unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht signifikant voneinander ab	

Tabelle 4.47: Beispiel für die Untersuchung von PCDD/F-, PCB- und PAH-Werten einer Verbrennungsanlage, die mit verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten betrieben wird

### **Erzielte Umweltvorteile**

- niedrigerer Verbrauch an Stützbrennstoff
- weniger Instandhaltung, weniger Verschleiß.

### **Medienübergreifende Effekte**

Wahrscheinlich keine.

### **Betriebsdaten**

Siehe Tabelle 4.47.

### **Anwendbarkeit**

Es ist eine Einzelfalbetrachtung erforderlich.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Kosteneinsparungen durch niedrigeren Verbrauch an Stützbrennstoff, weniger Instandhaltung und niedrigere Verschleißrate.

### **Anlass für die Umsetzung**

Siehe Wirtschaftliche Aspekte und Erzielte Umweltvorteile.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

\*008A,I\*

4.3.5.9 Strippen und thermische Nachverbrennung (TNV) von Methanol

Beschreibung

Die Rückgewinnung und Reinigung von Methanol aus Abwasserteilströmen (z. B. aus Alkylierungen) und die nachfolgende Wiederverwendung ist oft aufgrund der Bildung von Azeotropen mit anderen organischen Inhaltsstoffen wirtschaftlich nicht vertretbar. In den meisten Fällen ist der Kauf von frischem Methanol schlichtweg günstiger. Obwohl Abwasserteilströme mit hohen Methanolfrachten gut biologisch abbaubar sind, können sie dennoch die Kapazität von bestehenden AWBAs überbeanspruchen. Alternativ können Methanol und andere niedermolekulare Verbindungen mit Dampf ausgestrippt und dann zusammen mit Prozessabgasen mittels thermischer Nachverbrennung behandelt werden. Der durch den Stripper zugeführte Heizwert ermöglicht den autothermen Betrieb der thermischen Nachverbrennung. Abbildung 4.49 gibt eine Übersicht.

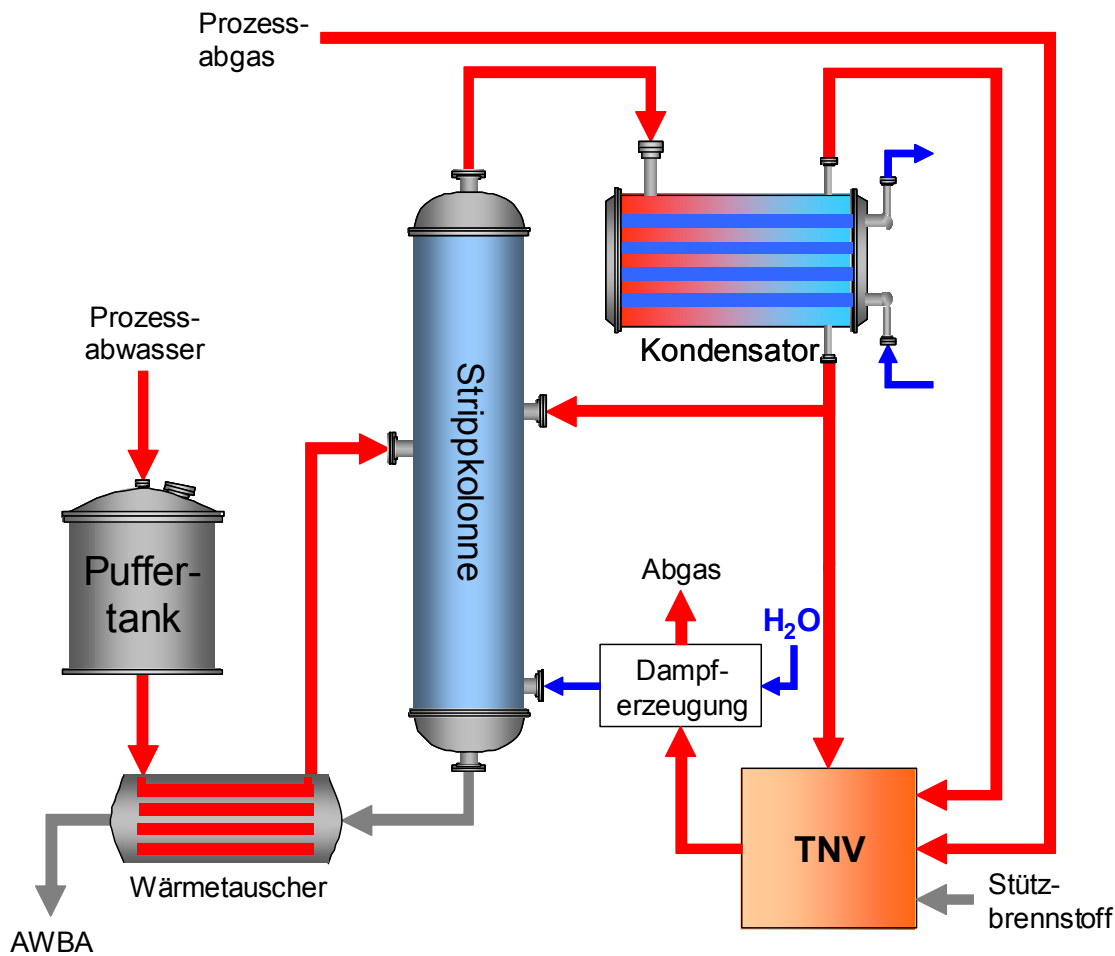


Abbildung 4.49: Strippen und thermische Nachverbrennung von Methanol aus Abwasserströmen

Erzielte Umweltvorteile

- effektive Emissionsminderung sowohl für das Abwasser als auch für das Abgas
- hohe Energieeffizienz bei autothermem Betrieb
- in der thermischen Nachverbrennung können auch Abgasströme aus anderen Quellen behandelt werden.

**Medienübergreifende Effekte**

- teilweise Verlagerung vom Abwasser zum Abgas
- für Anfahren und Abschalten wird ein Stützbrennstoff benötigt
- die Dampfeinspritzung erhöht das Abwasservolumen.

**Betriebsdaten**

[15, Köppke, 2000]		
Abwasserteilstrom in den Stripper	Volumenstrom	20 m <sup>3</sup> /Stunde
	CSB	Ungefähr 20000 mg/Liter
	BSB <sub>5</sub>	Ungefähr 14000 mg/Liter
Prozessabgas zur TNV		2000 m <sup>3</sup> /Stunde
Abwasser zur AWBA	CSB	3500 mg/Liter
Dampfverbrauch		3 Tonnen/Stunde (75 % in der TNV erzeugt)

**Tabelle 4.48: Betriebsdaten des Strippers und der thermischen Nachverbrennung**

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar in Fällen mit hohen organischen Frachten, die gestrippt werden können.

**Wirtschaftliche Aspekte**

[15, Köppke, 2000]		Kosten pro Jahr (2000)	Bedingungen
<b>Betriebskosten</b>	Strippen und thermische Nachverbrennung	EUR 1760000 (DEM 3450000)	CSB zum Stripper: 20000 mg/l
			CSB zur ABA: 3500 mg/l
			Kondensat: 10 – 30 % H <sub>2</sub> O
Die Betriebskosten beinhalten Energie-, Personal- und Kapitalkosten			

**Tabelle 4.49: Betriebskosten für die Kombination aus Strippen und thermischer Nachverbrennung**

- ein CSB im Einlauf von <14500 mg/l verändert die wirtschaftliche Situation und begünstigt die alleinige Behandlung in einer biologischen ABA
- Strippen zu niedrigeren Konzentrationen hin (CSB <3500 mg/l) führt zu zunehmend höheren Kosten
- H<sub>2</sub>O-Gehalte >30 % im Kondensat verhindern den autothermen Betrieb und erfordern einen Stützbrennstoff
- H<sub>2</sub>O-Gehalte <10 % sind aufgrund des hohen Energieverbrauchs ineffizient.

**Anlass für die Umsetzung**

Kosteneffektive Emissionsminderungstechnik und Grenzwerte.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[15, Köppke, 2000], \*020A,I\*

### 4.3.5.10 Strategie zur Vermeidung und Minderung von VOC-Emissionen

#### Beschreibung

Bestehende Anlagen können ihre VOC-Emissionen insgesamt auf <5 % des Lösemittleinsatzes reduzieren, indem sie einer kombinierten Strategie folgen:

- a) schrittweise Umsetzung integrierter Maßnahmen zur Vermeidung/Reduktion von diffusen Emissionen/Emissionen flüchtiger Stoffe und Minimierung des Massenstroms, der einer Emissionsminderung bedarf
- b) Anwendung hochwertiger Rückgewinnungs-/Emissionsminderungstechniken wie thermische/katalytische Nachverbrennung oder Aktivkohleadsorption
- c) Anwendung spezifischer Rückgewinnungs-/Emissionsminderungstechniken an der Quelle an kleineren Standorten mit Monoanlagen zusammen mit dem Einsatz von nur einem oder zwei verschiedenen Lösemitteln in großen Mengen.

#### Erzielte Umweltvorteile

Vermeidung und Reduktion von VOC-Emissionen.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Zusätzliche Kosten für die Nachrüstung von Anlagen und für Emissionsminderungstechniken.

#### Anlass für die Umsetzung

Ein Instandhaltungsprogramm und Emissionsgrenzwerte.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

\*017A,I\*, \*018A,I\*, \*019A,I\*, \*020A,I\*, \*023A,I\*, \*027A,I\*, \*028A,I\*, \*029A,I\*, \*030A,I\*, \*031A,I\*, \*032A,I\*



### 4.3.5.11 Rückgewinnung und Emissionsminderung von Acetylen

#### Beschreibung

Prozesse mit Verwendung von sehr flüchtigen (und gefährlichen) Verbindungen wie Acetylen stellen hinsichtlich der Behandlung von Abfallströmen eine außerordentliche Herausforderung dar. Im vorliegenden Beispiel wird Acetylen als Edukt eingesetzt und tritt zusammen mit Ethylen (ein Nebenprodukt aus der Herstellung von  $\text{Li} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ ) und  $\text{NH}_3$  (eines der Lösemittel) in mehreren Abgasströmen aus verschiedenen Prozessschritten auf.

Vor der Prozessoptimierung lautete die Acetylenbilanz wie folgt:

- Verbrauch durch die Reaktion 30 %
- Verlust als Ethylen 20 %
- Verlust als Acetylen 50 %.

Nach der Optimierung werden die meisten Acetylenverluste zurückgewonnen und entsprechend dem in Abbildung 4.50 dargestellten Prinzip in die Reaktion zurückgeführt. Zur Absorption von Acetylen aus Abgasen wird flüssiges  $\text{NH}_3$  eingesetzt, das nach der Desorption wieder dem Reaktionszyklus zugeführt wird. Der verbleibende  $\text{NH}_3$  wird in einer weiteren Stufe in Wasser absorbiert und die verbleibende organische Fracht (hauptsächlich Ethylen) wird als Energiequelle für die standorteigene Dampferzeugung genutzt. Das erhaltene  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch (ungefähr 15 %  $\text{NH}_3$ ) wird nach Rektifikation wieder im Prozess eingesetzt. Die resultierende wässrige Fraktion wird in der biologischen AWBA behandelt.

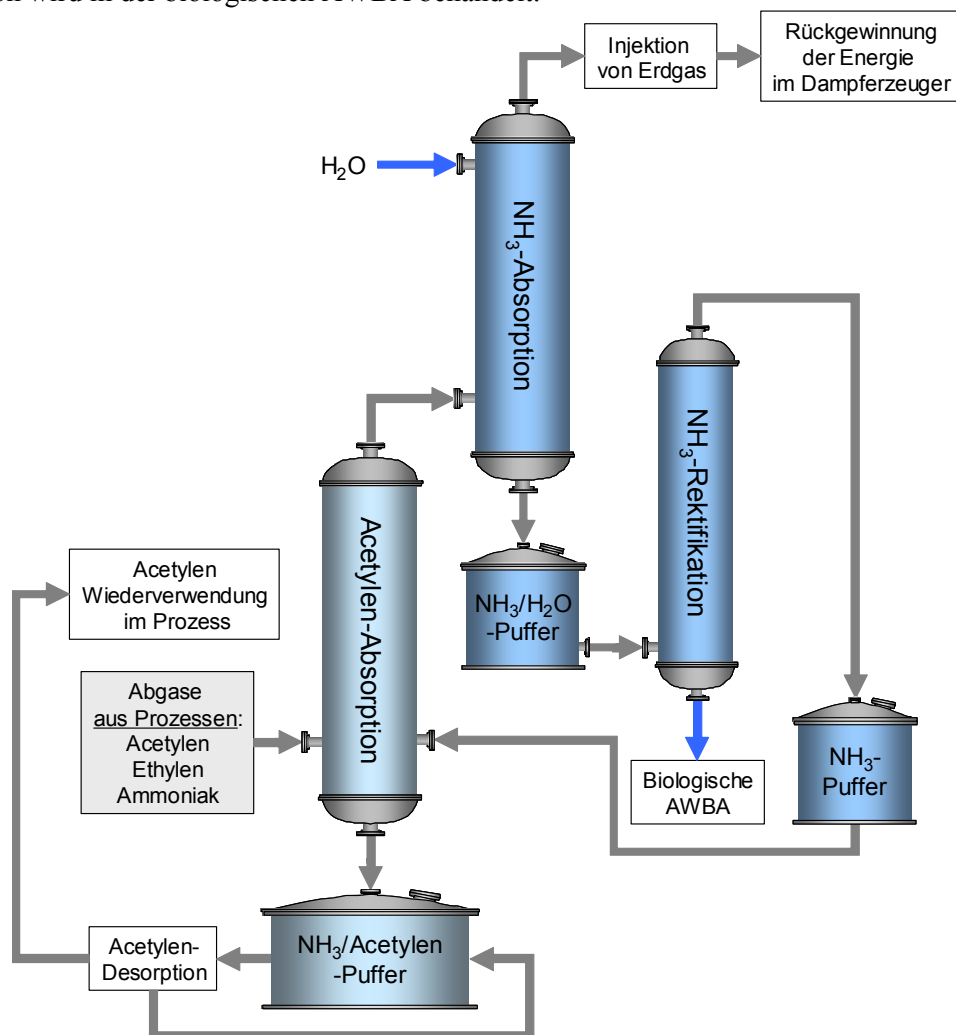


Abbildung 4.50: System zur Rückgewinnung von Acetylen

Da ein großer Teil des Systems zur Rückgewinnung unterhalb des Siedepunkts von Ammoniak betrieben wird (-33 °C), ist ein Kühlsystem für sehr niedrige Temperaturen unvermeidlich. Das Kühlmedium ist identisch mit dem Lösemittel der Reaktion (in diesem Fall Ammoniak). Nicht nur, dass auf diese Weise ohne FCKW gekühlt werden kann, sondern auch jegliches unbeabsichtigte Vermischen des Kühlmediums Ammoniak mit dem Ammoniak aus dem Prozess keine Probleme bereiten wird, da es identisch mit dem eingesetzten Lösemittel ist. Die Druckdifferenz stellt sicher, dass im Fall einer Leckage höchstens die Möglichkeit besteht, dass Kühlmittel in die Reaktionslösung gelangt. Ebenso erleichtert der starke Geruch des Ammoniak die Lecksuche, so dass die Kühlmittelverluste über Leckagen sehr gering sind.

Der Kühlvorgang benötigt Kompressoren und ein Entspannungssystem. Die Nähe der Kühlanlage ermöglicht den Einsatz des verdichteten warmen Ammoniaks als Wärmequelle. Auf diese Weise wird die Acetylen-Desorptionskolonne, mit der das gelöste Acetylen ausgetrieben wird, mit Abwärme aus den Kühlmaschinen beheizt. Nur die überschüssige Wärme wird in einem Kühlturm entfernt, was ein Minimum an Kühlwasser erfordert.

### Erzielte Umweltvorteile

- es wird weniger Ammoniak verbraucht (-75 %)
- es wird weniger Acetylen verbraucht (-50 %).

### Medienübergreifende Effekte

- Energieverbrauch für das Rückgewinnungssystem
- Abwasserstrom aus der NH<sub>3</sub>-Rektifikation.

### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

### Anwendbarkeit

Eine Betrachtung des Einzelfalls ist erforderlich.

Im vorliegenden Beispiel **ist der neue Prozess komplexer** als der ursprüngliche, geradlinige Prozess. Die Auswirkungen sind sowohl ökologisch als auch wirtschaftlich vorteilhaft. Die Leistung der neuen Anlagen ist dadurch optimiert, dass die jeweiligen Prozessschritte miteinander harmonisieren. Dies trifft nicht nur innerhalb der identischen Chargenanlagen, die für die verschiedenen Stufen eingesetzt werden, sondern auch auf die Energienutzung im Dampferzeuger zu. Das Betriebspersonal dieser Anlagen benötigt ein tieferes Verständnis und daher eine verbesserte Ausbildung und Schulung.

Der Gedanke, die hoch energetischen Abgase Acetylen und Ethylen in einem Verfahren zur Herstellung von Dampf zu verbrennen, ist sicherlich attraktiv. Allerdings müssen, bevor solch ein Prozess in Erwägung gezogen werden kann, **schwerwiegende sicherheitstechnische Probleme gelöst werden**. Im vorliegenden Beispiel müssen insbesondere die Sicherheitsaspekte von Acetylen beachtet werden, welches in Luft über weite Konzentrationsbereiche explosiv ist (untere Explosionsgrenze 2,3 Vol-%, obere Explosionsgrenze 82 Vol-%) und welches sich bei leicht erhöhtem Druck sogar in Abwesenheit von Sauerstoff zersetzen kann und dabei große Wärmemengen und hohen Druck erzeugt. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Selbstzersetzung durch Verdünnung mit Erdgas unterdrückt werden kann, sogar wenn die Gasmischung gezündet wird. Da im vorliegenden Beispiel der Dampferzeuger mit Erdgas gefahren wird, wurde dieses Prinzip für die Verbrennung des Abgases eingesetzt. Abgase aus

der Produktionsanlage werden, nachdem sie den Absorber passiert haben, durch Injektion eines Erdgasstromes auf 40 % verdünnt; dann werden sie auf den für den Dampferzeuger erforderlichen Druck verdichtet. Zusätzlich ist die Produktionsanlage selbst von der Verbrennungsanlage durch ein System von Flammensicherungen getrennt.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Wirtschaftliche Vorteile aus der Rückgewinnung.

### **Anlass für die Umsetzung**

Hohe Wirkungsgrade, Kostenvorteile und Umweltvorteile.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[9, Christ, 1999], \*014V,I\*

4.3.5.12 Katalytische Nachverbrennung (KNV) von 1,2-Dichlorethan

Beschreibung

Am Standort von \*069B\* wird in einem Chargen-/Kampagnenverfahren 1,2-Dichlorethan als Reaktionspartner und Lösemittel verwendet. Abgase fallen im Reaktor, bei der flüssig/flüssig-Phasentrennung und insbesondere bei einer Destillationsstufe an, und enthalten 1,2-Dichlorethan, welches in die Kategorie R45 eingestuft ist (kann Krebs erzeugen).

Daher wurde die katalytische Nachverbrennung als hochwertige Behandlungstechnik ausgewählt, um die Emission von 1,2-Dichlorethan auf einen niedrigen Wert zu vermindern. Abbildung 4.51 veranschaulicht das Beispiel von \*069B\*. Die katalytische Nachverbrennung ist in einem Container auf dem Dach des Produktionsgebäudes aufgestellt und arbeitet nach dem Anfahren autotherm. Die katalytische Nachverbrennung ist an das Prozessleitsystem angeschlossen und erfordert kein zusätzliches Personal.

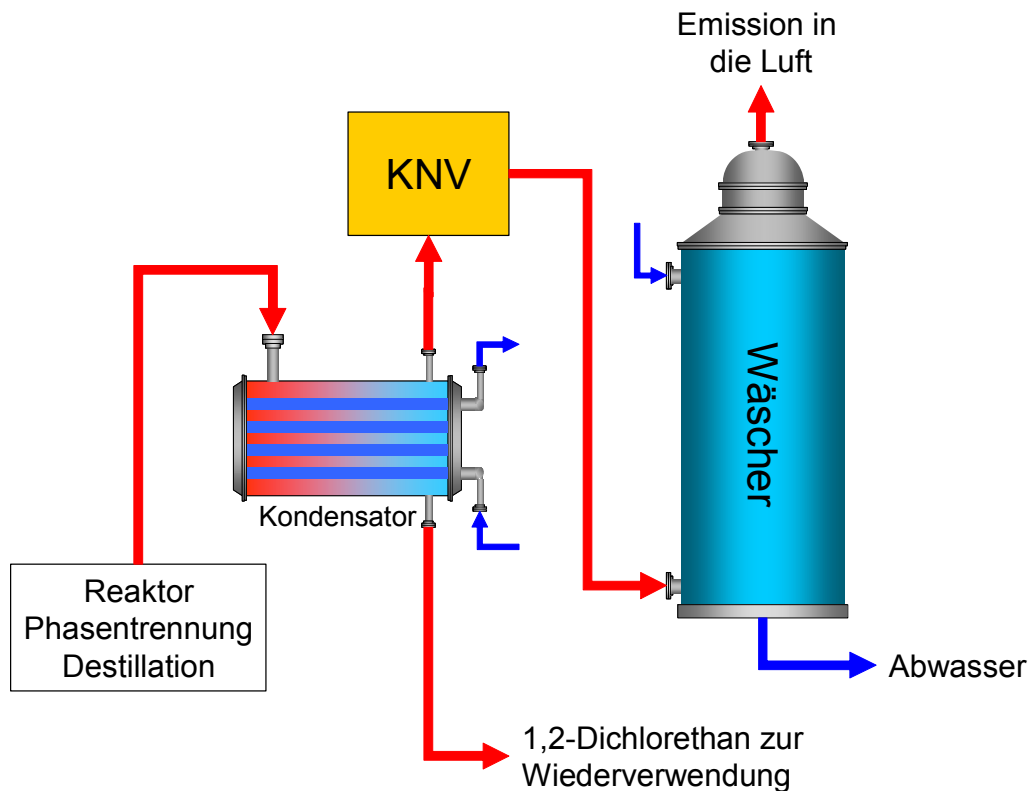


Abbildung 4.51: Katalytische Nachverbrennung eines Abgases, das 1,2-Dichlorethan enthält

Erzielte Umweltvorteile

Tabelle 4.50 zeigt die erreichten Emissionswerte für das Beispiel von \*069B\*.

Schadstoff	Emissionswert	
	mg/m <sup>3</sup>	g/Stunde
1,2-Dichlorethan	Nicht bestätigt!	

Tabelle 4.50: Erreichter Emissionswert für 1,2-Dichlorethan

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

### **Betriebsdaten**

- Volumenstrom: ungefähr 400 m<sup>3</sup>/Stunde
- autothermer Betrieb nachdem die Betriebstemperatur erreicht wurde.

### **Anwendbarkeit**

Breite Anwendbarkeit. Andere Beispiele sind:

- \*042A,I\*: Katalytische Nachverbrennung
- \*043A,I\*: Katalytische Nachverbrennung von Vinylchlorid (R45: kann Krebs erzeugen)
- \*043A,I\*: Katalytische Nachverbrennung von Mercaptanen
- \*055A,I\*: Katalytische Nachverbrennung (Produktionsgebäude 1, autotherm)
- \*055A,I\*: Katalytische Nachverbrennung (Produktionsgebäude 2, autotherm).

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Gesamtinvestitionskosten (\*069B\*, 2004): EUR 1500000

### **Anlass für die Umsetzung**

Gefährlicher Schadstoff.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[91, Serr, 2004], \*069B\*, \*042A,I\*, \*043A,I\*, \*055A,I\*

4.3.5.13 Gekoppelte Aufkonzentration und katalytische Oxidation von VOCs

Beschreibung

Hohe Abluftvolumenströme mit niedrigen/variablen VOC-Konzentrationen können mit einer Technik behandelt werden, welche die VOCs aufkonzentriert bevor sie einer katalytischen Oxidation (oder einer Kondensation) zugeführt werden.

Abbildung 4.52 veranschaulicht diese Technik: Das Abgas wird durch einen Adsorber geleitet (entweder in einer sich ständig drehenden Bienenwaben-Struktur oder einer Serie von Festbetten), der die VOCs im Temperaturbereich von 10 bis 120 °C zurückhalten kann. Ungefähr 80 bis 95 % des Adsorbens werden gleichzeitig beladen. Die übrigen ungefähr 5 bis 20 % des Adsorbens werden mit heißer Luft erhitzt, um die zuvor adsorbierten Verbindungen zu desorbieren. Dies resultiert in einen Gasstrom mit hoher VOC-Konzentration. Der Gasstrom wird dann über einen Katalysator geleitet, in dem die VOCs oxidiert werden (oder alternativ können die aufkonzentrierten VOCs durch Kondensation zurückgewonnen werden). Die Luft wird beim Passieren des Katalysators erwärmt (aufgrund der Oxidation von VOCs); diese Wärme kann durch Wärmetausch zurückgewonnen werden und für das beheizen des Gasstroms eingesetzt werden.

Bei vielen Anwendungen kann der Katalysator in den Adsorber integriert werden (katalytisch aktive Beschichtung) so dass die adsorbierten VOCs oxidiert werden, sobald sie desorbiert werden.

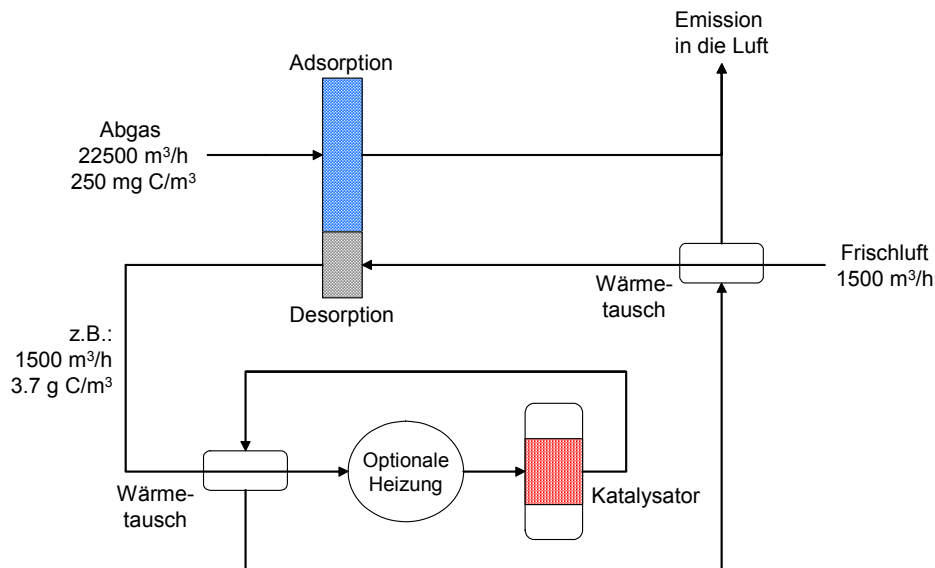


Abbildung 4.52: Gekoppelte Aufkonzentration und katalytische Oxidation von VOCs

Erzielte Umweltvorteile

- Entfernung von VOCs aus Abgasströmen
- niedriger Energieverbrauch (5 bis 30 Mal niedriger als der Verbrauch bei thermischer Nachverbrennung, thermisch rekuperativer Nachverbrennung oder katalytischer Nachverbrennung). Oft ist ein Dauerbetrieb ohne Stützbrennstoff möglich
- eine Vor- oder Leerlaufheizung während der Nacht oder an Wochenenden ist nicht erforderlich
- niedriger Druckverlust, weshalb weniger Energie für den Ventilator erforderlich ist.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

### **Betriebsdaten**

- VOC-Konzentrationen von 10 bis 1000 mg/m<sup>3</sup>
- Abgastemperaturen von bis zu 120 °C sind akzeptabel
- nicht entflammbares Adsorbens, thermisch stabil bis zu 500 °C
- niedriger Druckverlust
- kleiner Platzbedarf für die Anlagenteile.

### **Anwendbarkeit**

Anwendbar auf Abgasströme mit wechselnden/variablen VOC-Konzentrationen, da Konzentrationsspitzen aus Chargenanlagen automatisch durch den Adsorber ausgeglichen werden. Geeignet für ein weites Spektrum von Lösemitteln, z. B. Toluol, Xylol, MIBK, MEK, Styrol und Glykol in Konzentrationen von 10 bis ungefähr 1000 mg/m<sup>3</sup>. Der Adsorber arbeitet bis zu einer Abgastemperatur von ungefähr 120 °C.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

- niedrige Betriebskosten aufgrund des niedrigen Heizbedarfs
- intensivierte Nutzung der Emissionsminderungsanlage, daher optimierte (kleinere) Auslegung.

### **Anlass für die Umsetzung**

Siehe Wirtschaftliche Aspekte.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[95, Up-To-Date Umwelttechnik AG, 2005, 96, Up-To-Date Umwelttechnik AG, 2005],  
\*104X\*, \*105X\*

4.3.5.14 Nicht-thermische Abgasbehandlung

	Kondensation	Kryogene Kondensation	Wäscher	Adsorption	Biofiltration
Beschreibung	Eliminierung von Lösemitteldämpfen (VOCs) aus Abgasströmen durch Reduktion der Temperatur unterhalb des Taupunktes	Eliminierung von Lösemitteldämpfen (VOCs) aus Abgasströmen durch Reduktion der Temperatur unterhalb des Taupunktes	Massentransfer (Absorption) zwischen einem löslichen Gas beim Kontakt mit einem Lösemittel	Massentransfer zwischen einem adsorbierbaren Gas und einer festen Oberfläche	Abbau durch Mikroorganismen in einem Filterbett
Erzielte Umweltvorteile	<ul style="list-style-type: none"> <li>stoffliche Rückgewinnung möglich</li> <li>Reduktion des Massenstroms in die nachgeschaltete Emissionsminderung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>stoffliche Rückgewinnung möglich</li> <li>Wirkungsgrade von bis zu 99 % VOC (in Abhängigkeit vom Einzelfall)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>stoffliche Rückgewinnung möglich, je nach Schadstoff</li> <li>Wirkungsgrade bis zu 99 % für anorganische Verbindungen und sehr wasserlösliche VOCs (z. B. Alkohole)</li> <li>der erzielbare Wert für HCl ist <math>&lt;1 \text{ mg/m}^3</math>, und <math>2 - 5 \text{ mg/m}^3</math> für Phosphorchloride [62, D1 comments, 2004]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>der Wirkungsgrad hängt von den Adsorptionseigenschaften der jeweiligen Verbindung ab, bis zu 95 % für VOCs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>der Wirkungsgrad hängt von der biologischen Abbaubarkeit des jeweiligen VOC ab</li> </ul>
Betriebsdaten	<u>Temperaturen zur Kondensation:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>bis zu 2 °C mit Eis</li> <li>bis zu -60 °C mit verschiedenen Solearten</li> </ul>	<u>Temperaturen zur Kondensation:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>bis zu -120 °C mit kryogenen Varianten (flüssiger Stickstoff)</li> </ul>	<u>Herkömmliche Waschmedien:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>Wasser</li> <li>Säure</li> <li>Lauge</li> <li>Polyethylenglykolether (PEG) für unpolare VOCs</li> </ul>	Normalerweise mit wechselndem Betrieb zweier Betten und Regeneration eines Bettes, Überwachung auf Durchschlagen	
Medienübergreifende Effekte	<ul style="list-style-type: none"> <li>Energiebedarf</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>hoher Energiebedarf</li> <li>die erhaltenen Lösemittel müssen einer Rückgewinnung/Entsorgung zugeführt werden</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>bei wässrigen Waschmedien Verlagerung von Schadstofffrachten auf den Abwasserpfad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verlagerung von Schadstofffrachten auf den Abwasserpfad, wenn die Regeneration mit Dampf durchgeführt wird; zusätzliche Behandlung /Entsorgung kann erforderlich sein</li> <li>verbrauchte Aktivkohle muss entsorgt werden</li> </ul>	



	<b>Kondensation</b>	<b>Kryogene Kondensation</b>	<b>Wäscher</b>	<b>Adsorption</b>	<b>Biofiltration</b>
<b>Anwendbarkeit</b>	Eis- oder solegekühlte Kondensatoren gehören zur Standardausrüstung und sind der VOC-Quelle direkt nachgeschaltet, normalerweise mit Rückführung zur Quelle.  Zusätzlich kann eine nachgeschaltete Behandlung erforderlich sein	<ul style="list-style-type: none"> <li>- beschränkt auf kleine Volumenströme (&lt;1000 m<sup>3</sup>/Stunde)</li> <li>- Einschränkungen in Verbindung mit Wasser im Gasstrom</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ breite Anwendbarkeit für anorganische Verbindungen</li> <li>- eingeschränkte Anwendbarkeit für polare VOCs</li> <li>- nicht anwendbar für unpolare oder halogenierte VOCs</li> <li>+ PEG wird für unpolare VOCs eingesetzt</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ bewährte Technologie mit trockenen Einkomponenten-Luftströmen</li> <li>- eingeschränkte Anwendbarkeit bei Mehrprodukte-Betrieb (Feuchtigkeit, Verbindungen mit höherem Molekulargewicht)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Geruchsminderung</li> <li>• Emissionsminderung bei gut abbaubaren Strömen</li> </ul>
<b>Wirtschaftl. Aspekte</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• niedrige Kapitalkosten</li> <li>• niedrige Betriebskosten</li> </ul>				
<b>Anlass für die Umsetzung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• stoffliche Rückgewinnung</li> <li>• Entlastung nachgeschalteter Minderungstechniken</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• stoffliche Rückgewinnung, Endbehandlung von Abgasströmen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Endbehandlung von Abgasströmen, stoffliche Rückgewinnung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Endbehandlung von Abgasströmen, stoffliche Rückgewinnung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Endbehandlung von Abgasströmen</li> </ul>
<b>Referenzen</b>	[31, European Commission, 2003, 36, Moretti, 2002], [63, Short, 2004], *020A,I*				

### 4.3.5.15 Induktion eines kalten Plasmas und katalytisch Oxidation von VOCs

#### Beschreibung

Die Technik besteht aus zwei Stufen: Zunächst werden die Schadstoffmoleküle in einer Anregungskammer durch ein starkes Wechselfeld von mehreren tausend Volt angeregt. Der angeregte Zustand der Gasmoleküle entspricht theoretisch einer Aufheizung auf mehrere tausend Grad Celsius, wobei sich in Wirklichkeit die Gastemperatur nicht signifikant ändert (sogenanntes kaltes Plasma). In der zweiten Stufe wird das Gas über einen Katalysatorkontakt geleitet, in dem die angeregten Moleküle vollständig oxidiert werden. Beide Stufen werden bei Raumtemperatur oder bei der jeweiligen Abgastemperatur betrieben.

#### Erzielte Umweltvorteile

- Entfernung von VOCs aus Abgasströmen
- hohe Energieeffizienz, da keine Wärmeenergie zu- oder abgeführt werden muss
- wirkungsvolle Entfernung von Gerüchen.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

- Volumenströme von 20 m<sup>3</sup>/Stunde bis zu mehreren hunderttausend m<sup>3</sup> pro Stunde
- Betrieb bei Raumtemperatur oder bei der jeweiligen Abgastemperatur
- Energieverbrauch für die Anregung von 0,5 – 3 Wattstunden pro m<sup>3</sup> zu behandelndem Abgas; der genaue Energieverbrauch hängt vom Schadstoff und der Konzentration ab.

#### Anwendbarkeit

Hauptanwendungsgebiete sind die Entfernung von Geruch und Rauch, die Reinigung von Frischluft, die Sterilisation und die effiziente Eliminierung von Lösemittelfrachten von bis zu 100 mg/m<sup>3</sup>. Diese Technik ist unempfindlich gegenüber Konzentrationsschwankungen oder Änderungen in der Zusammensetzung des Abgases.

Beispiel von \*015D,I,O,B\*: Entfernung des Geruchs aus der Entlüftung der biologischen ABA.

#### Wirtschaftliche Aspekte

- besonders wirtschaftlich bei niedrigen bis durchschnittlichen Konzentrationen
- wenig Aufwand für Instandhaltung
- niedrige Betriebskosten aufgrund des niedrigen Energieverbrauchs.

#### Anlass für die Umsetzung

Siehe Wirtschaftliche Aspekte.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

\*015D,I,O,B\*, [97, Up-To-Date Umwelttechnik AG, 2005], [98, Up-To-Date Umwelttechnik AG, 2005]

#### 4.3.5.16 Minimierung von Emissionskonzentrationsspitzen

##### Beschreibung

Ein charakteristisches Merkmal von Chargenprozessen sind Schwankungen der Schadstofffracht und des Volumenstroms der Abgase. Solche Schwankungen resultieren oft in unerwünschten Emissionskonzentrationsspitzen und stellen eine Herausforderung für den Betrieb von Rückgewinnungs- oder Emissionsminderungstechniken dar. Konzentrations-Spitzen haben potentiell größere Umweltauswirkungen.

Wie in Abbildung 4.53 dargestellt, können solche Auswirkung durch den Einsatz von Adsorptionsglättungsfiltern minimiert werden.

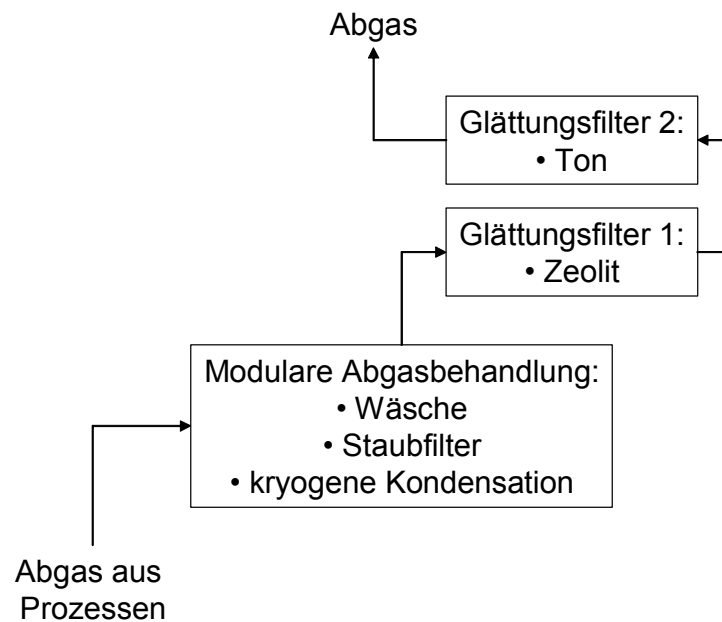


Abbildung 4.53: Glättung von Emissionskonzentrationsspitzen

##### Erzielte Umweltvorteile

Minimierung von Emissionskonzentrationsspitzen.

##### Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

##### Betriebsdaten

Beispiel von \*055A,I\*:

- 1200 kg Zeocat PZ-2400
- 960 kg Ton Alumina A
- Temperaturbereich -30 to 200 °C.

##### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar zur Optimierung des Verhältnisses von Durchschnitts- und Spitzenkonzentrationen.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anlass für die Umsetzung**

- Minimierung der Umweltauswirkungen von Emissionskonzentrationsspitzen
- Einhaltung von Konzentrationgrenzwerten, Sicherheitsaspekte [99, D2 comments, 2005].

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[91, Serr, 2004], \*055A,I\*

### 4.3.5.17 Management einer modularen Abgasbehandlung

#### Beschreibung

Im Einzelfall führt der Einsatz eines zentralen Emissionsminderungssystems an einem Mehrprodukte-Standort zu unbefriedigenden Situationen. Beispiele sind der schlechte Wirkungsgrad eines Wäschers im Fall von unpolaren VOCs oder die niedrige Effizienz einer thermischen Nachverbrennung im Fall von hohem Verbrauch an Stützbrennstoff. Der Hauptgrund ist, dass die Abgasströme an einem Mehrzweckstandort weder kontinuierlich noch regelmäßig anfallen und auch hinsichtlich der Schadstoffe, des Volumenstroms, der Konzentration und der Fracht variieren.

Eine modulare Abgasbehandlung kann die Betriebsweise einer Mehrprodukteanlage viel besser widerspiegeln und mit einem Managementsystem kann eine hochwertige Koordination zwischen der Produktion und dem Betrieb der Reinigungsanlage sichergestellt werden. Dies beinhaltet eine kontinuierlichen Verbesserung des Systems und der grundlegenden Parameter. Im wesentlichen enthält die Rückgewinnungs-/Emissionsminderungs-„Toolbox“:

- Wäsche mit Wasser, oder, wenn zeckmäßig, anderen Medien (z. B. NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHSO<sub>3</sub>)
- Kondensatoren mit geeigneten Temperaturen
- Aktivkohleadsorption mit geeigneter Auslegung.

Diese Optimierung vermeidet eine Anhäufung von Spitzen durch die Vergleichmäßigung von Strömen und Frachten in die Rückgewinnungs-/Emissionsminderungstechniken. Dies ermöglicht eine intensivere Nutzung der vorhandenen Rückgewinnungs-/Emissionsminderungskapazitäten. Die Hauptkomponenten sind:

- (1) Identifikation und Analyse der emissionsverursachenden Vorgänge und ihrer chronologischen Reihenfolge
- (2) Maßnahmen zur Reduktion von Volumenströmen und Fracht an der Quelle
- (3) Berücksichtigung von verbleibenden Volumenströmen aus relevanten Verfahrensschritten
- (4) Berücksichtigung der physico-chemischen Eigenschaften der Schadstoffe (z. B. Sättigungskonzentrationen, Adsorptionscharakteristika)
- (5) Vorgabe eines operativen „Emissionsgrenzwertes“ (siehe Tabelle 4.51)
- (6) Auswahl eines oder einer Kombination geeigneter Emissionsminderungsmodule, betriebliche Optionen inbegriffen
- (7) Optimierung dieses Vorgangs für die möglichen Produktionssituationen.

Bei der Auswahl der Emissionsminderungsmodule werden einige Grundregeln angewandt:

- anorganische Verbindungen werden durch Abgaswäsche behandelt
- die Behandlung von polaren organischen Verbindungen schließt die Wäsche mit ein
- bei allen Volumenströmen <50 m<sup>3</sup>/Stunde wird zumindest eine Kondensatorstufe eingesetzt
- zusätzlich wird Aktivkohleadsorption eingesetzt, wenn die VOC-Emissionsmassenströme die in Tabelle 4.51 dargestellten Werte überschreiten würden.

Die kontinuierliche Optimierung des Systems erfordert eine regelmäßige Überwachung.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die modulare Anordnung liefert täglich eine individuelle Lösung zur Rückgewinnung/Emissionsminderung für die jeweilige Produktionssituation. In vielen Fällen ist es möglich, die Kosten und den Energieverbrauch für die Errichtung einer standorteigenen thermischen Nachverbrennung zu vermeiden.

Zusätzlich schafft die modulare Anordnung den Anreiz, alle möglichen prozessintegrierten Maßnahmen zu implementieren, um Volumenströme und Frachten an der Quelle zu reduzieren.

## Kapitel 4

- intensivierte Nutzung der Emissionsminderungskapazität, was prozessintegrierte Maßnahmen provoziert
- Vermeidung von ineffizienten Einzellösungen bei der Emissionsminderung.

Die Emissionswerte, die für das Management und die Auswahl von Rückgewinnungs/Emissionsminderungstechniken benutzt werden, entsprechen 100 % des operativen "Emissionsgrenzwertes" und sind in Tabelle 4.51 dargestellt. Die Erfahrung zeigt, dass:

- der Emissionmittelwert ungefähr 40 % des operativen "Emissionsgrenzwertes" beträgt
- maximale Emissionsspitzen bis zu 200 % des operativen "Emissionsgrenzwertes" auftreten.

Parameter		Operativer Massenstrom	
gesamt C	kg/h	<0,25	
Methanol		<0,25	
Ethanol		<0,25	
2-Propanol		<0,25	
Essigsäure		<0,25	
Essigester		<0,25	
Toluol		<0,25	
1,1,1-Trichlorethan		<0,25	
1,1-Dichlorethan		<0,25	
Tetrachlorethylen		<0,050	
Methylenchlorid		<0,050	
NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub>		<0,5	
SO <sub>x</sub> als SO <sub>2</sub>		<0,1	
HCl		<0,01	
NH <sub>3</sub>		<0,01	
Staub		<0,1	
Cl <sub>2</sub>	g/h	<5	
H <sub>2</sub> S		<1	
HBr		<1	
HCN		<1	
Benzol		<1,25	
1,2-Dichlorethan		<1,25	
Trichlorethen		<1,25	
Bromethan		<1,25	
Acrylnitril		<0,75	
Ethylenoxid		<0,75	
Benzo(a)pyren		<0,075	
Ni und seine Verbindungen		<0,75	
As und seine Verbindungen (ohne AsH <sub>3</sub> )		<0,075	
Cd und seine Verbindungen		<0,075	
AsH <sub>3</sub>		<1,25	
Cyanide (leicht löslich)		<2,5	
Cu-Verbindungen	<2,5		
Pb-Verbindungen	<1,25		
Ni-Verbindungen	<1,25		
Hg-Verbindungen	<0,125		
Tl-Verbindungen	<0,125		

Tabelle 4.51: Erreichbare Emissionswerte für eine modulare Abgasbehandlung

### **Medienübergreifende Effekte**

- Medienübergreifende Effekte der jeweiligen Emissionsminderungstechnik
- höhere Emissionen aufgrund der Vorgabe eines operativen "Emissionsgrenzwertes".

### **Betriebsdaten**

Die in Tabelle 4.51 dargestellten Massenströme stellen auch die Schlüsselparameter für die Berücksichtigung von Quellen und die Auswahl von Emissionsminderungsmodulen dar.

### **Anwendbarkeit**

Die modulare Abgasbehandlung ist anwendbar bei Mehrzweck-/Mehrproduktstandorten, in denen VOC-Frachten und Volumenströme nicht groß genug sind, um eine effiziente thermische/katalytische Nachverbrennung zu ermöglichen.

Schwierigkeiten entstehen, wenn Emissionsspitzen sehr flüchtiger Verbindungen (z. B. Butan, Ethylen) kurzzeitig gehandhabt werden müssen.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Neben den Kosten für die jeweilige Emissionsminderungstechnik müssen zusätzliche Kosten für die Implementierung und Wartung des Managementsystems berücksichtigt werden.

Kosten für die Vermeidung von Fehlern, z. B. Ausrüstung zur Automatisierung [99, D2 comments, 2005].

### **Anlass für die Umsetzung**

Emissionsgrenzwerte und Vermeidung von thermischer/katalytischer Nachverbrennung.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] \*059B,I\*

**4.3.5.18 Auswahl einer VOC-Behandlung und Emissionswerte**

**Beschreibung**

Die Auswahl einer VOC-Behandlungstechnik ist eine entscheidende Aufgabe an einem Mehrzweckstandort. Neben den Prozesskondensatoren besteht die normale "Toolbox" der zentralen Rückgewinnung/Emissionsminderung von VOCs in Abgasen aus:

- Wäsche (normalerweise Wasser)
- kryogene Kondensation
- Aktivkohleadsorption
- katalytische Nachverbrennung
- thermische Nachverbrennung/Verbrennung.

Der Schritt zu der anspruchsvolleren Behandlungstechnik wird entweder durch die Vergrößerung der Anlage (auch einhergehend mit dem Bedürfnis nach höherer Flexibilität in einer komplexeren Anlage) oder durch den tatsächlich erreichbaren Emissionswert ausgelöst. Möglichkeiten diesen Schritt zu vermeiden sind die Reduktion der Volumenströme oder eine Kapazitätserhöhung, z. B. für Wäscher oder die Aktivkohleadsorption, und/oder Kondensation bei niedrigeren Temperaturen. Tabelle 4.52 zeigt Beispiele für Wäscher, die später durch thermische Nachverbrennung ersetzt wurden.

	<b>Konzentration</b>	<b>Volumenstrom</b>	<b>Massenstrom</b>
	mg C/m <sup>3</sup>	m <sup>3</sup> /Stunde	kg C/Stunde
Wäscher a	38 – 53	5000	0,2 – 0,3
Wäscher b	37 – 177	5300	0,2 – 1
Wäscher c	100	10000	1
Wäscher d	124 – 228	5400	0,7 – 1,2

**Tabelle 4.52: Beispiele für die VOC-Emissionswerte aus Wäschern, die später durch thermische Nachverbrennung ersetzt wurden**

Der Einsatz einer anspruchsvolleren Behandlungstechnik ist auch notwendig, wenn das Abgas sehr flüchtige oder giftige Stoffe enthält, z. B. Acetylen (siehe Abschnitt 4.3.5.11) oder 1,2-Dichlorethan (siehe Abschnitt 4.3.5.12). Abbildung 4.54 und Abbildung 4.55 zeigen Konzentrations- und Massenstromwerte für gesamt C bei Emissionen aus Punktquellen (die Daten sind Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 entnommen). An einem Mehrzweckstandort stellen niedrige Konzentrationen für Gesamt C in Abgasemissionen nicht automatisch niedrige Emissionen dar (siehe auch Tabelle 4.53). Die Emissionwerte können nur in kg/Stunde ( $\equiv$  Konzentration x Volumenstrom) ausgedrückt verstanden werden, da die tatsächlichen Volumenströme erheblich variieren, z. B.

- Wäscher: 50 – 38000 m<sup>3</sup>/Stunde
- thermische Nachverbrennung/Verbrennung: 400 – 45000 m<sup>3</sup>/Stunde.

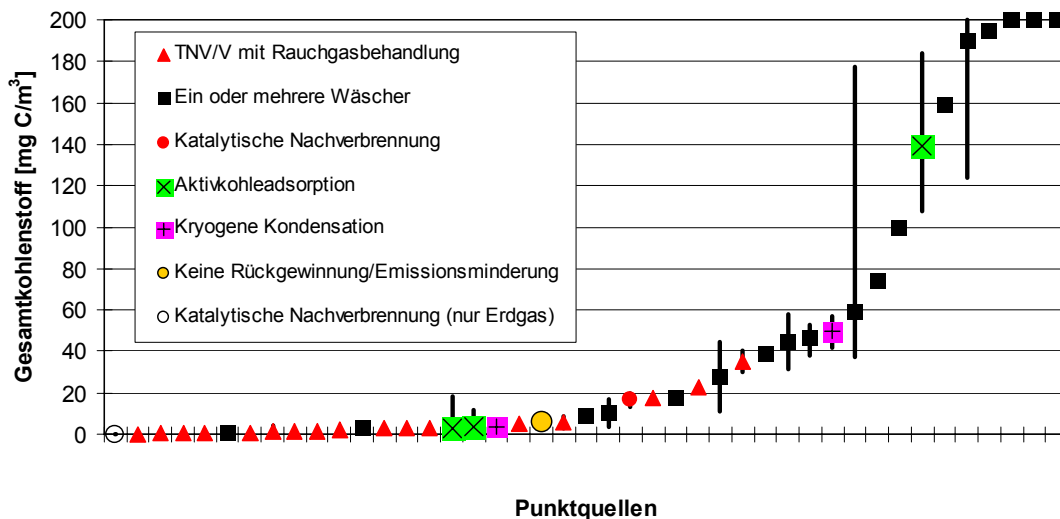
Dies lässt eine "Verdünnung" erkennen, wenn zusätzliche Volumen behandelt werden, z. B.

- wenn die Gebäudeentlüftung an einen zentralen Wäscher angeschlossen ist
- wenn Abgase mit Luft vermischt werden um eine Verbrennung zu ermöglichen (Sauerstoffbedarf) oder insbesondere um Explosionsrisiken zu minimieren (Unterschreiten der UEG).

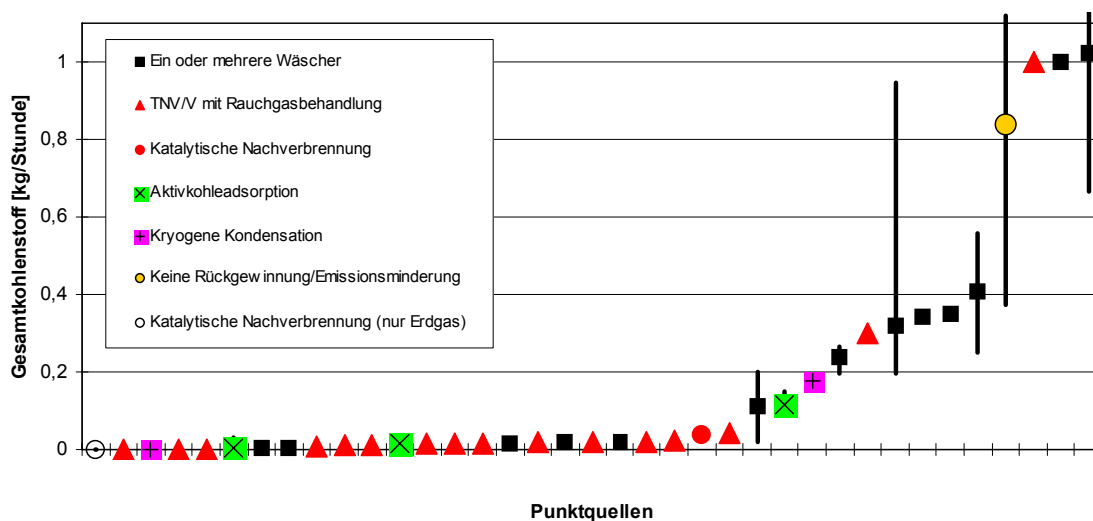
	<b>Konzentration</b>	<b>Volumenstrom</b>	<b>Massenstrom</b>
	mg C/m <sup>3</sup>	m <sup>3</sup> /Stunde	kg C/Stunde
Wäscher 1	279	57	0,016
Wäscher 2	9	38000	0,34
TNV 1	0,8	20000	0,016
TNV 2	35	8600	0,3

**Tabelle 4.53: Beispiele für VOC-Konzentrationen und Massenströme aus Punktquellen**





**Abbildung 4.54: Konzentrationswerte von VOC-Emissionen aus OFC-Punktquellen**  
 Der Ausdruck "Punktquelle" bezieht sich auf einen übermittelten Datensatz. Es ist möglich, dass mehrere Datensätze der gleichen Anlage oder sogar dem gleichen Emissionspunkt in der Anlage zugeordnet sind, jedoch unterschiedliche Betriebszustände widerspiegeln. TNV/V bedeutet thermische Nachverbrennung oder Verbrennung. Konzentrationswerte höher als  $200 \text{ mg/m}^3$  werden der Einfachheit halber als  $200 \text{ mg/m}^3$  dargestellt; vertikale Balken zeigen die Maximal- und Minimalwerte. Die dargestellten Daten sind Tabelle 3.1 entnommen.



**Abbildung 4.55: Massenstromwerte von VOC-Emissionen aus OFC-Punktquellen**  
 Der Ausdruck "Punktquelle" bezieht sich auf einen übermittelten Datensatz. Es ist möglich, dass mehrere Datensätze der gleichen Anlage oder sogar dem gleichen Emissionspunkt in der Anlage zugeordnet sind, jedoch unterschiedliche Betriebszustände widerspiegeln. TNV/V bedeutet thermische Nachverbrennung oder Verbrennung. Vertikale Balken zeigen die Maximal- und Minimalwerte. Die dargestellten Daten sind Tabelle 3.2 entnommen.

### Erzielte Umweltvorteile

- Übersicht zur Auswahl von Techniken und Emissionswerten.

### Medienübergreifende Effekte

Medienübergreifende Effekte der eingesetzten Rückgewinnungs-/Emissionsminderungstechniken:

- durch Wäscher entstehen Abwasserteilströme
- Aktivkohleadsorption erfordert die Entsorgung der beladenen Kohle oder die Desorption der Kohle, wobei ein Abwasserteilstrom anfällt
- Kryogene Kondensation erfordert Energie zur Kühlung
- katalytische oder thermische Nachverbrennung erfordern Stützbrennstoff.

Daher vergrößert der Schritt zu einer anspruchsvolleren Behandlungstechnik normalerweise die medienübergreifenden Effekte. Geringere medienübergreifende Effekte entstehen bei der katalytischen/thermischen Nachverbrennung, wenn:

- Stützbrennstoff durch verbrauchte Lösemittel ersetzt werden kann
- autothermer Betrieb möglich ist oder
- durch Dampferzeugung Energie zurückgewonnen werden kann.

### Betriebsdaten

Betriebsdaten der jeweiligen Behandlungstechniken.

### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

### Wirtschaftliche Aspekte

Die als die normale "Toolbox" vorgestellten Techniken finden in den OFC-Bereichen breite Anwendung. Der Schritt zu einer anspruchsvolleren (und teureren) Technik geht normalerweise mit einer Vergrößerung der Anlage einher. Tabelle 4.54 zeigt die geschätzten Kosten pro entfernter Tonne VOC [60, SICOS, 2003]. Die Kosten für kryogene Kondensation sind viel niedriger, wenn der N<sub>2</sub> im Inertgasnetz eingesetzt wird [99, D2 comments, 2005].

### Anlass für die Umsetzung

Die Auswahl einer VOC-Behandlungstechnik ist entscheidend für einen OFC-Standort.

### Referenzliteratur und Beispielanlagen

Siehe Beispielanlagen in Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2, [60, SICOS, 2003]

<b>Kosten</b>		<b>EUR pro entfernter Tonne VOC</b>
Investition	Produktionsausrüstung	38000
	Gassammelsystem	1400 – 12000
	Thermische Nachverbrennung und Behandlung saurer Gase	6000
	Kryogene Kondensation	1600 – 29000
	Thermische Nachverbrennung und Mitverbrennung von flüssigem Abfall	500
Betrieb	Thermische Nachverbrennung und Behandlung saurer Gase	600
	Kryogene Kondensation	300 – 1600
	Thermische Nachverbrennung und Mitverbrennung von flüssigem Abfall	100
	Messungen	400
Pro Jahr	Produktionsausrüstung	5500
	Gassammelsystem	200 – 1800
	Thermische Nachverbrennung und Behandlung saurer Gase	1500
	Kryogene Kondensation	600 – 5800
	Thermische Nachverbrennung und Mitverbrennung von flüssigem Abfall	200

**Tabelle 4.54: Geschätzte Kosten pro entfernter Tonne VOC**  
[60, SICOS, 2003]

4.3.5.19 NO<sub>x</sub>: Rückgewinnung, Emissionsminderung und Emissionswerte

Beschreibung

An OFC-Standorten sind die Quellen für NO<sub>x</sub>-haltige Abgase hauptsächlich:

- chemische Prozesse, z. B. Nitrierungen
- thermische Nachverbrennung/Verbrennung von Abgasen (thermische Nachverbrennung von organischen Verbindungen die Stickstoff enthalten, z. B. Acetonitril oder N<sub>2</sub> aus der Luft).

An Standorten, an denen extensiv Nitrierungen durchgeführt werden (z. B. Herstellung von Explosivstoffen), stellt die Rückgewinnung der verbrauchten Säuren eine starke NO<sub>x</sub>-Quelle dar. Viele Abgase aus chemischen Prozessen die NO<sub>x</sub> enthalten, enthalten gleichzeitig auch VOCs und können in einer thermischen Nachverbrennung/Verbrennung behandelt werden, die mit einem DeNO<sub>x</sub>-System ausgerüstet ist (soweit am Standort schon vorhanden). Eine andere Option ist die Auslegung der Nachverbrennung als zweistufige Verbrennung [99, D2 comments, 2005].

Die oft benutzte Konzentrationseinheit ppm (ml/m<sup>3</sup>) kann anhand des folgenden Faktors in die Massenkonzentration (mg/m<sup>3</sup>) umgerechnet werden: 1 ppm = 1.88 mg/m<sup>3</sup> (bezogen auf monomeres NO<sub>2</sub> bei 101.3 kPa und 298 Kelvin und idealem Gasverhalten). In der Regel ist eine NO<sub>x</sub>-Emission farblos, wenn die Konzentration <200 ppm (370 mg/m<sup>3</sup>) ist [6, Ullmann, 2001].

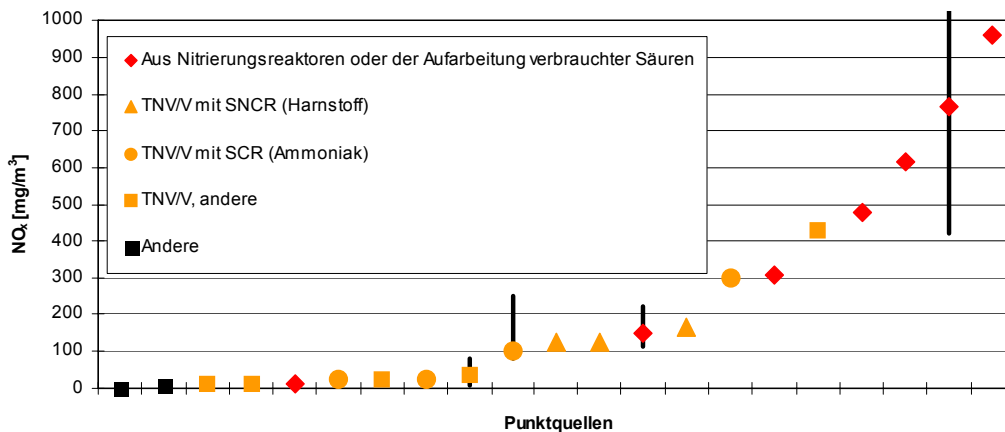


Abbildung 4.56: Konzentrationswerte von NO<sub>x</sub>-Emissionen aus Punktquellen

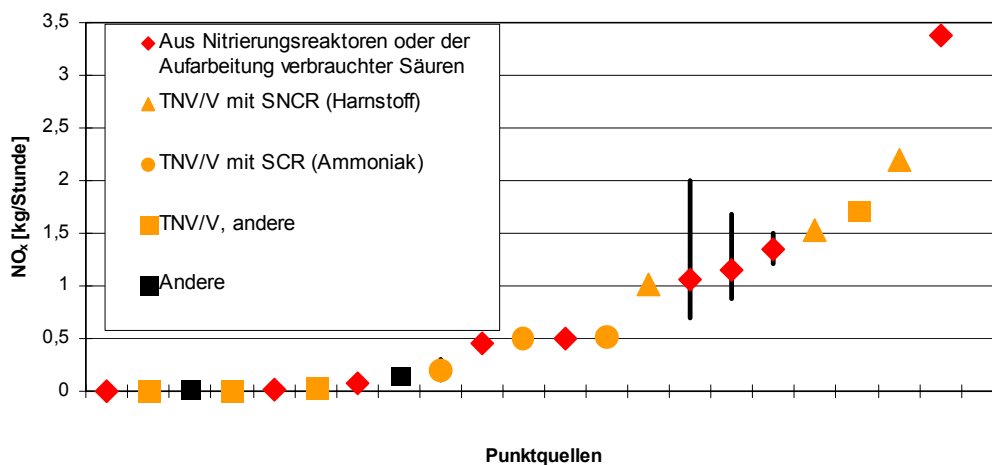


Abbildung 4.57: Massenstromwerte für NO<sub>x</sub>-Emissionen aus Punktquellen

Der Ausdruck "Punktquelle" bezieht sich auf einen übermittelten Datensatz. Es ist möglich, dass mehrere Datensätze der gleichen Anlage oder sogar dem gleichen Emissionspunkt in der Anlage zugeordnet sind, jedoch unterschiedliche Betriebszustände widerspiegeln. TNV/V bedeutet thermische Nachverbrennung oder Verbrennung. Vertikale Balken zeigen die Maximal- und Minimalwerte.

a) NO<sub>x</sub> aus der thermischen Nachverbrennung/Verbrennung

Die NO<sub>x</sub>-Werte in Rauchgasen aus der thermischen Nachverbrennung sind hauptsächlich von der Verbrennungstemperatur, aber auch vom Gehalt an stickstoffhaltigen Verbindungen im Rohgas abhängig, z. B. werden im Fall von \*019A,I\* bei einer Temperatur von 1150 °C NO<sub>x</sub>-Werte von ungefähr 650 mg/m<sup>3</sup> erzeugt und dann durch SCR mit einem Wirkungsgrad von 96 % reduziert.

	Konzentration <sup>1</sup>	Massenstrom <sup>1</sup>	Volumenstrom <sup>1</sup>	Temperatur	DeNO <sub>x</sub>
	mg/m <sup>3</sup>	kg/Stunde	m <sup>3</sup> /Stunde		
010A,B,D,I,X	38	0,018	473	830 °C	
059B,I	13	0,045	3460		
019A,I (1)	25 (CO: 17)	0,5	20000	1150 °C	SCR (NH <sub>3</sub> )
019A,I (2)	26	0,52	20000	1150 °C	SCR (NH <sub>3</sub> )
107I,X	100	0,1 – 0,3	1200		SCR (NH <sub>3</sub> )
037A,I	126	1,01	8015	1100 °C	SNCR (Harnstoff)
020A,I	124 (CO: 2,5)	1,53	12338	1150 °C	SNCR (Harnstoff)
106A,I (2)	430	1,72	4000	980 °C	keine
001A,I (2)	164	2,21	13475		SNCR (Harnstoff)
114A,I	300	13,4	45000	900 – 1000 °C	keine

<sup>1</sup> Die Werte sind als NO<sub>2</sub> ausgedrückt und beziehen sich auf trockenes Gas, Nm<sup>3</sup> und 11 Vol-% O<sub>2</sub>

Tabelle 4.55: NO<sub>x</sub>-Emissionen aus thermischen Nachverbrennungen/Verbrennungen

Werden höhere Verbrennungstemperaturen verwendet, oder enthalten Abgase Stickstoffverbindungen, werden unter Verwendung von NH<sub>3</sub> oder Harnstoff als Reduktionsäquivalent SCR oder SNCR zur Reduktion der NO<sub>x</sub>-Emissionswerte verwendet. NH<sub>3</sub> oder Harnstoff werden nicht kontinuierlich zugeführt, sondern bedarfsweise zudosiert. Ein NO<sub>x</sub>-Messgerät ist der DeNO<sub>x</sub>-Einheit vorgeschaltet und mißt die Rohgaswerte während ein anderes sich am Auslaß befindet. Die SPS vergleicht die beiden Werte und dosiert den Harnstoff entsprechend. Abbildung 4.58 zeigt die Auswirkung der unterschiedlichen Dosierung von Harnstoff im Fall von \*020A,I\* durch Änderung des NO<sub>x</sub>-Sollwerts von 50 auf 150 mg/m<sup>3</sup>. Tabelle 4.56 zeigt den entsprechenden Harnstoffverbrauch.

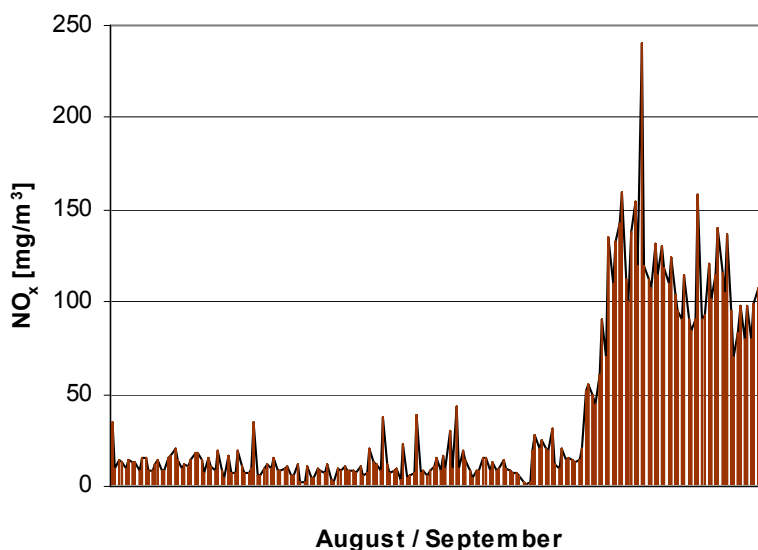


Abbildung 4.58: Auswirkung des geänderten NO<sub>x</sub>-Sollwerts der SNCR im Fall von \*020A,I\*

	Harnstoffdosierung	NO <sub>x</sub> -Sollwert	
2000	20 t	50 mg/m <sup>3</sup>	
2001	17,9 t	150 mg/m <sup>3</sup>	
2002	17 t		
2003	18 t		Vermehrter Einsatz von Acetonitril am Standort
Preis für Harnstoff: ungefähr EUR 170/Tonne (2003)			

**Tabelle 4.56: Harnstoffverbrauch einer SNCR entsprechend dem NO<sub>x</sub>-Sollwert**

b) NO<sub>x</sub> aus chemischen Prozessen: Nitrierungen und Rückgewinnung verbrauchter Säuren

Unter den übermittelten NO<sub>x</sub>-Emissionen werden die höchsten Werte für Produktionsstandorte berichtet, in denen Nitrierungen von Alkoholen (z. B. Nitrozellulose, NC oder Nitroglykol, NG) und die Rückgewinnung verbrauchter Schwefel-/Salpetersäuren durchgeführt werden. In Tabelle 4.57 sind die vorliegenden Daten aus der Herstellung von NC und der Rückgewinnung verbrauchter Säuren dargestellt. Besonders hohe NO<sub>x</sub>-Werte treten in Fällen auf, in denen der Einsatz konzentrierter HNO<sub>3</sub> als Nebenreaktion, die zur Oxidation von organischen Verbindungen führt [99, D2 comments, 2005].

	NO <sub>x</sub> -Emissionswert <sup>1</sup>		Volumenstrom m <sup>3</sup> /h	Rückgewinnung	Vorherrschende Produktion	Säurerückgewinnung
	kg/Stunde	mg/m <sup>3</sup>				
062E	0,069	480	145	Keine	NG	
026E	1,2 – 1,5	up to 4000			NC	
044E	3,38	615	5500	6 x H <sub>2</sub> O	NC	
063E	0,7 – 2,0	425 – 1098	1650 – 1820	4 x H <sub>2</sub> O	NC	
098E	0,87 – 1,69	113 – 220	7700	3 x H <sub>2</sub> O 1 x H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NC	2300 kg/h

<sup>1</sup> Die Werte sind als NO<sub>2</sub> ausgedrückt und beziehen sich auf trockenes Gas und Nm<sup>3</sup>

**Tabelle 4.57: NO<sub>x</sub>-Emissionsdaten von Nitrierungen und aus der Rückgewinnung verbrauchter Säuren**

Die Rückgewinnung von HNO<sub>3</sub> wird mit Absorptionskaskaden durchgeführt. Der Absorptionsgrad hängt vom Absorptionsdruck, der Anzahl der Stufen und der Temperatur ab. Besonders wichtig ist die Gastemperatur zwischen den Stufen, weil sie das Ausmaß der Oxidation bestimmt, welches den limitierenden Faktor für den ganzen Absorptionsprozess darstellt [6, Ullmann, 2001]. Daher werden die höchsten Wirkungsgrade durch die Wäsche mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der letzten Absorptionsstufe erzielt (siehe auch Kapitel 4.3.5.1).

**Erzielte Umweltvorteile**

Niedrigere NO<sub>x</sub>-Emissionen und effiziente Rückgewinnung.

**Medienübergreifende Effekte**

Wasserverbrauch, Energie- und Chemikalienverbrauch.

**Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

**Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anlass für die Umsetzung**

Niedrigere NO<sub>x</sub>-Emissionen und effiziente Rückgewinnung.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

Siehe Beispielanlagen in Tabelle 4.57.

4.3.5.20 NH<sub>3</sub>-Minderung durch Abgaswäsche und zugehörige Emissionswerte

Beschreibung

Abbildung 4.59 und Abbildung 4.60 zeigen NH<sub>3</sub>-Emissionswerte (Konzentrationen und Massenströme) aus Punktquellen (vertikale Balken sind Maximal- und Minimalwerte). Die dargestellten Daten sind Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 entnommen. Die vorliegenden Daten zeigen die folgenden Charakteristika:

- Emission aus einem oder mehreren Wäschern mit verschiedenen Waschmedien (z. B. H<sub>2</sub>O, Säure)
- alle NH<sub>3</sub>-Emissionskonzentrationen sind <10 mg/m<sup>3</sup>
- alle NH<sub>3</sub>-Emissionsmassenströme sind <0,11 kg/h.

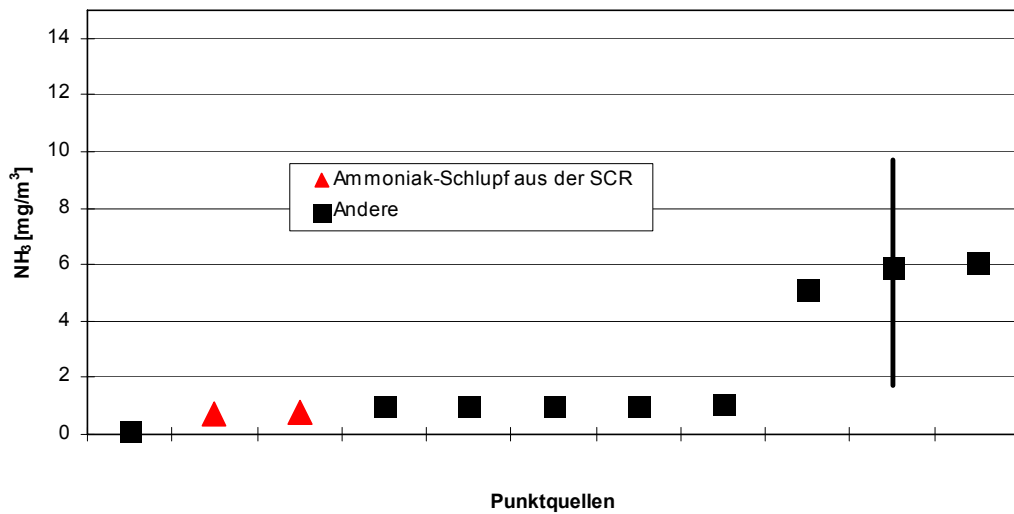


Abbildung 4.59: Konzentrationswerte für NH<sub>3</sub>-Emissionen aus Punktquellen

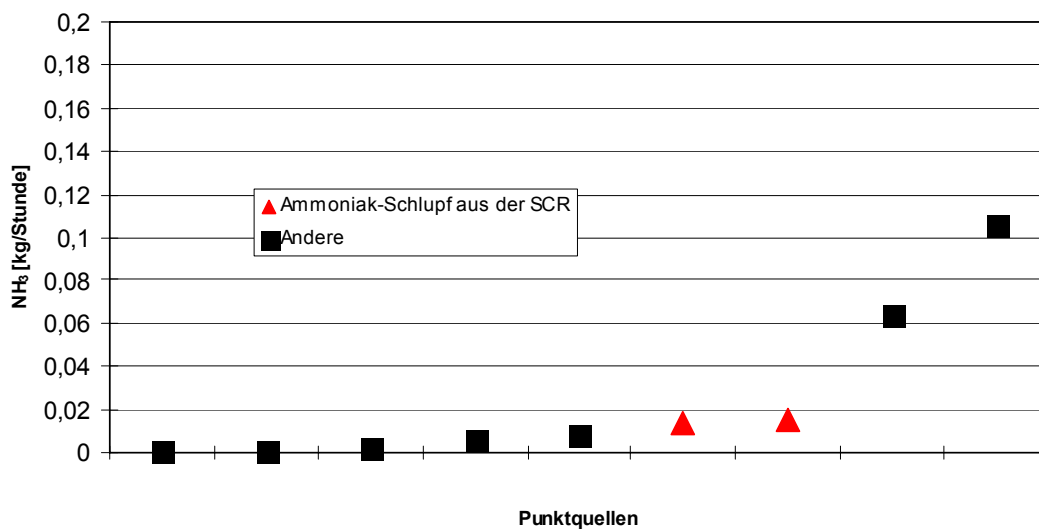


Abbildung 4.60: Massenstromwerte für NH<sub>3</sub>-Emissionen aus Punktquellen

Der Ausdruck "Punktquelle" bezieht sich auf einen übermittelten Datensatz. Es ist möglich, dass mehrere Datensätze der gleichen Anlage oder sogar dem gleichen Emissionspunkt in der Anlage zugeordnet sind, jedoch unterschiedliche Betriebszustände widerspiegeln. Vertikale Balken zeigen die Maximal- und Minimalwerte.



**Erzielte Umweltvorteile**

Entfernung von NH<sub>3</sub> aus Abgasen und niedrigere Emissionswerte.

**Medienübergreifende Effekte**

Wasser- und Chemikalienverbrauch.

**Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar. Wäscher gehören zur Standardausrüstung.

**Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anlass für die Umsetzung**

NH<sub>3</sub>-Emissionswerte.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

Alle Beispielanlagen setzen Wäscher ein.

4.3.5.21 SO<sub>x</sub>-Minderung durch Abgaswäsche und zugehörige Emissionswerte

Beschreibung

Abbildung 4.61 und Abbildung 4.62 stellen SO<sub>x</sub>-Emissionswerte (Konzentrationen und Massenströme) aus Punktquellen dar. Die dargestellten Daten sind Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 entnommen. Die vorliegenden Daten zeigen die folgenden Charakteristika:

- Emission aus einem oder mehreren Wäschern mit verschiedenen Waschmedien (z. B. H<sub>2</sub>O, NaOH)
- es werden nur Konzentrationswerte <15 mg/m<sup>3</sup> berichtet
- es werden nur Massenströme kleiner 0,4 kg/Stunde berichtet
- hohe Massenströme gehören zu hohen Konzentrationswerten
- der "Ausreißer" bei 82 mg/m<sup>3</sup> \*001A,I(1)\* wurde nicht in das Diagramm aufgenommen, weil die Quelle verändert wurde.

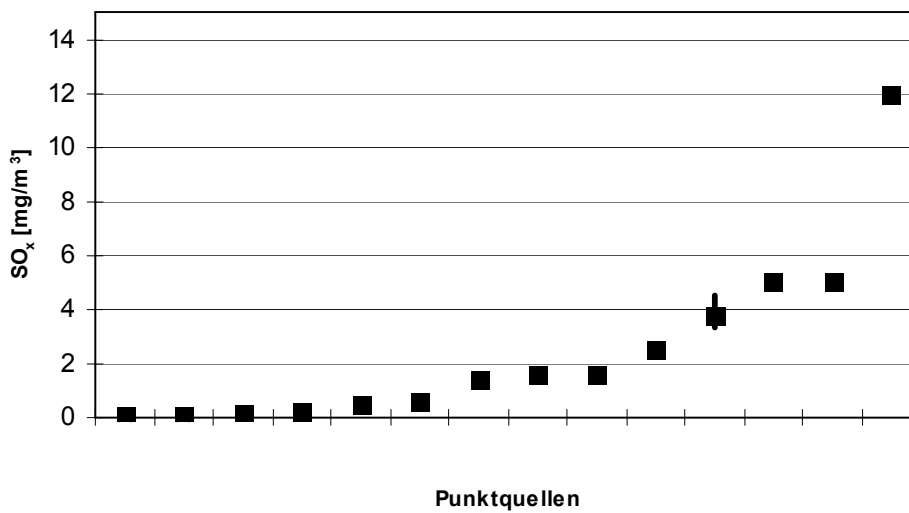


Abbildung 4.61: Konzentrationswerte von SO<sub>x</sub>-Emissionen aus Punktquellen

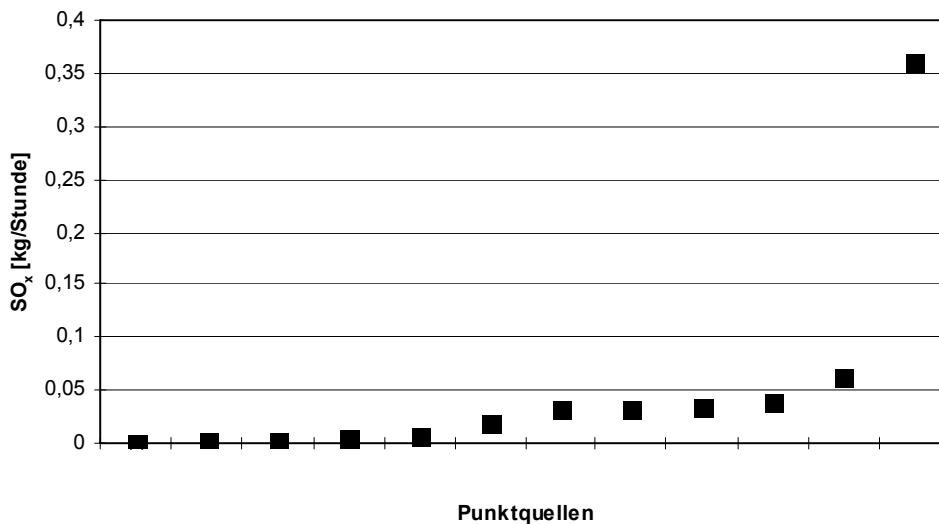


Abbildung 4.62: Massenstromwerte von SO<sub>x</sub>-Emissionen aus Punktquellen

Der Ausdruck "Punktquelle" bezieht sich auf einen übermittelten Datensatz. Es ist möglich, dass mehrere Datensätze der gleichen Anlage oder sogar dem gleichen Emissionspunkt in der Anlage zugeordnet sind, jedoch unterschiedliche Betriebszustände widerspiegeln. Vertikale Balken zeigen die Maximal- und Minimalwerte.

**Erzielte Umweltvorteile**

Entfernung von SO<sub>x</sub> aus Abgasen und niedrigere Emissionswerte.

**Medienübergreifende Effekte**

Wasser- und Chemikalienverbrauch.

**Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar. Wäscher gehören zur Standardausrüstung.

**Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anlass für die Umsetzung**

SO<sub>x</sub>-Emissionswerte.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

Alle Beispielanlagen setzen Wäscher ein.

4.3.5.22 Abscheidung von Staub aus Abgasen

Abbildung 4.63 und Abbildung 4.64 zeigen Staubemissionswerte (Konzentrationen und Massenströme) aus Punktquellen. Die dargestellten Daten sind Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 entnommen. Die vorliegenden Daten zeigen die folgenden Charakteristika:

- Rückgewinnung/Emissionsminderung durch den Einsatz von Schlauch-, Tuch-, Gewebefiltern, Zyklonen und/oder innerhalb eines zentralen Emissionsminderungssystems wie thermische Nachverbrennung mit optionalem nassem Elektrofilter (WESP) oder Wäsche
- wird Staub aus der thermischen Nachverbrennung/Verbrennung emittiert, wird angenommen, dass es sich bei dem Staub um mineralisierte Stoffe handelt
- die berichteten Konzentrationswerte bewegen sich zwischen 0,05 und 5 mg/m<sup>3</sup>. Der "Ausreißer" bei 13 mg/m<sup>3</sup> wird von einer thermischen Nachverbrennung ohne WESP emittiert
- die berichteten Massenströme liegen zwischen <0,001 und 0,2 kg/Stunde
- der höchste Massenstrom (0,2 kg/Stunde) gehört zum niedrigsten Konzentrationswert (0,05 mg/m<sup>3</sup>).

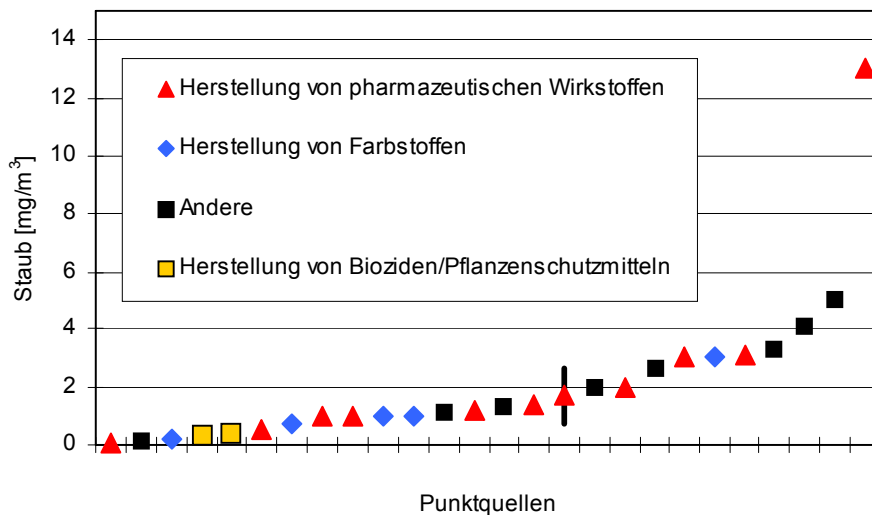


Abbildung 4.63: Konzentrationswerte für Staubemissionen aus Punktquellen

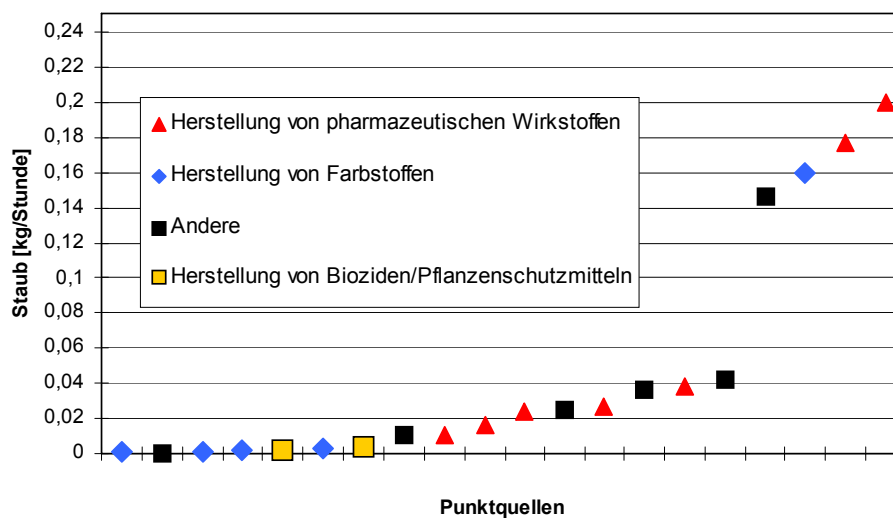


Abbildung 4.64: Massenstromwerte für Staubemissionen aus Punktquellen

Der Ausdruck "Punktquelle" bezieht sich auf einen übermittelten Datensatz. Es ist möglich, dass mehrere Datensätze der gleichen Anlage oder sogar dem gleichen Emissionspunkt in der Anlage zugeordnet sind, jedoch unterschiedliche Betriebszustände widerspiegeln. Vertikale Balken zeigen die Maximal- und Minimalwerte.

### 4.3.6 Zerstörung freier Cyanide

#### 4.3.6.1 Zerstörung freier Cyanide mit NaOCl

##### Beschreibung

Wie Abbildung 4.65 für die Anlage 1 am Standort \*023A,I\* zeigt, werden Cyanide wegen ihrer toxischen Wirkungen aus hoch und schwach konzentrierten Abgas-/Abwasserströmen unter Einsatz von Wäschern, pH-Einstellung und oxidativer Zerstörung entfernt. Bei der Anordnung der Anlage 2 fehlen ein zweiter Wäscher und ein Puffertank. In einer letzten Stufe wird CNO<sup>-</sup> mit Natronlauge zu CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> umgewandelt.

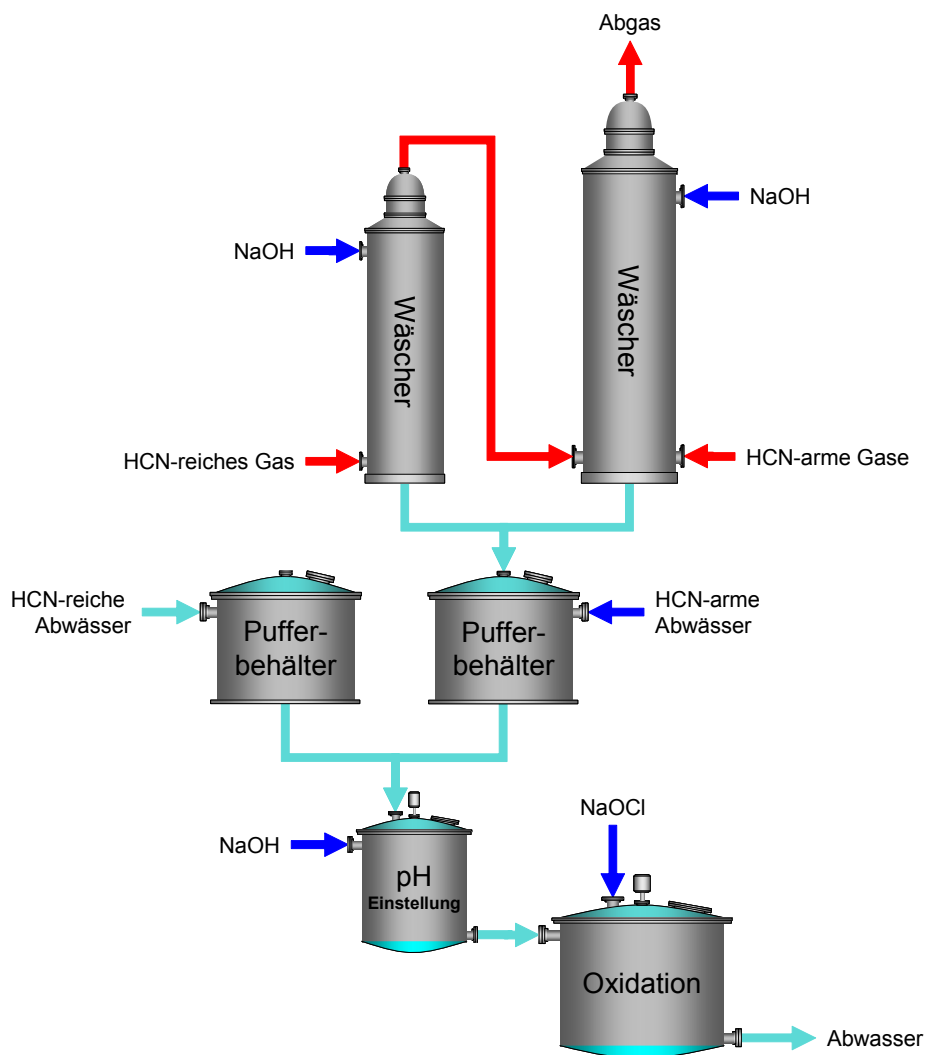


Abbildung 4.65: Zerstörung von Cyaniden

##### Erzielte Umweltvorteile

- Entfernung von HCN/CN<sup>-</sup> aus Abgasen und Abwasserströmen
- erreichte Emissionswerte (Tabelle 4.58):

		Konzentration	Massenstrom	Referenzanlage
Anlage 1	Abgas	0,9 mg/m <sup>3</sup>	3,2 g/Stunde	*023A,I*
	Abwasserströme	Unter Nachweisgrenze		
Anlage 2	Abgas	1,0 mg/m <sup>3</sup>	2,0 g/Stunde	
	Abwasserströme	Unter Nachweisgrenze		

Tabelle 4.58: Nach Zerstörung der Cyanide erreichte Emissionswerte

**Medienübergreifende Effekte**

- Verbrauch von Behandlungskemikalien
- Energieverbrauch
- erhöhte Salzfrachten im Abwasser
- Möglichkeit der Bildung von AOX.

**Betriebsdaten**

		Anlage 1	Anlage 2	Referenzanlage
Behandlungskapazität	HCN-reiches Gas	50 m <sup>3</sup> /Stunde 16 kg/Stunde HCN 320 g/m <sup>3</sup> HCN	2000 m <sup>3</sup> /Stunde 40 kg/Stunde HCN 20 g/m <sup>3</sup> HCN	*023A,I*
	HCN-armes Gas	3500 m <sup>3</sup> Spuren von HCN		
	Oxidation	85 kg NaCN/Charge	30 kg NaCN/Charge	
Gesamtwirkungsgrade	99,99 %			

**Tabelle 4.59: Betriebsdaten für die Zerstörung von Cyaniden**

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar. Wenn Cyanide in Abwasserströmen mit hohen CSB-Frachten vorkommen, sind die zur Elimination organischer Frachten eingesetzten oxidativen Vorbehandlungsoptionen grundsätzlich auch für die Zerstörung der Cyanide geeignet (z. B. Nassoxidation mit O<sub>2</sub>, vgl. auch Abschnitt 4.3.7.4).

Andere organische Verbindungen, z. B. Alkohole, können stören [62, D1 comments, 2004].

Alternativ dazu können organische Cyanide mit HCHO zerstört werden [62, D1 comments, 2004].

Eine ähnliche Anordnung wird zur Entfernung von Phosgen eingesetzt. Dabei werden die folgenden Emissionswerte in die Luft erreicht (\*024A,I\*):

- <0,04 mg/m<sup>3</sup>, bei einem Massenstrom von <0,5 g/Stunde.

**Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anlass für die Umsetzung**

Entfernung toxischer Verbindungen aus Abgasen und Abwasser

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

\*023A,I\*, \*024A,I\*

### 4.3.6.2 Zerstörung freier Cyanide mit $H_2O_2$

#### Beschreibung

Wegen ihrer toxischen Wirkungen werden Cyanide aus einem Luftstrom unter Einsatz eines Wäschers mit NaOH-Lösung entfernt. Die Lösung wird zwischen einem Puffergefäß und dem Wäscher im Kreislauf geführt. Die Lösung wird regelmäßig beprobt und dann ausgetauscht, wenn der Gehalt an freien OH<sup>-</sup>-Ionen für die Absorption von HCN aus dem Luftstrom zu niedrig wird.

Die Cyanidlösung wird dann, um Rohstoffe zu ersetzen, mit anderen CN<sup>-</sup>-reichen Abwasserströmen rekonditioniert. Aus der Rekonditionierung wird ein CN<sup>-</sup>-armer Abwasserstrom abgegeben. Das zurückbleibende Cyanid wird zusammen mit CN<sup>-</sup>-armen Abwasserströmen durch pH-Einstellung und oxidative Zersetzung mit  $H_2O_2$  zerstört.

#### Erzielte Umweltvorteile

- Entfernung von HCN/CN<sup>-</sup> aus Abgasen
- Erreichte Emissionswerte: vgl. Tabelle 4.60
- Wiederverwendung von Abwasserströmen
- keine AOX-Bildung
- keine belasteten festen Rückstände.

#### Medienübergreifende Effekte

- Energie- und Chemikalienverbrauch
- Sicherheitsaspekte beim  $H_2O_2$ -Einsatz.

#### Betriebsdaten

Hinsichtlich Behandlungskapazität und Wirkungsgrad vgl. Tabelle 4.61.

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Wenn Cyanide in Abwasserströmen mit hohen CSB-Frachten vorkommen, sind die oxidativen Vorbehandlungsoptionen zur Elimination organischer Frachten grundsätzlich auch für die Zerstörung der Cyanide geeignet (z. B. Nassoxidation mit  $O_2$ , vgl. auch Abschnitt 4.3.7.4).

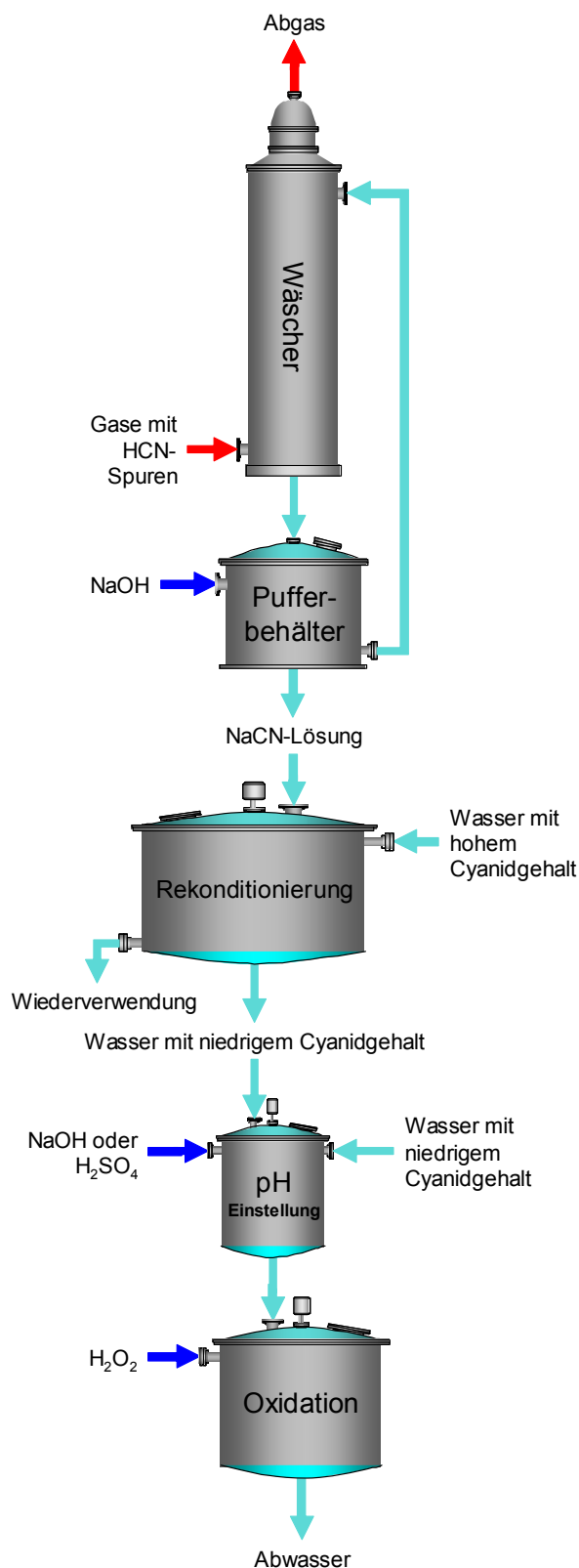


Abbildung 4.66: Zerstörung von Cyaniden mit  $H_2O_2$

Andere Beispiele:

Am Standort \*097I\* werden Abwasserströme, die bis zu 50000 mg/l Cyanide enthalten mittels Hydrolyse behandelt (z. B. Aufheizen auf 180 °C) und Werte von <1 mg/l erreicht. Abwasserströme mit geringeren Cyanidgehalten (bis zu 5000 mg/l) werden mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> behandelt. Dabei werden Werte <0,03 mg/l erreicht.

Am Standort \*036L\*, werden Cyanidhaltige Prozessabwässer alkalisch behandelt (pH = 11) und mit Formaldehyd zur Reaktion gebracht. Das entstehende Cyanhydrin ist abbaubar und wird einer adaptierten biologischen AWBA zugeführt. Zeigt die Überwachung >30 mg/l für freies CN an, wird die Vorbehandlung wiederholt.

	Konzentration	Massenstrom	Referenz
Abgas	1 mg/m <sup>3</sup>	3 g/Stunde	[62, D1 comments, 2004]
Abwasserströme	1,1 mg/l	2,3 g/Stunde	

Tabelle 4.60: Erreichte Emissionswerte nach der Zerstörung von Cyaniden

			Referenz
<b>Behandlungskapazität</b>	Gasstrom	3400 m <sup>3</sup> /Stunde 50 mg/m <sup>3</sup> HCN	[62, D1 comments, 2004]
	Abwasser mit hoher CN <sup>-</sup> -Konzentration	1 m <sup>3</sup> /Stunde 5 % CN <sup>-</sup>	
	Abwasser mit geringem Cyanidgehalt	15 m <sup>3</sup> /Stunde 700 mg/m <sup>3</sup> HCN	
<b>Gesamtwirkungsgrad</b>	99,9 %		

Tabelle 4.61: Betriebsdaten der Zerstörung von Cyaniden mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### Wirtschaftliche Aspekte

Verringerung der Kosten der Abwasserbehandlung.

### Anlass für die Umsetzung

Entfernung toxischer Verbindungen aus Abgasen und Abwasserströmen

### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[62, D1 comments, 2004]



### 4.3.7 Management und Behandlung von Abwasserströmen

#### 4.3.7.1 Vorbehandlung von Abwasserströmen durch stoffliche Trennung

	<b>Destillation</b>	<b>Strippung</b>	<b>Adsorption</b>	<b>Extraktion</b>	<b>Membranverfahren</b>
<b>Beschreibung</b>	Entfernung einer niedrig siedenden Fraktion aus dem Abwasserstrom mittels fraktionierter Destillation	Entfernung einer flüchtigen Verbindung aus dem Abwasserstrom mit einem inerten Strippgas und nachfolgender Kondensation oder Verbrennung	Entfernung von Inhaltsstoffen aus dem Abwasserstrom durch Adsorption an Aktivkohle. Desorption der beladenen Aktivkohle mit heißem Dampf oder durch Verbrennung	Entfernung von Inhaltsstoffen mit einem in Wasser unlöslichem Extraktionsmittel. Aufgrund des Dichteunterschieds kommt es zur Phasentrennung. Danach erfolgt: (1) Verbrennung des Extraktionsmittels und der darin enthaltenen Inhaltsstoffe (2) Verdampfung des Extraktionsmittels und Verbrennung des Rückstands (3) biologische Behandlung der Wasserphase	Die Zielkomponente wird durch eine semipermeable Membran zurückgehalten (Umkehrosmose oder Nanofiltration)
<b>Erzielte Umweltvorteile</b>	Entfernung flüchtiger organischer Verbindungen und hohen oder refraktären AOX- oder CSB-Frachten vor biologischer Behandlung, Rückgewinnung von Stoffen möglich	Teilweise Entfernung flüchtiger chlorierter Verbindungen vor biologischer Behandlung, Rückgewinnung von Stoffen möglich	Effektive Entfernung von Phenolen, halogenierten Verbindungen (AOX) vor biologischer Behandlung. Eliminationsleistung [15, Köppke, 2000]: Phenole: >92 % AOX: >91 %	Entfernung hoher oder refraktärer AOX- oder CSB-Frachten vor biologischer Behandlung	Aufkonzentration oder Entsalzung von Abwasserströmen mit hohen oder refraktären CSB- oder AOX-Frachten vor weiterer Behandlung (für gewöhnlich Verbrennung)
<b>Betriebsdaten</b>	Abhängig von der Trennaufgabe	Abhängig von der Trennaufgabe	Desorption der beladenen Aktivkohle am Standort oder extern	Beispiele von Extraktionsmitteln sind leichtes Rohöl, Toluol, Pentan, Hexan	Abhängig von der Trennaufgabe

	Destillation	Strippung	Adsorption	Extraktion	Membranverfahren
Medienübergreifende Effekte	Hoher Energieverbrauch, falls große Mengen Wasser über Kopf destilliert werden müssen, um die gewünschte Konzentration zu erreichen	Medienübergreifende Wirkungen sind von der Behandlung des Strippgases abhängig (z. B. Kondensation, Verbrennung)	Die Entsorgungsmöglichkeiten für die beladene Aktivkohle oder die desorbierten Stoffe müssen berücksichtigt werden	Abhängig von der Behandlung des Extraktionsmittels (z. B. Verbrennung oder Eindampfung/Verbrennung)	Abhängig von der Behandlung des anfallenden aufkonzentrierten Abwasserstroms
Anwendbarkeit	Geeignet für flüchtige Verbindungen. Nicht geeignet, wenn große Mengen Wasser über Kopf destilliert werden müssen	Beschränkt auf flüchtige Verbindungen	Auch andere Verunreinigungen werden mit adsorbiert und verringern damit die Effektivität. Wird deshalb auch als Nachreinigungsstufe nach biologischer Behandlung eingesetzt.	Nicht geeignet bei geringen Konzentrationen der Verunreinigungen	Geeignet zur Konzentrationserhöhung und zum Entsalzen. Geringe Selektivität für AOX
Wirtschaftliche Aspekte	<p><b>Beispiel: Aufkonzentration vor Verbrennung (1995)</b> organische Fracht: 25 Gew-% Durchsatz: 15 Tonnen/d</p> <p>5 %ige Fracht- und 78 %ige Volumenreduzierung durch Destillation führt zu einer Kostenverringerung von insgesamt 10 %</p>	<p><b>Beispiel: Zwischenprodukt für ein Herbizid (1995)</b> Durchsatz: 4 m<sup>3</sup>/h Konzentration: 70 mg AOX/l Verringerung auf &lt;1 mg AOX/l</p>		<p>Die Kosten sind vom Preis des Extraktionsmittels und einer möglichen Nutzung des Heizwertes abhängig</p> <p><b>Extraktion von Chloraromaten mit i-Dekanol:</b> Durchsatz: 20 m<sup>3</sup>/h; AOX: 150 – 1500 mg/l Kosten einschließlich Eindampfung, Verbrennung der Rückstände und biologischer Behandlung: 5,75 EUR (11,24 DM)/m<sup>3</sup> (2000)</p>	<p>Im Vergleich zu thermischen Verfahren geringere Energiekosten</p>
		120 EUR (230 DM)/kg AOX, einschließlich der nachfolgenden katalytischen Oxidation	750 EUR (1400 DM)/kg AOX		
Anlass	Entlastung der biologischen Behandlungsstufe von CSB-/AOX-Frachten mit geringer biologischer Abbaubarkeit oder hemmenden/toxischen Wirkungen				
Referenzen	Zu viele Referenzanlagen, um diese alle aufzulisten	*047B*, *082A,I*, *020A,I*	*009A,B,D*,	*069B*, *047B*	
	[33, DECHEMA, 1995]; [31, European Commission, 2003]; [15, Köppke, 2000] und dortige Literaturangaben				

## 4.3.7.2 Vorbehandlung von Abwasserströmen durch Oxidation

	Abwasserverbrennung	Chemische Oxidation	Nassoxidation in saurem Medium	Niederdrucknassoxidation	Nassoxidation in alkalischem Medium
<b>Beschreibung</b>	Totaloxidation der organischen Fracht durch Verbrennung gemeinsam mit Stützbrennstoff. Oberhalb 50 – 100 g/l CSB sind autotherme Bedingungen möglich.	Total- oder Teiloxidation der organischen Verunreinigungen mit Ozon oder H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , unterstützt durch UV-Licht oder Katalysatoren (z. B. Fenton's Reagenz)	Oxidation der organischen Verunreinigungen mit Luft, für gewöhnlich mit nachfolgender biologischer Behandlung	Teiloxidation organischer Verunreinigungen mit Luft oder reinem O <sub>2</sub> und Katalysator, für gewöhnlich mit nachfolgender biologischer Behandlung	Oxidation organischer Verunreinigungen mit O <sub>2</sub> oder Luft, für gewöhnlich mit nachfolgender biologischer Behandlung
<b>Erzielte Umweltvorteile</b>	Totalelimination der schlecht abbaubaren oder toxischen organischen Fracht	Entfernung der schlecht abbaubaren oder toxischen organischen Fracht oder Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit	Entfernung der schlecht abbaubaren oder toxischen organischen Fracht	Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit der organischen Fracht: CSB-Elimination 80 % AOX-Elimination 90 %	Entfernung von schlecht abbaubarer oder toxischer organischen Fracht
<b>Betriebsdaten</b>	1200 °C, falls halogenierte Verbindungen verbrannt werden	Hinsichtlich eines Beispiels siehe Abschnitt 4.3.8.2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatur: 175 – 325 °C</li> <li>• Druck: 20 – 200 bar</li> <li>• saures Medium</li> </ul>	Blasensäule: Temperatur: 120 – 220 °C Druck: 3 – 25 bar Katalysator: Fe-Salze, Chinone	Temperatur: 250 – 320 °C Druck: 100 – 150 bar Alkalisches Medium
<b>Medienübergreifende Effekte</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Energieverbrauch, soweit nicht autotherm</li> <li>• Möglicherweise Notwendigkeit der Rauchgasbehandlung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Chemikalienverbrauch</li> <li>• Verluste von Fe mit dem Abwasser</li> <li>• Energieverbrauch</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Energieverbrauch</li> <li>• Dioxinbildungspotential</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Energieverbrauch</li> <li>• Dioxinbildungspotential</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Energieverbrauch</li> </ul>
<b>Anwendbarkeit</b>	Geeignet (autotherm) bei CSB-Werten über 50 – 100 g/l, alternativ mit einer vorangehenden Stufe zur Konzentrationserhöhung oder Verbrennung mit Stützbrennstoff		Hohe Salzgehalte können eine Entsalzungsstufe erforderlich machen (Membran oder Extraktion), Korrosion kann problematisch sein	<u>Input:</u> Chloridgehalt bis zu 5 % CSB >10000 mg/l	Bis zu einem Salzgehalt von 8,5 % treten keine Korrosionsprobleme auf

	Abwasserverbrennung	Chemische Oxidation	Nassoxidation in saurem Medium	Niederdrucknassoxidation	Nassoxidation in alkalischem Medium
Wirtschaftliche Aspekte	<p><b>Typische Kosten:</b> 530 EUR (1000 DM)/t Abwasser (1995)</p>	<p><b>Beispiel für eine Totaloxidation (1995):</b> CSB/AOX-Verhältnis: 20:1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verbrauch: 2,125 kg/kg CSB 42,5 kg/kg AOX bei 1,1 EUR (2 DM)/kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (100 %)</p> <p>Hinsichtlich zusätzlicher Kosten- schätzungen siehe Abschnitt 4.3.8.2</p>	<p>Spezielle Werkstoffe, z. B. Titan, können zu hohen Kosten führen [62, D1 comments, 2004]</p> <p><b>Typische Kosten:</b> 530 EUR (1000 DM)/t Abwas- ser (1995) (ohne Entsalzung)</p>	<p>Aufgrund einfacherer Anfor- derungen an Werkstoffe ge- ringere Kosten im Vergleich zur Nassoxidation</p>	<p>0,6 EUR – 0,7 EUR/kg CSB, einschließlich Abschreibung</p>
		<p><b>Vergleich von Kombinationen (1995)</b> 40 Tonnen Abwasser/Tag</p>			
	<p>Destillation + Verbrennung 67 EUR (125 DM)/m<sup>3</sup></p>	<p>Teiloxidation + biologische Behandlung 41 EUR (76 DM)/m<sup>3</sup></p>			
Anlass	<p>Entlastung der biologischen Behandlungsstufe von CSB-/AOX-Frachten mit geringer biologischer Abbaubarkeit oder hemmenden/toxischen Wirkungen</p>				
Referenzen	<p>*001A,I*, *019A,I*, *023A,I*, *047B*, *079D*, *080I*, *033L*, *036L*, *081A,I*, *042A,I*, *043A,I*, *091D,I*, *092B,I*</p>	<p>*004D,O*, *068B,D,I*, *108B,I*, *109A,V*, *110B*, *111A,I*, 112L, vgl. auch Abschnitt 4.3.8.2</p>	<p>*015D,I,O,B*</p>	<p>*014V,I*, *033L*, *034A,I*, *035D*, *042A,I*, *046I,X*, *050D*</p>	<p>*078L*, *087I*, *088I,X*</p>
	<p>[90, 3V Green Eagle, 2004]; [92, Collivignarelli, 1999]; [33, DECHEMA, 1995]; [39, Bayer Technology Services, 2003]; [31, European Commission, 2003]; [15, Köppke, 2000] und dortige Literaturangaben</p>				

### 4.3.7.3 Vorbehandlungsoptionen für Abwasserströme in einer OFC-Anlage

#### Beschreibung

\*010A,B,D,I,X\* hat unterschiedliche Optionen zur Vorbehandlung eingeführt, um unterschiedliche Arten von Abwasserströmen zu behandeln. Abbildung 4.67 gibt einen Überblick. Die Standardoption umfasst biologische Behandlung, Aktivkohleadsorption und Abwasserverbrennung. Zusätzliche Schritte werden angewandt, wenn die Abwasserströme Cyanide (Behandlung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) oder Schwermetalle (Fällung/Filtration) enthalten. Typische Beispiele für die Zuordnung von Abwasserströmen sind in Tabelle 4.62 dargestellt (der entscheidende Parameter/Grund ist hervorgehoben).

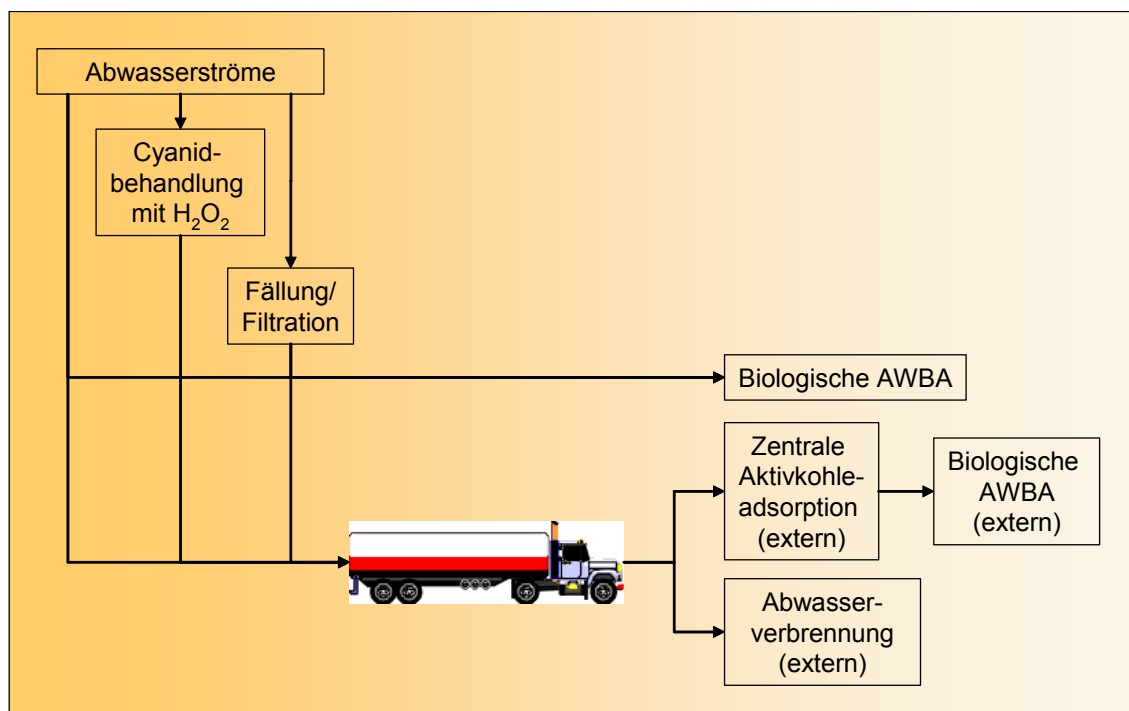


Abbildung 4.67: Bei \*010A,B,D,I,X\* eingeführte Optionen zur Vorbehandlung/Behandlung

(Vor-)Behandlungsoption		Einheit	Vor (Vor-) Behandlung	Nach (Vor-) Behandlung	Vorbehandelte Menge	Anmerkung
Biologische Behandlung	CSB		2880	22	4 m <sup>3</sup> /Tag	<b>99 % Elimination</b>
	TOC		855	11		
Aktivkohleadsorption	CSB	mg/l	21630	1081	20 m <sup>3</sup> /Tag	
	DOC		12600	2016		
	<b>AOX</b>		<b>1100</b>	<b>99</b>		
	CSB		18000	55	11 m <sup>3</sup> /Tag	
	DOC		9700	11		
	<b>AOX</b>		<b>2900</b>	<b>10</b>		
Behandlung von Cyaniden	CSB		28700	24200	16 m <sup>3</sup> /Tag	<b>Gesundheits- und Sicherheitsaspekte</b>
	DOC		12500	11450		
	AOX		1650	1540		
	<b>CN<sup>-</sup></b>		<b>ppm</b>	<b>280</b>		
Fällung/Filtration	Ni	mg/l	<b>950</b>	<b>9,9</b>		

Tabelle 4.62: Typische Beispiele für die Zuordnung von Abwasserströmen zu den Behandlungsoptionen (der entscheidende Parameter/Grund ist hervorgehoben)

### **Erzielte Umweltvorteile**

- die eingeführten Optionen der Vorbehandlung/Behandlung ermöglichen es dem Betreiber, Abwasserströme entsprechend ihrer Eigenschaften zu behandeln
- Entlastung der biologischen AWBA.

### **Medienübergreifende Effekte**

Energie- und Chemikalienverbrauch der angewandten Techniken.

### **Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar. Verschiedene andere Kombinationen der möglichen Behandlungsschritte werden an OFC-Standorten erfolgreich eingesetzt.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Wirtschaftlichkeit der eingesetzten Behandlungsschritte. Durch Lösungen außerhalb des Standorts wurden hohe Investitionskosten vermieden und auch eine Änderung der zukünftigen Entsorgungsstrategie ermöglicht.

### **Anlass für die Umsetzung**

- angemessene Behandlung der Abwasserströme
- Entlastung der biologischen AWBA.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[91, Serr, 2004], \*010A,B,D,I,X\*

#### 4.3.7.4 Gemeinsame Vorbehandlung von Abwasserströmen durch Nassoxidation mit O<sub>2</sub>

##### Beschreibung

\*088I,X\* betreibt ein Abwasserbehandlungsprogramm, welches als Möglichkeiten die Nassoxidation von konzentrierten Abwasserströmen, die biologische Behandlung und die Nassoxidation von Schlämmen bietet (vgl. Abbildung 4.68). Falls notwendig, können aus einzelnen Abwasserströmen Lösemittel entfernt werden, um eine Nassoxidation zu ermöglichen. Durch Vermischung wird ein breites Spektrum des Inputs ermöglicht. Die Nassoxidation verläuft im Normalbetrieb autotherm. Die Nassoxidation von Abwasserströmen eliminiert etwa 80 % der CSB-Fracht, wobei die verbleibende CSB-Fracht sehr gut biologisch abbaubar ist (organische Verbindungen mit geringem Molekulgewicht). Der Grad der Umwandlung kritischer Verbindungen (z. B. Wirkstoffe) ist sehr hoch (für gewöhnlich >99 %). Schließlich werden alle Abwasserströme in den biologischen Abwasserbehandlungsanlagen behandelt. Schwermetalle werden nach der Nassoxidation als Metalloxide abgetrennt. Insgesamt (Nassoxidation und biologische Behandlung) wird eine durchschnittliche CSB-Elimination von >99 % erreicht. Auch die Schlämme aus der biologischen Behandlung werden mittels Nassoxidation behandelt, aber unter weniger drastischen Bedingungen (geringerer Wassergehalt). Das Abwasser aus der Nassoxidation der Schlämme wird in die Biologie zurückgeführt.

Tabelle 4.63 zeigt ausgewählte Beispiele von Abwasserströmen, die mittels Nassoxidation vorbehandelt werden.

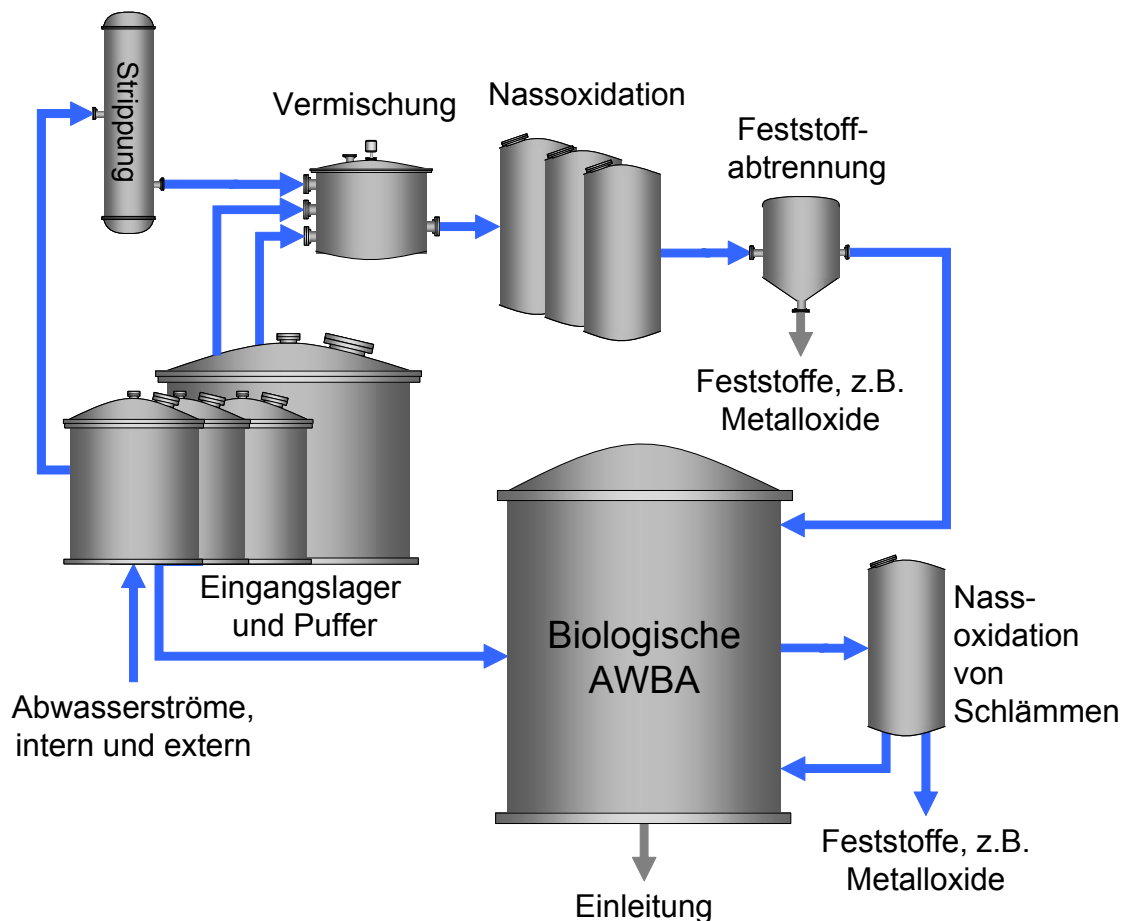


Abbildung 4.68: Gemeinsame Vorbehandlung durch Nassoxidation mit O<sub>2</sub>

Die wichtigsten Kriterien, die Behandlung eines Abwasserstroms mittels Nassoxi- dation in Erwägung zu ziehen, sind:

- der Abwasserstrom enthält Wirkstoffe aus der Herstellung von Pharmawirkstoffen oder Bioziden/Pflanzenschutzmitteln
- der Abwasserstrom hemmt die Nitrifikation in der biologischen AWBA (ab 20 % wird eine Hemmung als problematisch angesehen)
- der Abwasserstrom enthält schlecht abbaubare organische Frachten
- der Abwasserstrom enthält eine hohe CSB-Fracht. Ein hoher CSB wird - unabhängig von der biologischen Abbaubarkeit - effektiver (und kosteneffektiver) mittels Nassoxi- dation behandelt
- der Abwasserstrom enthält Schwermetalle
- der Abwasserstrom enthält Cyanide. Cyanide stellen kein Problem dar, da die Nassoxi- dation bei pH 12 – 13 betrieben wird.

Abbildung 4.69 zeigt Beispiele der Bewertung von Abwasserströmen sowie die getroffenen Entscheidungen.

	Originalprobe	Nassoxi- dation	
		Vor	Nach
mg/l			
<b>Gelbe Waschwässer aus Biozid-Herstellung</b>			
Nitrierte und chlorierte Benzotrifluoride	9700		<15
CSB	23600	21991	3435
Chlorid	7090	4727	4963
Lösemittel	470	470	470
<b>Antibiotika-Herstellung</b>			
CSB	70388	32214	3856
BSB <sub>5</sub>		582	2642
BSB <sub>5</sub> /CSB		0,02	0,69
Kjeldahl-N		39060	32970
Suspendierte Stoffe		16160	4556
Lösemittel	284	209	199
<b>Antibiotika-Herstellung</b>			
CSB	1570	1486	191
BSB <sub>5</sub>	580	549	162
BSB <sub>5</sub> /CSB	0,37	0,37	0,85
Lösemittel	52	48	18
<b>Herstellung von Pharmawirkstoffen</b>			
CSB	54000	25700	6000
TOC	30000	15000	830
BSB <sub>5</sub>	2000	1000	150
BSB <sub>5</sub> /CSB	0,04	0,04	0,03
Cyanide	35000	17500	<1
Chloride	85000	42500	42500
Nitrate	<1	<1	7500

Tabelle 4.63: Beispiele und Ergebnisse für Abwasserströme, die durch Nassoxi- dation mit O<sub>2</sub> behandelt wurden



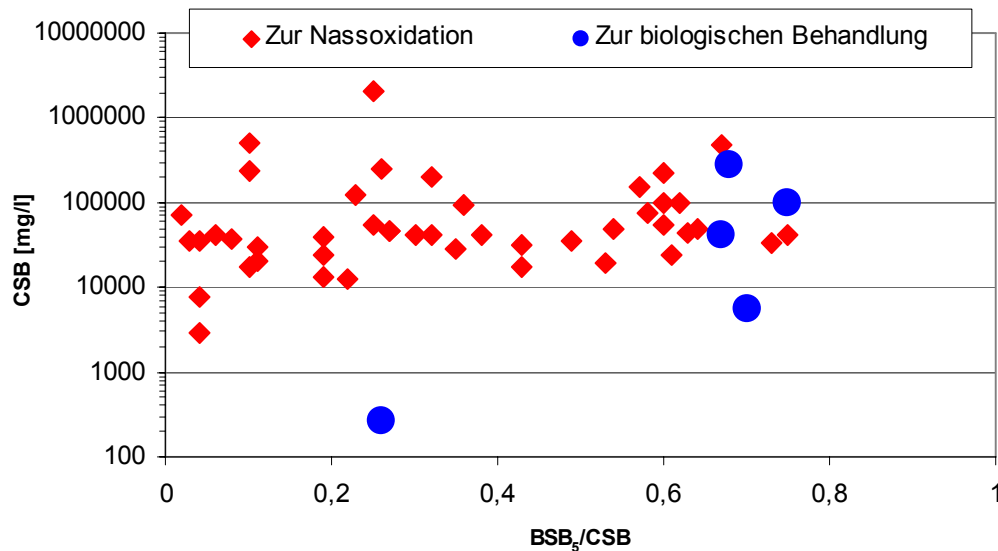


Abbildung 4.69: Ergebnisse der Bewertung von Abwasserströmen externer Herkunft

### Erzielte Umweltvorteile

- hoch effiziente Kombination der Vorbehandlung und biologischen Behandlung von Abwasserströmen
- hoch effiziente Elimination von Wirkstoffen, schlecht abbaubaren organischen Frachten, Schwermetallen, AOX und CKW
- auch das Schlammproblem ist gelöst.

### Medienübergreifende Effekte

- O<sub>2</sub>-Verbrauch
- Chemikalien für die pH-Einstellung
- Energie für Pumpen.

### Betriebsdaten

Tabelle 4.64 gibt einen Überblick der Betriebsdaten der Nassoxidation von Abwasserströmen.

### Anwendbarkeit

Die Anordnung ist sehr flexibel und stellt eine Vorbehandlungsoption für eines breites Spektrum von Abwasserströmen dar. Die Auslegung der Einzelanlage ist für 2 bis 25 m<sup>3</sup>/Stunde möglich. Die relativ hohen Investitionskosten sind bei größeren Mehrzweckstandorten, oder wie in diesem Beispiel bei gemeinsamer Vorbehandlung, eher gerechtfertigt. Die geringen Behandlungskosten machen die Nassoxidation mit O<sub>2</sub> zu einer attraktiven Alternative zur biologischen Behandlung von Abwasserströmen, die hohe CSB-Frachten enthalten. Bis zu einem Gewichtsanteil von Salzen von 8,5 % treten keine Korrosionsprobleme auf.

Andere Beispiele, bei denen die Nassoxidation mit O<sub>2</sub> eingesetzt wird oder geplant ist:

- \*042A,I\*: vgl. Abschnitt 4.3.7.11
- \*102X\*: gemeinsames Behandlungsprogramm in Bau.

Nassoxydation mit O <sub>2</sub>			
Kriterien für den Input	CSB	10000 – 150000 mg/l	Zusätzlich ist Vermischung möglich
	Durchschnittlicher CSB-Input	40000 mg/l	
	Flüchtige organische Verbindungen (Lösemittel)	Bis zu 2000 mg/l	Strippung wird als Option angeboten
	Chlorid, Bromid	Bis zu 85000 mg/l	Zusätzlich ist Vermischung möglich
Prozessbedingungen	Modus	Kontinuierlich, autotherm	
	Durchsatz	18 m <sup>3</sup> /Stunde	
	pH	12 – 13	
	Temperatur	Etwa 300 °C	
	Druck	Etwa 100 – 150 bar	
Gestrippte Lösemittel	Externe Entsorgung		
Abgas	Temperatur	60 °C	
	Behandlung	Wäsche, thermische Nachverbrennung mit Energierückgewinnung	
Output	Durchschnittliche CSB-Elimination	80 %	
	Durchschnittliche biologische Abbaubarkeit	>95 %	

Tabelle 4.64: Betriebsdaten für die Nassoxydation mit O<sub>2</sub> am Standort \*088I,X\*

### Wirtschaftliche Aspekte

- hohe Investitionskosten
- geringe Betriebskosten
- Nassoxydation: 0,20 – 0,25 EUR/kg CSB.

### Anlass für die Umsetzung

Notwendigkeit einer effizienten Vorbehandlung zusätzlich zur biologischen Behandlung.

### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[90, 3V Green Eagle, 2004], [91, Serr, 2004], [92, Collivignarelli, 1999], \*088I,X\*, \*087I\*

### 4.3.7.5 Vorbehandlung bei Produktionsstandorten für Biozide/Pflanzenschutzmittel

#### Beschreibung

Die Herstellung von Bioziden und Pflanzenschutzmitteln kann zu hohen Wirkstoffkonzentrationen im eingeleiteten Abwasser und zu hohen Giftigkeiten gegenüber Fischen und Daphnien führen (vgl. Abschnitt 4.3.8.18). Für \*047B\* wurden nach abschließender Behandlung gemessene Tagesrestfrachten berichtet, die je nach Stoff zwischen 5 und 500 g/Tag variieren. Andere hergestellte Wirkstoffe waren dagegen unter der Nachweisgrenze. Abwasser aus der Produktformulierung kann ähnliche Auswirkungen auf biologische AWBA haben, selbst wenn solche Abwässer bei Abfallentsorgung entsorgt werden und dort nach Behandlung eingeleitet werden. Deshalb werden Abwässer aus der Herstellung von Bioziden/Pflanzenschutzmitteln zur Zeit insbesondere mittels Strippung, Extraktion, Druckhydrolyse, Nassoxidation oder Aktivkohleadsorption vorbehandelt. Dies ist anhand der in Tabelle 4.66 dargestellten Beispiele verdeutlicht.

#### Erzielte Umweltvorteile

- Schutz der biologischen AWBA
- Schutz des Vorfluters vor toxischen Wirkungen und persistenten Stoffen.

#### Medienübergreifende Effekte

Energie- und Chemikalienverbrauch für die Vorbehandlung.

#### Betriebsdaten

Tabelle 4.65 zeigt Betriebsdaten und Wirkungsgrade für eine Ozonolysestufe:

Ozonolyse	2,5 m <sup>3</sup> /Stunde, 15000 m <sup>3</sup> /Jahr	
	Vor Behandlung	Nach Behandlung
AOX	50 mg/l	<20 mg/l
Abbaubarkeit	60 %	90 %
TOC	Mehr oder weniger unverändert	

**Tabelle 4.65: Betriebsdaten und Wirkungsgrade der Ozonolyse**

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Kosten der Investition für die Ozonolyse: 1000000 EUR (2001).

#### Anlass für die Umsetzung

Anforderungen an die Einleitung von AOX.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[53, UBA, 2004], [67, UBA, 2004], \*047B\*

Beispiele [67, UBA, 2004], [68, Anonymus, 2004]			Vorbehandlung							
Herstellung von	„Unit Process“	Abfallstrom	Extraktion	Strippung	Ozonolyse	Nassoxidation	Aktivkohleadsorption	Verbrennung	Fällung/Filtration	
1	Phosphorsäureester	Alle Abwasserströme	X	X						Verbrennung des Extraktes, Extraktion mit dem auch in der chemischen Reaktion eingesetzten Lösemittel, abschließende biologische Behandlung am Standort und extern
2	Insektizid-Zwischenprodukt	Alle Abwasserströme		X	X					Gefolgt von biologischer Behandlung am Standort
3	Insektizid	Alle Abwasserströme				X		X		
4	Pflanzenschutzmittel	Veresterung, Kupplung, Umlagerung Mutterlauge: 28 m <sup>3</sup> CSB 18,5 g/l (500 kg/Tag) AOX 1,4 g/l (40 kg/Tag)				X	X			Mutterlauge enthält Cyanid. Auf die Vorbehandlung folgt eine biologische Behandlung. Gesamtelimination 93 % für CSB <u>und</u> AOX. Lösemittelrückgewinnung durch zweistufige Destillation
5	Pflanzenschutzmittel	Substitution Mutterlauge							X	Gefolgt von biologischer Behandlung und Verbrennung des Fallschlammes
6	Pflanzenschutzmittel	Dehydratisierung, Ringschluss Mutterlauge aus der Phasentrennung	X							Gefolgt von biologischer Behandlung und mehrstufiger Extraktion mit teilweiser Rückgewinnung des extrahierten Wirkstoffes
7	Harnstoff-Herbizid	Addition Überschüssige Mutterlauge					X			Großteil der Mutterlauge wird recycelt
8	Herbizid	Addition, Substitution Regenwasser, falls AOX >5 mg/l oder Herbizid >10 µg/l					X			

Tabelle 4.66: Vorbehandlung von Abwasserströmen aus der Herstellung von Bioziden/ Pflanzenschutzmitteln

### 4.3.7.6 Management von Abwasserströmen (1)

#### Beschreibung

Die Entscheidung, ob ein bestimmter Abwasserstrom direkt der AWBA zugeleitet werden kann, ist eine entscheidende Frage an einem Mehrzweckstandort. Wichtige Kriterien sind toxische Wirkungen auf den Belebtschlamm und die Bioeliminierbarkeit der organischen Fracht.

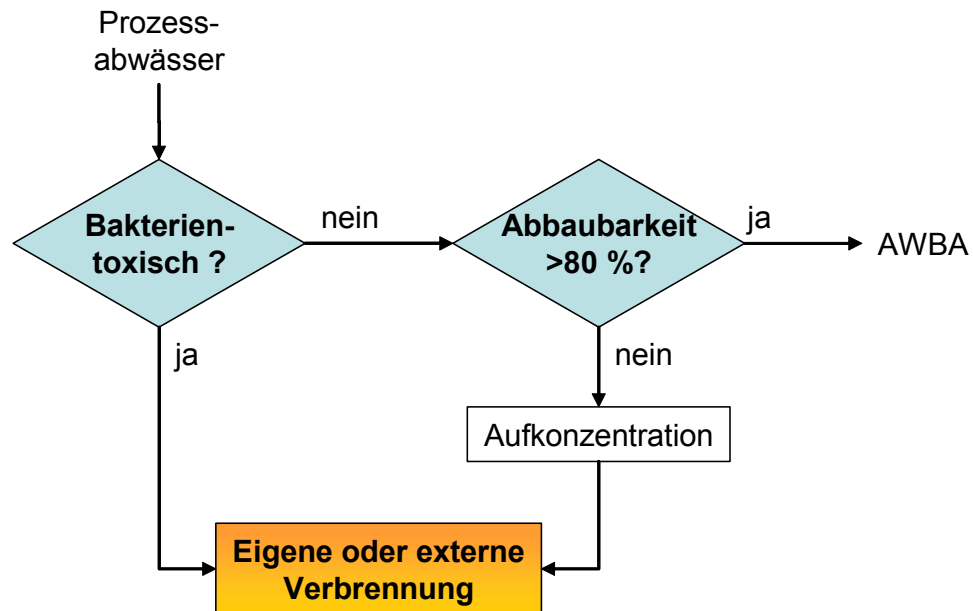


Abbildung 4.70: Management von Abwasserströmen in den Referenzanlagen

#### Erzielte Umweltvorteile

- wichtige Entscheidungskriterien für das Management der Abwasserströme eines Standorts zur Herstellung von Pharmawirkstoffen
- eine hohe Betriebsstabilität der biologischen Abwasserbehandlungsanlagen sicher zu stellen
- Vermeidung von nicht abbaubarem Input in die AWBA
- erreichbare CSB-Gesamtelimination von >95 % (Jahresmittelwert 2003)
- eine BSB-Elimination von 99,8 % (Jahresmittelwert) zu erreichen.

#### Medienübergreifende Effekte

Energieverbrauch für die Verbrennung.

#### Betriebsdaten

Abbaubarkeit ermittelt durch Zahn-Wellens-Test.

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Verbrennung stellt nicht die einzige Möglichkeit der Vorbehandlung dar. Hinsichtlich weiterer Beispiele vgl. Abschnitt 4.3.7.1 und 4.3.7.2.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Lagerung, Kosten der Aufkonzentration und Verbrennung.

### **Anlass für die Umsetzung**

- Stabilität der AWBA
- Emissionsgrenzwerte für die Freisetzung organischer Frachten aus der AWBA.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

\*015D,I,O,B\*, \*023A,I\*, \*027A,I\*, \*028A,I\*, \*029A,I\*, \*030A,I\*, \*031A,I\*, \*032A,I\*

### 4.3.7.7 Management von Abwasserströmen (2)

#### Beschreibung

Die Entscheidung, ob ein bestimmter Abwasserstrom direkt der AWBA zugeleitet werden kann, ist eine entscheidende Frage an einem Mehrzweckstandort. Wichtige Kriterien sind toxische Wirkungen auf den Belebtschlamm und der refraktäre Anteil der organischen Fracht (ROC). \*068B,D,I\* sieht als ein Standard eine Vorbehandlung aller Abwasserströme mit einer Bioeliminierbarkeit <80 % vor.

Weitere Kriterien sind:

- Bakterienhemmung
- prioritäre Stoffe
- karzinogene Stoffe
- Schwermetalle.

Am Standort sind folgenden Möglichkeiten der Vorbehandlung vorhanden:

- Flockulation, Filtration/chemische Oxidation
- Zerstörung von Schwermetallkomplexen
- Fällung, Filtration von Schwermetallen.

In Abbildung 4.71 sind die in einer Referenzanlage getroffenen Entscheidungen dargestellt. Ausnahmen bei einer Bioeliminierbarkeit über 80 % gibt es dann, wenn eines der anderen zur Vorbehandlung führenden Kriterien anwendbar ist. Bei einer Bioeliminierbarkeit unter 80 % gibt es Ausnahmen, wenn die chemische Oxidation nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen (TOC-Elimination oder verbesserte biologische Abbaubarkeit) führt.

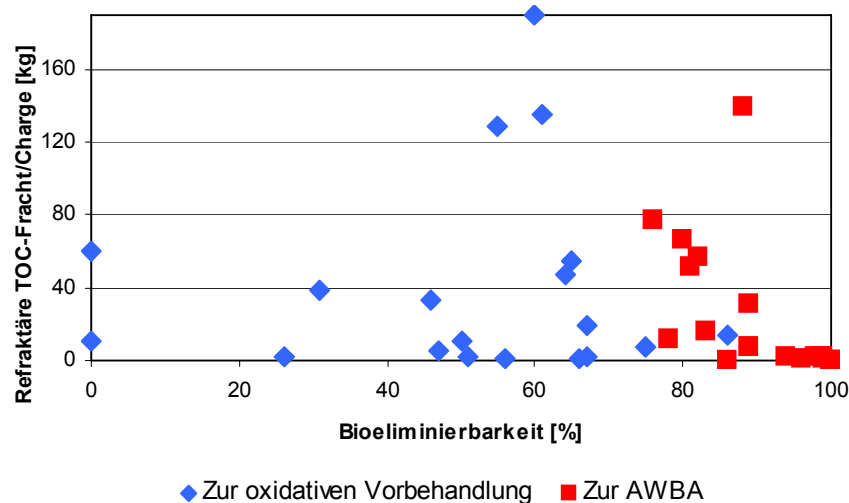


Abbildung 4.71: In einer Referenzanlage getroffene Entscheidungen

#### Erzielte Umweltvorteile

- wichtige Entscheidungskriterien für das Management der Abwasserströme eines Standorts mit Herstellung von Pharmawirkstoffen
- eine hohe Betriebsstabilität der biologischen Abwasserbehandlungsanlagen sicherzustellen
- Elimination von gering abbaubarem TOC vor der biologischen Behandlung
- verbesserte biologische Abbaubarkeit des organischen Inputs der AWBA.

In Tabelle 4.67 sind die Wirkungen der Vorbehandlung auf die Bioeliminierbarkeit der organischen Fracht im Gesamtabwasser dargestellt.

Jahr	Biologische Abbaubarkeit von für die Vorbehandlung abgetrennten Abwasserströmen		Bioeliminierbarkeit des Gesamtabwassers vor biologischer Behandlung
	Vor Vorbehandlung	Nach Vorbehandlung	
2001	60 %	81 %	91 %
2002	64 %	78 %	92 %

**Tabelle 4.67: Abbaubarkeit/Eliminierbarkeit eines Gesamtabwassers nach der Vorbehandlung von Abwasserteilströmen**

### Medienübergreifende Effekte

Chemikalien- und Energieverbrauch für die Vorbehandlung.

### Betriebsdaten

Die biologische Abbaubarkeit der Abwasserströme wird durch einen OECD-Screening-Test bestimmt, die Bioeliminierbarkeit des Gesamtabwassers vor biologischer Behandlung durch Untersuchung der inhärenten biologischen Abbaubarkeit (vgl. auch Abschnitt 2.4.2.4 und 4.3.1.3).

### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

### Wirtschaftliche Aspekte

Kosten der Vorbehandlung.

### Anlass für die Umsetzung

- Stabilität der AWBA
- Grenzwerte für die Bioeliminierbarkeit des organischen Inputs der AWBA.

### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[91, Serr, 2004], \*068B,D,I\*



### 4.3.7.8 Management von Abwasserströmen (3)

#### Beschreibung

Die Entscheidung, ob ein bestimmter Abwasserstrom direkt der AWBA zugeleitet werden kann, ist eine entscheidende Frage an einem Mehrzweckstandort. Wichtige Kriterien sind toxische Wirkungen auf den Belebtschlamm und insbesondere der refraktäre Anteil der organischen Fracht. \*068B,D,I\* sieht als Standard für alle Abwasserströme mit einer Bioeliminierbarkeit <80 % entsprechend Zahn-Wellens-Test eine Entsorgung vor.

Die geringe refraktäre Fracht im Abwasser ermöglicht es der Firma, einen Aktivkohleendfilter wirksam als AOX-Sicherheitsfilter zu betreiben.

#### Erzielte Umweltvorteile

- wichtige Entscheidungskriterien für das Management der Abwasserströme eines OFC-Standortes
- eine hohe Betriebsstabilität der biologischen Abwasserbehandlungsanlagen sicherstellen
- Elimination von gering abbaubarem TOC vor der biologischen Behandlung.

#### Medienübergreifende Effekte

Medienübergreifende Wirkungen der Entsorgungstechnik.

#### Betriebsdaten

Abbaubarkeit der Abwasserströme wird durch einen Zahn-Wellens-Test ermittelt.

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Kosten der Entsorgung.

#### Anlass für die Umsetzung

- Stabilität der AWBA
- geringere Emissionen refraktärer organischer Fracht.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

\*068B,D,I\*

**4.3.7.9 Abwasserströme mit obligatorischer Vorbehandlung oder Entsorgung**

**Beschreibung**

In einigen Fällen sollten bestimmte Mutterlaugen (vgl. Tabelle 4.68) aufgrund ihrer charakteristischen Eigenschaften (z. B. hohe Toxizität) nicht in biologischen AWBA behandelt werden. Sie müssen vorbehandelt (Rückgewinnung oder Vermeidung) oder entsorgt werden (Verbrennung).

Abwasserströme	Kritische Parameter	Referenz
Mutterlaugen aus Halogenierungen	Hohe AOX-Frachten aufgrund von Nebenreaktionen, Toxizität	*001A,I*, *006A,I*, *007I*, *017A,I*, *018A,I*, *019A,I*, *020A,I*, *023A,I*, *024A,I*, *027A,I*, *028A,I*, *029A,I*, *030A,I*, *030A,I*, *031A,I*, *032A,I*
Prozesswässer, Kondensate und Regenerat aus der Herstellung von Wirkstoffen mit Giftigkeit gegenüber Bakterien	Toxizität gegenüber Bakterien, was die Wirksamkeit der biologischen Abwasserbehandlungsanlagen gefährdet oder verringert	[15, Köppke, 2000]
Abwasserströme aus der Herstellung oder Formulierung von Wirkstoffen	Resttoxizitäten nach biologischer AWBA, z. B. als G <sub>F</sub> , G <sub>D</sub> , G <sub>A</sub> ausgedrückt	[62, D1 comments, 2004]
Abfallsäuren, z. B. aus Sulfonierungen, Nitrierungen	Für gewöhnlich hohe CSB-Fracht mit geringer Bioeliminierbarkeit	[15, Köppke, 2000], *026E*, *044E*, *045E*

**Tabelle 4.68: Abwasserströme mit obligatorischer Vorbehandlung oder Entsorgung**

**Erzielte Umweltvorteile**

- Entlastung der biologischen AWBA von toxischem/hemmendem/gering abbaubarem Input
- niedrigere AOX-Frachten in Abwasserströmen
- geringere Toxizität
- Vermeidung der Neutralisation stark saurer Anteile.

**Medienübergreifende Effekte**

Hängt von der Vorbehandlungstechnik ab.

**Betriebsdaten**

Hängt von der Vorbehandlungstechnik ab.

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

**Wirtschaftliche Aspekte**

Höhere Kosten für Vorbehandlung oder Entsorgung.

**Anlass für die Umsetzung**

Rückgewinnung von Rohstoffen oder Produkt. Verringerung der Kosten der Abwasserbehandlung.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

Vgl. Tabelle 4.68.

4.3.7.10 Refraktäre organische Frachten (1)

Beschreibung

Die Entscheidung, ob ein bestimmter Abwasserstrom direkt der AWBA zugeleitet werden kann, ist eine entscheidende Frage an einem Mehrzweckstandort. Wichtiges Kriterium ist die durch einen Prozess verursachte organische Fracht und dessen refraktärer Anteil, da dieser die biologische Behandlung unverändert passiert:

$$\text{refraktäre Fracht} = \text{organische Fracht} \times (100 - \text{Elimination \%})$$

Refraktäre TOC-Frachten mit mehr als etwa 40 kg pro Charge (oder Tag) werden mittels Oxidation (oder Verfahren, die eine vergleichbare Elimination erreichen) vor einer biologischen AWBA behandelt.

Zur Verdeutlichung vgl. das in Tabelle 4.69 dargestellte Beispiel:

Beispiel: Oxidative Kupplung zweier Zwischenprodukte				
Fällung, Filtration, Produktwäsche				
	TOC Fracht/Charge	Elimination (Zahn-Wellens)	Refraktäre TOC-Fracht/Charge oder/Tag	Verbleib
Mutterlauge	180 kg	35 %	117 kg	Nassoxidation
Waschwasser	50 kg	65 %	17,5 kg	AWBA

Tabelle 4.69: Beispiel der Beurteilung der aus einem Prozess resultierenden refraktären organischen Fracht

Abbildung 4.72 zeigt in den Referenzanlagen getroffene Entscheidungen.

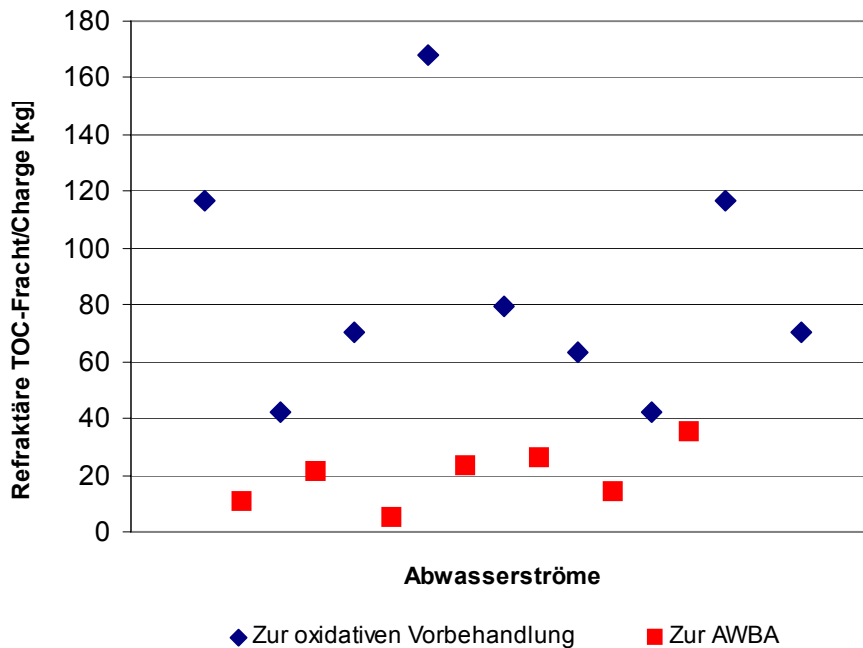


Abbildung 4.72: In den Referenzanlagen getroffene Entscheidungen

### Erzielte Umweltvorteile

- wichtiges Entscheidungskriterium für das Management der Abwasserströme eines Mehrzweckstandortes
- ein Werkzeug, das es den Betreibern und Behörden ermöglicht, Abwasserströme mit einem großen Minderungspotential zu priorisieren und sich auf diese zu konzentrieren
- effektive Strategie, selbst für Standorte mit schwierigem Produktmix
- Verringerung der Emission refraktärer organischer Frachten, z. B. im Falle von \*015D,I,O,B\* eine 98 %ige Entfernung der refraktären Fracht in den abgetrennten Abwasserströmen.

### Medienübergreifende Effekte

Hinsichtlich medienübergreifender Wirkungen vgl. den Text zu den jeweiligen Vorbehandlungstechniken.

### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

### Anwendbarkeit

Insbesondere anwendbar in Fällen, in denen ein Produktmix mit vielen schwer abbaubaren Abwasserströmen eine Prioritätensetzung erfordert - unter der Annahme, dass es nicht möglich ist, alle Abwasserströme vorzubehandeln.

In besonderen Fällen können technische Einschränkungen eine Vorbehandlung verhindern [62, D1 comments, 2004]. Zum Beispiel zeigt eine Mutterlauge aus der Herstellung eines Farbstoff-Zwischenprodukts die folgende refraktäre TOC-Fracht (vgl. auch Beispiel 3 in Tabelle 4.34):

- 70 bis 90 kg (10 – 30 % Elimination nach einem entsprechenden Zahn-Wellens-Test).

*Trotz dieser Werte wird die Mutterlauge nur in der biologischen AWBA behandelt. Eine Vorbehandlung erfolgt nicht, da:*

- die am Standort vorhandene Nassoxidation aufgrund öligter Ausfällungen in der Aufkonzentrationsstufe nicht möglich ist
- eine Verbrennung wegen der realen TOC-Konzentration nicht als effizient erscheint
- aufgrund der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration von 20 – 25 % und der tatsächlichen TOC-Konzentration eine Entsorgung als Abfallsäure nicht möglich ist.

### Wirtschaftliche Aspekte

Zusätzliche Kosten aus der Anwendung einer spezifischen Vorbehandlungstechnik, obgleich daraus auch Nutzen entsteht. Das Vorhalten von Vorbehandlungsmöglichkeiten für Abwasserströme, die nur gelegentlich anfallen (seltene Chargenproduktion) ist nicht wirtschaftlich vertretbar. Im Falle von \*015D,I,O,B\* werden nur Abwasserströme für die Vorbehandlung berücksichtigt, wenn deren refraktäre Fracht 2 Tonnen TOC pro Jahr überschreitet [99, D2 comments, 2005].

### Anlass für die Umsetzung

Es besteht die Notwendigkeit, ein Abschneidekriterium zu definieren.

### Referenzliteratur und Beispielanlagen

\*014V,I\*, \*015D,I,O,B\*

### 4.3.7.11 Refraktäre organische Frachten (2)

#### Beschreibung

Aufgrund der geringeren Kosten und einer Amortisationszeit von etwa 5 – 6 Jahren erwägt \*042A,I\* einen schrittweisen Ersatz der externen Abwasserverbrennung durch eine Nassoxidation am Standort. Kandidaten für eine solche Vorbehandlung sind hoch befrachtete oder toxische Abwasserströme.

Als Basis für die Planung werden folgende typische (bisher für die Abwasserverbrennung vorgesehene) Abwasserströme mit folgenden Eigenschaften eingesetzt:

- TOC: 15 g/l oder höher
- Menge: 20 m<sup>3</sup>.

#### Erzielte Umweltvorteile

- wichtiges Entscheidungskriterium für das Management der Abwasserströme eines Mehrzweckstandortes
- ein Werkzeug, das es den Betreibern und Behörden ermöglicht, Abwasserströme mit einem großen Minderungspotential zu priorisieren und sich auf diese zu konzentrieren
- effektive Strategie, selbst für Standorte mit schwierigem Produktmix
- Verringerung der Emission refraktärer organischer Frachten

#### Medienübergreifende Effekte

Zu medienübergreifenden Wirkungen vgl. den Text zu den jeweiligen Vorbehandlungstechniken.

#### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Zusätzliche Kosten aus der Anwendung einer speziellen Vorbehandlungstechnik, obgleich daraus auch Nutzen entsteht.

#### Anlass für die Umsetzung

Es besteht die Notwendigkeit, ein Abschneidekriterium zu definieren.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[91, Serr, 2004], \*042A,I\*

### 4.3.7.12 Refraktäre organische Frachten (3)

#### Beschreibung

\*082A,I\* zieht die Abwasserverbrennung als Technologie zur Entlastung der biologischen AWBA von Abwasserströmen, die hohe refraktäre Frachten entsprechend der folgenden Kriterien enthalten, in Erwägung:

- Bioeliminierbarkeit <80 %
- refraktäre Fracht (TOC): 7,5 – 28 kg oder höher.

#### Erzielte Umweltvorteile

- wichtige Entscheidungskriterien für das Management der Abwasserströme eines Mehrzweckstandortes
- ein Werkzeug, das es den Betreibern und Behörden ermöglicht, Abwasserströme mit einem großen Minderungspotential zu priorisieren und sich auf diese zu konzentrieren
- effektive Strategie, selbst für Standorte mit schwierigem Produktmix
- Verringerung der Emission refraktärer organischer Frachten.

#### Medienübergreifende Effekte

Zu medienübergreifenden Wirkungen vgl. den Text zu den jeweiligen Vorbehandlungstechniken.

#### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Zusätzliche Kosten der Anwendung einer speziellen Vorbehandlungstechnik, obgleich daraus auch Nutzen entsteht.

#### Anlass für die Umsetzung

Es besteht die Notwendigkeit, ein Abschneidekriterium zu definieren.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[91, Serr, 2004], \*082A,I\*

### 4.3.7.13 Refraktäre organische Frachten (4)

#### Beschreibung

\*001A,I\* zieht die Abwasserverbrennung als eine Technologie zur Entlastung der biologischen AWBA von Abwasserströmen, die hohe refraktäre Frachten entsprechend der folgenden Kriterien enthalten, in Erwägung:

- Bioeliminierbarkeit >80 %
- refraktäre Fracht (TOC): <40 kg.

Abbildung 4.73 zeigt die am Standort \*001A,I\*(2002) getroffenen Entscheidungen. Die Ausnahme von der Regel ist eine Mutterlauge mit einer refraktären TOC-Fracht von etwa 95 kg/Charge, aber einer hohen Bioeliminierbarkeit.

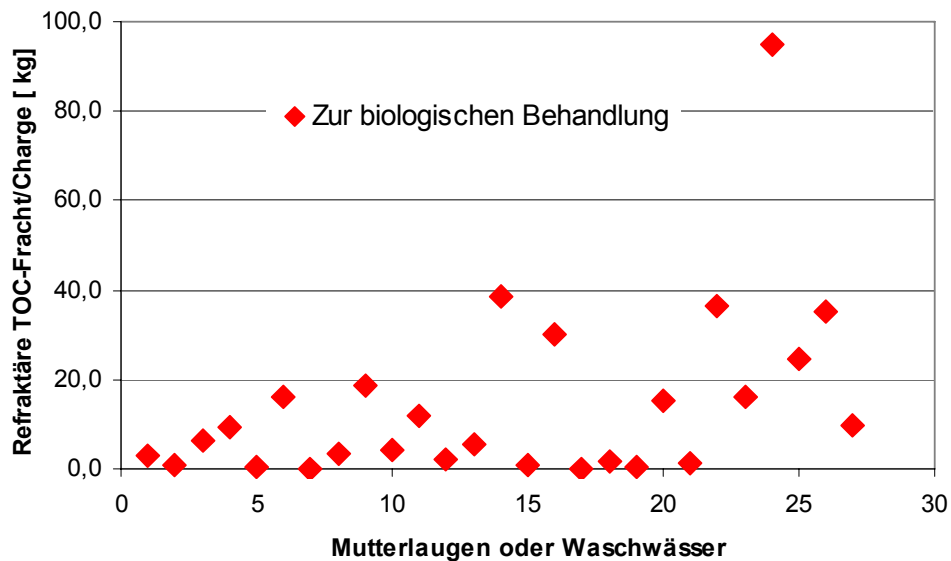


Abbildung 4.73: In der Referenzanlage getroffene Entscheidungen

Anmerkung: es wurden nur die Daten für biologisch behandelte Mutterlaugen/Waschwässer zur Verfügung gestellt, da Prozesswässer mit höheren refraktären organischen Frachten zur Verbrennung vorgesehen sind

#### Erzielte Umweltvorteile

- wichtige Entscheidungskriterien für das Management der Abwasserströme eines Mehrzweckstandortes
- ein Werkzeug, das es den Betreibern und Behörden ermöglicht, Abwasserströme mit einem großen Minderungspotential zu priorisieren und sich auf diese zu konzentrieren
- effektive Strategie, selbst für Standorte mit schwierigem Produktmix
- Verringerung der Emission refraktärer organischer Frachten

#### Medienübergreifende Effekte

Zu medienübergreifenden Wirkungen vgl. den Text zu den jeweiligen Vorbehandlungstechniken.

#### Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.



### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Zusätzliche Kosten aus der Anwendung einer speziellen Vorbehandlungstechnik, obgleich daraus auch Nutzen entsteht.

### **Anlass für die Umsetzung**

Es besteht die Notwendigkeit, ein Abschneidekriterium zu definieren.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

\*001A,I\*

**4.3.7.14 Elimination von AOX aus Abwasserströmen (1)**

**Beschreibung**

AOX ist ein gut etablierter „Screening“-Parameter zur Erfassung halogenierter organischer Verbindungen in wässriger Lösung und stellt die Grundlage für die Entwicklung von Verbesserungsstrategien dar. Die Hauptquellen von Abwasserströmen mit relevanten AOX-Frachten sind Prozesse/Verfahren mit

- halogenierten Lösemitteln
- halogenierten Zwischenprodukten, Produkten und Nebenprodukten.

Die Elimination von AOX aus solchen Abwasserströmen kann im wesentlichen durch die Anwendung von Vorbehandlungstechniken für refraktäre organische Frachten oder spezifischer Behandlungstechniken erfolgen. Tabelle 4.70 zeigt das Beispiel von \*014V,I\*.

	Beispiele für AOX-befrachtete Ströme	AWBA	
		Zulauf AOX	Eingeleiteter AOX
		Durchschnitt 2000	
Niederdrucknassoxidation	120 mg/l AOX 16 m <sup>3</sup> /Tag	2710 kg 1,1 mg/l	339 kg 0,13 mg/l
	60 mg/l AOX 50 m <sup>3</sup> /Tag		
	Und weitere		
Hydrolyse mit NaOH	145 mg/l AOX 5 m <sup>3</sup> /Tag	2003: 0,9 mg/l	2003: 0,11 mg/l
	130 mg/l AOX 2 m <sup>3</sup> /Tag		
	Und weitere		

**Tabelle 4.70: AOX-Elimination und resultierende Freisetzungen nach biologischer Abwasserbehandlung**

**Erzielte Umweltvorteile**

- Entlastung der biologischen AWBA
- es werden weniger halogenierte organische Verbindungen emittiert.

Weitere Beispiele resultierender Zulaufwerte in und Emissionswerte aus biologischen Abwasserbehandlungsanlagen sind in Tabelle 4.71 dargestellt und in Abbildung 4.74 erläutert.

**Medienübergreifende Effekte**

Energie- und Chemikalienverbrauch der angewandten Behandlungstechniken.

**Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar. Hydrolyse ist nur bei seitenkettenhalogenierten organischen Verbindungen wirksam [99, D2 comments, 2005].

		Biologische AWBA	
		Zulauf	Einleitung
		AOX-Jahresmittelwert mg/l	
*009A,B,D* (2000)	Zentrale Aktivkohleanlage	1,1	0,16
*009A,B,D* (2002)		1,8	0,15
*010A,B,D,I,X* (2000)	Strippung von C1-CKW, Destillation der Abwasserströme	14 <sup>a)</sup>	0,9 <sup>a)</sup>
*010A,B,D,I,X* (2003)		3,8	0,68
*011X* (2000)	Destillation der Abwasserströme	1,5	0,25
*011X* (2003)			0,14
*012X* (2000)	Nassoxidation mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		0,3
012X (2003)			0,34
013A,V,X	Strippung von Abwasserströmen mit hohen Konzentrationen von ausblasbarem AOX (POX)		0,4
*015D,I,O,B*	Hochdrucknassoxidation, Adsorption/Extraktion	8,5	1,7
*055A,I*	Strippung von CKW, Adsorption an Aktivkohle, Verbrennung	1,5	
*059B,I*	Adsorption an Aktivkohle	4 – 8	
*068B,D,I*	Chemische Oxidation		1,5
*069B*	Extraktion	8	
*082A,I*	Kombination aus Strippung, Rektifikation, Extraktion zur Entfernung von CKW aus Abwasserströmen	1,17	
*100A,I*	Gelegentliche Zugabe von Aktivkohle zum Belebtschlamm, Trennung und getrennte Entsorgung (Verbrennung)	0,8 <sup>b)</sup>	0,3 <sup>b)</sup>
008A,I (1997)	Individuelle Vorbehandlung: Extraktionen, Aktivkohleadsorption, Fällung/Filtration, Verfahrensänderungen, Kombination von Bioreaktor und Aktivkohleadsorption, Trennung und getrennte Entsorgung (Verbrennung)	1,44	0,84
008A,I (1998)		0,75	0,42
008A,I (1999)		0,64	0,54
008A,I (2000)		0,95	0,81
008A,I (2001)		0,89	0,45
008A,I (2002)		0,70	0,40
008A,I (2003)		0,57	0,18

<sup>a)</sup> Der höchste Input-Wert (14 mg/l) ist auf außergewöhnlich gut abbaubare Abwasserströme aus der Herstellung von Acetaldehyd zurückzuführen (93,4 %)

<sup>b)</sup> Unterschiedliche Analysemethoden, Ergebnis ausgedrückt als EOX

Tabelle 4.71: Weitere Beispiele für AOX-Elimination

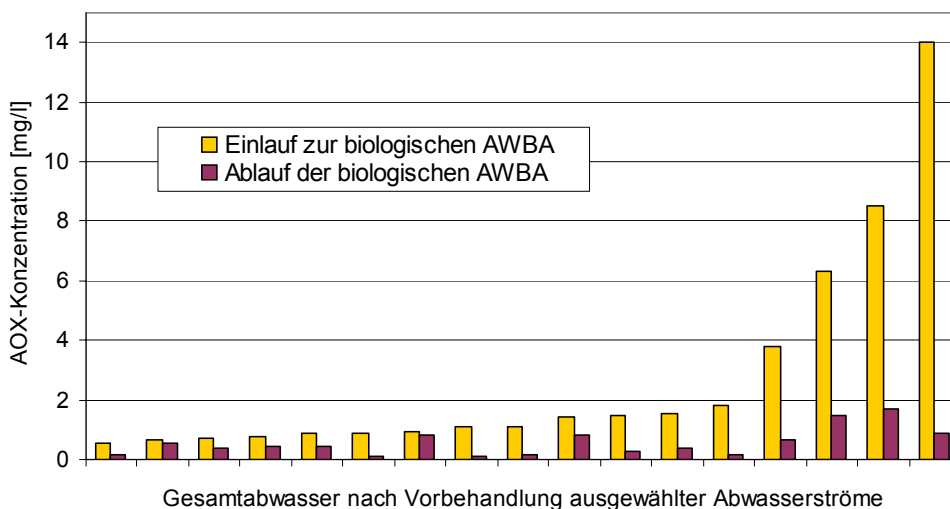


Abbildung 4.74: AOX-Konzentrationen am Zulauf und Ablauf biologischer AWBA

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Wirtschaftlichkeit der angewandten Behandlungstechniken.

### **Anlass für die Umsetzung**

Gesetzgebung.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[84, Meyer, 2004], vgl. Tabelle 4.71, \*014V,I\*

4.3.7.15 Elimination von AOX aus Abwasserströmen (2)

Beschreibung

AOX ist ein gut etablierter „Screening“-Parameter zur Erfassung halogenierter organischer Verbindungen in wässriger Lösung und stellt die Grundlage für die Entwicklung von Verbesserungsstrategien dar. Die Hauptquellen von Abwasserströmen mit relevanten AOX-Frachten sind Prozesse/Verfahren mit

- halogenierten Lösemitteln
- halogenierten Zwischenprodukten, Produkten und Nebenprodukten.

Die Elimination von AOX aus solchen Abwasserströmen kann im wesentlichen durch die Anwendung von Vorbehandlungstechniken für refraktäre organische Frachten oder von spezifischen Behandlungstechniken erfolgen. Abbildung 4.75 zeigt das Beispiel von \*055A,I\*. Zur Verdeutlichung zeigt Tabelle 4.72 den Effekt der Vorbehandlung auf die AOX-Konzentration am Zulauf der biologischen AWBA.

Ein erstes Kriterium zur Auswahl eines Abwasserstroms für die Vorbehandlung ist eine Konzentration von >30 mg/l AOX und die Bioeliminierbarkeit. Wird nur eine geringe Anzahl von Chargen produziert, wird zusätzlich auch die AOX-Fracht berücksichtigt.

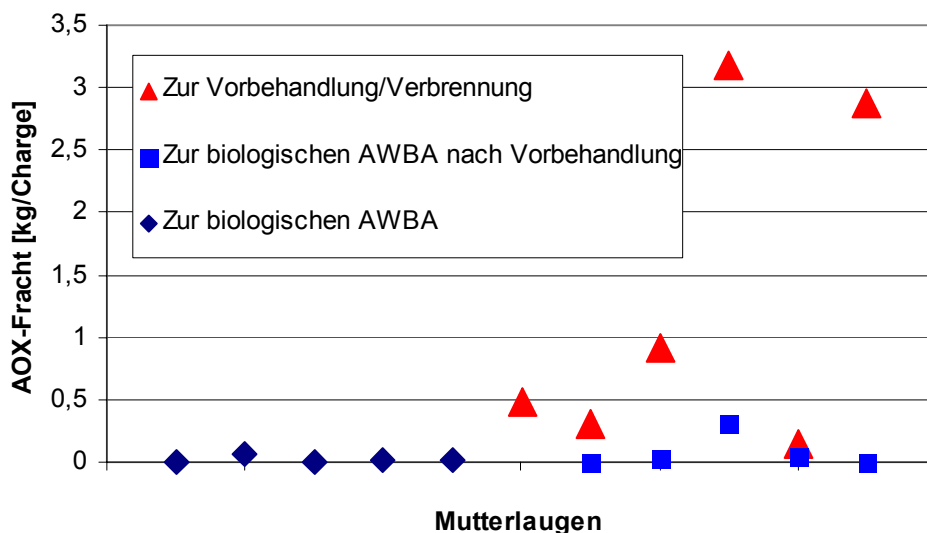


Abbildung 4.75: Behandlung AOX-haltiger Abwasserströme

*055A,I*: fünf ausgewählte AOX-haltige Abwasserströme					
AOX-Fracht ohne Vorbehandlung (kg)	0,31	0,91	3,19	0,14	2,78
AOX-Fracht nach Vorbehandlung (kg)	0,005	0,03	0,3	0,055	0,004
Zu einem Gesamtabwasser von 2000 m <sup>3</sup> addierter AOX-Wert vor biol. Behandlung					
Ohne Vorbehandlung	3,67 mg AOX/l				
Mit Vorbehandlung	0,20 mg AOX/l				

Tabelle 4.72: Verdeutlichung der Auswirkungen der Vorbehandlung auf den AOX-Zulauf zur biologischen AWBA

Erzielte Umweltvorteile

- Entlastung der biologischen AWBA
- 2002: Zulauf von 1,53 mg/l AOX zur biologischen AWBA (etwa 2000 m<sup>3</sup>/Tag)
- es werden weniger halogenierte organische Verbindungen emittiert.
- für den AOX wird in der biologischen Abwasserbehandlungsanlage eine Bioelimination von 75 – 80 % erreicht.

### **Medienübergreifende Effekte**

Energie- und Chemikalienverbrauch für die angewandten Behandlungstechniken.

### **Betriebsdaten**

Folgende Vorbehandlung wird durchgeführt:

- Strippung
- Adsorption an Aktivkohle
- spezifische Reaktionen
- Entsorgung (Verbrennung).

### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Wirtschaftliche Daten der angewandten Behandlungstechniken.

### **Anlass für die Umsetzung**

Gesetzgebung.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[33, DECHEMA, 1995], [91, Serr, 2004], \*055A,I\*

### 4.3.7.16 Elimination von AOX aus Abwasserströmen (3)

#### Beschreibung

Am Standort \*082A,I\* werden Abwasserströme aus der Herstellung hoch aktiver Wirkstoffe mittels Umkehrosmose vorbehandelt (vgl. Abbildung 4.76). AOX ist der Leitparameter, um die halogenierten Verbindungen aufzuspüren. Tabelle 4.73 gibt einen Überblick über typische Eigenschaften der für die Vorbehandlung vorgesehenen Abwasserströme.

	Einheit	Min	Max	Mittelwert
CSB	mg/l	1000	25000	5000
AOX	mg/l	4	50	30
Wirkstoff	mg/l	500	2000	1000
pH		3	8	7
Temperatur	°C	20	50	30

Tabelle 4.73: Typische Eigenschaften der Abwasserströme des Fallbeispiels

Das Membransystem ist als zweistufiges System mit verschiedenen Membrantypen ausgeführt. Die organische Fracht im Permeat ist nicht biologisch abbaubar und wird über die biologische Abwasserbehandlungsanlage eingeleitet. Im vorliegenden Fall kann das Konzentrat nicht im Prozess wiederverwendet werden und wird entsorgt (Verbrennung).

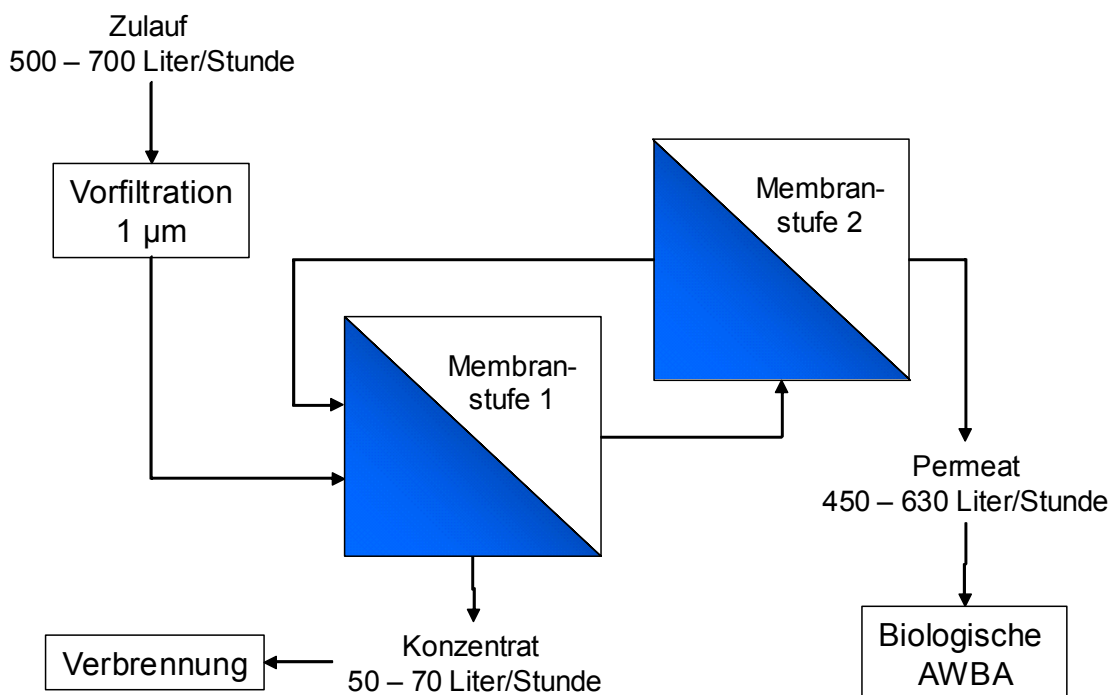


Abbildung 4.76: Zweistufige Membrananordnung zur Entfernung von AOX aus Abwasserströmen

#### Erzielte Umweltvorteile

- im Permeat erreichbarer AOX: 0,5 mg/l (99,99 %ige Entfernung bezogen auf den mittleren Zulauf)
- Entlastung des Vorfluters
- die Aufkonzentration verringert die zu entsorgende Menge um 90 % (Verbrennung).

### Medienübergreifende Effekte

Energieverbrauch.

### Betriebsdaten

- zweistufige Anordnung, Kompositmembran mit aktiver Trennschicht aus Polyamid
- Stufe 1: 8" DVA 003 "Typ mit weitem Abstand"
- Stufe 2: 8" Module ROM 103 "Typ mit Standardabstand"
- Membranoberfläche von etwa 160 m<sup>2</sup>.

### Anwendbarkeit

Membrantyp und Anordnung sind von der Trennaufgabe abhängig. Im betrachteten Beispiel wurde die Membran 4000 Stunden ohne Einbußen des Wirkungsgrades betrieben.

### Wirtschaftliche Aspekte

*Es liegen keine Informationen vor.*

### Anlass für die Umsetzung

Entlastung des Vorfluters

### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[82, Baumgarten, 2004], \*082A,I\*



#### 4.3.7.17 AOX: Entfernung von Jodverbindungen aus Abwasserströmen mittels Nanofiltration

##### Beschreibung

Waschwässer aus der Herstellung von Röntgenkontrastmitteln enthalten etwa 1000 ppm Jod, da häufig Derivate der 2,4,6-Trijodbenzoesäure beteiligt sind. Die relevanten Verbindungen können ionisch oder nichtionisch sein, haben Molekulargewichte von 600 bis 1600 g/mol und sind schlecht biologisch abbaubar.

Am Standort \*082A,I\* werden solche Waschwässer getrennt gesammelt und aus dem Abwasserstrom mittels einer 2-stufigen Nanofiltration entfernt. In der ersten Stufe werden die Jodverbindungen auf bis zu 60 g/l aufkonzentriert. Die zweite Stufe stellt eine Permeatkonzentration unter 1 ppm AOX sicher.

##### Erzielte Umweltvorteile

Entlastung der biologischen AWBA und des Vorfluters von schlecht abbaubarer organischer Fracht.

##### Medienübergreifende Effekte

Energieverbrauch.

##### Betriebsdaten

- NFM1-Membran, Polyamid, Negativoberfläche
- Zulauf: 1 m<sup>3</sup>/h (Spitzenmenge von 36 m<sup>3</sup>/d möglich), 20 bar, 20 °C, Konzentrationen bis zu 3 g/l
- Stufe 1: 8" Module „Typ mit weitem Abstand“, 100 m<sup>2</sup>
- Stufe 2: 8" Module „Normalabstand“, 64 m<sup>2</sup>
- 99,97 % Jod-Elimination.

##### Anwendbarkeit

Membrantyp und Anordnung sind von der Trennaufgabe abhängig.

##### Wirtschaftliche Aspekte

Die Kosten sind im Vergleich zur alternativen Abwasserverbrennung um 6 % geringer.

##### Anlass für die Umsetzung

Entlastung des Vorfluters sowie Emissionsgrenzwerte.

##### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[82, Baumgarten, 2004], \*082A,I\*

**4.3.7.18 Entfernung von CKWs und Lösemitteln aus Abwasserströmen**

**Beschreibung**

Am Standort \*082A,I\* werden alle lösemittel(gemisch)haltige Abwasserströme durch Strippung, Rektifikation und Extraktion oder Kombinationen dieser Techniken behandelt, um die Lösemittel zu entfernen. Tabelle 4.74 gibt einen Überblick über Zu- und Ablaufwerte. Die zurückgewonnenen Lösemittel werden für eine interne oder externe Wiederverwendung weiter gereinigt oder werden in der Verbrennungsanlage am Standort als Ersatzbrennstoff eingesetzt.

	Zulauf g/l	Ablauf g/l	Entfernung von	CKW-Gehalt
<b>Strippung mit Luft</b>	2 – 12		CKWs	<1 mg/l
<b>Rektifikation</b>	10 – 200	0,1 – 1		<1 mg/l
<b>Extraktive Rektifikation</b>	50 – 200	1 – 10	Alkohole	<1 mg/l
<b>Extraktion</b>	100 – 250	0,8 – 25 0,5 – 10 0,3 – 20	DMF Alkohole	<1 mg/l

**Tabelle 4.74: Entfernung von Lösemitteln aus Abwasserströmen am Beispiel von \*082A,I\***

Aufgrund der optimierten Entfernung von Lösemitteln (die für gewöhnlich gut abbaubar sind) ist der CSB-Eliminationsgrad in der zentralen biologischen AWBA geringer (etwa 90 %).

**Erzielte Umweltvorteile**

- geringerer Verlust wertvoller Lösemittel in die AWBA
- gesteigerter Nutzen der biologischen AWBA
- vorbehandelte Abwasserströme enthalten <1 mg/l chlorierte Kohlenwasserstoffe
- geringere CKW-Emissionen mit dem Abwasser
- Verringerung diffuser CKW-Emissionen aus der AWBA.

**Medienübergreifende Effekte**

Energieverbrauch.

**Betriebsdaten**

- Rektifikationssäule: 3 – 4 m<sup>3</sup>/h
- Extraktion: 1 m<sup>3</sup>/h
- Strippung: mit Luft: 1 – 2 m<sup>3</sup>/h.

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

Wegen des niedrigen Marktpreises ist die Rückgewinnung von Methanol häufig nicht wirtschaftlich vertretbar. Dies gilt insbesondere für Abwasserströme mit geringen Methanolkonzentrationen. Wie in Abschnitt 4.3.5.9 beschrieben, verändert sich bei einer Methanolkonzentra-

tion von >14,5 g/l die wirtschaftliche Situation und begünstigt die Strippung und thermische Nachverbrennung gegenüber dem Abbau in einer biologischen AWBA.

An Beispiel von \*055A,I\*:

- Ziel für Toluol: 0,5 g/l
- Ziel für THF/DMF: 0,3 g/l.

Am Beispiel von \*016A,I\*:

Ziel für Lösemittel (Summe): 1 g/l.

Neben der wirtschaftlichen Bilanz oder der Energiebilanz kann die Entfernung von Lösemitteln aus Abwasserströmen auch notwendig sein, um nachgeschaltete Vorbehandlungsanlagen, wie Aktivkohleadsorption, zu schützen [99, D2 comments, 2005].

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Behandlungskosten: etwa 67 EUR/m<sup>3</sup> (2003).

### **Anlass für die Umsetzung**

Rückgewinnung wertvoller Lösemittel.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[83, Gebauer, 1995], \*055A,I\*, \*016A,I\*, \*082A,I\*

4.3.7.19 Entfernung von CKWs aus Abwasserströmen (2)

**Beschreibung**

Am Standort \*055A,I\* werden alle Abwasserströme, die eine relevante Fracht chlorierter Kohlenwasserstoffe enthalten, insbesondere chlorierte Lösemittel wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (R40), HCCl<sub>3</sub> (R22, R38, R40, R48/20/22), getrennt gesammelt und mit einer Kombination von Strippung und Destillation vorbehandelt. Abbildung 4.77 erläutert die Wahl solcher Vorbehandlungen.

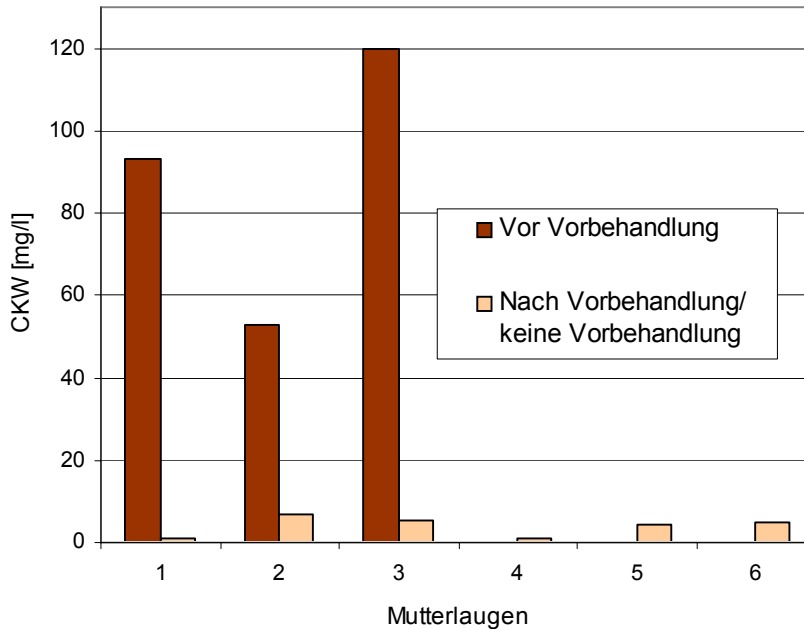


Abbildung 4.77: Vorbehandlung von CKW

**Erzielte Umweltvorteile**

- geringere CKW-Emissionen mit dem Abwasser
- Zulauf CKW zur biologischen AWBA: 0,13 mg/l (2002)
- Verringerung diffuser CKW-Emissionen aus der AWBA.

**Medienübergreifende Effekte**

Energieverbrauch.

**Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

**Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anlass für die Umsetzung**

Schutz der Nachbarschaft und des Vorfluters.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

\*055A,I\*, \*043A,I\*, \*088I,X\*, [33, DECHEMA, 1995], [91, Serr, 2004]

### 4.3.7.20 Entfernung von CKWs aus Abwasserströmen (3)

#### Beschreibung

Am Standort \*014V,I\* werden Abgase aus dem Puffertank und den beiden biologischen Stufen der AWBA, die gestripptes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  enthalten, durch Adsorption an Aktivkohle behandelt.

#### Erzielte Umweltvorteile

Verringerung diffuser CKW-Emissionen aus der AWBA.

#### Medienübergreifende Effekte

Medienübergreifende Wirkungen der Aktivkohleadsorption.

#### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

#### Wirtschaftliche Aspekte

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anlass für die Umsetzung

Verringerung diffuser Emissionen.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

\*014V,I\*

### 4.3.7.21 Entfernung von Nickel aus Prozesswässern

#### Beschreibung

Nickel wird häufig als Raney-Nickel-Katalysator für Hydrierungen eingesetzt. Nach Vervollständigung der Reaktion wird der Katalysator zur Regeneration und Wiederverwendung abgetrennt. Abhängig von den Bedingungen bleibt ein relevanter Teil des Nickels in Lösung und macht eine weitere Behandlung in einem zweistufigen Ionenaustauscher notwendig. Dabei dient der zweite Ionenaustauscher als Reserve. Abbildung 4.78 gibt einen Überblick über die in \*018A,I\* betriebene Anordnung.

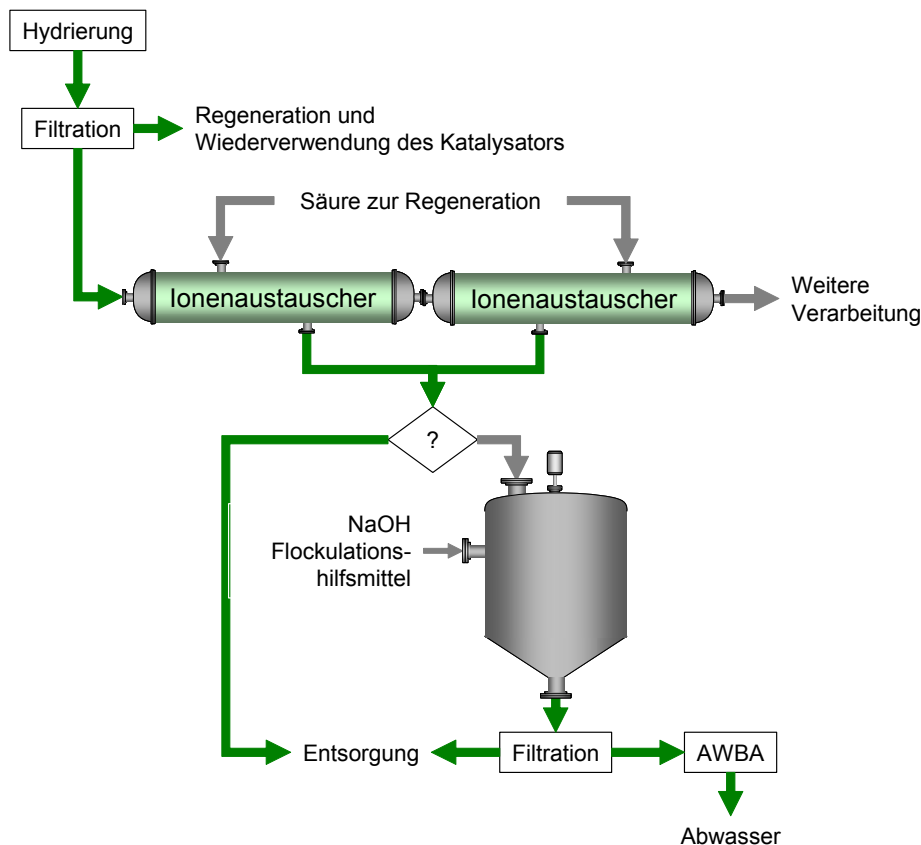


Abbildung 4.78: Entfernung von Nickel aus Prozesswässern

#### Erzielte Umweltvorteile

- Vermeidung von Ni-Verschleppungen in andere Prozessstufen
- Verringerung der Ni-Konzentration auf <math><0,5\text{ mg/l}</math>
- Verringerung der Ni-Fracht im Schlamm der AWBA
- Erhöhter Wirkungsgrad der AWBA, da Ni die Belebtschlammaktivität hemmt.

#### Medienübergreifende Effekte

- zusätzlicher Säureverbrauch
- Verbrauch von Flockungshilfsmittel
- Verschiebung der Ni-Fracht vom Abwasser- auf den Abfallpfad.

#### Betriebsdaten

- Ni im Regenerat: 2600 bis 13500 mg/l
- Menge pro Charge: 700 Liter.

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar für Schwermetalle in ähnlichen Situationen, allerdings in Abhängigkeit von den jeweiligen Bedingungen.

In anderen Fällen kann die Kombination von chemischer Fällung mit nachfolgendem Ionenaustausch wirksamer sein [62, D1 comments, 2004].

Die Elimination von Schwermetallen aus Prozesswässern kann durch die organische Matrix erschwert sein, z. B. durch Komplexbildung oder geringem Wirkungsgrad des Ionenaustauschers [62, D1 comments, 2004].

- **Hydroxidfällung:** Lösungen von Nickel oder vielen anderen basischen Metallionen werden nahezu quantitativ durch Natriumhydroxid oder Natronlauge oder deren Mischungen bei pH-Werten zwischen 7,0 und 9,5 gefällt. Filterhilfen und Flockungshilfsmittel sind sehr nützlich [62, D1 comments, 2004]
- **Sulfidfällung:** Die Entfernung von Schwermetallen ist bis in den ppb-Bereich mit Sulfiden, Polysulfiden und als optimales Verfahren, mit dem nicht toxischen wasserlöslichen Natriumtrimercaptotriazin, TMT, möglich. Die besten Bedingungen für die TMT-Fällung von z. B. Nickel sind: 1 g Ni wird mit 20 ml einer 15 %igen Na<sub>3</sub>TMT-Lösung und 0,5 %igen Aluminiumlösung bei pH 12 mitgefällt. Nach schnellem Rühren für eine Minute, gefolgt von langsamem Aufrühren für 15 Minuten, enthält das Filtrat weniger als 0,4 mg pro Liter [62, D1 comments, 2004]
- **allgemein:** alle diese Wasserbehandlungsverfahren sind auch in Kombination erfolgreich [62, D1 comments, 2004].

**Wirtschaftliche Aspekte**

Da die Ionenaustauscher bei den weiteren Verfahrensstufen unvermeidbar sind, werden nur die Kosten für Behandlung/Entsorgung des Regenerates in Tabelle 4.75 verglichen:

Externe Entsorgung	EUR (2001)	Fällung und Filtration	EUR (2001)
Kapitalkosten für Lagertank	216000 – 254000	Gerüst der Anlage und Filter	178000 +/-10 %
Entsorgungskosten	185000 pro Jahr	Ingenieurleistung	25000
		Nachfolgende Behandlung in der AWBA	

**Tabelle 4.75: Kosten für Fällung und Filtration des Regenerates im Vergleich zu den Entsorgungskosten**

**Die Währung wurde von Irischem Pfund (IEP) mit dem Umrechnungsfaktor EUR = 0,787564 IEP in EUR umgerechnet**

Wirtschaftlicher Nutzen:

- erhöhter Wirkungsgrad der AWBA
- geringere Entsorgungskosten für den Schlamm aus der AWBA.

**Anlass für die Umsetzung**

- Vermeidung von Ni bei der weiteren Verarbeitung
- Emmissionsgrenzwerte für Schwermetalle.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[15, Köppke, 2000], \*018A,I\*



4.3.7.22 Entfernung von Schwermetallen aus Abwasserströmen

Beschreibung

Die Hauptanfallstellen von Abwasserströmen mit Schwermetallfrachten sind:

- Metallisierungen, Oxidationen, Reduktionen mit Schwermetallen als Reaktant oder
- Verfahren, bei denen Schwermetalle als Katalysator eingesetzt werden.

Tabelle 2.17 zeigt Beispiele für Abwasserströme. Am Standort \*068B,D,I\* werden Schwermetalle in großem Umfang, z. B. für Metallisierungen eingesetzt. Die anfallenden Abwasserströme enthalten auch Schwermetallkomplexverbindungen. Diese Abwasserströme werden einzeln behandelt, um die enthaltenen Schwermetalle zu entfernen, einschließlich einer Stufe zur Zerstörung von Metallkomplexverbindungen, wenn erforderlich.

Abbildung 4.79 zeigt, wie schwermetallhaltige Abwasserströme für die separate Schwermetallbehandlung ausgewählt werden. In Tabelle 4.76 sind die resultierenden Werte für das Gesamtabwasser vor und nach der AWBA angegeben. Alle der biologischen Behandlungsanlage zugeleiteten Abwasserströme, die keiner Schwermetallbehandlung unterzogen werden, enthalten <5 mg/l Cu, Cr, Ni oder Zn.

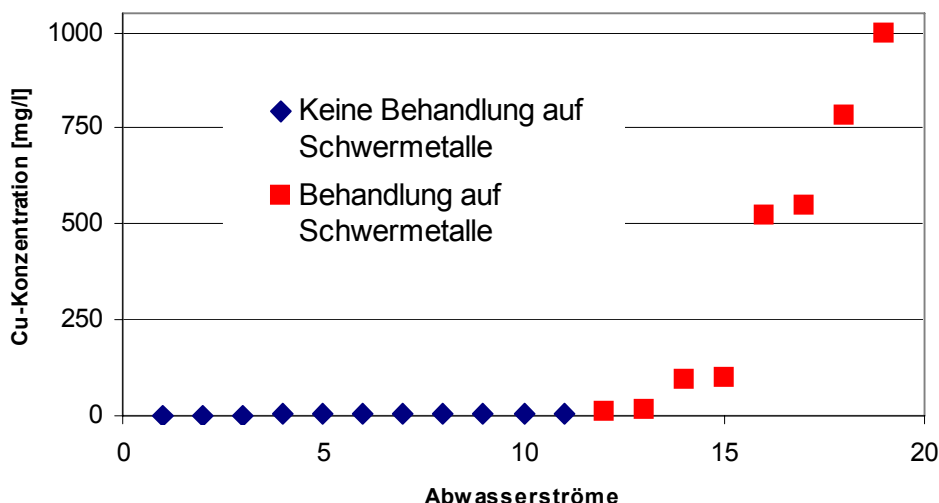


Abbildung 4.79: Auswahl von Abwasserströmen für die Schwermetallbehandlung

		Schwermetalle von *068B,DI* vor AWBA	Aus der AWBA eingeleitete Schwermetalle
		Jahresmittelwert mg/l	
Fällung und Filtration	Cu	0,41	0,02
	Cr	0,31	0,03
	Ni	0,08	0,03
Zerstörung von Schwermetallkomplexverbindungen mit Na <sub>2</sub> S <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , Fällung, Filtration	Zn	0,49	
	Pb	0,1	
	Cd	0	
	Hg	0,004	

Tabelle 4.76: Entfernung von Schwermetallen aus Abwasserströmen und resultierende Emissionswerte

Es ist zu beachten, dass die Abwässer nach Schwermetallbehandlung mit anderen Abwässern vermischt werden (Verdünnung)

**Erzielte Umweltvorteile**

- Entlastung der biologischen AWBA
- geringere Emissionen von Schwermetallen ins Wasser.

Weitere Beispiele sind in Tabelle 4.77 angegeben.

			Schwermetalle der Referenzanlage vor AWBA	Schwermetalleinleitung aus der AWBA	
			Jahresmittelwert, mg/l		
Fällung, Filtration	015D,I,O,B <sup>1</sup>	Cr	0,13	0,05	
		Cu	0,29	0,14	
	014V,I <sup>2</sup>	Ni	0,07	0,03	
		010A,B,D,I,X (2003)	Cr	0,05	0,004
	Cu		0,10	0,007	
	Ni		0,10	0,04	
	009A,B,D (2002)	Zn		0,017	
		Cr	0,04	0,003	
		Cu	0,03	0,007	
		Ni	0,03	0,02	
			Zn	0,15	0,04
		013A,V,X	Ni		0,03
Es ist zu beachten, dass die Abwässer nach Schwermetallbehandlung mit anderen Abwässern vermischt werden (Verdünnung)					
<sup>1</sup> *015D,I,O,B*: Zerstörung von Cu-Komplexverbindungen (Nassoxidation)					
<sup>2</sup> *014V,I*: Schwermetalle (insbesondere Zn) werden vor der Wäsche aus den Abgasen entfernt					

**Tabelle 4.77: Weitere Beispiele für die Entfernung von Schwermetallen und resultierende Emissionswerte**

**Medienübergreifende Effekte**

Energie- und Chemikalienverbrauch für die angewandten Behandlungstechniken.

**Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anwendbarkeit**

Bei der Referenzanlage 068B,D,I werden Schwermetalle in großem Umfang eingesetzt. Die erreichten Schwermetallwerte vor dem Zulauf zur biologischen AWBA entsprechen einem „worst case“.

Können im Vergleich zur Kombination aus Vorbehandlung und biologischer Abwasserbehandlung gleichwertige Eliminationsraten nachgewiesen werden, so können Schwermetalle aus dem Gesamtabwasser auch einfach mittels des biologischen Abwasserbehandlungsverfahrens elimiert werden – vorausgesetzt, die biologische Behandlung wird am Standort durchgeführt und der Schlamm aus der Behandlung wird verbrannt [117, TWG 2 comments, 2005].

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Wirtschaftliche Daten der angewandten Behandlungstechniken

### **Anlass für die Umsetzung**

Gesetzgebung, Entlastung der biologischen AWBA und der Schlämme von Schwermetallfrachten.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[91, Serr, 2004], \*014V,I\*, \*015D,I,O,B\*, \*068B,D,I\*

### 4.3.7.23 Rückgewinnung von Jod aus Abwasserströmen

#### Beschreibung

Am Standort \*015D,I,O,B\* werden Jodalkylverbindungen zur Alkylierung eingesetzt. Da Jod nicht Teil des Zielmoleküls ist, verbleibt es nach der Phasentrennung stöchiometrisch als J in den Abwasserströmen. Da dieser Abwasserstrom die höchste Fracht enthält, wird Jod aus der Mutterlauge der ersten Phasentrennung abgetrennt.

Abwasserstrom	J-Konzentration	J-Fracht	J-Rückgewinnung?
Mutterlauge	92 g/l	550 kg/Charge	Ja
Waschwasser 1	16 g/l	48 kg/Charge	Nein
Waschwasser 2	1,5 g/l	4,5 kg/Charge	Nein

Tabelle 4.78: Beispiele jodhaltiger Abwasserströme

Jod wird durch pH-Einstellung, Oxidation mit NaSO<sub>3</sub>, Zugabe von CuSO<sub>4</sub> und Filtration des Niederschlags als CuJ zurückgewonnen.

#### Erzielte Umweltvorteile

Rückgewinnung wertvoller Stoffe für die Wiederverwendung/den Verkauf anstelle von Emission mit dem Wasser.

#### Medienübergreifende Effekte

Chemikalienverbrauch.

#### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

#### Wirtschaftliche Aspekte

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anlass für die Umsetzung

Rückgewinnung wertvoller Stoffe.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

\*015D,I,O,B\*

#### 4.3.7.24 Entsorgung von Abwasserströmen mit hohen P-Frachten

##### Beschreibung

Am Standort \*055A,I\* werden Abwasserströme, die hohe P-Frachten enthalten, abgetrennt und separat entsorgt, um die biologische AWBA und den Vorfluter von höheren Frachten zu entlasten. Tabelle 4.79 zeigt Beispiele solcher Mutterlaugen.

	$P_{\text{ges}}$	Menge pro Charge	P-Fracht pro Charge	$H_3PO_4$ -Gehalt
Mutterlauge 1	130 g/l	0,5 m <sup>3</sup>	65 kg	34 Gew-%
Mutterlauge 2	181 g/l	1,5 m <sup>3</sup>	271,5 kg	

**Tabelle 4.79: P-haltige Mutterlaugen zur Entsorgung**

##### Erzielte Umweltvorteile

Entlastung der biologischen AWBA und des Vorfluters von hohen P-Frachten.

##### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

##### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

##### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

##### Wirtschaftliche Aspekte

*Es liegen keine Informationen vor.*

##### Anlass für die Umsetzung

Entlastung der biologischen AWBA und des Vorfluters.

##### Referenzliteratur und Beispielanlagen

\*055A,I\*

### 4.3.8 Behandlung des Gesamtabwassers und damit verbundene Emissionswerte

#### 4.3.8.1 Im Gesamtabwasser erreichbare Schwermetallwerte

##### Beschreibung

Von Deutschland für [31, European Commission, 2003] gesammelte und zur Verfügung gestellte Daten zeigten, dass bei typischen Chemiestandorten folgende Werte im Gesamtabwasser (ohne Verdünnung des Abwassers mit Regen- oder Kühlwasser) erreicht werden. Trotz ausreichender Vorbehandlung sind in kleineren Anlagen, insbesondere bei der Herstellung organischer Feinchemikalien, etwas höhere Werte für die Schwermetalle, insbesondere für Zn, Cu und Ni, möglich (vgl. Tabelle 4.80).

Parameter	Erreichbare Emissionswerte in mg/l			
	Cr	Cu	Ni	Zn
Gezielter Einsatz von Schwermetallen (Anwendung von Vorbehandlung)	0,05	0,1	0,05	0,1

Tabelle 4.80: Im Gesamtabwasser erreichbare Schwermetallwerte

Bei den erreichten Werten ist die Entfernung der Metalle in biologischen AWBAn nur dann berücksichtigt, wenn dabei keine Verlagerung (z. B. durch Einsatz des Schlammes der Abwasserbehandlung als Dünger) in andere Medien auftritt.

##### Erzielte Umweltvorteile

Entlastung des Vorfluters von Schwermetallfrachten.

##### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

##### Betriebsdaten

*Es liegen keine Informationen vor.*

##### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

##### Wirtschaftliche Aspekte

*Es liegen keine Informationen vor.*

##### Anlass für die Umsetzung

Entlastung des Vorfluters von Schwermetallfrachten.

##### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[50, UBA, 2001]

### 4.3.8.2 Vorbehandlung des Gesamtabwassers durch chem. Oxidation mit $H_2O_2$

#### Beschreibung

\*004D,O\* ist ein KMU und stellt organische Farbstoffe (hauptsächlich Azofarbstoffe) und optische Aufheller (vom Stilbentyp) in einer Mehrzweckanlage her. Wegen der schlechten Bioeliminierbarkeit (und der intensiven Farbe) werden alle Prozesswässer gespeichert und vor Einleitung in die öffentliche Kanalisation durch kontinuierliche Oxidation mit Fentons Reagenz ( $H_2O_2$ /Katalysator) vorbehandelt. Die Vorbehandlung erfolgt in einem Standard-Rührkesselreaktor.

#### Erzielte Umweltvorteile

- chemische Oxidation biologisch gering abbaubarer organischer Fracht
- CSB-Elimination von bis zu 95 % bereits vor biologischer Behandlung
- es wird davon ausgegangen, dass der verbleibende CSB besser biologisch abbaubar ist.

#### Medienübergreifende Effekte

- Chemikalienverbrauch
- Energieverbrauch.

#### Betriebsdaten

- Durchsatz: 40000 m<sup>3</sup> pro Jahr (etwa 150 m<sup>3</sup> pro Tag)
- Salzgehalt im Zulauf: 10 %
- Bedingungen: 110 °C und 1 bar
- Zulauf-CSB zur Vorbehandlung: 5000 mg/l (750 kg pro Tag)
- CSB-Elimination durch die Vorbehandlung: hängt von der Verweilzeit und der  $H_2O_2$ -Dosierung ab, bis zu 95 %, tatsächlich 80 %
- CSB-Fracht nach Vorbehandlung: 38 kg pro Tag (95 % Entfernung)  
150 kg pro Tag (80 % Entfernung).

#### Anwendbarkeit

- anwendbar, wo die biologische Behandlung nicht zu einer ausreichenden Elimination führen würde
- enthält das Gesamtabwasser Wasch-, Reinigungs- und Spülwässer mit geringen organischen Frachten, ist die Vorbehandlung nur wirksam, wenn sie bei Abwasserströmen mit hohen refraktären Frachten angewandt wird (vgl. auch Abschnitt 4.3.7.10)
- in Abschnitt 4.3.7.7 ist ein Beispiel für die Behandlung ausgewählter Abwasserströme durch chemische Oxidation mit  $H_2O_2$  dargestellt.

Weitere Beispiele sind in Tabelle 4.81 dargestellt:

Referenzanlage	Durchsatz m <sup>3</sup> /Stunde (max)	CSB-Zulauf ppm (max)	CSB-Ablauf ppm	Verunreinigungen	Durchschnittlicher H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Verbrauch kg/m <sup>3</sup> , bezogen auf 100 % Oxidation	Investitionskosten EUR	Betriebskosten EUR/m <sup>3</sup>
*108B,I*	8	15000	5000	Anilin, Pyridin, Thiophen, andere toxi- sche organische Ver- bindungen	15	500000	10
*109A,V*	5	5000	1500	Nicht abbaubare Ver- bindungen, organische Lösemittel	7	500000	5
*110B*	2	5000	500	Glyphosat, andere toxische organischen Verbindungen	10	450000	8
*112X*	100	3500	2500	Mercaptobenzothiazol und andere	2	1900000	1,3

**Tabelle 4.81: Anwendungsbeispiele für chemische Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

#### Wirtschaftliche Aspekte

Betriebskosten: 1 – 1,5 EUR/kg eliminierter CSB. Vgl. auch Tabelle 4.81.

#### Anlass für die Umsetzung

Verringerung der CSB-Frachten. Entlastung der geplanten kommunalen biologischen AWBA.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

\*004D,O\*, [58, Serr, 2003], [99, D2 comments, 2005]



### 4.3.8.3 Standorteigene anstelle externer biologischer AWBA

#### Beschreibung

\*016A,I\* hat zwei pharmazeutische Produktionsstandorte in Schweden. Bisher wurde das Abwasser in die kommunale Abwasserbehandlungsanlage eingeleitet. Untersuchungen zeigten aber, dass die biologische Elimination in der kommunalen Anlage periodisch durch das Abwasser von \*016A,I\* gestört wurde. Ferner wurden einige organische Stoffe nicht abgebaut und konnten im Abwasser, das in den Vorfluter eingeleitet wurde, nachgewiesen werden. \*016A,I\* entschied sich dafür, die Behandlung zu verbessern und ein für seine eigenen Abwasserströme maßgeschneidertes Verfahren zu entwickeln, mit dem Ziel, ein Abwasser mit einer akzeptablen Qualität für die Direkteinleitung in das aufnehmende Fließgewässer zu gewährleisten.

#### Erzielte Umweltvorteile

- eine spezifische Behandlung am Standort ersetzt eine Mitbehandlung mit geringem Wirkungsgrad
- standorteigene Behandlung ermöglicht an Mehrzweckstandorten wirksame Kontrolle, Management und Überwachung von Abwasserströmen und des damit verbundenen Wirkungsgrades der Behandlung und der Direkteinleitung
- Vermeidung von Risiken, die von den mit dem Industrieabwasser in das Kanalisationssystem eingebrachten flüchtigen Verbindungen ausgehen.

#### Medienübergreifende Effekte

- Behandlung am Standort kann die Zugabe von Nährstoffen bedingen und kann zusätzliches Puffervolumen für Mengen- und Frachtausgleich erfordern
- schwierige Verbindungen können in Einzelfällen nur unterhalb einer Hemmschwellenkonzentration abbaubar sein (bei Mitbehandlung ist dies sichergestellt).

#### Betriebsdaten

Abhängig vom Einzelfall.

#### Anwendbarkeit

Für bestehende Anlagen mit bestehenden Vereinbarungen außerhalb des Standorts (einschließlich Verträgen, Anlagenauslegung) stellt der Wechsel zu einer AWBA am Standort ein größeres Hindernis dar.

#### Wirtschaftliche Aspekte

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anlass für die Umsetzung

Vermeidung von Störungen in der kommunalen AWBA und daraus resultierender Probleme der Ablaufqualität der AWBA. Verringerung der CSB-Freisetzen in Vorfluter.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[52, Berlin, 2000], \*016A,I\*

### 4.3.8.4 Gemeinsame Behandlung mit kommunalem Abwasser

#### Beschreibung

Bei gemeinsamer Behandlung von kommunalem Abwasser mit Abwasser eines OFC-Standorts gibt es in erster Näherung weder synergistische noch antagonistische Effekte, d. h. die Restfrachten können einfach addiert werden. Die gemeinsame Behandlung kann jedoch Vorteile und Nachteile haben (vgl. **Erreichter Nutzen für die Umwelt und Anwendbarkeit**). Um die Risiken zu minimieren, ist es notwendig, die der Abwasserbehandlungsanlage zugeführten Abwasserströme sorgfältig auf evtl. Faktoren zu untersuchen, die zur Hemmung der Nitrifikation führen und, falls angemessen, die kritischen Teilströme durch Vorbehandlung zu verbessern oder diese kontrolliert einzuspeisen.

Aus Gründen des Wasserhaushalts und um während Nitrifikationseinbrüchen auftretende Stickstoffemissionen zu minimieren, kann es häufig zweckmäßig sein, mit Ammonium belastete Abwasserströme physikalisch-chemisch vorzubehandeln, wenn angemessen, in Kombination mit Ammoniak-Recycling.

Im Falle einer gemeinsamen Abwasserbehandlung muss stets sichergestellt sein, dass die gesamte Stickstoffelimination nicht geringer ist als bei der getrennten Abwasserbehandlung.

Als ein Spezialfall der gemeinsamen Behandlung hat es sich als sinnvoll erwiesen, Chemieabwasserströme in kontrollierter Weise in kommunale Abwasserbehandlungsanlagen einzubringen. Beispiele dafür sind das spezifisch dosierte Einbringen konzentrierter, gut abbaubarer Teilströme in die anaerobe Stufe (Faulturm) oder in die Denitrifikationsstufe.

#### Erzielte Umweltvorteile

- Verbesserung der Nährstoffbedingungen
- Optimierung der Abwassertemperatur und damit der Abbaukinetik
- Vergleichmäßigung der Zulauffrachten, falls die Tagesganglinien der zwei Abwasserströme entsprechende Struktur haben oder aufeinander abgestimmt werden können
- Unterdrückung toxischer und hemmender Wirkungen von Abwasserkomponenten, indem die Konzentrationen unterhalb kritischer Schwellenwerte der toxischen Aktivität abgesenkt werden.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

Abhängig vom Einzelfall.

#### Anwendbarkeit

Bewertung im Einzelfall erforderlich. In folgenden Fällen nicht anwendbar:

- in Gemeinden, die überwiegend im Mischsystem entwässert werden und bei relativ starken Regenereignissen können hydraulische Überlastungen auftreten, die zu erhöhten Einleitungen von Schadstoffen und dazu führen, dass Nitrifikanten und andere Bakterien mit einer relativ langen Regenerationszeit aus den gemeinsamen Abwasserbehandlungsanlagen ausgeschwemmt werden

- im Falle einer gemeinsamen Behandlungsanlage führen verringerte Reinigungsgrade aufgrund von Bedienungsfehlern in der Produktion zu einer erhöhten Gewässerverschmutzung, da dann auch der kommunale Abwasseranteil nicht ausreichend behandelt wird
- viele Chemikalien, einige auch bei niedrigen Konzentrationen, können die Nitrifikation behindern. Nach einem Einbruch der Nitrifikation kann es mehrere Wochen dauern, bis wieder eine ausreichende Stickstoffelimination sichergestellt werden kann.

Die gemeinsame Behandlung mit kommunalem Abwasser ist bei komplexem Abwasser mit vielen unbekanntem Metaboliten und Nebenprodukten nicht anwendbar. Für diese Abwasserströme sollte eine biologische AWBA am Standort bevorzugt werden [99, D2 comments, 2005].

Im allgemeinen gilt, je größer die Behandlungsanlage, um so stabiler ist das biologische Behandlungsverfahren und um so besser das erreichbare Ergebnis [117, TWG 2 comments, 2005].

### **Wirtschaftliche Aspekte**

Die gemeinsame Behandlung von Abwasser und Klärschlamm kann in Einzelfällen zu möglichen Einsparungen bei Kapital- und Betriebskosten führen.

### **Anlass für die Umsetzung**

Kosteneinsparungen.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[62, D1 comments, 2004], and many examples from the OFC sectors

### 4.3.8.5 Nachweis der Wirksamkeit externer Abwasserbehandlung

#### Beschreibung

Die Abwässer von \*001A,I\* werden abschließend in einer kommunalen Abwasserbehandlungsanlage gereinigt. Für relevante Parameter (z. B. CSB/TOC, AOX, P<sub>ges</sub>) werden Abbau/Elimination nachgewiesen, indem Proben genommen, gemischt und Abbau-/Eliminationstests durchgeführt werden. Dabei werden die Bedingungen der kommunalen AWBA simuliert.

#### Erzielte Umweltvorteile

Ermöglicht die Bestimmung der Leistungsfähigkeit einer externen AWBA.

#### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

#### Betriebsdaten

- Häufigkeit: vierteljährlich
- Simulation der aeroben Behandlung: Zahn-Wellens-Test (vgl. auch Abschnitt 4.3.1.3).

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Zusätzliche Kosten für Probenahme und Untersuchungen.

#### Anlass für die Umsetzung

Nachweis der Wirksamkeit der externen Abwasserbehandlung.

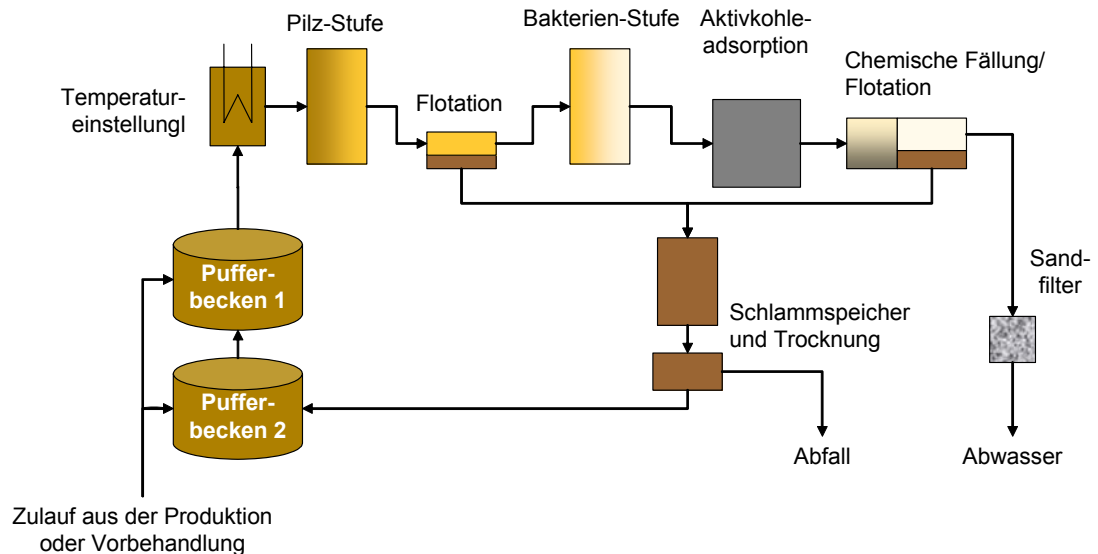
#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

\*001A,I\* (mit Änderungen: \*007I\*, \*021B,I\*)

### 4.3.8.6 Behandlung des Gesamtabwassers

#### Beschreibung

Die Behandlung des Gesamtabwassers stellt den wichtigsten Schritt bei der Verringerung der organischen Fracht im Abwasser dar. Integrierte Maßnahmen und die Vorbehandlung ausgewählter Abwasserströme führen dazu, dass das Gesamtabwasser gut biologisch behandelbar wird. Die biologische Stufe muss jedoch – wegen des wechselnden Inputs aus Mehrzweckproduktionen – mit wechselnden Frachten und Eigenschaften (Toxizität, biologische Abbaubarkeit) des Zulaufs fertig werden. In Abbildung 4.80 ist eine verlässliche Anordnung dargestellt, die diese Herausforderung mit gutem Wirkungsgrad meistert (charakteristisch insbesondere innerhalb des OFC-Sektors). Diese Anordnung umfasst zwei biologische Behandlungsstufen, Aktivkohleadsorption, chemische Fällung (Phosphorelimination) und Sandfiltration.



**Abbildung 4.80: Behandlung des Gesamtabwassers mit zwei biologischen und einer Aktivkohlestufe**

#### Erzielte Umweltvorteile

- Elimination der organischen Fracht: 97 % (2001)
- Elimination von Stickstoff: 80 %
- Elimination von Phosphor: 98,5 % (2001)
- starke Verringerung der Toxizität, hohe Stabilität gegenüber Toxizitätsstößen
- auch wirksam für die zurückbleibenden wenig abbaubaren Stoffe.

#### Medienübergreifende Effekte

Im Vergleich zu anderen biologischen Behandlungsanlagen keine zusätzlichen Auswirkungen. Die Aktivkohle muss recycelt oder entsorgt werden.

#### Betriebsdaten

- Kapazität: 2000 m<sup>3</sup>/d
- Zulauftemperatur: 29 – 30 °C
- Verweilzeit: 30 Stunden
- Puffervolumen: 2 x 4000 m<sup>3</sup>
- Pilz-Stufe: Biofilm, pH 4/ 75 % Elimination der organischen Fracht
- Bakterien-Stufe: Biofilm, pH 8/ 90 % Elimination der organischen Fracht gegenüber dem Input.

Vorbehandlung gering abbaubarer Abwasserströme durch Adsorption bereits vor den biologischen Stufen.

### **Anwendbarkeit**

In Kombination mit einer geeigneten Vorbehandlung für besonders schlecht abbaubare oder toxische Abwasserströme kann von einer breiten Anwendbarkeit ausgegangen werden.

Das dargestellte Beispiel stellt nicht die einzig mögliche verlässliche Anordnung dar. Hinsichtlich weiterer Informationen vgl. [31, European Commission, 2003] und insbesondere die in den Anhängen 7.6.1 und 7.6.2 beschriebenen Beispiele.

Weitere Beispiele mit Einsatz einer Aktivkohleadsorption für das Gesamtabwasser nach biologischer Behandlung sind:

- \*009A,B,D\*
- \*082A,I\*
- \*089A,I\* als AOX-Sicherheitsfilter.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anlass für die Umsetzung**

Geringe Wirksamkeit der Mitbehandlung in einer kommunalen AWBA.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

\*016A,I\*

### 4.3.8.7 Schutz und Leistungsfähigkeit biologischer AWBA (1)

#### Beschreibung

Werden geeignete Maßnahmen ergriffen, die verhindern, dass toxische Abwasserströme den biologischen Abbau stören, ist davon auszugehen, dass durchschnittliche BSB<sub>5</sub>-Eliminationsraten von über 99 % erreicht werden, falls das biologische Abbaupotential der biologischen Abwasserbehandlungsanlagen voll ausgeschöpft wird. Tabelle 4.82 zeigt die für Toxizität und abfiltrierbare Stoffe erreichbaren Emissionswerte.

Parameter		Erreichbare Emissionswerte	Einheit
Abfiltrierbare Stoffe		10 – 20	mg/l
Toxizität gegenüber	Fischen G <sub>F</sub>	2	niedrigste unwirksame Verdünnung <sup>1</sup>
	Daphnien G <sub>D</sub>	4	
	Algen G <sub>A</sub>	8	
	Leuchtbakterien G <sub>L</sub>	16	
<sup>1</sup> Zur Erklärung vgl. "LID" im englischen Glossar			

**Tabelle 4.82: Erreichbare Emissionswerte nach biologischer AWBA**

Der Schutz der biologischen Behandlungsanlage wird sichergestellt durch:

- Trennung und Vorbehandlung oder Entsorgung (Verbrennung) toxischer Abwasserströme
- Überwachung des unbehandelten Abwassers, z. B. mit automatisierter biologischer Testapparatur ("Toximeter"), durch Messung der Schlammaktivität oder Überwachung von für sensible Produktionsprozesse charakteristischen Parametern
- Bereitstellen von ausreichendem Puffervolumen, um Schwankungen der Qualität des Zulaufs hinsichtlich organischer Fracht, Stickstofffracht oder Salzkonzentrationen (insbesondere wenn Salzkonzentrationen über 10 g/l auftreten) zu vermeiden
- Bereitstellen von Rückhaltevolumen, um nicht vorhersehbare belastete Abwasserströme abzutrennen, die schädlich für das biotische Milieu der biologischen Behandlungsanlage sein können
- Anwendung fortschrittlicher Kommunikationsverfahren zwischen den Produktionsanlagen und den Abwasserbehandlungsanlagen (z. B. Informationen über nicht vorhersehbare Einleitungen aus chemischen Prozessen).

Beispiele erreichter Emissionswerte für abfiltrierbare Stoffe (Jahresmittelwerte):

- 014V,I      10 mg/l
- 011X        >10 mg/l
- 008A,I      10,4 mg/l
- 081A,I      17 – 20 mg/l
- 036L        20 mg/l

#### Erzielte Umweltvorteile

- Schutz der biologischen AWBA
- Entlastung des Vorfluters vor Sauerstoffzehrenden Stoffen, abfiltrierbaren Stoffen und Toxizität.

### **Medienübergreifende Effekte**

*Wahrscheinlich keine.*

### **Betriebsdaten**

Abhängig vom Einzelfall.

### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

Neben der akuten Toxizität können andere Aspekte wie chronische Toxizität, Bioakkumulation und endokrine Wirkungen relevant sein. Untersuchungsverfahren für Bioakkumulation und endokrine Wirkungen sind noch in Entwicklung [99, D2 comments, 2005].

### **Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anlass für die Umsetzung**

Schutz der biologischen AWBA und Entlastung des Vorfluters vor Sauerstoffzehrenden Stoffen, abfiltrierbaren Stoffen und Toxizität.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[50, UBA, 2001]



### 4.3.8.8 Schutz und Leistungsfähigkeit biologischer AWBA (2)

#### Beschreibung

\*100A,I\* baut seine biologische AWBA am Standort so um, dass insbesondere hinsichtlich der Stickstoffentfernung eine stabile Leistung sichergestellt wird. Das künftige System wird ein A/B-System sein. In der Stufe A wird das zulaufende Abwasser durch Entfernung des CSB und die Ammonifizierung des organischen N entgiftet. In der Stufe B wird der  $\text{NH}_4\text{-N}$  durch Nitrifikation/Denitrifikation und die Zugabe einer gut bioabbaubaren C-Quelle eliminiert. In Tabelle 4.83 sind die derzeitige Anordnung und die aufgetretenen N-Emissionswerte dargestellt.

Unter den gegenwärtigen Bedingungen wird – trotz Mengenausgleich und Vorbehandlung – die Leistung beeinträchtigt:

- durch die stark mit bestimmten Chargenproduktionen korrelierenden Schwankungen des N-Zulaufs
- durch toxischen Input.

Abbildung 4.81 zeigt in drei anschaulichen Zeiträumen aufgetretene Emissionswerte:

Im **Zeitraum 1** wurde mit dem gegenwärtigen System ein durchschnittlicher Emissionswert von anorganischem N von 10 – 20 mg/l erreicht. In diesem Zeitraum mit sehr stabilen und geringen Frachten traten  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  praktisch nicht auf (Daten nicht dargestellt). Die durchschnittliche  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration war 14,8 mg/l.

In **Zeitraum 2** stiegen die N-Frachten drastisch an. Als Ergebnis davon traten für mehr als einen Monat durchschnittliche  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration von 73,7 mg/l auf. Wegen der Toxizität eines oder mehrerer im Abwasser auftretender Produkte war die mikrobielle Population nicht in der Lage, sich an die höheren N-Frachten zu adaptieren.

**Zeitraum 3** zeigt die Wirkung einer Stickstoffspitze aufgrund einer bestimmten Produktionskampagne, welche zu einem Anstieg der Schlammbelastung um einen Faktor 10 führte. Obwohl eine Resttoxizität auftreten kann, ist davon nicht auszugehen, da eine schnelle Erholung des Systems beobachtet wurde.

<b>Zulauf</b>	2000 m <sup>3</sup> /Tag TN <sub>b</sub> : 20 – 120 mg/l Anorganischer N: 10 % des TN <sub>b</sub>		
<b>Puffer</b>	2800 m <sup>3</sup>		
<b>Neutralisation</b>			
<b>Vorklärung</b>			
<b>Tropfkörper</b>	3160 m <sup>3</sup>		
<b>Zwischenklärung</b>			
<b>Belebtschlamm</b>	8000 m <sup>3</sup>		
<b>Nachklärung</b>			
<b>Schlammbelastung</b>	0,1 kg CSB/kg TS·d 6 g N/kg TS·d		
<b>Daten von Mitte 2002 – Mitte 2004</b>			
	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N
	mg/l		
Mittelwert	33,8	12,2	4,4
75-Perzentil	59,0	15,6	1,0
90-Perzentil	84,6	51,4	8,8

Tabelle 4.83: Anordnung und N-Emissionswerte der jetzigen biologischen AWBA vor dem Umbau

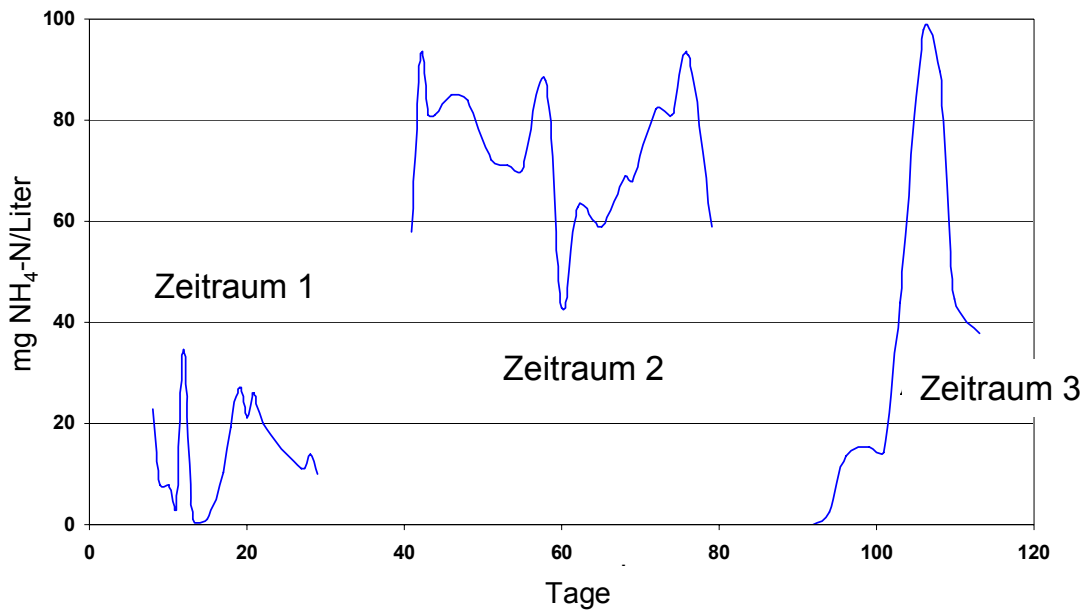


Abbildung 4.81: NH<sub>4</sub>-N-Emissionswerte für drei ausgewählte Zeiträume von 2002 bis 2004

#### Erzielte Umweltvorteile

- stabile Leistung der biologischen AWBA
- nach Umbau geplant: 10 – 20 mg/l anorganischer N (durchschnittlich).

#### Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

#### Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Kosten des Umbaus.

#### Anlass für die Umsetzung

Instabiler Betrieb der biologischen AWBA.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

\*100A,I\*

### 4.3.8.9 CSB-Eliminationsraten von Abwasserströmen

#### Beschreibung

Durch Trennung (vgl. auch Abschnitte 4.3.7.10, 4.3.7.11, 4.3.7.12) und nachfolgende Vorbehandlung, vor oder anstelle der Behandlung in der biologischen AWBA, werden für Abwasserströme, die hohe refraktäre Frachten enthalten, CSB-Eliminationsraten über 95 % erreicht.

Adäquate Vorbehandlungstechniken sind u. a.:

- Aktivkohleadsorptionsanlagen (Beispiel: \*009A,B,D\*)
- Hochdrucknassoxidation (Beispiel: \*015D,I,O,B\*)
- Niederdrucknassoxidation (\*014V,I\*)
- Eindampfen und Verbrennung von Abwasserströmen (\*040A,B,I\*).

#### Erzielte Umweltvorteile

Wirksame Verringerung der Freisetzungen von CSB in Vorfluter.

#### Medienübergreifende Effekte

Abhängig von der angewandten Vorbehandlungstechnik.

#### Betriebsdaten

Abhängig von der angewandten Vorbehandlungstechnik.

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

#### Wirtschaftliche Aspekte

*Es liegen keine Informationen vor.*

#### Anlass für die Umsetzung

Wirksame Verringerung des in den Vorfluter eingeleiteten CSB.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[50, UBA, 2001]

**4.3.8.10 Zum Verständnis von CSB-Emissionswerten und -Eliminationsraten**

**Beschreibung**

Bevor das Abwasser in einen Vorfluter eingeleitet wird, wird das Gesamtabwasser eines OFC-Standorts für gewöhnlich am Standort oder extern in einer biologischen AWBA behandelt. Die Behandlung des Gesamtabwassers mit anderen Behandlungstechniken ist die Ausnahme (vgl. Tabelle 4.84).

	Alternative Behandlung des Gesamtabwassers	
	Angewandte Technik	Begründung
<b>067D,I</b>	Nassoxidation	Nicht abbaubare organische Fracht
<b>045E</b>	Eindampfung	Örtliche meteorologische Bedingungen und ein geringer Abwasservolumenstrom (60 m <sup>3</sup> /Tag) ermöglichen eine Eindampfung
<b>024A,I</b>	Verbrennung	Örtliche Bedingungen begünstigen eine sehr teure Lösung

**Tabelle 4.84: Alternative Behandlung des Gesamtabwassers**

Für biologische AWBA n werden typischerweise CSB-Eliminationsraten von 93 – 97 % im Jahresmittelwert erreicht (vgl. Abbildung 4.82). Es ist wichtig festzustellen, dass eine CSB-Eliminationsrate nicht als singulärer Parameter verstanden werden kann, sondern im Zusammenhang der Situation im Einzelfall gesehen werden muss. Einige wesentliche Faktoren und deren Auswirkungen auf die CSB-Eliminationsraten sind in Tabelle 4.85. angegeben. Die Ausreißer in Abbildung 4.82 mit Eliminationsraten von 75 und 77 % werden durch Faktor (e) verursacht - trotz extensiver Trennung und Vorbehandlung (die Gesamteliminationsrate einschließlich Vorbehandlung ist viel höher, vgl. auch Tabelle 3.3).

Zusätzlich werden durch die Betriebsweisen (Chargen, Kampagnen, sich änderndes Produktionsspektrum) der OFC-Anlage Schwankungen hervorgerufen. Abbildung 4.83, Abbildung 4.84 und Abbildung 4.85 verdeutlichen solche Schwankungen des Inputvolumenstroms, der organischen Zulauf-/Ablauf fracht und der Eliminationsraten. Aus diesem Grund werden die CSB-Eliminationsraten für gewöhnlich als Jahresmittelwert angegeben.

Die für die Zwecke dieses Dokumentes berichteten Beispiele weisen CSB-Emissionswerte von 12 - 390 mg/l auf. Abbildung 4.82 zeigt, dass zwischen der Ablaufkonzentration und der CSB-Eliminationsrate keine Korrelation festzustellen ist. Unter der Annahme, dass die biologische Stufe wirksam arbeitet (hohe BSB-Elimination), kann die verbleibende refraktäre Fracht nur durch weitere Trennung und Vorbehandlung verringert werden. Die Daten von \*017A,I\* verdeutlichen dies sehr gut:

- CSB-Zulauf: 9000 mg/l (relativ hohes Niveau des Zulaufs)
- CSB-Elimination: 96 % (sieht recht gut aus)
- BSB-Elimination: 99,6 % (auch recht gut),

weisen aber unter den zur Verfügung gestellten Datensätzen die höchsten Emissionswerte auf (390 mg/l).

Faktor		Auswirkung	
Ausmaß der Trennung und Vorbehandlung	(a)	Extensive Trennung und Elimination von schlecht abbaubarem CSB vor der biologischen Behandlung	Höhere Eliminationsraten
	(b)	Weniger Trennung und Elimination von schlecht abbaubarem CSB vor der biologischen Behandlung	Niedrigere Eliminationsraten
	(c)	Extensive Entfernung von Lösemitteln	Niedrigere Eliminationsraten
	(d)	Weniger Entfernung von Lösemitteln	Höhere Eliminationsraten
Produktionsspektrum	(e)	Produktionsspektrum führt in den meisten Abwasserströmen zu schlecht abbaubaren CSB-Frachten	Trotz Vorbehandlung niedrigere Eliminationsraten
	(f)	Produktionsspektrum führt nur in einigen Abwasserströmen zu schlecht abbaubaren CSB-Frachten	Hohe Eliminationsraten

Tabelle 4.85: Faktoren, welche die CSB-Eliminationsraten von biologischen AWBAn beeinflussen

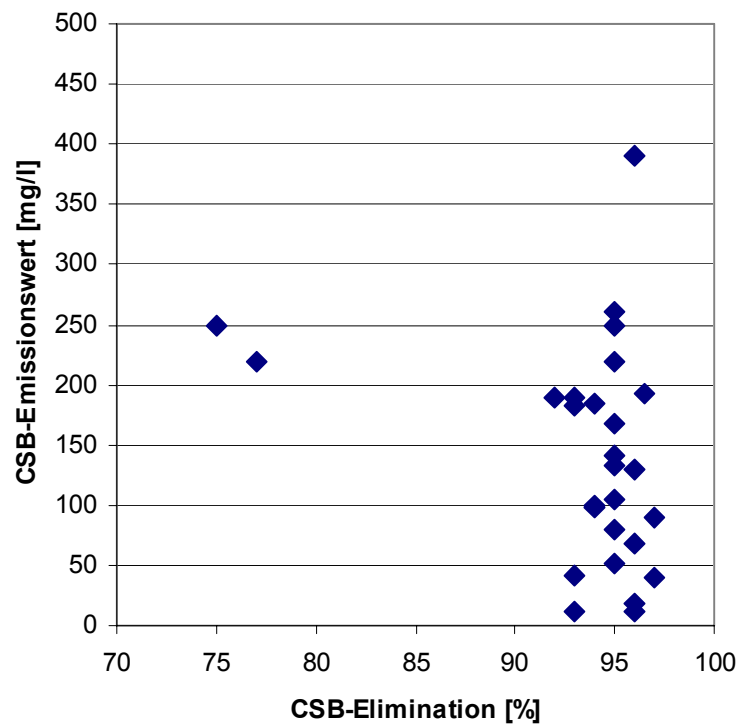
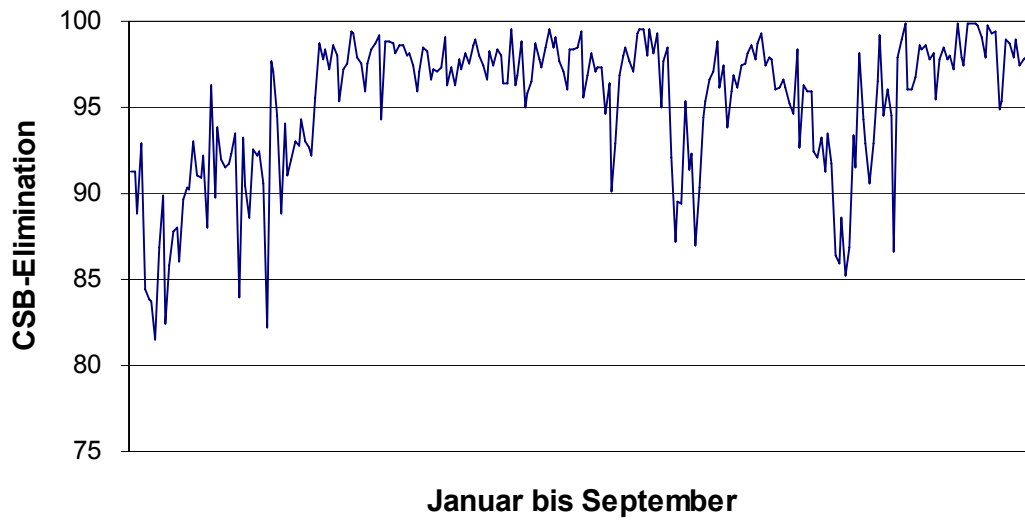
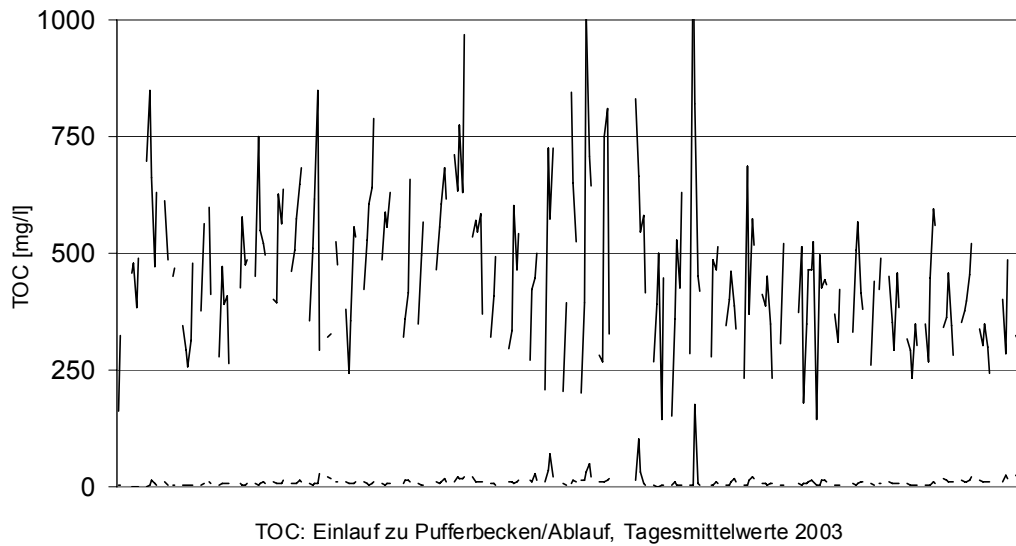


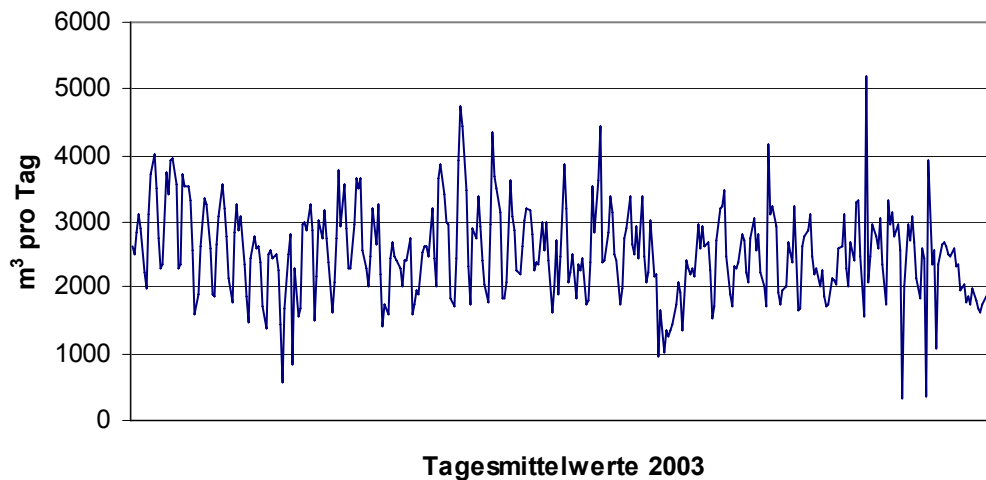
Abbildung 4.82: CSB-Eliminationsraten und Emissionswerte biologischer AWBAn an OFC-Standorten



**Abbildung 4.83: CSB-Eliminationsprofil für die biologische Behandlung eines Gesamtabwassers**  
 Das Profil basiert auf Tageswerten, die aus Zulauf-/Ablaufkonzentrationen und der behandelten Menge berechnet wurden.



**Abbildung 4.84: Zulauf zu und Einleitung aus einer biologischen AWBA an einem Mehrzweckstandort**



**Abbildung 4.85: Abwasservolumenstrom zur biologischen AWBA von \*043A,I\***

### **Erzielte Umweltvorteile**

Das Verständnis der Leistungsdaten ist Grundlage für die Festlegung von Optimierungsstrategien.

### **Medienübergreifende Effekte**

*Wahrscheinlich keine.*

### **Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

### **Anlass für die Umsetzung**

Das Verständnis der Leistungsdaten ist Grundlage für die Festlegung von Optimierungsstrategien.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

Hinsichtlich Daten und Referenzanlagen vgl. Tabelle 3.3.

### 4.3.8.11 BSB-Eliminationsraten und -Emissionswerte

#### Beschreibung

Das Gesamtabwasser eines OFC-Standorts wird für gewöhnlich in einer biologischen AWBA behandelt. BSB-Eliminationsraten und -Emissionswerte sind ein Maß für die Vollständigkeit des biologischen Abbauprozesses der leicht abbaubaren organischen Fracht.

Die zur Verfügung gestellten Daten zeigen BSB-Zulaufwerte zur biologischen AWBA von 370 bis 3491 mg/l. In Abbildung 4.86 sind die jeweils in Beziehung stehenden BSB-Eliminationsraten und BSB-Emissionswerte dargestellt. Alle erreichten Emissionswerte liegen unter 20 mg/l, die Eliminationsraten liegen zwischen 98,4 und 99,8 %. Die niedrigste BSB-Eliminationsrate gehört zu einer niedrigen Zulaufkonzentration (370 mg/l) und einem der niedrigsten zur Verfügung gestellten BSB-Emissionswerte (6 mg/l). Alle Werte beziehen sich auf die Untersuchung der nicht filtrierten Probe.

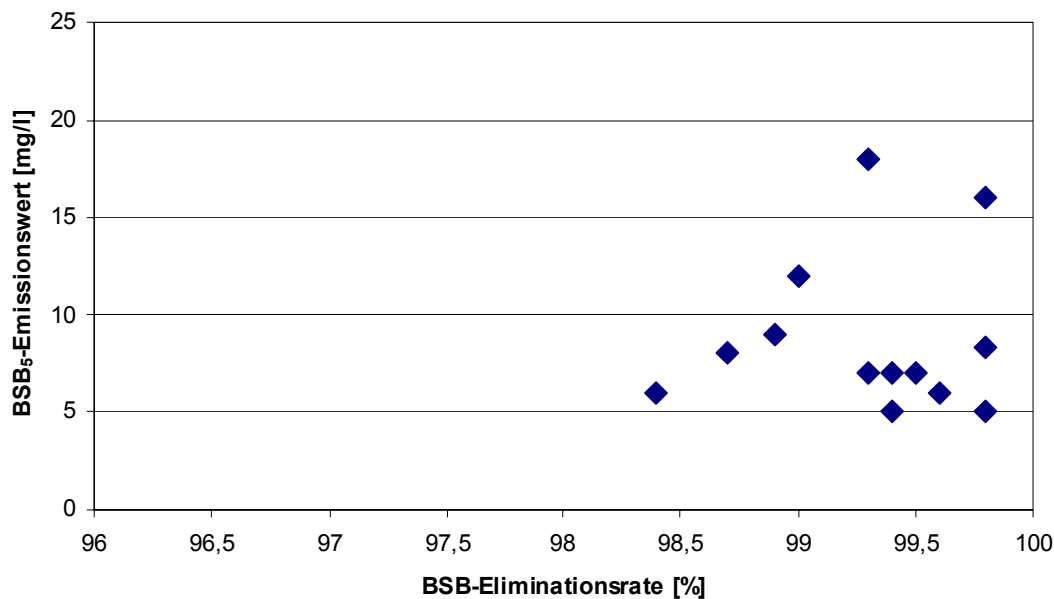


Abbildung 4.86: BSB-Eliminationsraten in Abhängigkeit von den erreichten BSB-Emissionswerten

#### Erzielte Umweltvorteile

- vollständiger des Abbaus der leicht abbaubaren organischen Fracht entlastet den Vorfluter
- geringe BSB-Emissionswerte zeigen an, dass die biologischen Stufen stabil betrieben werden.

#### Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

#### Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

#### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.



**Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anlass für die Umsetzung**

Siehe Erzielte Umweltvorteile.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

Vgl. die Referenzanlagen in Tabelle 3.3.

4.3.8.12 AOX-Eliminationsraten und -Emissionswerte

Beschreibung

Das Gesamtabwasser einer OFC-Anlage wird für gewöhnlich abschließend in einer biologischen Abwasserbehandlungsanlage behandelt. Eliminationsraten und Emissionswerte für AOX zeigen an, in welchem Ausmaß durch den biologischen Abbauprozess Organohalogenverbindungen elimiert werden. Die zur Verfügung gestellten Daten zeigen AOX-Eliminationsraten von 15 bis 94 % und Emissionswerte von 0,06 bis 1,7 mg/l. In Abbildung 4.87 sind die AOX-Eliminationsraten in Abhängigkeit von den erreichten Emissionswerten dargestellt. Hinsichtlich Zulaufkonzentrationen vgl. Abschnitt 4.3.7.14.

Berücksichtigt man, dass die AOX-Daten von den gleichen Referenzanlagen stammen, dann sieht man, dass die AOX-Eliminationsraten im Vergleich zur CSB-Elimination systematisch niedriger sind. Dies bestätigt die Annahme, dass Halogene (unter anderen) zu den funktionellen Gruppen gehören, die niedrigere biologische Abbaubarkeiten verursachen [33, DECHEMA, 1995].

AOX stellt nur einen weiteren „Screening“-Parameter für organische Verbindungen dar. Strategien zur Verminderung der AOX-Emissionen beruhen deshalb in ähnlicher Weise auf Trennung und Vorbehandlung von Abwasserströmen.

Beispiel: Im Fall von \*023A,I\* wird bezüglich AOX keine Vorbehandlung durchgeführt. Die Emissionswerte liegen bei 5 mg/l.

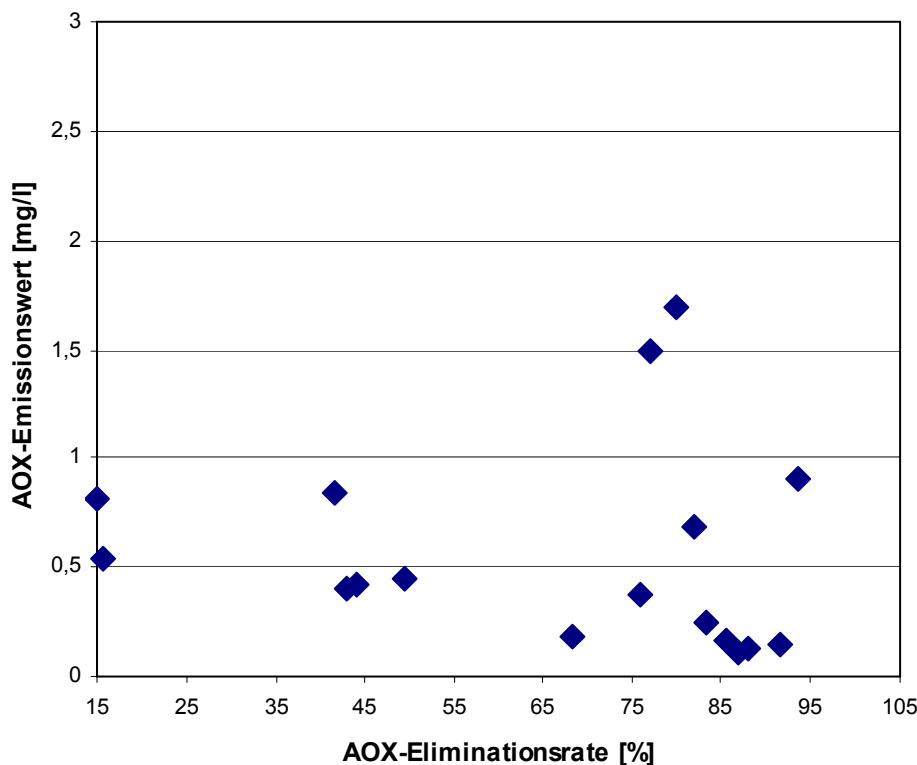


Abbildung 4.87: AOX-Eliminationsraten und -Emissionswerte

Erzielte Umweltvorteile

- Entlastung des Vorfluters von AOX-Verbindungen
- Screeningparameter zur Entwicklung von Verbesserungsstrategien.

**Medienübergreifende Effekte**

*Wahrscheinlich keine.*

**Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

**Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anlass für die Umsetzung**

Siehe Erzielte Umweltvorteile.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

Vgl. Referenzanlagen in Tabelle 3.5.

4.3.8.13 G-Emissionswerte

Beschreibung

Das Gesamtabwasser einer OFC-Anlage wird für gewöhnlich abschließend in einer biologischen Abwasserbehandlungsanlage behandelt. Eine Bewertung des einzuleitenden Abwassers nach der Methode der ganzheitlichen Gesamtabwasserbewertung (WEA) zeigt Resttoxizitäten gegenüber Algen, Leuchtbakterien, Daphnien und Fischen sowie Gentoxizität auf. In Abbildung 4.88 sind die zur Verfügung gestellten G-Verdünnungswerte dargestellt (vgl. auch Tabelle 3.5).

Erhöhte Resttoxizitäten (als G- oder EC<sub>50</sub>-Werte ausgedrückt) nach biologischer Behandlung deuten auf Verbesserungspotentiale hin. Es gibt u. a. folgende Möglichkeiten:

- Ausweitung der Trennung/Vorbehandlung von Abwasserströmen mit toxischen organischen Frachten
- Pufferung/Vergleichmäßigung des Zulaufs zur biologischen AWBA verbessern.

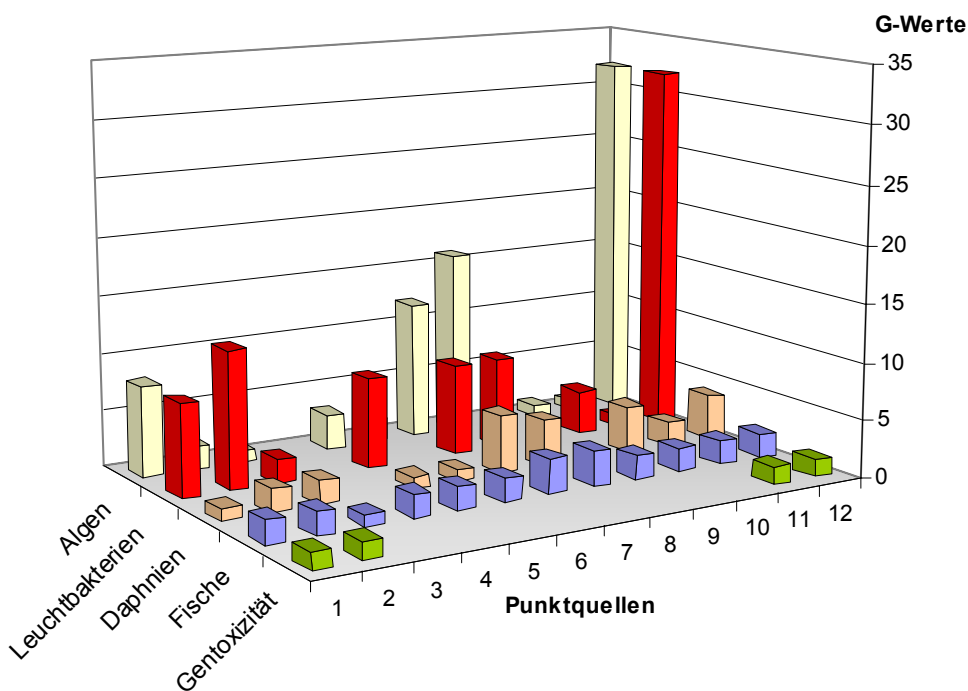


Abbildung 4.88: Aus der Bewertung des Gesamtabwassers abgeleitete Toxizitätswerte

Erzielte Umweltvorteile

- Entlastung des Vorfluters
- Indikator für Verbesserungspotential.

Medienübergreifende Effekte

Wahrscheinlich keine.

Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen vor.

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

**Wirtschaftliche Aspekte**

Kosten für die zusätzliche Überwachung und daraus folgende Maßnahmen.

**Anlass für die Umsetzung**

Siehe Erzielte Umweltvorteile.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

Vgl. Referenzanlagen in Tabelle 3.5.

**4.3.8.14 Emissionswerte für Stickstoff**

**Beschreibung**

Das Gesamtabwasser einer OFC-Anlage wird für gewöhnlich abschließend in einer biologischen AWBA behandelt. Der Abbau anorganischer Stickstoffverbindungen (angegeben als anorganischer N, als Summe von  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{NO}_2^-$ ) erfolgt für gewöhnlich in Nitrifikations- und Denitrifikationsstufen. In Abbildung 4.89 sind die zur Verfügung gestellten Emissionswerte dargestellt, einschließlich (soweit verfügbar) Emissionswerten für  $\text{TN}_b$ . Die Werte für den anorganischen N bewegen sich zwischen 1 bis 34 mg/l. Die Emissionswerte für  $\text{TN}_b$  liegen für gewöhnlich höher, da auch der organisch gebundene Stickstoff in diesem Wert mit erfasst wird. Die biologischen AWBA, welche die höchsten Werte für anorganischen N einleiten (50 und 34 mg/l), wurden 2004 umgebaut, um die Behandlungskapazität anzupassen oder den Wirkungsgrad zu verbessern. In einem der beiden Fälle werden die hohen Werte durch hohe  $\text{NH}_4^+$ -Frachten aus einer erweiterten Fermentationsanlage verursacht. Der andere Fall ist in Abschnitt 4.3.8.8. beschrieben. Die niedrigsten Werte werden dort erreicht, wo die Kapazität der AWBA lange Verweilzeiten ermöglicht, z. B. im Fall von \*096A,I\* mit einem Wert für den anorganischen N von 1 mg/l bei einer Verweilzeit von sieben Tagen.

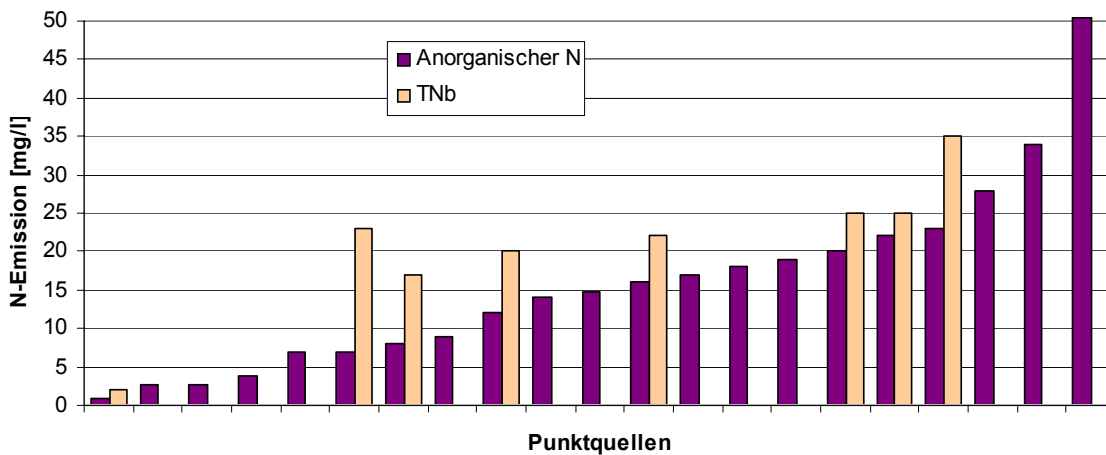


Abbildung 4.89: Emissionswerte für Stickstoff nach der biologischen AWBA

**Erzielte Umweltvorteile**

Entlastung des Vorfluters.

**Medienübergreifende Effekte**

Wahrscheinlich keine.

**Betriebsdaten**

Es liegen keine Informationen vor.

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

**Wirtschaftliche Aspekte**

Es liegen keine Informationen vor.

**Anlass für die Umsetzung**

Verringerung der Einleitung anorganischer Stickstoffverbindungen in den Vorfluter.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

Vgl. Referenzanlagen in Tabelle 3.4.

**4.3.8.15 Elimination von anorganischem Stickstoff aus Abwässern**

**Beschreibung**

Mittels Nitrifikation/Denitrifikation in einer biologischen AWBA sind im Jahresmittel Emissionswerte von 10 bis 20 mg/l für anorganischen Stickstoff erreichbar.

**Erzielte Umweltvorteile**

Wirksame Verminderung der Einleitung anorganischer Stickstoffverbindungen in den Vorfluter.

**Medienübergreifende Effekte**

Energieverbrauch für den Betrieb der zusätzlichen Behandlungsstufe.

**Betriebsdaten**

Um einen optimalen Abbau sicherzustellen, sind ausreichende Verweilzeiten notwendig.

**Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

**Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

**Anlass für die Umsetzung**

Verringerung der Freisetzungen anorganischer Stickstoffverbindungen in den Vorfluter.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[50, UBA, 2001], [31, European Commission, 2003]



#### 4.3.8.16 Elimination von Phosphorverbindungen aus Abwässern

##### **Beschreibung**

Durch biologische Eliminierung und, soweit erforderlich, durch chemisch-mechanische Behandlung in einer biologischen AWBA sind im Jahresmittel Emissionswerte von 1 – 1,5 mg/l für P<sub>ges</sub> erreichbar.

##### **Erzielte Umweltvorteile**

Wirksame Verminderung der Einleitung von Phosphorverbindungen in den Vorfluter.

##### **Medienübergreifende Effekte**

*Wahrscheinlich keine.*

##### **Betriebsdaten**

*Es liegen keine Informationen vor.*

##### **Anwendbarkeit**

Allgemein anwendbar.

##### **Wirtschaftliche Aspekte**

*Es liegen keine Informationen vor.*

##### **Anlass für die Umsetzung**

Verminderung der Einleitung von Phosphorverbindungen in den Vorfluter.

##### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

*Es liegen keine Informationen vor.*

4.3.8.17 Emissionswerte für Phosphor

**Beschreibung**

Das Gesamtabwasser einer OFC-Anlage wird für gewöhnlich abschließend in einer biologischen AWBA behandelt. Phosphorverbindungen werden teilweise als Nährstoff in der biologischen Stufe verbraucht. Der verbleibende Teil wird mittels chemisch-mechanischer Behandlung vor der Einleitung entfernt. In Abbildung 4.90 sind die zur Verfügung gestellten Zulauf-/Ablaufwerte von biologischen AWBA an OFC-Standorten dargestellt.

Die Zulaufwerte liegen zwischen 3,5 und 48 mg/l, die Emissionswerte (in Fällen mit chemisch-mechanischer Behandlung) zwischen 0,2 und 1,5 mg/l. Im Fall von \*086A,I\* wird kein chemisch-mechanischer Behandlungsschritt zur spezifischen P-Elimination durchgeführt. Daraus resultiert ein Emissionswert von 10,8 mg/l.

Beispiele mit höheren Emissionswerten sind:

- \*011X\*: die Optimierung der biologischen Stufe führte zu niedrigeren P-Emissionswerten (2000: 1,5 mg/l, 2003: 0,5 mg/l)
- \*047B\*: trotz Bemühungen zur Optimierung der biologischen Stufe bleiben die P-Emissionswerte bei 1,3 mg/l. Der Hintergrund dafür ist die Herstellung P-organischer Verbindungen.

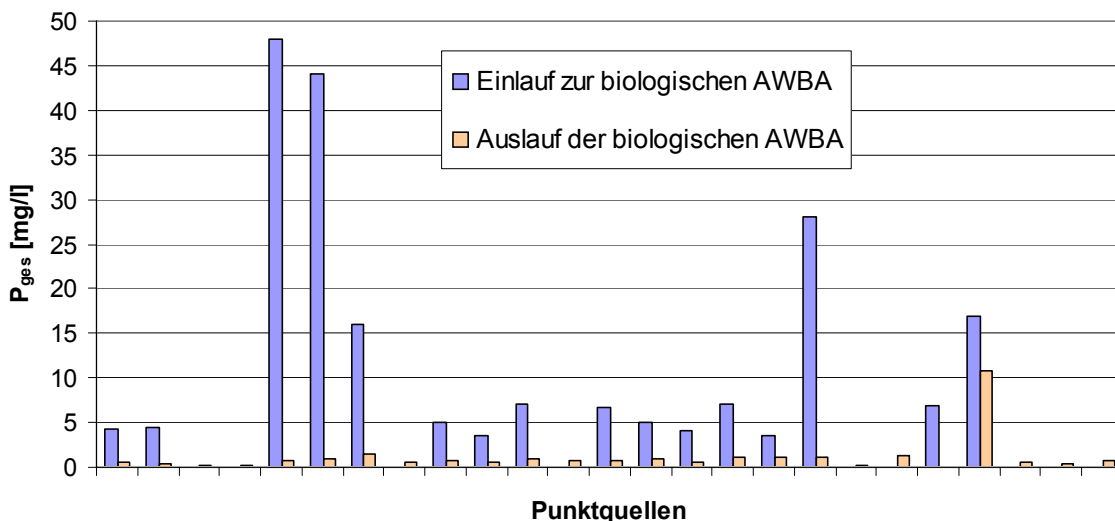


Abbildung 4.90: Zu- und Ablaufwerte für P<sub>ges</sub> biologischer AWBA an OFC-Standorten

**Erzielte Umweltvorteile**

Entlastung des Vorfluters.

**Medienübergreifende Effekte**

Wahrscheinlich keine.

**Betriebsdaten, Anwendbarkeit**

Es liegen keine Informationen vor.

**Wirtschaftliche Aspekte**

Allgemein anwendbar.

**Anlass für die Umsetzung**

Verminderung der Freisetzungen von Phosphorverbindungen in den Vorfluter.

**Referenzliteratur und Beispielanlagen**

Vgl. Referenzanlagen in Tabelle 3.4.

**4.3.8.18 Biotests zur Überwachung von Abwässern aus der Herstellung von Wirkstoffen**

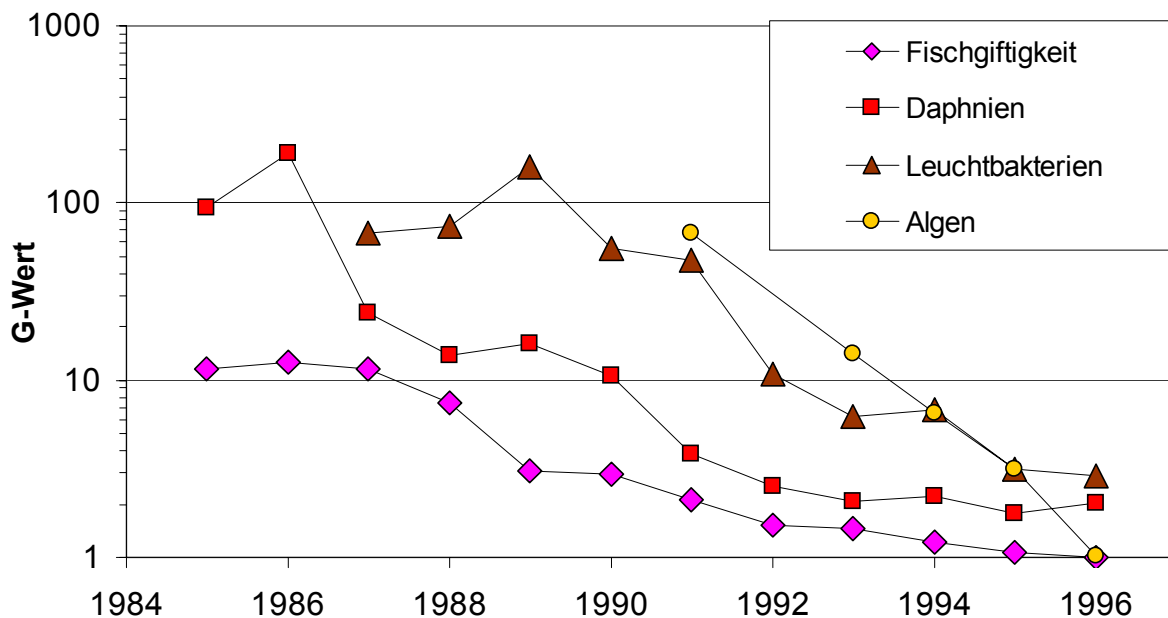
**Beschreibung**

Am Standort \*040A,B,I\* werden Pharmawirkstoffe und Biozide hergestellt. Um die nach der biologischen AWBA verbleibende akute Resttoxizität im einzuleitenden Abwasser zu beurteilen, wurden Biotests (Giftigkeit gegenüber Fischen, Daphnien, Algen und Leuchtbakterien, angegeben als G-Werte) eingesetzt (vgl. auch Abschnitt 4.3.8.13). Die Erfahrung einiger Jahre zeigt, dass:

- die von vier verschiedenen Testspezies abgeleiteten Informationen sich im allgemeinen gegenseitig ergänzen
- es selbst an großen komplexen Produktionsstandorten technisch möglich ist, die Ursache der akuten Resttoxizität zu identifizieren und die Wirkungen zu minimieren
- die Probenahmehäufigkeit mit der Häufigkeit der Änderungen im Produktionsspektrum korrespondieren sollte (im gegebenen Beispiel wurden 20 Proben pro Jahr untersucht).

In Abbildung 4.91 sind die Ergebnisse der Biotests im Fall von \*040A,B,I\* von 1985 bis 1996 dargestellt. In dem Betrieb wurde eine schrittweise Trennung und Entsorgung kritischer Abwasserströme (Verbrennung) durchgeführt und bestimmte Produktionsschritte verbessert. Schließlich wurden folgende G-Werte erreicht:

- G<sub>F</sub>: 1
- G<sub>D</sub>: 2
- G<sub>L</sub>: 3
- G<sub>A</sub>: 1.



**Abbildung 4.91: Durchschnittliche akute Resttoxizität im Abwasser von \*040A,B,I\***  
 Jeder Jahreswert basiert auf 20 Messungen

**Erzielte Umweltvorteile**

Daten aus Biotests stellen ein wertvolles Instrument zur Beurteilung der akuten Resttoxizität und komplexer Einleitungen dar.

### **Medienübergreifende Effekte**

*Wahrscheinlich keine.*

### **Betriebsdaten**

Die Überwachungshäufigkeit sollte zu den Änderungen im Produktionsspektrum passen.

### **Anwendbarkeit**

Anwendbar insbesondere dort, wo andere Parameter auf Schwankungen des Wirkungsgrades der biologischen AWBA hinweisen, oder wenn bereits aufgrund des Produktionsspektrums die Toxizität als Hauptproblem erkannt wurde (z. B. biologisch aktive Abwasserinhaltsstoffe).

Allgemein anwendbar, um festzustellen, in welchen Situationen ein Produktionsstandort ein inhärentes Toxizitätsproblem hat, das nicht durch Beobachtung anderer Parameter einfach identifiziert werden kann.

### **Wirtschaftliche Aspekte**

- Kosten der Probenahme und Messungen
- hoher Wert der erhaltenen Informationen.

### **Anlass für die Umsetzung**

Akute Resttoxizität im Abwasser aus der Herstellung von Wirkstoffen.

### **Referenzliteratur und Beispielanlagen**

[88, Falcke, 1997], \*040A,B,I\*

### 4.3.8.19 WEA als ein Managementinstrument für die Behandlung von Abwasserströmen

#### Beschreibung

Die Wirksamkeit der Behandlung von Abwasserströmen kann mittels der Methode der ganzheitlichen Gesamtabwasserbeurteilung (WEA) bewertet werden (vgl. auch Abschnitt 2.4.2.4). Die Bewertung ökotoxischer Aspekte mittels Bioassays – Toxizität, Persistenz und Bioakkumulation einbeziehend – wird bei den behandelten Abwasserströmen oder mit dem Gesamtabwasser durchgeführt, um damit die Wirkungen auf die Umwelt zu untersuchen. Wenn die Auswirkungen auf die Umwelt als signifikant bewertet werden, sollte die Behandlung der Abwasserströme verbessert werden. Änderungen bei der Behandlung von Abwasser werden anhand ihrer Umweltbilanz bewertet.

#### Erzielte Umweltvorteile

Weniger ungünstige Wirkungen auf die aquatische Umwelt.

#### Medienübergreifende Effekte

Abhängig von der Vorbehandlungstechnik.

#### Betriebsdaten

Abwasserströme aus Vorbehandlungsanlagen können beprobt und bewertet werden. Die gesammelten Informationen können als Managementinstrument genutzt werden, um die Auswirkungen auf die Umwelt zu verringern.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar insbesondere dort, wo andere Parameter auf Schwankungen des Wirkungsgrades der biologischen AWBA hinweisen oder wo die Toxizität bereits aufgrund des Produktionsspektrums als Hauptproblem erkannt wurde (z. B. biologisch aktive Wirkstoffe). Allgemein anwendbar, um festzustellen, in welchen Situationen ein Produktionsstandort ein inhärentes Toxizitätsproblem hat, das nicht durch Beobachtung anderer Parameter einfach identifiziert werden kann. Einige Untersuchungen der WEA-„Toolbox“ sind verfügbar und robust, vor allem diejenigen, die sich auf die akute Toxizität und Bioakkumulation beziehen. Bei der Persistenz und der chronischen Toxizität ist jedoch noch einiges an Entwicklung notwendig. Es ist zu erwarten, dass diese in den nächsten Jahren abgeschlossen werden kann.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Der für die Durchführung der Untersuchungen nach der WEA-Methode notwendige Aufwand ist mit dem Aufwand einer umfassenden Analyse der Einzelstoffe in einem komplexen Abwasser vergleichbar.

#### Anlass für die Umsetzung

Entlastung des Vorfluters.

#### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[99, D2 comments, 2005], [73, Gartiser, 2003]

#### 4.3.8.20 Online-Überwachung der Toxizität und des TOC

##### Beschreibung

Aufgrund des wechselnden Inputs aus Mehrzweck-Produktionen muss die biologische Stufe einer AWBA mit wechselnden Frachten und Eigenschaften des Zulaufs (z. B. Toxizität) fertig werden. Toxischer Input in eine biologische AWBA kann den Abbauprozess hemmen und den stabilen Betrieb gefährden.

Bei der Online-Überwachung der Toxizität wird die Hemmung der Atmung der Mikroorganismen (z. B. Nitrifikanten), die dem Abwasser der biologischen AWBA ausgesetzt sind, im Vergleich zu einer Referenzprobe gemessen (vgl. Abbildung 4.92). Stärkere Hemmung (20 – 30 % und höher) führt zu korrigierenden Maßnahmen, wie:

- zusätzliche Zugabe von Aktivkohle
- Rückführung des Abwassers in die Puffertanks.

In Kombination mit den Daten der Online-TOC-Messungen ist es auch möglich einen Bezug zwischen den hemmenden Wirkungen und dem verursachenden Produktionsprozess herzustellen.

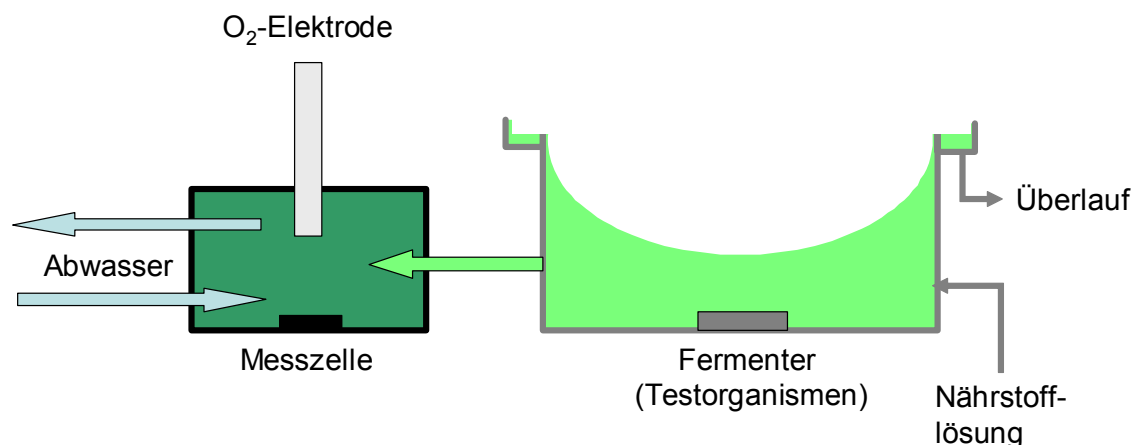


Abbildung 4.92: Prinzip der Online-Toxizitätsüberwachung

##### Erzielte Umweltvorteile

Instrument zum Schutz und zur Kontrolle einer biologischen AWBA am Standort, falls akute Resttoxizität als Problem bekannt ist.

##### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

##### Betriebsdaten

- Antwortzeiten < 3 Minuten
- repräsentative Messung, wenn als Testorganismen nitrifizierende Bakterien der biologischen AWBA am Standort eingesetzt werden
- das Verhältnis zwischen Abwasser und Testorganismen ist einstellbar.

### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Ähnliche Anordnung:

- \*009A,B,D\*: Online-Messung der Toxizität (Zulauf zum Puffer) und des DOC
- \*010A,B,D,I,X\*: Online-Messung der Toxizität (Zulauf zum Puffer) und des TOC.

### Wirtschaftliche Aspekte

- Investition: 40000 – 50000 EUR
- Betrieb: 4000 – 5000 EUR pro Jahr.

### Anlass für die Umsetzung

Schutz der biologischen Abwasserbehandlungsanlagen, falls akute Resttoxizität als Problem bekannt ist.

### Referenzliteratur und Beispielanlagen

[91, Serr, 2004], \*016A,I\*



#### 4.3.8.21 Überwachung des Gesamtabwassers vor und nach der biologischen Behandlung

##### Beschreibung

Die aus einer strukturierten Überwachung erhaltenen Daten können eine wichtige Informationsbasis für die Entscheidungsfindung an Chemiestandorten sein, insbesondere wenn neue Verfahren eingeführt werden oder wenn Probleme auftreten. Langfristige Tendenzen können erkannt werden und ebenso die Auswirkungen einzelner Ereignisse, wie bestimmte Produktionskampagnen (z. B. Versuchsproduktionen), die Einführung neuer Rohstoffe oder der Ersatz von Anlagenteilen.

Zusätzlich können Daten aus der Eigenüberwachung die Einhaltung von Emmissionsgrenzwerten belegen und ein vertrauensvolles Klima schaffen.

Tabelle 4.86 zeigt den in den Referenzanlagen eingeführten Plan der Abwasserüberwachung.

##### Erzielte Umweltvorteile

Wichtige Datenbasis für die Entscheidungsfindung.

##### Medienübergreifende Effekte

*Wahrscheinlich keine.*

##### Betriebsdaten

- falls zu erwarten ist, dass ein Parameter im Abwasser entweder überhaupt nicht oder unter der Nachweisgrenze auftritt, wird auf dessen Messung verzichtet
- falls ein Parameter aus dem Stoffinput verlässlich berechnet werden kann, werden Untersuchungen in geringerer Häufigkeit durchgeführt.

##### Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

##### Wirtschaftliche Aspekte

- Kosten der Probenahme und Messungen
- hoher Wert der erhaltenen Informationen.

##### Anlass für die Umsetzung

Einführung einer Datenbasis für die Entscheidungsfindung und für den Nachweis der Einhaltung der Anforderungen.

##### Referenzliteratur und Beispielanlagen

\*001A,I\*, \*014V,I\*, \*015D,I,O,B\*

Überwachung von	Parameter	Häufigkeit
Zulauf und Ablauf von Vorbehandlungsanlagen (Wirkungsgrad)	Relevante Parameter	Täglich/chargenweise
<b>Biologische AWBA</b>		
Zulauf	Menge pH	Kontinuierlich Kontinuierlich
Zulauf und Ablauf Bioreaktor (z. B. anaerobe Stufe, Druckbiologie)	CSB oder TOC	Täglich
Zulauf zur biologischen Stufe	CSB oder TOC	Täglich
	NH <sub>4</sub> -N	Täglich
	P <sub>ges</sub>	Täglich
Belüftungsbecken	Sauerstoffgehalt	Kontinuierlich
	pH	Kontinuierlich
	Temperatur	Kontinuierlich
	Schlammindex	Täglich
	NO <sub>3</sub> -N nach Denitrifikation	Täglich
Nachklärung	Sichttiefe	Täglich
<b>Probenahmestelle vor der Einleitung in die Kanalisation oder in das Gewässer</b>		
	pH	Kontinuierlich
	Temperatur	Kontinuierlich
	Abfiltrierbare Stoffe	Täglich
	BSB <sub>5</sub>	Wöchentlich
	CSB oder TOC	Täglich
	NH <sub>4</sub> -N	Zweimal wöchentlich
	NO <sub>3</sub> -N	Zweimal wöchentlich
	NO <sub>2</sub> -N	Zweimal wöchentlich
	Cr <sup>VI</sup>	Zweimal wöchentlich
	Cl <sub>2</sub>	Zweimal wöchentlich
	CN <sup>-</sup>	Zweimal wöchentlich
	P <sub>ges</sub>	Monatlich
	F <sup>-</sup>	Monatlich
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Monatlich
	S <sup>2-</sup>	Monatlich
	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Monatlich
	Al <sup>3+</sup>	Monatlich
	As	Monatlich
	Schwermetalle	Alle zwei Monate
	AOX	Alle zwei Monate
	gelistete Stoffe	Alle zwei Monate
<b>Inspektion der Einleitungsstelle in das Gewässer</b>		
Charakteristische Eigenschaften, wie z. B. Geruch, Farbe, Schlammablagerungen		Monatlich
<ul style="list-style-type: none"> <li>Messungen unterbleiben, wenn ein Parameter im Abwasser nicht zu erwarten ist oder nicht vorkommt</li> <li>falls ein Parameter aus dem Stoffinput verlässlich berechnet werden kann, werden Untersuchungen in geringerer Häufigkeit durchgeführt</li> </ul>		

Tabelle 4.86: In den Referenzanlagen eingeführter Überwachungsplan

## 4.4 Umweltmanagement-Instrumente

### Beschreibung

Üblicherweise lässt sich die beste Umweltleistung durch die Installation der besten Technologie und deren Betrieb in einer möglichst effektiven und effizienten Weise erzielen. Dem wird in der Definition von „Techniken“ in der IVU-Richtlinie Rechnung getragen, die diese als „sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt wird“ versteht.

In IVU-Anlagen stellen Umweltmanagementsysteme (UMS) Werkzeuge dar, mit denen der Betreiber Fragen zu Planung, Bau, Wartung, Betrieb und Stilllegung auf systematische und nachvollziehbare Weise behandeln kann. Ein UMS umfasst die Organisationsstruktur, Zuständigkeiten, Verhaltensweisen, förmlichen Verfahren, Abläufe und Mittel für die Entwicklung, Umsetzung, Aufrechterhaltung, Überprüfung und Überwachung der Umweltpolitik. Am effektivsten und effizientesten sind Umweltmanagementsysteme, wenn sie inhärenter Bestandteil von Management und Betrieb der Anlage insgesamt sind.

In der Europäischen Union haben sich viele Organisationen entschieden, freiwillig ein Umweltmanagementsystem nach EN ISO 14001:1996 oder dem EU-Umwelt-Audit-System EMAS einzuführen. Das EMAS beinhaltet die Anforderungen an das Managementsystem nach EN ISO 14001, legt darüber hinaus jedoch Wert auf die Einhaltung von Rechtsvorschriften, Umweltbilanzen und die Einbeziehung der Mitarbeiter. Außerdem fordert es die externe Verifizierung des Managementsystems und die Validierung einer veröffentlichten Umwelterklärung (nach EN ISO 14001 ist die Eigenerklärung eine Alternative zur externen Verifizierung). Außerdem haben sich viele weitere Organisationen entschieden, nicht genormte UMS aufzubauen.

Während die zwei genormten Systeme (EN ISO 14001:1996 und EMAS) und auch die nicht genormten („benutzerdefinierten“) Systeme grundsätzlich die *Organisation* als die betrachtete Einheit sehen, verfolgt das vorliegende Dokument eine engere Sichtweise, indem es nicht sämtliche Betriebseinheiten eines Betriebes, beispielsweise in Bezug auf Produkte und Dienstleistungen, einbezieht, da die durch die IVU-Richtlinie regulierte Einheit die *Anlage* (gemäß Definition in Artikel 2) ist.

Umweltmanagementsysteme (UMS) für IVU-Anlagen können die folgenden Bestandteile haben:

- (a) Festlegung einer Umweltpolitik
- (b) Planung und Festlegung von Zielsetzungen und Einzelzielen
- (c) Umsetzung und Durchführung von Verfahren
- (d) Überprüfung und Korrekturmaßnahmen
- (e) Überprüfung durch die Leitung
- (f) Erstellung einer regulären Umwelterklärung
- (g) Validierung durch die zertifizierende Körperschaft oder einen externen UMS-Prüfer
- (h) Planungserwägungen zur Außerbetriebnahme der Anlage am Ende ihrer Lebensdauer
- (i) Entwicklung saubererer Technologien
- (j) betriebliche Kennzahlenvergleiche (Benchmarking).

Diese Bestandteile werden im Folgenden etwas ausführlicher erläutert. Detaillierte Informationen zu den Bestandteilen (a) bis (g), die alle im EMAS enthalten sind, finden sich in der unten angegebenen Literatur.

- (a) Festlegung einer Umweltpolitik

Die Unternehmensleitung ist verantwortlich für die Festlegung einer Umweltpolitik für die Anlage und hat dafür Sorge zutragen, dass diese:

- der Art, der Dimension und den Umweltauswirkungen der Tätigkeiten gerecht wird,
- eine Verpflichtung zur Verschmutzungsvermeidung und -überwachung enthält,
- eine Verpflichtung zur Einhaltung sämtlicher relevanter anwendbarer Umweltgesetze und -bestimmungen sowie anderer Anforderungen enthält, denen die Organisation verpflichtet ist,
- den Rahmen für die Festlegung und Überprüfung von Umweltzielsetzungen und -einzelzielen liefert,
- dokumentiert und allen Mitarbeitern vermittelt wird,
- der Öffentlichkeit und sämtlichen interessierten Parteien zugänglich ist.

(b) Planung, d.h.:

- Verfahren zur Identifizierung von Umweltaspekten der Anlage, damit diejenigen Tätigkeiten erkannt werden können, die eine erhebliche Auswirkung auf die Umwelt haben oder haben können, sowie zur laufenden Aktualisierung dieser Informationen
- Verfahren für die Identifizierung von und den Zugriff auf rechtliche und andere Vorschriften, denen die Organisation unterliegt und die auf die Umweltaspekte ihrer Tätigkeiten anwendbar sind
- Festlegung und Überprüfung dokumentierter Umweltzielsetzungen und -einzelziele, wobei die rechtlichen und anderen Vorschriften sowie die Standpunkte interessierter Parteien berücksichtigt werden
- Aufstellung und regelmäßige Aktualisierung eines Umweltmanagementprogramms, einschließlich der Festlegung von Verantwortlichkeiten sowie der Mittel und Wege und des Zeitrahmens für das Erreichen von Zielsetzungen und Einzelzielen für jede relevante Funktion und Ebene.

(c) Umsetzung und Durchführung von Verfahren

Es ist wichtig, über Systeme zu verfügen, mit denen gewährleistet ist, dass Verfahren bekannt sind, verstanden und eingehalten werden; ein wirksames Umweltmanagement beinhaltet deshalb:

(i) Struktur und Zuständigkeiten

- Festlegung, Dokumentation und Mitteilung von Rollen, Zuständigkeiten und Befugnissen, wozu auch die Benennung eines bestimmten Verantwortlichen für das Management gehört.
- Bereitstellung von Mitteln, die für die Umsetzung und Steuerung des Umweltmanagementsystems unabdingbar sind, wozu auch Arbeitskräfte und spezielle Fertigkeiten, technologische und finanzielle Mittel zählen.

(ii) Schulung, Bewusstsein und Kompetenz

- Identifizierung von Schulungsbedarf, damit sichergestellt ist, dass sämtliche Mitarbeiter, deren Arbeit wesentlichen Einfluss auf die Umweltauswirkungen einer Aktivität haben, entsprechend geschult wurden.

(iii) Kommunikation

- Einrichtung und Pflege von Verfahren für die interne Kommunikation zwischen den verschiedenen Ebenen und Funktionen der Anlage einerseits und von Verfahren zur Dialogförderung mit externen interessierten Parteien andererseits, sowie von Verfahren zur Entgegennahme, Dokumentation und ggf. Bearbeitung von relevanten Mitteilungen externer interessierter Parteien.

(iv) Einbeziehung von Mitarbeitern

- Einbeziehung der Mitarbeiter in den Vorgang zur Erzielung einer guten Umweltbilanz durch entsprechende Beteiligung, wie z. B. Vorschlagsbuchsystem, projektbasierte Gruppenarbeiten oder Umweltausschüsse.

## (v) Dokumentation

- Erstellung und Pflege von aktuellen Informationen in elektronischer oder Papierform, mit denen die Kernelemente des Managementsystems und ihre Wechselwirkungen beschrieben und Hinweise auf ähnliche Dokumentation gegeben werden.

## (vi) Effiziente Prozesssteuerung

- Angemessene Steuerung der Prozesse in allen Betriebsmodi, d.h., während der Vorbereitungs- und Startphase, im Routinebetrieb, beim Herunterfahren und unter Ausnahmebedingungen.
- Identifizierung der Schlüsselindikatoren für die Leistung und der Methoden zur Messung und Steuerung dieser Parameter (z. B. Durchfluss, Druck, Temperatur, Zusammensetzung und Menge).
- Dokumentation und Untersuchung von betrieblichen Ausnahmebedingungen zur Identifizierung und anschließenden Behebung der Grundursachen zwecks Vermeidung von Wiederholungen (dies lässt sich durch eine schuldzuweisungsfreie Atmosphäre erzielen, in der es wichtiger ist, eine Ursache zu erkennen, als Einzelnen Schuld zuzuweisen).

## (vii) Wartungsprogramm

- Erstellung eines strukturierten Programms für die Wartung auf Grundlage der technischen Beschreibungen der Geräte, Normen etc., sowie für das Versagen von Geräten und die sich daraus ergebenden Folgen.
- Unterstützung des Wartungsprogramms durch geeignete Dokumentationssysteme und diagnostische Tests.
- Eindeutige Zuweisung der Zuständigkeiten für die Planung und Durchführung von Wartungsarbeiten.

## (viii) Vorbereitung auf Notfälle und Reaktionen im Notfall

- Erstellung und Pflege von Verfahren zur Identifizierung von möglichen Unfall- und Notfallsituationen sowie zur Festlegung der Reaktionen darauf und zur Vermeidung und Verminderung etwaiger damit einhergehender Umweltauswirkungen.

## (d) Überprüfung und Korrekturmaßnahmen, d. h.:

## (i) Überwachung und Messungen

- Erstellung und Pflege dokumentierter Verfahren zur regelmäßigen Überwachung und Messung der Schlüsseleigenschaften des Betriebs und von Aktivitäten, die wesentliche Umweltauswirkungen haben können. Dazu gehören die Aufzeichnung von Informationen zur Verfolgung der erzielten Ergebnisse, relevante betriebliche Kontrollen und die Einhaltung der für die Anlage festgelegten Umweltzielsetzungen und -einzelziele (*siehe auch Referenzdokument zur Emissionsüberwachung*).
- Festlegung und Pflege eines dokumentierten Verfahrens zur regelmäßigen Bewertung der Einhaltung relevanter umweltrechtlicher Gesetze und Bestimmungen.

## (ii) Korrektur- und Vorbeugemaßnahmen

- Erstellung und Pflege von Verfahren zur Festlegung von Verantwortlichkeiten und Befugnissen für den Umgang mit und die Untersuchung von Nichteinhaltungen von Genehmigungsaufgaben, anderen rechtlichen Vorschriften, Zielsetzungen und Einzelzielen, Ergreifung von Maßnahmen zur Minderung etwaiger Auswirkungen und zur Initiierung und abschließenden Durchführung von Korrektur- und Vorbeugemaßnahmen, die der Größenordnung des Problems angemessen sind und im richtigen Verhältnis zur aufgetretenen Umweltauswirkung stehen.

## (iii) Unterlagen

- Festlegung und Pflege von Verfahren zur Identifizierung, Pflege und Vorlage von lesbaren, identifizierbaren und nachverfolgbaren Umweltunterlagen, einschließlich Schulungsunterlagen und Revisions- und Prüfungsergebnissen.

### (iv) Revision

- Erstellung und Pflege eines oder mehrerer Programme und Verfahren für regelmäßige Revisionen des Umweltmanagementsystems, die Besprechungen mit dem Personal, Inspektionen der Betriebsbedingungen und der Geräte sowie die Prüfung von Unterlagen und Dokumentationen mit der Abfassung eines schriftlichen Berichts beinhalten. Diese Revisionen müssen neutral und objektiv von Mitarbeitern (interne Prüfung) oder externen Parteien (externe Prüfung) durchgeführt werden. Die Programme und Verfahren müssen Umfang, Häufigkeit und Methoden für die Prüfungen sowie die Zuständigkeiten und Anforderungen für die Durchführung von Prüfungen und für die Ergebnisberichterstattung festlegen, damit festgestellt werden kann, ob das Umweltmanagementsystem planmäßig funktioniert und ordnungsgemäß umgesetzt und gepflegt wird.
- Abschluss der Prüfung bzw. des Prüfungszyklus in Intervallen von nicht mehr als drei Jahren, je nach Art, Umfang und Komplexität der Aktivitäten, der Bedeutung der damit einhergehenden Umweltauswirkungen, der Bedeutung und Dringlichkeit der in früheren Prüfungen festgestellten Probleme und der Vorgeschichte im Bereich von Umweltproblemen. Komplexere Aktivitäten mit bedeutenderen Umweltauswirkungen werden häufiger einer Prüfung unterzogen.
- Es müssen angemessene Mechanismen vorhanden sein, mit denen sichergestellt werden kann, dass die Ergebnisse der Prüfungen beachtet werden.

### (v) Regelmäßige Bewertung der Einhaltung rechtlicher Bestimmungen

- Überprüfung der Einhaltung des geltenden Umweltrechts und des Status der Umweltgenehmigung(en) der Anlage.
- Dokumentation dieser Bewertung.

### (e) Überprüfung durch die Leitung, d.h.:

- Überprüfung des Umweltmanagementsystems durch die oberste Leitungsebene in von dieser festgesetzten Zeitabständen, damit die fortgesetzte Eignung, Angemessenheit und Effektivität des Systems sichergestellt ist.
- Sicherstellung der Erhebung der notwendigen Daten und Angaben, um der Leitung diese Bewertung zu ermöglichen.
- Dokumentation dieser Überprüfung.

### (f) Erstellung einer regulären Umwelterklärung:

- Erstellung einer Umwelterklärung, in der besonderes Augenmerk auf die mit der Anlage erzielten Ergebnisse im Vergleich zu den jeweiligen Umweltzielsetzungen und -einzelzielen legt. Regelmäßige Erstellung dieser Erklärung – einmal jährlich oder weniger häufig, je nach Bedeutung der Emissionen, Abfallerzeugung usw. In der Erklärung wird der Informationsbedarf relevanter interessierter Parteien berücksichtigt; sie ist öffentlich zugänglich (z. B. in elektronischen Veröffentlichungen, Büchereien usw.). Bei der Erstellung der Erklärung kann der Betreiber bestehende relevante Indikatoren für die Umweltleistung verwenden, muss dabei aber sicherstellen, dass die gewählten Indikatoren:
  - i. die Leistung der Anlage genau einschätzen,
  - ii. verständlich und unzweideutig sind,
  - iii. einen Vergleich von Jahr zu Jahr erlauben, damit die Entwicklung der Umweltleistung der Anlage möglich ist,
  - iv. einen Vergleich mit den zutreffenden nationalen, regionalen oder auf Sektoren bezogenen Kennzahlen erlauben,
  - v. einen Vergleich mit den zutreffenden behördlichen Anforderungen erlauben.

- (g) Validierung durch die zertifizierende Körperschaft oder einen externen UMS-Prüfer:
- Die Überprüfung und Validierung von Managementsystem, Prüfungsverfahren und Umwelterklärung durch eine akkreditierte Zertifizierungsstelle oder einen externen UMS-Prüfer kann bei ordnungsgemäßer Durchführung die Glaubwürdigkeit des Systems erhöhen.
- (h) Planungserwägungen zur Außerbetriebnahme der Anlage am Ende ihrer Lebensdauer
- Im Planungsstadium für eine neue Anlage sind die Umweltauswirkungen zu berücksichtigen, die von der endgültigen Außerbetriebnahme der Einheit ausgehen, da die Außerbetriebnahme durch vorausschauendes Denken einfacher, sauberer und kostengünstiger wird.
  - Die Außerbetriebnahme stellt Umweltrisiken für die Kontaminierung von Boden (und Grundwasser) dar und erzeugt große Mengen festen Abfalls. Vorbeugende Techniken sind prozessspezifisch, aber allgemeine Erwägungen können folgende Punkte umfassen:
    - i. Vermeidung von unterirdischen Strukturen
    - ii. Ausstattung mit Eigenschaften, die den Abbruch erleichtern
    - iii. Auswahl leicht zu dekontaminierender Oberflächen
    - iv. Verwendung von Gerätekonfigurationen, durch die das Festsetzen von Chemikalien minimiert wird, und die das Abfließen oder das Abwaschen erleichtern.
    - v. Planung flexibler, eigenständiger Einheiten, durch die es möglich wird, die Anlage in Etappen zu schließen.
    - vi. falls möglich, Verwendung biologisch abbaubarer und wieder verwertbarer Materialien.
- (i) Entwicklung saubererer Technologien:
- Der Umweltschutz sollte inhärentes Merkmal sämtlicher Verfahrensplanungen des Betreibers sein, da Techniken sowohl effektiver als auch kostengünstiger sind, wenn sie zum frühestmöglichen Zeitpunkt eingeplant werden. Die Entwicklung saubererer Technologien kann beispielsweise durch F&E-Aktivitäten oder -Studien berücksichtigt werden. Alternativ zu internen Aktivitäten können Vorkehrungen getroffen werden, um auf dem Stand der Entwicklung zu bleiben, beispielsweise durch Vergabe oder Beteiligung anderer auf dem betreffenden Gebiet tätige Betreiber oder Forschungsinstitute.
- (j) Betriebliche Kennzahlenvergleiche (Benchmarking), d.h.:
- Durchführung systematischer und regelmäßiger Vergleiche mit nationalen, regionalen oder auf Sektoren bezogenen Kennzahlen, auch für Energieeffizienz-Aktivitäten und Energiesparmaßnahmen, für die Wahl der eingesetzten Produktionsmittel, Emissionen in die Luft und Einleitungen in das Wasser (beispielsweise unter Verwendung des Europäischen Schadstoffemissionsregisters, EPER), Wasserverbrauch und Abfallerzeugung. Genormte und nicht genormte Umwelt-Management-Systeme (UMS) Ein UMS kann in genormter oder nicht genormter („benutzerdefinierter“) Form bestehen. Die Implementierung und Befolgung eines international anerkannten genormten Systems wie EN ISO 14001:1996 kann einem UMS eine höhere Glaubwürdigkeit verleihen, insbesondere, wenn es einer ordnungsgemäß durchgeführten externen Überprüfung unterzogen wird. Das EMAS sorgt aufgrund des Kontakts mit der Öffentlichkeit durch die Umwelterklärung und den Mechanismus zur Sicherstellung der Einhaltung geltender umweltrechtlicher Bestimmungen für zusätzliche Glaubwürdigkeit. Nicht genormte System können jedoch prinzipiell genauso effektiv sein, sofern sie ordnungsgemäß geplant und umgesetzt werden.

### Erzielte Umweltvorteile

Bei der Umsetzung und Einhaltung eines UMS konzentriert sich die Aufmerksamkeit des Betreibers auf die Umweltbilanz der Anlage. Insbesondere die Pflege und Einhaltung eindeutiger Arbeitsanweisungen sowohl für den Normalbetrieb als auch für Ausnahmesituationen und die damit verbundenen Verantwortlichkeitsstrukturen sollten

sicherstellen, dass die Einhaltung der Genehmigungsaufgaben und anderer Umweltzielsetzungen und -einzelziele für die Anlage jederzeit gewährleistet sind. Umweltmanagementsysteme gewährleisten normalerweise die laufende Verbesserung der Umweltleistung der Anlage. Je schlechter der Ausgangszustand ist, desto wesentlichere kurzfristige Verbesserungen können erwartet werden. Wenn die Anlage bereits eine gute Umweltbilanz aufweist, hilft das System dem Betreiber, den hohen Standard zu halten.

### Medienübergreifende Effekte

Umweltmanagementtechniken sind darauf ausgelegt, sich mit den Umweltauswirkungen insgesamt zu befassen, was dem integrierten Ansatz der IVU-Richtlinie entspricht.

### Betriebsdaten

Keine spezifischen Informationen gemeldet.

### Anwendbarkeit

Die oben beschriebenen Bestandteile lassen sich normalerweise auf alle IVU-Anlagen anwenden. Der Umfang (z. B. die gewählte Detailebene) und die Art des UMS (z. B. genormt oder nicht genormt) hängen im Allgemeinen von der Art, Dimension und Komplexität der Anlage und der Bandbreite ihrer möglichen Umweltauswirkungen ab.

### Wirtschaftliche Aspekte

Die genaue Ermittlung von Kosten und wirtschaftlichem Nutzen der Einführung und Pflege eines guten UMS ist schwierig. Im Folgenden werden einige Studien vorgestellt, die jedoch nur Beispiele darstellen, und deren Ergebnisse nicht immer kohärent sind. Sie sind möglicherweise nicht für alle Sektoren in der gesamten EU repräsentativ und sollten daher mit Vorsicht behandelt werden. In einer schwedischen Studie von 1999 wurden alle 360 ISO-zertifizierten und EMASregistrierten Unternehmen in Schweden befragt. Die Antwortrate betrug 50 %, und die Studie kam unter anderem zu dem Schluss, dass:

- der Aufwand für die Einführung und den Betrieb eines UMS hoch, aber – außer im Falle von sehr kleinen Unternehmen - nicht übermäßig hoch ist für die Zukunft ein Aufwandsrückgang zu erwarten ist
- eine bessere Koordination und Integration des UMS mit anderen Managementsystemen als eine Möglichkeit zur Kostensenkung gesehen wird
- die Hälfte aller Umweltzielsetzungen und -einzelziele innerhalb eines Jahres zu Kosteneinsparungen und/oder höheren Erträgen führen
- die größten Kosteneinsparungen durch niedrigere Ausgaben für Energie, Abfallbehandlung und Rohstoffe erzielt wurden
- die meisten Unternehmen der Ansicht sind, dass ihre Marktposition durch das UMS gestärkt
- wurde ein Drittel der Unternehmen durch das UMS bedingte Ertragszuwächse meldet.

In manchen Mitgliedsstaaten werden ermäßigte Überwachungsgebühren verlangt, wenn die Anlage zertifiziert ist. Eine Reihe von Studien<sup>1</sup> zeigt, dass die Unternehmensgröße im

---

<sup>1</sup> (Z. B. Dyllick and Hamschmidt (2000, 73) zitiert in Klemisch H. und R. Holger, *Umweltmanagementsysteme in kleinen und mittleren Unternehmen – Befunde bisheriger Umsetzung*, KNI Papers 01/02, Januar 2002, S. 15; Clausen J., M. Keil und M. Jungwirth, *The State of EMAS in the EU. Eco-Management as a Tool for Sustainable Development – Literature Study*, Institut für ökologische Wirtschaftsforschung (Berlin) und Ecologic – Institut für Internationale und Europäische Umweltpolitik (Berlin), 2002, S. 15.)



umgekehrten Verhältnis zu den Kosten der Implementierung eines UMS steht. Ein ähnliches umgekehrtes Verhältnis besteht für den Amortisationszeitraum investierten Kapitals. Beide Faktoren bedeuten für die Implementierung eines UMS in kleinen und mittelständischen Unternehmen im Vergleich zu größeren Unternehmen ein ungünstigeres Kosten-Nutzen-Verhältnis. Einer Schweizer Studie zufolge können sich die durchschnittlichen Kosten für den Aufbau und die Durchführung von ISO 14001 sich unterscheiden:

- bei Unternehmen mit 1 bis 49 Mitarbeitern: 64000 CHF (44000 EUR) für den Aufbau des EMS und 16000 CHF (11000 EUR) pro Jahr für dessen Betrieb
- bei Industriestandorten mit über 250 Mitarbeitern: 367000 CHF (252000 EUR) für den Aufbau des EMS und 155000 CHF (106000 EUR) pro Jahr für dessen Betrieb.

Diese Durchschnittszahlen stellen nicht unbedingt die tatsächlichen Kosten eines bestimmten Industriestandorts dar, da diese sehr stark abhängig sind von der Anzahl der bedeutenden Faktoren (Schadstoffe, Energieverbrauch, ...) und der Komplexität der zu untersuchenden Probleme. Eine jüngere deutsche Studie (Schaltegger, Stefan und Wagner, Marcus, *Umweltmanagement in deutschen Unternehmen - der aktuelle Stand der Praxis*, Februar 2002, S. 106) gibt die folgenden EMAS-Kosten für verschiedene Industriezweige an. Es ist auffällig, dass diese Zahlen deutlich unterhalb der oben genannten Angaben aus der Schweizer Studie liegen, was belegt, wie schwierig es ist, die Kosten eines UMS zu beziffern.

Kosten für den Aufbau (EUR):

Mindestens - 18750  
 Höchstens - 75000  
 Durchschnitt - 50000

Kosten für die Validierung (EUR):

Mindestens - 5000  
 Höchstens - 12500  
 Durchschnitt - 6000

Eine Studie des Unternehmerinstituts/Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI/ASU von 1997 (*Umweltmanagementbefragung - Öko-Audit in der mittelständischen Praxis - Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigerung von Umweltmanagementsystemen in der Praxis*, Bonn) enthält Angaben zu den durchschnittlichen Einsparungen durch EMAS pro Jahr und der durchschnittlichen Amortisationsdauer. Darin wurden beispielsweise bei Implementationskosten von 80000 EUR durchschnittliche Einsparungen von 50000 EUR pro Jahr festgestellt, was einer Amortisationszeit von etwa anderthalb Jahren entspricht. Externe Kosten im Zusammenhang mit der Systemverifizierung lassen sich anhand der Richtwerte des Internationalen Akkreditierungsforums (<http://www.iaf.nu>) schätzen.

### **Anlass für die Umsetzung**

Umweltmanagementsysteme können eine Vielzahl von Vorteilen bieten, z. B.:

- verbesserte Einsicht in Umweltaspekte des Unternehmens
- verbesserte Entscheidungsgrundlagen
- höhere Personalmotivation
- zusätzliche Gelegenheiten für Betriebskostenreduzierung und Produktqualitätsverbesserung
- verbesserte Umweltbilanz
- verbessertes Unternehmensimage
- geringere Haftungs-, Versicherungs- und Nichteinhaltungskosten
- größere Attraktivität für Mitarbeiter, Kunden und Investoren
- größeres Vertrauen der Aufsichtsbehörden und damit möglicherweise weniger Reglementierung
- verbessertes Verhältnis zu Umweltorganisationen.

### Beispielanlagen

Die oben unter (a) bis (e) beschriebenen Punkte sind Bestandteile von EN ISO 14001:1996 und dem EU-Umwelt-Audit-System (EMAS), wogegen die Punkte (f) und (g) nur im EMAS enthalten sind. Diese zwei genormten Systeme werden in einer Reihe von IVU-Anlagen eingesetzt. Im Vereinigten Königreich führte das Umweltamt für England und Wales (Environment Agency of England and Wales) 2001 eine Umfrage bei IVU-regulierten Anlagen durch. Diese ergab, dass von den antwortenden Betrieben 32 % ein ISO-14001-Zertifikat besaßen (was 21 % aller IVU-Anlagen entsprach) und 7 % EMAS-registriert waren. Alle Zementwerke im Vereinigten Königreich (etwa 20) sind ISO-14001-zertifiziert, und die Mehrzahl von ihnen ist EMAS-registriert. In Irland, wo die Einrichtung eines UMS (nicht notwendigerweise in genormter Form) für IVU-Genehmigungen gefordert wird, ist bei schätzungsweise 100 von etwa 500 genehmigten Anlagen ein UMS nach ISO 14001 im Einsatz, wobei in den übrigen 400 Anlagen ein nicht genormtes UMS benutzt wird.

[43, Chimia, 2000] berichtet das folgende Beispiel einer erfolgreichen Einführung eines UMS an einem OFC-Standort:

Verschiedene Produktionsverfahren am Standort \*039A,I\* erzeugen große Mengen Abwasser, das in der betriebseigenen Abwasserbehandlungsanlage behandelt wird. Obwohl alle gesetzlichen Anforderungen derzeit eingehalten werden, hat der Betrieb sich selbst das ehrgeizige Ziel gesetzt, die Ökoeffizienz als Bestandteil seines "Responsible Care Programms" zu verbessern. Nach zwei Jahren zeigen sich die ersten Nettovorteile. In diesem Zeitraum gelang es, eine 27 %ige Minderung der Lösemittelfracht der Abwasserströme zu erreichen, was nicht nur Vorteile für die Umwelt hatte, sondern auch messbaren wirtschaftlichen Nutzen. Dies wurde durch verschiedene Maßnahmen in den Produktionsbetrieben erreicht, unterstützt durch:

- abteilungsübergreifende Arbeitsgruppen ("Matrix-Teams") und
- direkte Beteiligung der Beschäftigten an den resultierenden Kosteneinsparungen.

### Referenzliteratur

Verordnung (EG) Nr. 761/2001 des europäischen Parlaments und des Rates vom 19. März 2001 über die freiwillige Beteiligung von Organisationen an einem Gemeinschaftssystem für das Umweltmanagement und die Umweltbetriebsprüfung (EMAS), Amtsblatt L 114 der Europäischen Union vom 24. April 2001,

[http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index\\_en.htm](http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index_en.htm)

EN ISO 14001:1996, <http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html>;

<http://www.tc207.org>

## 5 BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN

Zum Verständnis dieses Kapitels und seines Inhaltes wird der Leser auf das Vorwort dieses Merkblattes verwiesen und dort insbesondere auf den fünften Abschnitt: „Zum Verständnis und Gebrauch dieses Merkblattes“. Die Techniken und assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte oder -wertebereiche, die in diesem Kapitel dargestellt werden, wurden durch ein iteratives Vorgehen ermittelt, das die folgenden Schritte umfasste:

- Identifizierung der wichtigsten Umweltprobleme des Produktionsbereiches
- Prüfung der relevantesten Techniken, um diese Hauptprobleme anzugehen
- Identifizierung des besten Leistungsstandes im Umweltschutz auf der Grundlage der verfügbaren Daten in der Europäischen Union und weltweit
- Prüfung der Bedingungen, unter denen dieser Leistungsstand erreicht wurde, wie Kosten, medienübergreifende Auswirkungen und die hauptsächlichen Beweggründe für die Anwendung der Technik
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte für den Produktionssektor im allgemeinen Sinn, entsprechend Artikel 2(11) und Annex IV der Richtlinie.

Bei jedem dieser Schritte sowie bei der Art und Weise, wie die Informationen hier dargestellt werden, spielte das durch das Europäische IPPC-Büro und durch die befassete Technische Arbeitsgruppe (TWG) eingebrachte Expertenwissen eine Hauptrolle.

Auf der Basis dieser Erfassung werden in diesem Kapitel Techniken und soweit möglich Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die sich mit der Anwendung der Besten Verfügbaren Techniken verbinden, für den Produktionssektor insgesamt als angemessen betrachtet werden und in vielen Fällen die gegenwärtige Leistung von einigen Anlagen innerhalb des Sektors wiedergeben. Soweit Emissions- und Verbrauchswerte als „assoziiert mit den Besten Verfügbaren Techniken“ vorgestellt werden, ist dies so zu verstehen, dass diese Werte den Leistungsstand im Umweltschutz darstellen, der bei Anwendung der beschriebenen Techniken in diesem Produktionsbereich erwartet werden kann, unter Beachtung eines ausgewogenen Verhältnisses von Kosten und positiven Effekten, wie es die Definition der BVT einschließt. Sie sind jedoch weder Emissions- noch Verbrauchsgrenzwerte und sollten nicht als solche verstanden werden. In manchen Fällen mag es technisch machbar sein, bessere Emissions- und Verbrauchswerte zu erreichen, aber aufgrund der Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht für den gesamten Produktionsbereich als BVT betrachtet. Dagegen können solche Werte in spezifischeren Fällen vertretbar sein, wenn besondere Veranlassungen vorliegen.

Die mit den BVT verbundenen /assoziierten Emissions- und Verbrauchswerte müssen im Zusammenhang mit den gegebenenfalls angegebenen Referenzbedingungen gesehen werden (z. B. zeitliche Spanne der Mittelwertbildung). Es muss zwischen dem oben beschriebenen Konzept der „BVT-assoziierten Werte“ und dem Terminus „erreichbarer Wert“ unterschieden werden, der an anderer Stelle in diesem Werk benutzt wird. Wenn ein Wert als „erreichbar“ bezeichnet wird bei Anwendung einer bestimmten Technik oder Kombination von Techniken, sollte dies so verstanden werden, dass zu erwarten ist, dass der Wert über einen längeren Zeitraum erreicht wird, wenn die besagten Techniken in einer gut gewarteten und gut betriebenen Anlage bzw. Prozess angewandt werden.

Soweit verfügbar, wurde die Beschreibung der Techniken im vorangegangenen Kapitel durch Angaben zu den Kosten ergänzt. Diese geben einen groben Anhaltspunkt für die Größenordnung der involvierten Kosten. Die konkreten Kosten für die Anwendung einer Technik hängen jedoch stark von der jeweiligen Situation ab, z. B. in Bezug auf Steuern, Abgaben und den technischen Gegebenheiten der betroffenen Anlage. Es ist nicht möglich, solche standortspezifischen Faktoren vollständig in diesem Werk zu berücksichtigen. Soweit keine Kostenangaben vorliegen, wird von den Erfahrungen mit den existierenden Anlagen auf die wirtschaftliche Tragbarkeit der Techniken geschlossen.

Es ist beabsichtigt, dass die allgemeinen BVT in diesem Kapitel einen Referenzpunkt bilden, an dem die aktuelle Leistung einer bestehenden Anlage oder die Planungen für eine neue Anlage gemessen wird. Auf diese Weise werden sie die Bestimmung von angemessenen „BVT-basierten“ Bedingungen für eine Anlage oder die Festlegung allgemein verbindlicher Regeln gemäß Artikel 9(8) unterstützen. Es ist vorhersehbar, dass neue Anlagen so ausgelegt werden können, dass sie die hier dargestellten allgemeinen BVT Werte erreichen oder überbieten. Es ist ebenfalls anzunehmen, dass die bestehenden Anlagen sich den allgemeinen BVT-Werten nähern oder sie übertreffen können, in Abhängigkeit von der technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit der Techniken im jeweiligen Einzelfall.

Zwar geben die BREFs keine rechtlich bindenden Standards vor, liefern jedoch gemäß ihrer Bestimmung der Industrie, den Mitgliedstaaten und der Öffentlichkeit orientierende Informationen über die mit bestimmten angegebenen Techniken erreichbaren Verbrauchs- und Emissionswerte. Bei der Festlegung der angemessenen Grenzwerte ist es in jedem spezifischen Einzelfall erforderlich, die Zielsetzungen der IVU-Richtlinie und die lokalen Abwägungen in Betracht zu ziehen.

### **Schnittstellen zu anderen BREFS**

Das BREF „Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie“ beschreibt Techniken, die im ganzen Spektrum der chemischen Industrie allgemein anwendbar sind. Im Ergebnis wurden nur allgemeine Schlussfolgerungen gezogen, die de-facto die spezifischen Merkmale der Herstellung von organischen Feinchemikalien nicht berücksichtigen konnten. Unter Nutzung der Ergebnisse aus dem BREF CWW als Informationsquelle liefert das BREF OFC eine weitergehende Beurteilung dieser Techniken im OFC-Kontext. Hauptaspekt ist die Auswirkung der Anlagenfahrweise (Chargenbetrieb, Produktionskampagnen, häufiger Produktwechsel) auf die Auswahl und die Anwendbarkeit von Behandlungstechniken, genauso wie die implizite Herausforderung eine Mehrzweckanlage zu managen. Desweiteren wird auf der Grundlage OFC-spezifischer Informationen und Daten die Leistungsfähigkeit untersucht und Schlussfolgerungen gezogen. Für die OFC-Anlagen haben die Ergebnisse des OFC-BREFs Vorrang vor den allgemeinen Schlussfolgerungen des CWW-BREFs. In Hinblick auf indirekte Einträge auf dem Abwasserpfad z. B. bei gemeinsamer Behandlung in einem Industriepark oder einer kommunalen Kläranlage enthält Artikel 2(6) die Vorgaben, dass ein insgesamt gleichwertiges Umweltschutzniveau sicherzustellen ist und die indirekte Einleitung nicht zu einer höheren Schadstoffbelastung in der Umwelt führt.

Im CWW-BREF findet man detaillierte Beschreibungen von Rückgewinnungs- und Behandlungstechniken [31, European Commission, 2003]. Im BREF über die Emissionen bei der Lagerung werden die BVT für die Lagerung von Massengütern und/oder gefährlichen Stoffen beschrieben [64, European Commission, 2005]. Für gute Überwachungspraktiken wird auf das BREF zu Allgemeinen Überwachungsgrundsätzen (Monitoring) verwiesen [108, European Commission, 2003]. Der Vergleich zwischen den Schlussfolgerungen des OFC-BREF mit anderen sektorbezogenen BREFs (sogenannten „vertikalen“ BREFs) u.a. BREF zur Oberflächenbehandlung mit Lösemittel, wird bewusst vermieden, weil für andere Produktionsbereiche andere Umweltschwerpunkte und andere wirtschaftliche Verhältnisse gelten können.

### **Massenstrom- und Konzentrationswerte**

In diesem Kapitel werden allgemeine BVT-Werte sowohl in der Form von Konzentrations- als auch Massenstromwerten angegeben; damit verbindet sich die Absicht, dass im Einzelfall der jeweils höhere Wert die Referenz für die BVT darstellt. Alle BVT-Werte beziehen sich auf Emissionen aus Punktquellen. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich luftseitige Emissionswerte auf Nm<sup>3</sup>.

## 5.1 Vermeidung und Verminderung von Umweltbelastungen

### 5.1.1 Vermeidung von Umweltbelastungen

#### 5.1.1.1 Integration von Umwelt-, Arbeitsschutz- und Sicherheitsaspekten in die Prozessentwicklung

Die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Vermeidung und Verminderung der Umweltbelastungen eines Prozesses steigt, wenn Umwelt-, Arbeitsschutz- und Sicherheitsaspekte schon in einem frühen Stadium der Prozessentwicklung berücksichtigt werden. Dies gilt in verstärktem Maße, wenn die Produktionsprozesse Validierungsverfahren in Hinblick auf andere Regelungen erfordern, wie cGMP oder die Zulassung durch die European Medicine Evaluation Agency (EMA), die United States Food and Drug Administration (FDA) oder bei pharmazeutischen Wirkstoffen andere einschlägige Arzneimittelzulassungsbehörden. Hier würde die nachträgliche Anpassung eines Prozesses langwierige und kostenträchtige Revalidierungsverfahren mit sich bringen. Das Ziel ist, Umweltaspekte bereits bei der Anlagenplanung umfassend einzubeziehen, mit Vorgabe eines nachvollziehbaren Prüfpfades für die Bewertung und Berücksichtigung von Umweltaspekten. Oft muss jedoch eine Kompromisslösung gefunden oder einem Aspekt Vorrang vor anderen eingeräumt werden. Beispiele für alternative Synthese- und Reaktionsbedingungen werden in Abschnitt 4.1.4 wiedergegeben. In der Realität gehören das Management und die Behandlung einer großen Vielfalt an unvermeidbaren Abfallströmen an Standorten mit Mehrzweckanlagen weiterhin zu den vorrangigen Aufgaben (siehe Abschnitt 5.2).

**Es ist BVT, einen nachvollziehbaren Prüfpfad für die Integration von Umwelt-, Arbeitsschutz- und Sicherheitsaspekten in die Prozessentwicklung vorzugeben (siehe Abschnitt 4.1.2).**

**Es ist BVT, neue Prozesse wie folgt zu entwickeln (siehe Abschnitt 4.1.1):**

- a) die Prozessgestaltung so zu verbessern, dass die Einsatzstoffe weitmöglichst ins Endprodukt eingebunden werden (siehe z. B. Abschnitte 4.1.4.3 und 4.1.4.8)
- b) Stoffe einzusetzen, die keine oder nur eine geringe Toxizität für die menschliche Gesundheit und die Umwelt aufweisen. Die Stoffe sollten so gewählt werden, dass die Gefahr von Unfällen, Freisetzungen, Explosionen und Bränden minimiert wird (siehe z. B. Abschnitt 4.1.3 zur Wahl der Lösemittel)
- c) den Einsatz von Hilfsstoffen zu vermeiden (z. B. Lösemittel, Trennungshilfsmittel usw., siehe z. B. Abschnitt 4.1.4.2)
- d) den Energiebedarf angesichts der damit verbundenen Umweltbelastung und wirtschaftlichen Belastung zu minimieren. Reaktionen sollten bevorzugt bei Umgebungstemperatur und atmosphärischem Druck durchgeführt werden
- e) erneuerbare statt sich erschöpfender Rohstoffe einzusetzen, wenn dies technisch und wirtschaftlich machbar ist
- f) unnötige Derivatisierungen zu umgehen (z. B. Blockierungs- oder Schutzgruppen)
- g) katalytische Reaktionsmittel einzusetzen, da sie gewöhnlich stöchiometrischen Reaktionsmitteln überlegen sind (siehe z. B. Abschnitte 4.1.4.4 und 4.1.4.5).

### 5.1.1.2 Prozesssicherheit und Verhinderung von durchgehenden Reaktionen

Die Sicherheitsanalyse wird in dieses Referenzdokument aufgenommen, da sie Hilfestellung leistet bei der Vermeidung von Unfällen mit möglicherweise erheblichen Umweltbelastungen. Dieses Thema konnte jedoch in diesem Dokument nicht vollständig abgehandelt werden. Das Gebiet der Prozesssicherheit ist sehr viel umfangreicher als hier dargestellt. Abschnitt 4.1.6.3 enthält eine Referenzliste für zusätzliche Informationen.

#### 5.1.1.2.1 Sicherheitstechnische Bewertung

**Es ist BVT, für den Normalbetrieb eine strukturierte sicherheitstechnische Bewertung durchzuführen und die Auswirkungen von Abweichungen vom Normalbetrieb beim chemischen Prozess und beim Anlagenbetrieb zu berücksichtigen (siehe Abschnitt 4.1.6).**

**Es ist BVT, die folgenden Techniken einzeln oder in Kombination anzuwenden, um sicher zu stellen, dass der Prozess hinreichend kontrolliert werden kann (ohne Rangfolge, siehe Abschnitt 4.1.6.1):**

- a) Organisatorische Maßnahmen
- b) Konzepte, die Regelungstechniken einbeziehen
- c) Maßnahmen zum Reaktionsabbruch (z. B. Neutralisation, Quenchen)
- d) Notfallkühlung
- e) Druckbeständige Konstruktion
- f) Druckentlastung.

#### 5.1.1.2.2 Handhabung und Lagerung von Gefahrstoffen

Die Handhabung und Lagerung von Gefahrstoffen erfordern vorbeugende Maßnahmen zur Risikobegrenzung. An Standorten, an denen mit toxischen Stoffen umgegangen wird, benötigt das Bedienpersonal entsprechende ausreichende Kenntnisse, um im Normalbetrieb sicher zu arbeiten und beim Auftreten von abweichenden Betriebsbedingungen angemessen zu reagieren:

**Es ist BVT, geeignete Arbeitsanweisungen einzuführen und technische Maßnahmen zu treffen, um die Risiken bei der Handhabung und Lagerung gefährlicher Stoffe zu begrenzen (als Beispiel siehe Abschnitt 4.2.30).**

**Es ist BVT, Bedienpersonal, das mit gefährlichen Substanzen umgeht, ausreichend und angemessen auszubilden (als Beispiel siehe Abschnitt 4.2.29).**

### 5.1.2 Minimierung der Umweltbelastung

#### 5.1.2.1 Anlagenauslegung

Die Gestaltung einer Anlage ist (nachträglich) nicht leicht zu ändern, so dass bei bestehenden Anlagen eine schrittweise Nachrüstung erforderlich ist. Beispielsweise hängt die Machbarkeit für den Stofftransport mittels Schwerkraft von dem jeweils verfügbaren Gebäude ab (es werden fünf Stockwerke benötigt) und ist so möglicherweise in vielen Fällen nicht gegeben.

**Es ist BVT, neue Anlagen so auszulegen, dass die Emissionen möglichst durch die Anwendung u.a. der folgenden Techniken weitgehend vermindert werden (siehe Abschnitte 4.2.1, 4.2.3, 4.2.14, 4.2.15, 4.2.21):**

- a) Einsatz von geschlossenen und abgedichteten Apparaturen
- b) Geschlossene Gebäude mit Zwangsbelüftung
- c) Überlagerung mit Inertgas bei Prozessapparaturen, in denen mit VOCs umgegangen wird
- d) Anschluss von Reaktoren an einen oder mehrere Kondensatoren zur Lösemittelrückgewinnung
- e) Anschluss der Kondensatoren an ein Rückgewinnungs-/Behandlungssystem
- f) Transport mittels Schwerkraft statt Pumpen (Pumpen können eine wesentliche Quelle für diffuse Emissionen darstellen)
- g) Ermöglichung der getrennte Ableitung und Behandlung von Abwasserströmen
- h) Durch Einsatz eines modernen Prozessregelsystems die Voraussetzungen für eine weitgehende Automatisierung schaffen, um einen stabilen und effizienten Betrieb sicher zu stellen.

#### 5.1.2.2 Bodenschutz und Optionen für die Rückhaltung von verunreinigtem Wasser

Dort, wo Stoffe (gewöhnlich Flüssigkeiten) gehandhabt werden, bei denen ein potenzielles Risiko der Boden- und Grundwasserverunreinigung besteht, ist es BVT, Betriebseinrichtungen so zu planen, zu bauen, zu betreiben und zu warten, dass die Gefahr des Austritts solcher Stoffe minimiert wird. Sie müssen dicht, standsicher und gegen möglichen mechanischen, thermischen und chemischen Einfluss hinreichend widerstandsfähig sein. (siehe Abschnitt 4.2.27).

Es ist BVT, die Voraussetzungen zu schaffen, dass Undichtigkeiten schnell und zuverlässig erkannt werden (siehe Abschnitt 4.2.27).

Es ist BVT, ausreichend Rückhaltevolumen vorzuhalten, um überlaufende und auslaufende Stoffe sicher zurückzuhalten, damit eine anschließende Behandlung und Entsorgung ermöglicht wird (siehe Abschnitt 4.2.27).

Es ist BVT, ausreichend Rückhaltevolumen für Löschwasser und verunreinigtes Oberflächenwasser vorzuhalten (siehe Abschnitt 4.2.28).

Es ist BVT, sämtliche der folgenden Techniken anzuwenden (siehe auch Abschnitt 4.2.27):

- a) Lade- und Entladevorgänge nur in hierzu bestimmten Bereichen, die gegen das Abfließen von austretenden Flüssigkeiten abgesichert sind
- b) Sammlung und Lagerung von zu entsorgenden Stoffen in hierzu bestimmten, gegen das Abfließen von austretenden Flüssigkeiten abgesicherten Bereichen
- c) Ausrüsten aller Pumpensümpfe oder anderer Kammern in Behandlungsanlagen, die überlaufen könnten, mit Füllstandswarnanlagen; oder stattdessen regelmäßige Überprüfung der Pumpensümpfe durch das Betriebspersonal
- d) Einführung von Test- und Überwachungsprogrammen für Behälter und Rohrleitungen, einschließlich Flansche und Ventile
- e) Bereitstellung der Ausrüstung zur Beherrschung auslaufender Stoffe, wie Absperreinrichtungen und geeignetes Aufsaugmaterial
- f) Testen und Nachweisen der Dichtigkeit von Einfassungen
- g) Ausstattung von Behältern mit Überfüllsicherungen.

### 5.1.2.3 Minimierung der VOC-Emissionen

#### 5.1.2.3.1 Kapselung der Emissionsquellen

Ein Beispiel ist die Abscheidung von festen Produkten oder Zwischenprodukten aus Lösemitteln in geschlossenen Systemen. Dies wird durch den Einsatz von Filtertrocknern konsequent umgesetzt oder indem das System geschlossen gehalten wird wenn der feuchte Filterkuchen für anschließende Verfahrensschritte ausgeschleust wird (siehe Abschnitt 4.2.19).

**Es ist BVT, Emissionsquellen zu fassen und einzuschließen und alle Öffnungen zu verschließen, um unkontrollierte Emissionen zu minimieren (siehe Abschnitt 4.2.14).**

#### 5.1.2.3.2 Trocknen in geschlossenen Kreisläufen

**Es ist BVT, Trocknungsvorgänge in geschlossenen Kreisläufen durchzuführen. Dies schließt den Einsatz von Kondensatoren zur Lösemittelrückgewinnung ein (siehe Abschnitt 4.2.14).**

#### 5.1.2.3.3 Reinigung von Apparaturen mit Lösemitteln

Die Reinigung von Apparaturen (z. B. Kesseln) endet häufig mit einer abschließenden Spülung mit Lösemitteln. Die Apparaturen bleiben geschlossen, und das verbleibende Lösemittel wird entfernt, indem Dämpfe nach Entleerung des Behälters unter Vakuum und/oder leichter Erwärmung abgezogen werden (siehe Abschnitt 4.2.13).

**Es ist BVT, Apparaturen bei der Spülung und Reinigung mit Lösemitteln geschlossen zu halten (siehe Abschnitt 4.2.14).**

#### 5.1.2.3.4 Rückführung von Prozessgasen

**Es ist BVT, Prozessgase im Kreislauf zu führen, soweit die Reinheitsanforderungen dieses gestatten (siehe Abschnitt 4.2.14).**

### 5.1.2.4 Minimierung von Abgasvolumenströmen und -beladung

#### 5.1.2.4.1 Verschließen von Öffnungen

Bei gegebener Temperatur (z. B. vorgegeben durch einen Kondensator) ist der Volumenstrom der bestimmende Parameter zur Beeinflussung des Massenstroms eines Abgases.

**Es ist BVT, alle nicht benötigten Öffnungen zu schließen, um zu verhindern, dass Luft über die Prozessanlagen in das Gassammelsystem gesaugt wird (siehe Abschnitte 4.2.14 und 4.3.5.17).**

#### 5.1.2.4.2 Testen der Prozessapparaturen auf Luftdichtheit

Hierzu werden alle Öffnungen geschlossen und abgedichtet, bis die Apparatur den angelegten Unter- oder Überdruck beibehält (z. B. ein Vakuum von etwa 100 mbar über mindestens 30 Minuten).

**Es ist BVT, die Luftdichtheit von Prozessapparaturen, insbesondere von Prozessbehältern, sicherzustellen (siehe Abschnitt 4.2.16).**



#### 5.1.2.4.3 Inertisierung

Die Apparaturen werden regelmäßig auf Luftdichtheit getestet; damit wird die Durchführung von Stoßinertisierungen statt kontinuierlicher Inertisierung ermöglicht. Weiterhin vertretbar ist die kontinuierliche Inertisierung jedoch wegen Sicherheitsbelangen, z. B. wenn im Prozess O<sub>2</sub> gebildet wird oder wenn der Prozess nach der Inertisierung weitere Materialzufuhr benötigt.

**Es ist BVT, an Stelle der kontinuierlichen Inertisierung die Stoßinertisierung anzuwenden (siehe Abschnitt 4.2.17).**

#### 5.1.2.4.4 Minimierung des Abgasvolumenstromes aus Destillationen

Der Abgasvolumenstrom aus Destillationen kann auf nahezu Null vermindert werden, wenn die Auslegung des Kondensators eine ausreichende Wärmeabfuhr ermöglicht.

**Es ist BVT, die Abgasvolumenströme aus Destillationen durch die Optimierung der Kondensatorauslegung zu minimieren (siehe Abschnitt 4.2.20).**

#### 5.1.2.4.5 Befüllung der Behälter mit Flüssigkeiten

Die Zugabe von Flüssigkeiten in Behälter ist über Kopf, Boden oder Tauchrohr möglich. Bei organischen Flüssigkeiten ist bei Zugabe über Kopf die organische Beladung im verdrängten Gas ungefähr 10 bis 100 mal höher. Wenn in den Behälter sowohl Feststoffe als auch eine organische Flüssigkeit zugegeben werden, können die Feststoffe bei Zugabe der Flüssigkeit von unten als dynamische Abdeckung benutzt werden:

**Es ist BVT, die Zugabe von Flüssigkeiten in Reaktionskessel von unten oder über Tauchrohre durchzuführen, außer wenn dies wegen chemischer Reaktionen oder aus Sicherheitserwägungen nicht durchgeführt werden kann (siehe Abschnitte 4.2.15, 4.2.18). In diesen Fällen erfolgt das Befüllen von oben mit einem an die Wand gerichteten Rohr. Dadurch wird die Flüssigkeit weniger verspritzt und die organische Beladung im verdrängten Gas wird reduziert.**

**Wenn gleichzeitig Feststoffe und eine organische Flüssigkeit in den Reaktionsbehälter gegeben werden, ist es BVT, die Feststoffe als Abdeckung zu nutzen, wenn nach den vorliegenden Gegebenheiten der Dichteunterschied die Verringerung der organischen Beladung im verdrängten Gas begünstigt, außer wenn dies wegen chemischer Reaktionen und/oder aus Sicherheitserwägungen nicht durchgeführt werden kann (siehe Abschnitt 4.2.18).**

#### 5.1.2.4.6 Minimierung von Emissionsspitzen

Eine charakteristische Eigenschaft von Batchprozessen ist die zeitliche Veränderung der Schadstofffracht und des Volumenstromes bei Abgasen. Solche Veränderungen stellen eine Herausforderung für den Betrieb von Rückgewinnungs- oder Behandlungstechniken dar und führen häufig zu unerwünschten Konzentrationsspitzen bei den Emissionen und damit potentiell zu einer erhöhten Umweltbelastung:

**Es ist BVT, die Häufung von Spitzenfrachten und -volumenströmen und damit verbundenen Konzentrationsspitzen bei den Emissionen zu minimieren, z. B. durch**

- a) die Optimierung der Produktionsmatrix (siehe Abschnitt 4.3.5.17)
- b) den Einsatz von Glättungsfiltren (siehe Abschnitt 4.3.5.16 sowie Abschnitt 4.3.5.13).

### 5.1.2.5 Minimierung des Volumens und der Fracht der Abwasserteilströme

#### 5.1.2.5.1 Mutterlaugen mit hohem Salzgehalt

Die Abtrennung von Produkten oder Zwischenprodukten aus wässrigen Lösungen führt häufig zu hochbelasteten wässrigen Mutterlaugen. Die Aufarbeitung von solchen Mutterlaugen wird oft durch den hohen Salzgehalt erschwert, insbesondere dort, wo das Produkt durch Aussalzen oder Neutralisation gewonnen wird. Eine andersartige Produkt- oder Zwischenprodukt-abtrennung kann die Ausbeute oder sogar die Produktqualität steigern, aber die technische Anwendbarkeit von alternativen Trennverfahren muss in jedem Einzelfall gesondert geprüft werden. Zu Beispielen siehe Abschnitte 4.2.4, 4.2.25 und 4.2.26.

**Es ist BVT, Mutterlaugen mit hohem Salzgehalt zu vermeiden oder die Aufarbeitung von Mutterlaugen mit alternativen Trennverfahren zu ermöglichen (siehe Abschnitt 4.2.24), z. B.**

- a) Membranverfahren
- b) Lösemittelbasierte Verfahren
- c) Reaktivextraktion
- d) oder Umgehung der Isolierung von Zwischenprodukten.

#### 5.1.2.5.2 Produktwäsche im Gegenstrom

Bei der Aufarbeitung werden organische Produkte häufig mit einer wässrigen Phase gewaschen, um Verunreinigungen zu entfernen. Dabei kann durch Gegenstromwäsche ein hoher Wirkungsgrad in Verbindung mit einem niedrigen Wasserverbrauch (und niedrigem Abwasseranfall) erreicht werden. Der erreichbare Optimierungsgrad des Waschprozesses hängt jedoch von der Größe und der Gleichmäßigkeit der Produktion ab. Bei geringen Produktionsmengen, bei Versuchsläufen und bei seltenen Produktionskampagnen ist die Gegenstromproduktwäsche nicht anwendbar.

**Es ist BVT, die Produktwäsche im Gegenstrom durchzuführen, wenn die Größenordnung der Produktion die Einführung dieses Verfahrens rechtfertigt (siehe Abschnitt 4.2.22).**

#### 5.1.2.5.3 Wasserfreie Vakuumerzeugung

Die wasserfreie Vakuumerzeugung wird durch den Einsatz von z. B. Trockenläuferpumpen, Flüssigkeitsringpumpen mit Lösemitteln als Sperrflüssigkeit oder Flüssigkeitsringpumpen mit geschlossenem Kreislauf erreicht. Wenn diese Techniken jedoch nur begrenzt anwendbar sind (siehe untenstehende Querverweise), ist der Einsatz von Dampfstrahlern oder Wasserringpumpen vertretbar.

**Es ist BVT, für die Vakuumerzeugung wasserfreie Verfahren einzusetzen (siehe Abschnitte 4.2.5, 4.2.6 und 4.2.7).**

#### 5.1.2.5.4 Bestimmung des Endpunktes von Reaktionen

Die genaue Bestimmung des Endpunktes des chemischen Prozesses verringert bei Batchprozessen die potenzielle Fracht im Abwasser.

**Es ist BVT, bei Batchprozessen klare Verfahrensabläufe zur Bestimmung des angestrebten Endpunktes der Reaktion festzulegen (als Beispiel siehe Abschnitt 4.2.23).**

#### 5.1.2.5.5 Indirektkühlung

Die Indirektkühlung ist nicht anwendbar bei Prozessen, bei denen die Zugabe von Wasser oder Eis für die sichere Regulierung oder die sprunghafte oder schockartige Absenkung der Temperatur erforderlich ist. Die direkte Kühlung kann auch erforderlich sein, um durchgehende Reaktionen unter Kontrolle zu bringen (siehe 4.1.6.2) oder wenn die Blockierung von Wärmetauschern zu besorgen ist.

**Es ist BVT, Indirektkühlung einzusetzen (siehe Abschnitt 4.2.9).**

#### 5.1.2.5.6 Reinigung

Die Reinigungsabläufe bei Produktionsanlagen können optimiert werden, um die anfallenden Abwasserfrachten zu verringern. Insbesondere ermöglicht die Einführung eines zusätzlichen Reinigungsschrittes (Vorspülung), einen großen Anteil des Lösemittels vom Waschwasser getrennt zu halten. Wo häufig verschiedene Stoffe durch Rohrleitungen gefördert werden, stellt die Anwendung von Molchtechniken eine weitere Option dar, die Produktverluste bei Reinigungsvorgängen zu vermindern (siehe Abschnitt 4.2.8).

**Es ist BVT, vor der Apparatespülung/-reinigung eine Vorspülung durchzuführen, um die organische Fracht im Waschwasser zu minimieren (siehe Abschnitt 4.2.12).**

#### 5.1.2.6 Verringerung des Energieverbrauchs

An OFC-Standorten gibt es eine Vielzahl verschiedenartiger Prozesse/Betriebsabläufe mit Kühlung und Aufheizung, Wärmeaustausch oder der Anwendung von Temperaturprofilen. Ein nahe liegendes Beispiel für die Optimierung des Wärmeverbrauches ist die Nutzung von Abwärme als Energiezufuhr für einen anderen Prozess, zum Beispiel im Falle energetisch gekoppelter Destillationen. Als weiteres Beispiel wird in Abschnitt 4.2.10 das Grundkonzept der Pinch-Methode wiedergegeben, die an einem OFC-Standort, an dem in Batchprozessen in 30 Reaktoren über 300 Produkte hergestellt werden, erfolgreich eingesetzt wurde, wobei Kosteneinsparungen und kurze Amortisationszeiten erreicht wurden.

**Es ist BVT, Optionen festzulegen und den Energieverbrauch zu optimieren (zu Beispielen siehe Abschnitte 4.2.11 and 4.2.20).**

## 5.2 Management und Behandlung von Abfallströmen

Zu den unverzichtbaren Aufgaben an einem OFC-Standort gehören das Management und die Behandlung von nicht vermeidbaren Abfallströmen. Dabei sollte jedoch alternativ zu der Investition in Rückgewinnungs-/Behandlungstechniken stets die Prozessmodernisierung als Option geprüft werden, um die Menge und die Belastung von Abfallströmen zu vermeiden oder zu vermindern, Kreisläufe zu schließen oder die Wiedernutzung zu ermöglichen, am Standort oder extern (siehe BVT in Abschnitt 5.1 und als Beispiele Abschnitte 4.1.4.2 und 4.1.4.3). Die Betriebsweise und der häufige Produktwechsel bei Mehrzweckanlagen begünstigen an solchen Standorten natürlich flexible Lösungen bei der Rückgewinnung/Behandlung wie z. B. modularen Konzepten (siehe Abschnitt 4.3.5.17) oder Einsatz von Techniken, die gleichzeitig mehrere Aufgaben effizient erfüllen (zu Beispielen siehe Abschnitte 4.2.1 und 4.3.5.7). Weiterhin sollte immer auch die externe Behandlung als Option betrachtet werden, einschließlich solcher Lösungen wie die in Abschnitt 4.3.7.4 dargestellte gemeinschaftliche Vorbehandlung/Behandlung von Abwasserströmen.

### 5.2.1 Massenbilanzen und Analyse der Abfallströme

Massenbilanzen sind ein wichtiges Mittel für das Verständnis der Produktion in einer Mehrzweckanlage und für die Schwerpunktsetzung bei Verbesserungsstrategien. Das Management von Abfallströmen stützt sich auf die Kenntnis der Eigenschaften der anfallenden Abfallströme und auf die Überwachung des Behandlungserfolges einschließlich der Daten über die verbleibenden Emissionen.

#### 5.2.1.1 Massenbilanzen

**Es ist BVT, für VOCs (einschließlich CKWs), TOC oder CSB, AOX oder EOX und Schwermetalle Massenbilanzen auf Jahresbasis aufzustellen (siehe Abschnitte 4.3.1.4, 4.3.1.5 und 4.3.1.6).**

#### 5.2.1.2 Analyse der Abfallströme

**Es ist BVT, eine detaillierte Analyse der Abfallströme vorzunehmen, um die Herkunft zu identifizieren und eine Datengrundlage zu erhalten, die das Management und die geeignete Behandlung von Abgasen, Abwasserströmen und festen Rückständen ermöglicht (siehe Abschnitt 4.3.1.1).**

#### 5.2.1.3 Abwasserkataster

**Es ist BVT, bei Abwasserströmen zumindest die Parameter in Tabelle 5.1 zu erfassen, ausgenommen Parameter, die aus wissenschaftlicher Sicht als nicht relevant angesehen werden können (siehe Abschnitt 4.3.1.2).**

Parameter	
Abwassermenge pro Charge	Standard
Anzahl der Batchansätze pro Jahr	
Abwassermenge pro Tag	
Abwassermenge pro Jahr	
CSB oder TOC	
BSB <sub>5</sub>	
pH	
Bioeliminierbarkeit	
Biologische Hemmung, einschließlich Nitrifizierung	
AOX	
CKW	
Lösemittel	
Schwermetalle	
Gesamt-N	
Gesamt-P	
Chlorid	
Bromid	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
Verbleibende Toxizität	

**Tabelle 5.1: Parameter für die Bewertung von Abwasserströmen**

#### 5.2.1.1.4 Überwachung der luftseitigen Emissionen

Die Überwachung der Abgasemissionen sollte den Betriebsbedingungen des Produktionsprozesses entsprechen (chargenweise, halbkontinuierlich oder kontinuierlich) und auch die Emissionen von Einzelstoffen berücksichtigen, insbesondere wenn potenziell ökotoxikologisch relevante Stoffe freigesetzt werden. Deshalb sollten Emissionsprofile erfasst werden, statt Werte, die sich auf kurze Probenahmezeiträume beziehen. Emissionsdaten sollten zu den verursachenden Vorgängen in Bezug gesetzt werden.

**Für luftseitige Emissionen ist es BVT, das den jeweiligen Betriebsbedingungen des Produktionsprozesses entsprechende Emissionsprofil zu überwachen (siehe Abschnitt 4.3.1.8).**

**Im Falle von nicht-oxidativen Behandlungs-/Rückgewinnungssystemen ist es BVT, ein kontinuierliches Überwachungssystem (z. B. FID) einzusetzen, wenn Abgase aus verschiedenen Prozessen in einem zentralen Rückgewinnungs-/Minderungssystem behandelt werden (siehe Abschnitt 4.3.1.8).**

**Werden potenziell ökotoxikologisch relevante Stoffe freigesetzt, ist es BVT, diese einzeln zu überwachen (siehe Abschnitt 4.3.1.8).**

### 5.2.1.1.5 Untersuchung einzelner Abgasvolumenströme

Die Kenntnis der einzelnen Beiträge aus den Prozessen und Betriebsvorgängen zum Abgasvolumenstrom, der in Rückgewinnungs- und Minderungsanlagen abgeleitet wird, ist der Schlüssel zum Verständnis der Abgasemissionsverhältnisse und die Grundlage für Verbesserungsstrategien.

**Es ist BVT, die einzelnen Abgasvolumenströme von Prozessanlagen in Rückgewinnungs-/Behandlungssysteme zu untersuchen (siehe Abschnitt 4.3.1.7).**

### 5.2.2 Wiederverwendung von Lösemitteln

**Es ist BVT, Lösemittel wiederzuverwenden, soweit dies die Reinheitsanforderungen (z. B. Anforderungen nach cGMP) zulassen, indem:**

- a) **Lösemittel aus vorangegangenen Produktionschargen für spätere Chargen genutzt wird, soweit dies die Reinheitsanforderungen zulassen (siehe Abschnitt 4.3.4)**
- b) **Die verbrauchten Lösemittel für die betriebsinterne oder -externe Aufreinigung und Wiedernutzung gesammelt werden (als Beispiel siehe Abschnitt 4.3.3)**
- c) **Die verbrauchten Lösemittel für die standorteigene oder externe thermische Verwertung gesammelt werden (siehe Abschnitt 4.3.5.7).**

### 5.2.3 Abgasbehandlung

#### 5.2.3.1 Auswahl der VOC-Rückgewinnungs-/Minderungstechniken sowie erreichbare Emissionswerte

Die Auswahl der VOC-Behandlungstechniken ist an Mehrzweckstandorten eine entscheidende Aufgabe. Da der Abgasvolumenstrom an Mehrzweckstandorten in weiten Bereichen variiert, sind die durchschnittlichen Massenströme in kg/h aus den Emissionspunktquellen der bestimmende Parameter für die Auswahl der Techniken. Dabei kann eine Technik oder eine Kombination von Techniken als Rückgewinnungs-/Minderungssystem für den gesamten Standort, ein einzelnes Produktionsgebäude oder einen einzelnen Prozess eingesetzt werden. Dies hängt von der jeweiligen Situation ab und wirkt sich auf die Anzahl der Punktquellen aus.

##### 5.2.3.1.1 Auswahl der VOC-Rückgewinnungs- und Minderungstechniken

**Es ist BVT, die Techniken zur Rückgewinnung/Verminderung von VOC entsprechend dem Fließschema in Abbildung 5.1 auszuwählen.**

##### 5.2.3.1.2 Nicht-oxidative VOC-Rückgewinnungs- und Minderungstechniken

Nicht-oxidative Rückgewinnungs-/Minderungstechniken werden effizient eingesetzt, wenn die Volumenströme zuvor möglichst weitgehend minimiert wurden (siehe Abschnitt 5.1.2.4). Die erreichten Konzentrationswerte sollten auf den entsprechenden Volumenstrom ohne Verdünnung durch z. B. Volumenströme aus der Belüftung von Räumen oder Gebäuden bezogen werden.

**Es ist BVT, bei Anwendung von nicht-oxidativen VOC-Rückgewinnungs- oder Minderungstechniken die Emissionen auf die in Tabelle 5.2 angegebenen Werte zu mindern (siehe Abschnitte 4.3.5.6, 4.3.5.11, 4.3.5.14, 4.3.5.17, 4.3.5.18).**

Parameter	Durchschnittliche Emission aus Punktquellen *
Organischer Gesamtkohlenstoff C	0,1 kg C/Stunde oder 20 mg C/m <sup>3**</sup>
* Der Mittelungszeitraum bezieht sich auf das Emissionsprofil (siehe Abschnitte 5.2.1.1.4 und 4.3.1.8), die Werte beziehen sich auf Trockengas und Nm <sup>3</sup> ** Der Konzentrationswert bezieht sich auf den unverdünnten Volumenstrom, ohne Verdünnung durch z. B. Volumenströme aus der Raum- und Gebäudebelüftung	

**Tabelle 5.2: BVT-assoziierte VOC-Emissionswerte für nicht-oxidative Rückgewinnungs- oder Minderungstechniken**

**5.2.3.1.3 VOC-Minderung durch thermische Nachverbrennung/Verbrennung und katalytische Nachverbrennung**

Die thermische Nachverbrennung/Verbrennung und die katalytische Nachverbrennung sind bewährte Techniken, um VOC höchst wirksam zu zerstören, haben aber beträchtliche medienübergreifende Auswirkungen. Im direkten Vergleich verbraucht die katalytische Verbrennung weniger Energie und erzeugt weniger NO<sub>x</sub> und ist daher zu bevorzugen, soweit dies technisch möglich ist. Die thermische Nachverbrennung ist vorteilhaft, wenn Brennstoffe für die Stützfeuerung durch flüssige organische Abfälle ersetzt werden können (z. B. Lösemittelabfälle, die am Standort technisch/wirtschaftlich verfügbar sind und nicht aufgearbeitet werden können), oder wenn durch das Strippen von organischen Verbindungen aus dem Abwasser eine autotherme Fahrweise ermöglicht wird (siehe Abschnitt 4.3.5.9 und BVT in Abschnitt 5.2.4.3). Wenn die Abgase neben VOCs auch große Mengen an anderen Schadstoffen enthalten, wird durch die thermische Nachverbrennung gegebenenfalls die Rückgewinnung von vermarktbarem HCl (siehe Abschnitt 4.3.5.2) oder, falls die Nachverbrennungsanlage mit einer DeNO<sub>x</sub>-Anlage ausgerüstet ist oder als zweistufige Verbrennung ausgeführt ist, die wirksame Elimination von NO<sub>x</sub> (siehe Abschnitt 4.3.5.7) ermöglicht. Die thermische Nachverbrennung/Verbrennung und die katalytische Nachverbrennung können als Verfahren auch dazu geeignet sein, Geruchsemissionen zu verringern.

**Es ist BVT, bei Anwendung der thermischen Nachverbrennung/Verbrennung oder katalytischen Nachverbrennung die VOC-Emissionen auf die in Tabelle 5.3 angegebenen Werte zu vermindern (siehe Abschnitte 4.3.5.7, 4.3.5.8 und 4.3.5.18).**

Thermische Nachverbrennung/Verbrennung oder katalytische Oxidation	Durchschnittlicher Mengenstrom kg C/Stunde		Mittlere Konzentration mg C/m <sup>3</sup>
Organischer Gesamtkohlenstoff C	<0,05	oder	<5
Der Mittelungszeitraum bezieht sich auf das Emissionsprofil (siehe Abschnitt 5.2.1.1.4), die Werte beziehen sich auf Trockengas und Nm <sup>3</sup> .			

**Tabelle 5.3: BVT-assoziierte VOC-Emissionswerte für thermische Nachverbrennung/Verbrennung oder katalytische Nachverbrennung**

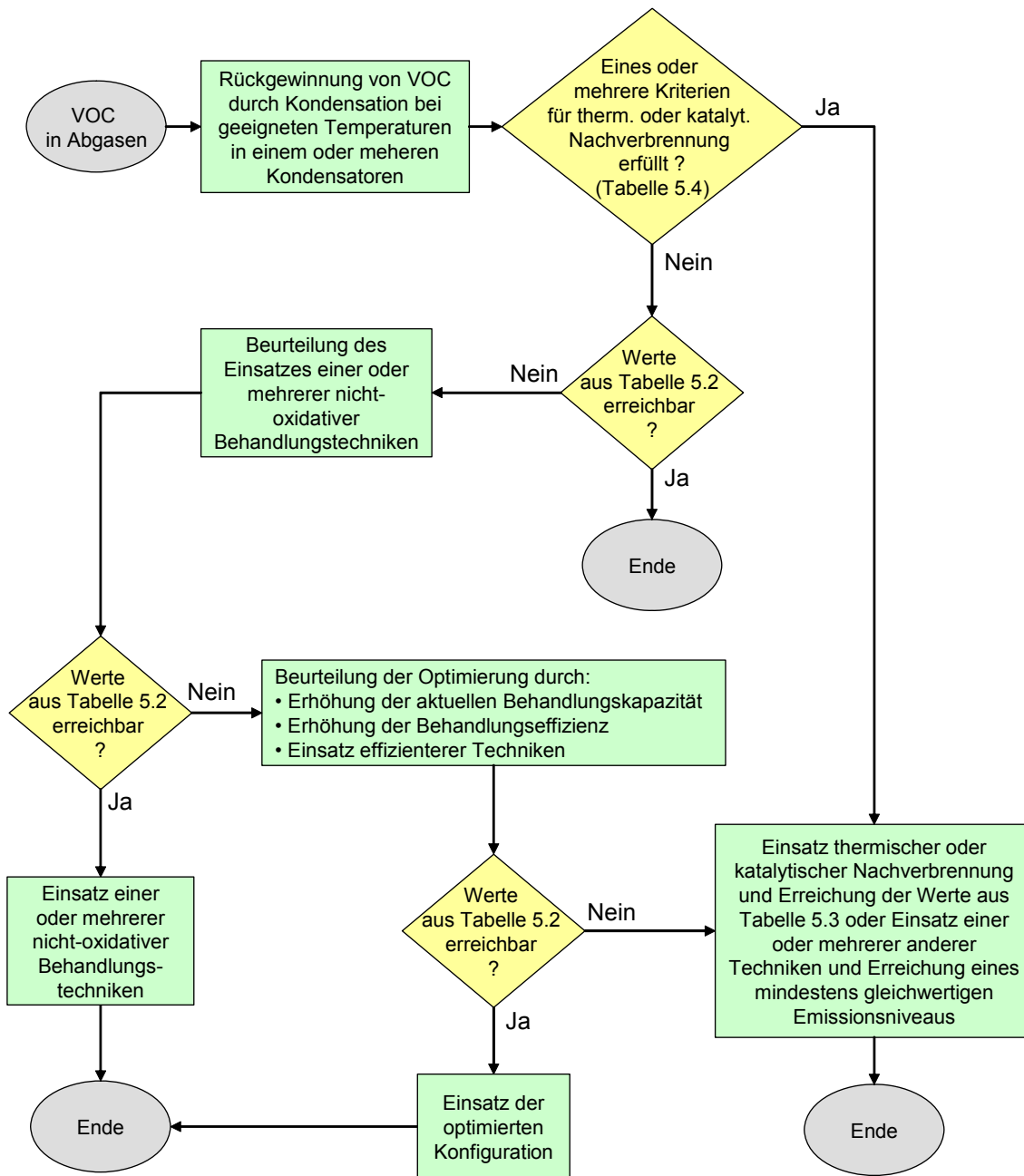


Abbildung 5.1: BVT für die Auswahl von Techniken zur Rückgewinnung/Minderung von VOC

Auswahlkriterien	
A	Das Abgas enthält sehr giftige oder krebserzeugende Stoffe oder Stoffe der CMR-Kategorien 1 oder 2, oder
B	Autothermer Betrieb ist im Normalbetrieb möglich, oder
C	die Verringerung des Gesamtverbrauchs an Primärenergie ist in der Anlage möglich (z. B. mögliche Nutzung von Sekundärwärme)

Tabelle 5.4: Auswahlkriterien für die katalytische Nachverbrennung und die thermische Nachverbrennung/Verbrennung



5.2.3.2 Rückgewinnung/Minderung von NO<sub>x</sub>

5.2.3.2.1 NO<sub>x</sub> aus der thermischen Nachverbrennung/Verbrennung oder der katalytischen Nachverbrennung

Bei der thermischen Nachverbrennung/Verbrennung oder der katalytischen Nachverbrennung ist es BVT, die in Tabelle 5.5 aufgeführten Werte zu erreichen und, falls hierzu erforderlich, ein DeNO<sub>x</sub>-System (z. B. SCR oder SNCR) oder eine zweistufige Verbrennung einzusetzen (siehe Abschnitte 4.3.5.7 und 4.3.5.19).

5.2.3.2.2 NO<sub>x</sub> aus chemischen Prozessen

Dort, wo NO<sub>x</sub> aus NO<sub>x</sub>-Strömen mit hoher Konzentration (ca. 1000 ppm und höher) absorbiert wird, kann eine 55%ige HNO<sub>3</sub> für die Wiederverwendung am Standort oder extern gewonnen werden. Häufig enthalten NO<sub>x</sub>-haltige Abgase aus chemischen Prozessen auch VOCs und können in einer thermischen Nachverbrennungs-/Verbrennungsanlage behandelt werden, die z. B. mit einer DeNO<sub>x</sub>-Einheit ausgerüstet ist oder als zweistufige Verbrennung gebaut wurde (wenn am Standort bereits verfügbar).

Für Abgase aus chemischen Produktionsprozessen ist es BVT, die in Tabelle 5.5 angegebenen Emissionswerte zu erreichen und hierbei, falls erforderlich, Behandlungstechniken wie ein- oder mehrstufige Wäsche mit Waschmedien wie H<sub>2</sub>O und/oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> anzuwenden (siehe Abschnitt 4.3.5.1).

Quelle	Durchschnittlicher Massenstrom kg/Stunde *		Mittlere Konzentration Mg/m <sup>3</sup> *	Kommentar
Chemische Produktionsprozesse, z. B. Nitrierung, Rückgewinnung von verbrauchten Säuren	0,03 – 1,7	oder	7 – 220 **	Die unteren Werte beziehen sich auf niedrige Rohgaswerte vor dem Waschsystem und auf Wäsche mit H <sub>2</sub> O. Bei hohen Rohgaswerten sind die unteren Werte selbst mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> als Waschmedium nicht erreichbar.
Thermische Nachverbrennung/Verbrennung, Katalytische Nachverbrennung	0,1 – 0,3		13 – 50 ***	
Thermische Nachverbrennung/Verbrennung, katalytische Nachverbrennung, Rohgas mit organischen Stickstoffverbindungen			25 – 150 ***	Unterer Bereich mit SCR, oberer Bereich mit SNCR
* NO <sub>x</sub> angegeben als NO <sub>2</sub> , der Mittelungszeitraum bezieht sich auf das Emissionsprofil (siehe Abschnitt 5.2.1.1.4) ** Werte beziehen sich auf Trockengas und Nm <sup>3</sup> *** Werte beziehen sich auf Trockengas und Nm <sup>3</sup>				

Tabelle 5.5: BVT-assozierte NO<sub>x</sub> -Emissionswerte

### 5.2.3.3 Rückgewinnung/Minderung von HCl, Cl<sub>2</sub> und HBr/Br<sub>2</sub>

HCl wird aus Abgasen mit einem oder mehreren Wäschern mit Waschflüssigkeiten wie H<sub>2</sub>O oder NaOH entfernt (siehe Abschnitt 4.3.5.3). HCl kann aus Abgasen mit hoher HCl-Konzentration effizient zurückgewonnen werden, wenn die Investitionskosten für die benötigten technischen Anlagen in Hinblick auf die Produktionsmenge vertretbar sind. Dies ist dort zu erwarten, wo Produktionslinien für ein in größerer Menge hergestelltes Produkt oder eine Reihe ähnlicher Produkte bestimmt sind. Als Beispiel siehe Abschnitt 4.3.5.2. Wenn der HCl-Rückgewinnung keine Entfernung von VOC vorangeht, muss bei der zurückgewonnenen HCl auf potenzielle organische Verunreinigungen (AOX) geachtet werden. Ähnlich sind zusätzliche Maßnahmen auch beim Vorliegen von Cl<sub>2</sub> im Abgas erforderlich. HBr und Br<sub>2</sub> werden unter ähnlichen Bedingungen aus Abgasen zurückgewonnen/entfernt (siehe Abschnitt 4.3.5.4).

**Es ist BVT, HCl-Emissionswerte von 0,2 – 7,5 mg/m<sup>3</sup> oder 0,001 – 0,08 kg/Stunde zu erreichen und, falls hierzu erforderlich, einen oder mehrere Wäscher mit Waschflüssigkeiten wie H<sub>2</sub>O oder NaOH einzusetzen (siehe Abschnitt 4.3.5.3).**

**Es ist BVT, Cl<sub>2</sub>-Emissionswerte von 0,1 – 1 mg/m<sup>3</sup> zu erreichen und, falls hierzu erforderlich, Techniken anzuwenden wie die Absorption von überschüssigem Chlor (siehe Abschnitt 4.3.5.5) und/oder die Wäsche mit Waschmedien wie NaHSO<sub>3</sub> (siehe Abschnitt 4.3.5.2).**

**Es ist BVT, HBr-Emissionswerte <1 mg/m<sup>3</sup> zu erreichen und, falls hierzu erforderlich, eine Wäsche mit Waschmedien wie H<sub>2</sub>O oder NaOH durchzuführen (siehe Abschnitte 1.1.1, 4.3.5.4).**

### 5.2.3.4 NH<sub>3</sub>-Emissionswerte

#### 5.2.3.4.1 Entfernung von NH<sub>3</sub> aus Abgasen

**Es ist BVT, NH<sub>3</sub>-Emissionswerte von 0,1 – 10 mg/m<sup>3</sup> oder 0,001 – 0,1 kg/Stunde zu erreichen und, falls hierfür erforderlich, eine Wäsche mit Waschmedien wie H<sub>2</sub>O oder Säure durchzuführen (siehe Abschnitt 4.3.5.20).**

#### 5.2.3.4.2 NH<sub>3</sub>-Schlupf aus DeNO<sub>x</sub>-Anlagen

**Es ist BVT, beim SCR- oder SNCR-Verfahren NH<sub>3</sub>-Schlupfwerte <2 mg/m<sup>3</sup> oder <0,02 kg/Stunde zu erreichen (siehe Abschnitt 4.3.5.7).**

### 5.2.3.5 Entfernung von SO<sub>x</sub> aus Abgasen

**Es ist BVT, SO<sub>x</sub>-Emissionswerte von 1 – 15 mg/m<sup>3</sup> oder 0,001 – 0,1 kg/Stunde zu erreichen und, falls hierzu erforderlich, eine Wäsche mit Waschmedien wie H<sub>2</sub>O oder NaOH durchzuführen (siehe Abschnitt 4.3.5.21).**

### 5.2.3.6 Entstaubung von Abgasen

Stäube werden aus unterschiedlichen Abgasen abgeschieden. Die Wahl der Rückgewinnungs-/Minderungstechnik hängt in starkem Maße von den Eigenschaften des Feststoffes ab.

**Es ist BVT, Staubemissionswerte von 0,05 – 5 mg/m<sup>3</sup> oder 0,001 – 0,1 kg/Stunde zu erreichen und, falls hierzu erforderlich, Techniken wie Schlauchfilter, Gewebefilter, Zyklone, Wäsche oder Nasselektrofilter (WESP) einzusetzen (siehe Abschnitt 4.3.5.22).**

### 5.2.3.7 Entfernung von freiem Cyanid aus Abgasen

Cyanide werden wegen ihrer Giftigkeit aus fetten und mageren Abgasen durch Wäsche entfernt.

**Es ist BVT, freie Cyanide aus Abgasen zu entfernen und im Abgas, angegeben als HCN, Emissionswerte von 1 mg/m<sup>3</sup> oder 3 g/Stunde zu erreichen (siehe Abschnitt 4.3.6.2).**

## 5.2.4 Management und Behandlung von Abwasserteilströmen

### 5.2.4.1 Typische Abwasserströme für eine getrennte Erfassung, Vorbehandlung oder Entsorgung

Einige Arten von Abwasserströmen sind aufgrund ihrer charakteristischen Eigenschaften typische Kandidaten für eine getrennte Sammlung und selektive Vorbehandlung oder Entsorgung.

#### 5.2.4.1.1 Mutterlauge aus der Halogenierung und Sulfochlorierung

**Es ist BVT, Mutterlauge aus der Halogenierung und Sulfochlorierung getrennt zu sammeln und anschließend vorzubehandeln oder zu entsorgen (siehe Abschnitte 4.3.2.5, 4.3.2.10).**

#### 5.2.4.1.2 Abwasserteilströme, die biologisch aktive Stoffe enthalten

Beispiele sind z. B. die Abwasserteilströme aus der Herstellung von Bioziden/Pflanzenschutzmitteln oder Waschwässer aus der Produktwäsche bei der Aromatennitrierung, die gewöhnlich (Nitro-)Phenole enthalten.

**Es ist BVT, Abwasserteilströme vorzubehandeln, die biologisch aktive Stoffe in Konzentrationen enthalten, die zu einer Gefährdung der nachfolgenden Abwasserbehandlung oder – nach Einleitung – der Umwelt führen könnten (siehe Abschnitte 4.3.2.6, 4.3.7.5, 4.3.8.13, 4.3.8.13 und 4.3.8.18).**

#### 5.2.4.1.3 Abfallsäuren aus der Sulfonierung oder Nitrierung

Abfallsäuren, die bei Sulfonierungen oder Nitrierungen anfallen, können gewöhnlich wieder aufgearbeitet werden. Wenn eine Rückgewinnung z. B. wegen hohen Salzgehaltes nicht möglich ist (siehe auch BVT in Abschnitt 5.1.2.5.1), kann entsprechend den in 5.2.4.2 angegebenen BVT eine Vorbehandlung erforderlich sein. Ein Beispiel ist die Extraktion von Mutterlauge aus Nitrierungen nach Phasentrennung (siehe Abschnitt 4.3.2.6).

**Es ist BVT, Abfallsäuren z. B. aus Sulfonierungen oder Nitrierungen getrennt zu erfassen und zu sammeln, um sie am Standort oder extern wieder aufzuarbeiten oder die in 5.2.4.2 angegebenen BVT anzuwenden (siehe Abschnitte 4.3.2.6, 4.3.2.8).**

#### **5.2.4.2 Behandlung von Abwasserteilströmen mit relevanter refraktärer organischer Fracht**

Der refraktäre Anteil der organischen Fracht eines Abwasserstromes passiert die biologische Kläranlage nahezu unverändert und bedarf deswegen einer entsprechenden Vorbehandlung (siehe Abschnitt 4.3.7.10). Zu den Vorbehandlungstechniken gehören oxidative Methoden (siehe z. B. Abschnitt 4.3.7.2) und zerstörungsfreie Methoden (siehe z. B. Abschnitt 4.3.7.1), sowie alternativ die Option der Entsorgung (Verbrennung). Für die Vorbehandlung stehen zwei Hauptstrategien zur Verfügung: die Elimination oder die Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit von refraktären Frachten (vergleiche Abschnitte 4.3.7.6 und 4.3.7.12). Dabei sollte man jedoch, um die refraktäre Fracht in einem Abwasserstrom zu vermeiden oder zu vermindern, als alternative Option zu der Investition in Behandlungstechniken stets die Modernisierung des Prozesses prüfen. Das Hauptkriterium ist dabei die biologische Eliminierbarkeit. Wenn aufgrund des vorhandenen Produktionsspektrums die meisten Abwasserströme biologisch schlecht eliminierbare organische Frachten aufweisen (z. B. Herstellung von Farbstoffen, optischen Aufhellern, aromatischen Zwischenprodukten), wird die refraktäre Fracht als Selektionskriterium bei der Prioritätensetzung eingeführt. Die Bioeliminierbarkeit und damit die refraktäre organische Fracht stehen in Verbindung mit der Untersuchung der inherenten Bioeliminierbarkeit z. B. mittels Zahn-Wellens-Test (siehe Abschnitt 4.3.1.3). Anstelle eines 80 %-Wertes beim Test auf inherente Bioeliminierbarkeit kann für "Screening"-Zwecke ein BSB<sub>5</sub>/CSB-Verhältnis von 0,6 verwendet werden. Zu Beispielen für Abwasserströme aus verschiedenen "unit processes" siehe Abschnitt 4.3.2. Die Entwicklung von Vorbehandlungsstrategien für refraktäre Frachten ist im Falle von Versuchsproduktionen und von selten laufenden Chargenproduktionen wirtschaftlich nicht vertretbar.

##### **5.2.4.2.1 Relevante refraktäre organische Fracht**

**In Hinblick auf die Vorbehandlung ist es BVT, die organische Fracht wie folgt einzustufen:**

**Die refraktäre organische Fracht ist nicht relevant, wenn der Abwasserteilstrom eine Bioeliminierbarkeit von mehr als rund 80 – 90 % aufweist (siehe Abschnitte 4.3.7.6, 4.3.7.7, 4.3.7.8). Bei geringerer Bioeliminierbarkeit ist die refraktäre organische Fracht nicht relevant, wenn sie unterhalb des Bereiches von rund 7,5 – 40 kg TOC pro Charge oder pro Tag liegt (siehe Abschnitte 4.3.7.10, 4.3.7.12 und 4.3.7.13).**

##### **5.2.4.2.2 Getrennte Erfassung und Vorbehandlung**

**Es ist BVT, entsprechend den in Abschnitt 5.2.4.2.1 angegebenen Kriterien Abwasserteilströme mit relevanten refraktären organischen Frachten getrennt zu sammeln und vorzubehandeln.**

##### **5.2.4.2.3 CSB-Gesamtelimination**

**Es ist BVT, bei getrennt erfassten Abwasserteilströmen, die eine gemäß Abschnitt 5.2.4.2.1 relevante refraktäre organische Fracht mit sich führen, mit der Kombination aus Vorbehandlung und biologischer Behandlung CSB-Eliminationsraten von insgesamt >95 % zu erreichen (siehe Abschnitt 4.3.8.9).**

### 5.2.4.3 Entfernung von Lösemitteln aus Abwasserströmen

Aufgrund der eingesetzten Mengen sind Lösemittel bei vielen Prozesse von hoher Umweltrelevanz. Daher stellt die Rückgewinnung und Wiederverwendung von Lösemitteln oder zumindest die Nutzung des Brennwertes eine wichtige Aufgabe dar. Die Rückgewinnung von Lösemitteln ist immer dann wirtschaftlich, wenn folgendes erfüllt ist:

$$\begin{array}{l} \text{Kosten für biologische Behandlung} \\ + \text{ Beschaffungskosten für frische} \\ \text{Lösemittel} \end{array} > \begin{array}{l} \text{Kosten für} \\ \text{Rückgewinnung} \\ + \text{ Reinigung} \end{array}$$

Die Rückgewinnung von Lösemitteln aus Abwasserströmen zwecks thermischer Verwertung ist aus Umweltsicht vorteilhaft, wenn die Energiebilanz (Vergleich der biologischen Kläranlage einerseits und Strippen/Destillation/Thermische Nachverbrennung andererseits) zeigt, dass hierdurch insgesamt fossiler Brennstoff ersetzt werden kann. Für viele Lösemittel resultiert ein Zielwert von 1 g/l im Abwasserteilstrom nach Rückgewinnung. Der Zielwert ist höher bei billigen Lösemitteln (z. B. 10 – 15 g/l für Methanol, Ethanol) und bei Lösemitteln, die einen größeren Aufwand bei der Aufreinigung erfordern (zur Orientierung siehe Abschnitt 4.3.7.18). Leicht abbaubare Lösemittel können auch eine notwendige C-Quelle für die biologische Kläranlage darstellen (siehe z. B. Abschnitt 4.3.8.8). Kombinationen von Techniken wie Strippen/Verbrennung können eine effiziente und wirtschaftliche Alternative zur biologischen Behandlung darstellen und können auch die wirtschaftliche/energetische Bilanz zugunsten der Nachverbrennung/Verbrennung als zentrale Abluftbehandlung verändern (siehe Abschnitt 4.3.5.9). Die Entfernung von Lösemitteln aus Abwasserströmen kann nicht nur aus ökonomischen oder energetischen Gründen erforderlich sein, sondern auch zum Schutz von nachfolgenden Abwasservorbehandlungsanlagen, z. B. einer Aktivkohleadsorption. Für halogenierte Lösemittel sind die BVT in Abschnitt 5.2.4.4 anzuwenden, für schlecht bioeliminierbare Lösemittel die BVT in Abschnitt 5.2.4.2.

**Es ist BVT, Lösemittel aus Abwasserströmen für die betriebsinterne oder externe Wiederverwendung unter Einsatz von Techniken wie Strippen, Destillation/Rektifikation, Extraktion oder von Kombinationen solcher Techniken zurückzugewinnen, wenn die Kosten für die biologische Behandlung und den Bezug frischer Lösemittel höher sind als die Kosten für die Rückgewinnung und Reinigung (siehe Abschnitt 4.3.7.18).**

**Es ist BVT, Lösemittel aus Abwasserströmen zwecks thermischer Verwertung zurückzugewinnen, wenn die Energiebilanz zeigt, dass dadurch insgesamt fossiler Brennstoff substituiert werden kann (siehe Abschnitt 4.3.5.7).**

### 5.2.4.4 Entfernung von Halogenverbindungen aus Abwasserströmen

#### 5.2.4.4.1 Entfernung von strippbaren Chlorkohlenwasserstoffen

Strippbare Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) sind umweltrelevant und werden substituiert, wenn dies technisch möglich. Wo CKWs noch im Einsatz sind, werden alle Anstrengungen unternommen, um diese Verbindungen aus den Abwasserströmen zu entfernen.

**Es ist BVT, strippbare CKW aus Abwasserteilströmen z. B. mittels Strippen, Rektifikation oder Extraktion zu entfernen und in der Summe Konzentrationswerte <1 mg/l im Ablauf der Vorbehandlung oder <0,1 mg/l im Zulauf der standorteigenen biologischen AWBA oder in der Einleitung in die öffentliche Kanalisation zu erreichen (siehe Abschnitte 4.3.7.18, 4.3.7.19, 4.3.7.20).**

**5.2.4.4.2 Vorbehandlung von AOX-haltigen Abwasserteilströmen**

In einigen Mitgliedstaaten ist der AOX ein fest etablierter "Screening"-Parameter für die Erfassung von im Wasser gelösten halogenorganischen Verbindungen. In anderen Mitgliedstaaten wird AOX als Parameter gerade erst eingeführt, und in vielen Fällen wird eine schrittweise Einführung nötig sein. Die getrennte Erfassung und gezielte Vorbehandlung von Abwasserteilströmen aus AOX-relevanten Prozessen ist der wichtigste Faktor, um die AOX-Emissionswerte aktiv zu beeinflussen. Zu Beispielen und angewandten Techniken siehe Abschnitte 4.3.7.15, 4.3.7.16, 4.3.7.17, 4.3.7.23.

**Es ist BVT, Abwasserströme mit signifikanten AOX-Frachten vorzubehandeln und die in Tabelle 5.6 angegebenen AOX-Werte im Zulauf zur standorteigenen biologischen AWBA oder in der Einleitung in die öffentliche Kanalisation zu erreichen (siehe Abschnitt 4.3.7.14).**

Parameter	Jahresdurchschnittswerte	Einheit	Kommentar
AOX	0,3 – 8,5	mg/l	Der obere Bereich bezieht sich auf Fälle, in denen halogenierte Verbindungen in zahlreichen Prozessen gehandhabt werden und die zugehörigen Abwasserteilströme vorbehandelt werden und/oder der AOX sehr gut bioeliminierbar ist.

**Tabelle 5.6: BVT-assozierte AOX-Werte für den Zulauf zur standorteigenen biologischen AWBA oder für die Einleitung in das kommunale Abwassersystem**

**5.2.4.5 Vorbehandlung von schwermetallbelasteten Abwasserströmen**

Die Trennung und gezielte Vorbehandlung von Abwasserteilströmen aus Prozessen, in denen bewusst Schwermetalle eingesetzt werden, ist der wichtigste Faktor um die Schwermetall-Emissionswerte aktiv zu beeinflussen. Zu Beispielen und angewandten Techniken siehe Abschnitte 4.2.25, 4.3.2.4, 4.3.7.3, 4.3.7.21. Können im Vergleich zur Kombination von Vorbehandlung und biologischer Abwasserbehandlung gleichwertige Eliminationsraten nachgewiesen werden, können Schwermetalle auch aus dem Gesamtabwasser allein mittels des biologischen Abwasserbehandlungsprozesses entfernt werden, vorausgesetzt, die biologische Behandlung findet am Standort statt und der Klärschlamm wird verbrannt.

**Es ist BVT, Abwasserströme, die signifikante Konzentrationen an Schwermetallen oder Schwermetallverbindungen aus dem gezielten Einsatz in Prozessen enthalten, vorzubehandeln und die in Tabelle 5.7 angegebenen Schwermetallwerte im Zulauf zur standorteigenen biologischen AWBA oder in der Einleitung in die öffentliche Kanalisation zu erreichen (siehe Abschnitt 4.3.7.22).**

Parameter	Jahresdurchschnittswerte	Einheit	Kommentar
Cu	0,03 – 0,4	mg/l	Der höhere Bereich bezieht sich auf den Fall, dass Schwermetalle oder Schwermetallverbindungen gezielt eingesetzt und die zugehörigen Abwasserteilströme vorbehandelt werden.
Cr	0,04 – 0,3		
Ni	0,03 – 0,3		
Zn	0,1 – 0,5		

**Tabelle 5.7: BVT-assozierte Schwermetallwerte für den Zulauf zur standorteigenen biologischen AWBA oder für die Einleitung in das kommunale Abwassersystem**

### 5.2.4.6 Zerstörung freier Cyanide

Wegen ihrer Giftigkeit werden Cyanide aus hoch- und schwachbelasteten Abwasserströmen z. B. mittels Einstellung eines geeigneten pH-Wertes und oxidativer Zerstörung mit  $H_2O_2$  entfernt (zu anderen Techniken siehe Abschnitt 4.3.6.2 unter Anwendbarkeit). Im Einzelfall kann es auch möglich sein, einen sicheren Cyanidabbau in einer biologischen AWBA zu ermöglichen (siehe Abschnitt 4.3.6.2 unter Anwendbarkeit). Die Vorbehandlung mit  $NaOCl$  wird wegen der potentiellen AOX-Bildung nicht als BVT betrachtet. Die Wiederaufarbeitung von verschiedenen cyanidbelasteten Strömen kann die Wiederverwendung und die Substitution von Einsatzstoffen ermöglichen. Abwasserströme, in denen Cyanide in Verbindung mit hohen CSB-Frachten auftreten, können oxidativ durch Techniken wie Nassoxidation mit  $O_2$  unter alkalischen Bedingungen behandelt werden. Hierbei sind Cyanidgehalte von  $<1$  mg/l im behandelten Abwasserstrom erreichbar (siehe Abschnitt 4.3.7.4).

**Wenn technisch machbar, ist es BVT, Abwasserströme, die freies Cyanid enthalten, wieder aufzuarbeiten um Einsatzstoffe zu ersetzen (siehe Abschnitt 4.3.6.2).**

**Es ist BVT,**

- a) **Abwasserströme, die signifikante Cyanidfrachten enthalten, vorzubehandeln und eine Cyanidkonzentration von 1 mg/l oder weniger im behandelten Abwasserstrom zu erreichen (siehe Abschnitt 4.3.6.2) oder**
- b) **einen sicheren Abbau in einer biologischen AWBA zu ermöglichen (siehe Abschnitt 4.3.6.2 unter Anwendbarkeit).**

### 5.2.4.7 Biologische Abwasserbehandlung

**Nach Anwendung der in den Abschnitten 5.2.4.1, 5.2.4.2, 5.2.4.3, 5.2.4.4 und 5.2.4.5 angegebenen BVT (Management und Behandlung von Abwasserströmen), ist es BVT, Abwässer, die eine relevante organische Fracht mit sich führen, wie z. B. Abwasserströme aus Produktionsprozessen, Spül- und Reinigungswässer, in einer biologischen AWBA zu behandeln (siehe Abschnitte 4.3.8.6 and 4.3.8.10).**

#### 5.2.4.7.1 Standorteigene Behandlung und gemeinsame Behandlung

Die biologische Abwasserbehandlung wird direkt vor Ort oder als gemeinsame Behandlung zusammen mit anderen industriellen Abwässern oder mit kommunalem Abwasser durchgeführt. Die gemeinsame Behandlung kann Vor- und Nachteile haben (siehe Abschnitt 4.3.8.4), und die biologische Behandlung des komplexen Abwassers eines OFC-Standortes erfordert ein hohes Maß an Kommunikation zwischen Produktion und AWBA. Ein wichtiger Aspekt ist dabei der Schutz der biologischen Behandlung bei Schwankungen der Zulaufgrößen, wie z. B. Fracht oder Toxizität (siehe Abschnitte 4.3.7.5, 4.3.8.4, 4.3.8.6, 4.3.8.7). Wenn ein stabiler Betrieb nicht gewährleistet werden kann, ist die Umrüstung zu einer zuverlässigeren Anordnung erforderlich (siehe Abschnitte 4.3.8.3, 4.3.8.8). Zu dieser Umrüstung kann auch der Wechsel von der gemeinsamen Behandlung mit kommunalem Abwasser hin zur standorteigenen Behandlung gehören.

**Es ist BVT, sicherzustellen, dass die Elimination bei gemeinsamer Abwasserbehandlung insgesamt nicht schlechter ist als eine standorteigene Behandlung (siehe Abschnitt 4.3.8.5). Dies wird durch regelmäßige Untersuchungen der Abbaubarkeit/Bioelimination gewährleistet.**

### 5.2.4.7.2 Eliminationsraten und Emissionswerte

Bei der biologischen Abwasserbehandlung sind gewöhnlich im Jahresdurchschnitt CSB-Eliminationsraten von 93 – 97 % erreichbar. Für das Verständnis ist es wichtig, dass die CSB-Eliminationsraten nicht als isolierte Größe angesehen werden können, sondern beeinflusst werden durch das Produktionsspektrum (z. B. Herstellung von Farbstoffen/Pigmenten, optischen Aufhellern, aromatischen Zwischenprodukten, die in der Mehrzahl der Abwasserströme am Standort zu refraktären Frachten führen), das Ausmaß der Lösemittelrückgewinnung (siehe Abschnitt 4.3.7.18) und den Grad der Vorbehandlung bei refraktären organischen Frachten (siehe Abschnitte 4.3.8.7 und 4.3.8.10). In Abhängigkeit von der jeweiligen Situation kann ein Umbau der biologischen AWBA erforderlich werden, um beispielsweise die Behandlungskapazität oder das Puffervolumen anzupassen oder eine Nitrifikation/ Denitrifikation oder eine chemisch-mechanische Behandlungsstufe zu integrieren (siehe z. B. Abschnitt 4.3.8.8). In einigen Mitgliedstaaten ist der AOX ein fest etablierter "Screening"-Parameter für die Erfassung von in Wasser gelösten halogenorganischen Verbindungen. In anderen Mitgliedstaaten wird AOX als Parameter gerade erst eingeführt, und in vielen Fällen wird eine schrittweise Einführung erforderlich sein. Der Hauptfaktor, um die Schwermetall-Emissionswerte aktiv zu beeinflussen, ist die Trennung und gezielte Vorbehandlung von Abwasserteilströmen (siehe Abschnitt 4.3.7.22).

**Es ist BVT, die potentielle biologische Abbaubarkeit des Gesamtabwassers voll auszuschöpfen und damit BSB-Eliminationsraten von mehr als 99% und im Jahresdurchschnitt BSB-Werte von 1 – 18 mg/l zu erreichen. Die Werte beziehen sich auf den Ablauf der biologischen Behandlung, ohne Verdünnung durch z. B. Vermischung mit Kühlwasser (siehe Abschnitt 4.3.8.11).**

**Es ist BVT, die in Tabelle 5.8 angegebenen Ablaufwerte zu erreichen.**

### 5.2.4.8 Überwachung des Gesamtabwassers

Die regelmäßige Überwachung des Gesamtabwassers einschließlich der Reinigungsleistung der biologischen AWBA ermöglicht es dem Betreiber einer Mehrzweckanlage, Probleme festzustellen, die durch Produktwechsel, einzelne Produktionskampagnen oder gar einzelne Produktionschargen hervorgerufen werden und den Erfolg von Gegenmaßnahmen aufzuzeigen (als Beispiel siehe Abschnitt 4.3.8.8). Die Überwachung refraktärer Frachten, AOX und Schwermetallen zeigt, ob Vorbehandlungsstrategien erfolgreich waren (als Beispiel siehe Abschnitte 4.3.7.14 und 4.3.7.22). Die Überwachungshäufigkeit sollte sich sowohl nach der Betriebsweise der Produktion und der Häufigkeit von Produktwechseln richten als auch das Verhältnis von Puffervolumen zur Verweilzeit in der biologischen AWBA berücksichtigen. Als Beispiel zur Überwachungshäufigkeit siehe Tabelle 4.86 in Abschnitt 4.3.8.21.

**Es ist BVT, das Gesamtabwasser im Zulauf und Ablauf der biologischen AWBA regelmäßig zu überwachen und dabei mindestens die in Tabelle 5.1 (siehe Abschnitt 4.3.8.21) angegebenen Parameter zu messen.**

#### 5.2.4.8.1 Überwachung mit Biotests

Wenn beabsichtigt oder unbeabsichtigt potenziell ökotoxische Stoffe gehandhabt oder hergestellt werden (z. B. Herstellung von pharmazeutischen Wirkstoffen, Bioziden, Pflanzenschutzmitteln), ist die Überwachung mit Biotests ein Mittel, um die Testtoxizität im Gesamtablauf festzustellen, anstatt eine ungewisse und möglicherweise große Vielzahl von Einzelstoffen aufzuspüren. Die Überwachung mit Biotests stellt auch eine Option dar, um an einem Produktionsstandort auftretende Probleme zu erkennen, die möglicherweise nicht einfach als Schwankungen bei anderen Messwerten erkennbar sind. Auch bei den Biotests sollte sich die Überwachungshäufigkeit nach der Produktionsweise und der Häufigkeit von Produktwechseln richten. Ergeben Biotests dass eine Resttoxizität zu besorgen ist, sollten die Ursachen ermittelt werden, um Gegenmaßnahmen zu entwickeln und durchzuführen.



Es ist BVT, das Gesamtabwasser im Ablauf der biologischen AWBA regelmäßig mit Biotests zu überwachen, wenn beabsichtigt oder unbeabsichtigt Stoffe mit ökotoxischem Potenzial gehandhabt oder hergestellt werden (zu Beispielen siehe Abschnitte 4.3.8.18 und 4.3.8.19).

Parameter	Jahresmittelwerte*		Kommentar
	Wert	Einheit	
CSB	12 – 250	mg/l	siehe Abschnitt 4.3.8.10
Gesamt-P	0,2 – 1,5		Der obere Bereich resultiert aus der vorwiegenden Produktion von phosphorhaltigen Verbindungen (siehe Abschnitte 4.3.7.24, 4.3.8.16, 4.3.8.17)
N <sub>anorganisch</sub>	2 – 20		Der obere Bereich resultiert aus der vorwiegenden Produktion von stickstoffhaltigen Verbindungen oder z. B. aus Fermentationsprozessen (siehe Abschnitte 4.3.2.11 und 4.3.8.14)
AOX	0,1 – 1,7		Der obere Bereich ergibt sich bei Vorliegen zahlreicher AOX-relevanter Produktionen mit Vorbehandlung von Abwasserströmen, die wesentliche AOX-Frachten enthalten (siehe Abschnitte 4.3.8.12, 5.2.4.4.2).
Cu	0,007 – 0,1		Die oberen Werte resultieren aus dem gezielten Einsatz von Schwermetallen oder Schwermetallverbindungen in zahlreichen Prozessen mit Vorbehandlung der entsprechenden Abwasserströme (siehe Abschnitte 4.3.7.22, 4.3.8.1, 5.2.4.5).
Cr	0,004 – 0,05		
Ni	0,01 – 0,05		
Zn	– 0,1		
Abfiltrierbare Stoffe	10 – 20		
G <sub>F</sub>	1 – 2		Verdünnungsfaktor
G <sub>D</sub>	2 – 4		
G <sub>A</sub>	1 – 8		
G <sub>L</sub>	3 – 16		
G <sub>EU</sub>	1,5		

\* Die Werte beziehen sich auf den Ablauf der biologischen Behandlung, ohne Verdünnung durch z. B. Vermischung mit Kühlwasser.

Tabelle 5.8: BVT für die Emissionen aus der biologischen AWBA

#### 5.2.4.8.2 Online-Toxizitätsmessung

Ist eine Resttoxizität zu besorgen (wenn z. B. Leistungsschwankungen der Kläranlage mit kritischen Produktionskampagnen in Zusammenhang stehen), stellt die kontinuierliche Toxizitätsüberwachung in Verbindung mit der Online-TOC-Messung ein Mittel dar, um kritische Situationen frühzeitig zu erkennen und den Betreiber in die Lage zu versetzen, zu reagieren.

Es ist BVT, die Toxizität zusammen mit dem TOC online zu überwachen, wenn eine Resttoxizität zu besorgen ist; zu Beispielen siehe Abschnitte 4.3.8.7 und 4.3.8.20.

## 5.3 Umweltmanagement

Auch eine Anzahl von Umweltmanagementmaßnahmen sind als BVT festgelegt worden. Der Umfang (z. B. Detaillierungsgrad) und die Art des Umweltmanagementsystems (z. B. standardisiert oder nicht standardisiert) wird im Allgemeinen von der Art, Größenordnung und Komplexität sowie der möglichen Umweltauswirkungen der Anlage abhängig gemacht werden.

Es ist BVT, ein Umweltmanagementsystem (UMS) einzurichten und zu befolgen, dass entsprechend den Gegebenheiten im Einzelfall folgende Elemente beinhaltet (siehe Kapitel 4):

- Die Definition einer Umweltpolitik für die Anlage durch die Geschäftsführung (die Selbstverpflichtung der Geschäftsführung wird als Vorbedingung für die erfolgreiche Anwendung anderer Elemente des UMS angesehen)
- Planung und Umsetzung der notwendigen Verfahrensabläufe
- Implementierung der Verfahrensabläufe unter besonderer Beachtung von
  - Organisationsstruktur und Zuständigkeiten
  - Schulung, Bewusstseinsbildung und Kompetenz
  - Kommunikation
  - Einbindung der Beschäftigten
  - Dokumentation
  - Effiziente Steuerung der Prozesse
  - Wartungsprogramme
  - Bereitschaft und Reaktion bei Notfällen
  - Absicherung der Einhaltung der umweltrechtlichen Bestimmungen
- Überprüfung der Leistungsfähigkeit und Durchführung von Abhilfemaßnahmen mit besonderer Beachtung folgender Punkte:
  - Überwachung und Messwesen (*siehe auch Referenzdokument zur Überwachung von Emissionen*)
  - Abhilfe- und Vorbeugungsmaßnahmen
  - Aufbewahrung von Aufzeichnungen
  - unabhängige (wo machbar) interne Auditierung, um festzustellen, ob das Umweltmanagementsystem den geplanten Regelungen entspricht und richtig eingerichtet und beibehalten wurde.
- Überprüfung durch die Geschäftsführung .

Drei weitere Elemente, die die oben genannten schrittweise ergänzen können, werden als unterstützende Maßnahmen angesehen. Es ist jedoch nicht allgemein unvereinbar mit den BVT, wenn sie fehlen. Diese drei zusätzlichen Stufen sind:

- Prüfung und Validierung des Managementsystems und des Auditverfahrens durch eine akkreditierte Zertifizierungsstelle oder einen externen UMS-Gutachter
- Erstellen und Veröffentlichung (und möglichst externe Validierung) einer regelmäßigen Umwelterklärung, die alle wesentlichen Umweltaspekte der Anlage beschreibt und sowohl den jahresweisen Vergleich mit den verfolgten Umweltzielen und gesetzten Planzielen als auch, soweit dies zweckmäßig ist, mit sektorspezifischen Benchmarks ermöglicht
- Einführung und Befolgen eines international anerkannten freiwilligen Systems wie EMAS und EN ISO 14001:1996. Dieser freiwillige Schritt könnte dem UMS höhere Glaubwürdigkeit verleihen. Insbesondere EMAS, das alle oben erwähnten Elemente beinhaltet, erhöht die Glaubwürdigkeit. Grundsätzlich können jedoch auch nicht standardisierte Systeme ebenso effektiv sein, vorausgesetzt, sie werden richtig konzipiert und umgesetzt.

## 6 EMERGING TECHNIQUES

### 6.1 Mixing improvement

#### Description

Most OFCs are manufactured in batch stirred vessels, which are used for blending, reaction and separation (e.g. crystallisation, liquid-liquid extraction). A very wide range of vessel and stirrer designs is available, each having advantages and disadvantages depending on the process requirements. Mixing conditions in a full scale stirred tank are likely to be significantly different to those in a laboratory or pilot vessel, which may have a substantial effect on process performance. The use of inappropriate mixing conditions on a plant may result in:

- a lower than expected yield (leading to more raw material use and more waste)
- a need to use excess reagents
- excess use of solvents (to counteract poor mixing in a vessel)
- excessive energy use (due to over-stirring, inefficient agitator design or excessive batch times)
- poor incorporation of solids into the process, leading to a waste of solid reagents or excessive batch times
- poor transfer of gaseous reagents, leading to excessive gas use
- rejected batches due to product variability.

#### Achieved environmental benefits

These will vary from application to application, but typical examples of mixing improvements have yielded:

- 50 % reduction in chlorine consumption
- 50 % reduction in raw material use; 75 % reduction in waste volume (pigment production)
- 50 % reduction in organic impurities in waste stream (waste treatment)
- 90 % reduction in surfactant use (powder draw-down process)
- 65 % reduction in batch time, and hence energy use (gel manufacturing)
- over-design of a new agitator avoided, resulting in 30 % reduction in power draw (paint plant).

#### Operational data

Ensuring appropriate mixing is used will improve operability of the plant and will help avoid lost batches.

#### Cross-media effects

*Wahrscheinlich keine.*

#### Applicability

Potentially applicable across most OFC processes. Opportunities are greatest when a new plant is being designed, but retrofits can be cost effective for existing plants and processes. Less opportunity is available for multipurpose, multiproduct plants, but consideration of mixing on scale up can lead to the selection of the most appropriate vessel or identification when severe process problems are likely and a retrofit is highly desirable.

**Economics**

Prevention of problems will be more cost effective than later plant retrofits, loss of production or end-of-pipe treatment of waste.

**Driving force for implementation**

Improved economics, increased production, improved product quality.

**References to literature and example plants**

[104, BHR Group, 2005]

## 6.2 Process intensification

### Description

Most OFCs are manufactured in batch stirred vessels, which are used for blending, reaction and separation (eg crystallisation, liquid-liquid extraction). Such technology has the benefit of being well understood and highly flexible. However, as described in Section 6.1, performance is often suboptimal. Even when mixing in stirred vessels is optimised, fundamental limitations on their performance (e.g. rate of mixing and heat transfer) can still mean loss of performance on scale up (see Section 6.1).

Moving from batch to small scale, continuous, intensified reactor technologies has the potential to make step changes in environmental performance. A wide range of such Process Intensification (PI) technologies is available for single and multiphase processes, including:

- static mixer reactors
- ejectors
- combined chemical reactor-heat-exchangers (HEX reactors)
- spinning disk reactors
- oscillatory flow reactors
- ‘higee’ technology.

PI technologies are complementary to microreactor technologies (Section 4.1.4.6), and can be applied where larger production rates are required (10 – 10000 tonnes per year) and the ‘numbering up’ philosophy for microreactors becomes impractical.

### Achieved environmental benefits

These will vary from application to application, but typical examples of environmental benefits from the application of PI are:

- 99 % reduction in impurity levels in a hydrosilylation process resulting in a more valuable product whilst reducing excess reagents by around 20 % and removing requirements for an additional solvent
- >70 % reduction in energy usage (typical figure for a range of processes studied – achieved through substantial reduction in the time spent mixing and the ability to integrate heat)
- >99 % reduction in reactor volume for potentially hazardous processes, leading to inherently safe operations.

Maximum environmental benefits can be achieved through combination of PI with green chemistry (Section 4.1.1), solvent selection (Section 4.1.3), and alternative synthesis and reaction conditions (Section 4.1.4).

### Cross-media effects

*Wahrscheinlich keine.*

### Operational data

Some additional development time may be needed for an intensified, continuous process, and care is needed with start up and shut down procedures. Once operating under steady state conditions, such technologies will provide reliable processes, with minimal manual interventions required and batch to batch variability avoided.

### **Applicability**

PI is ideally suited to inherently fast chemical processes (with reaction times less than a few minutes). This may not be true for many conventionally designed processes, but enhanced chemical conditions can often be utilised which enable PI technologies to be exploited effectively. The existence of solids as the reactant, catalyst or product can cause difficulties in some PI technologies (but this is much less of a problem than with microreactors). Opportunities are highest when a new plant is being designed, but retrofits can be cost effective for existing plants and processes.

PI can be applied to multipurpose, multiproduct plants, through the use of reconfigurable ‘plug and play’ plants.

### **Economics**

Economics will depend on the application, but benefits can arise through improved product quality (and hence value), increased product yield, reduced raw material and solvent use. Capital cost savings for a PI plant are typically in the range of 50 – 70 % compared to a conventional plant.

### **Driving force for implementation**

Improved economics, increased production, improved product quality, improved inherent safety.

### **References to literature and example plants**

[105, Stankiewicz, 2004]

## 6.3 Microwave Assisted Organic Synthesis

### Description

Microwave Assisted Organic Synthesis (MAOS) uses microwave energy to heat and thus drive chemical reactions. Microwave irradiation efficiently heats the materials by a 'microwave dielectric heating' effect. This phenomenon is dependent on the ability of a specific material (solvent or reagent) to absorb microwave energy and convert it to heat. The irradiation produces efficient internal heating by direct coupling of microwave energy with the molecules. The energy of microwave photon is too low to break chemical bonds and therefore microwaves cannot induce chemical reactions.

Microwave heating enables a wide range of reactions to be performed quickly and easily. Among them are allylic alkylations, ring closing metathesis, cycloadditions, C-H bond activation, numerous rearrangements and reactions directed towards combinatorial chemistry using polymer-supported substrates. This technique is able to contain reactions involving superheated solvents. This allows the use of solvents from which it is easy to isolate products.

### Achieved environmental benefits

- higher energy efficiency (related to dramatic enhancement of reaction rates, higher yields, and less by-products)
- possible avoidance of transition metal catalyst and hence avoidance of toxic waste
- excellent control of reaction parameters.

### Cross-media effects

*Wahrscheinlich keine.*

### Operational data

"It appears that the combination of rapid dielectric heating by microwaves with sealed vessel technology (autoclaves) will most likely be the method of choice for performing MAOS in the future" [107, Kappe, 2004].

The choice of solvent is not governed by the boiling point but rather by the dielectric properties of the reaction medium which can be easily tuned by, for example, addition of highly polar materials such as ionic liquids.

### Applicability

Applicable to a number of reaction types. Simple (simplicity of the programming and ease of use) and effective technology.

At the moment, several litres can be processed at a time. Continuous flow reactors are nowadays available for both single- and multimode cavities that allow the preparation of kilograms of materials. However, at present, there are no documented published examples of the use of microwave technology for organic synthesis on a production-scale level above 1000 kg per batch. Several manufacturers of microwave systems are working to transfer the technology from a laboratory scale into process plants.

### **Economics**

- reduced reaction time (minutes vs. hours), higher yield and less by-products
- higher equipment costs (many times higher than those for conventional heating equipment).

### **Driving forces for implementation**

- improved synthesis of fine chemicals.

### **References to literature and example plants**

[107, Kappe, 2004], [93, Leadbeater, 2004]

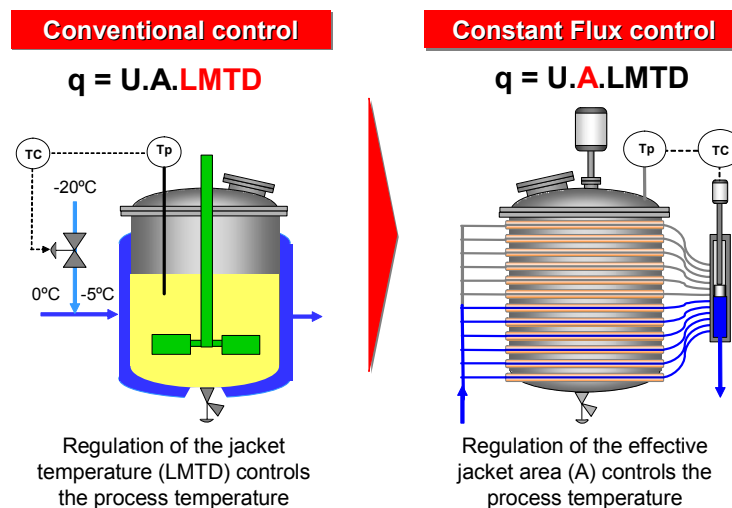


## 6.4 Constant flux reactor systems

### Description

The concept of ‘constant flux’ can be applied to most heat transfer devices and reactor designs (batch, semi-continuous and continuous). However, constant flux has seen its most advanced development in its application to the continuously stirred tank reactor – the most common type of process equipment to be found in a modern fine chemical/pharmaceutical manufacturing plant.

Constant flux stirred tank reactors use a fundamentally different temperature control philosophy. Whereas conventional stirred tank reactors control process temperatures by regulating the temperature of the heating/cooling jacket, constant flux stirred tank reactors have variable heat transfer areas (see Figure 6.1 below). In the Figure,  $q = U \cdot A \cdot \text{LMTD}$  is the heat transfer equation, where  $q$  = heat added or removed by the heat-exchanger (W),  $U$  = heat transfer coefficient ( $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ),  $A$  = heat transfer area ( $\text{m}^2$ ) and LMTD = mean temperature difference between jacket and process (K).



**Figure 6.1: Comparison of conventional temperature control and constant flux control**

The variable area surface is created by breaking the jacket up into multiple independently controlled heat transfer elements. (The feed and return pipes to the individual jacket elements are connected to common manifolds). The outlet manifold is fitted with a motorised piston which is used to regulate the number of heat transfer elements in service.

The use of the area as the primary control parameter together with the use of small heat transfer elements delivers some unique performance capabilities:

- process monitoring of unprecedented accuracy using heat balance calorimetry
- process temperature control that is more accurate, faster and more stable than conventional techniques
- improved process conditions within the vessel
- more efficient utilisation of heat transfer fluid.

### Achieved environmental benefits

Continuous online monitoring (via calorimetry) of the processes delivers the following environmental benefits:

- accurate processes end point detection – delivering improved product yield and reducing waste
- accurate processes end point detection – improving plant utilisation and reducing energy costs associated with unnecessary prolonged batch times
- identification of potential runaway reactions – reducing the associated environmental risks.

An improved process temperature control of constant flux can improve reaction selectivity (and process conditions) and, hence, output quality and yield. A reduction in the amount of waste product is a natural consequence of this.

Finally, constant flux utilises a fundamentally different approach to process temperature control. This delivers the following environmental improvements on the heat transfer fluid system:

- reduction in the pumping energy required to circulate the heat transfer fluid, by over 90 %
- reduction in the absolute heating and cooling energy required to control the heat transfer fluid temperature
- reduction in the inventory of heat transfer fluid required – reducing the consumption of heat transfer fluid.

### Cross-media effects

*Wahrscheinlich keine.*

### Operational data

Constant flux can be operated in the same way as virtually any conventional stirred tank reactor:

- volumetric capacity: from 100 ml to 100000 litres
- material of construction: stainless steel, hastelloy, glass, glass-lined steel and other alloys
- operating pressure: as required
- operating temperature: as required
- U values (the overall heat transfer coefficient) equivalent to, or better than, conventional jacketed batch reactors.

### Applicability

Constant flux can be applied to virtually any batch vessel design on any scale. The designs are suitable for laboratory, pilot and industrial applications. The concept of constant flux can be applied to batch vessels running, e.g. chemical synthesis reactions, crystallisations, polymerisations and fermentations.

Furthermore, the concept of constant flux can be applied to continuous reactors. However, development in this area is at an early stage.

**Economics**

The ability to monitor a process online will allow the process to be continually improved and optimised. This will deliver significant economic advantages in operational plant performance. The quantum of the economic advantage will, however, be determined by the particular process(es) and the nature of the plant employed.

The capital cost of implementing constant flux is often small when compared to the operational benefits achievable.

**Driving force for implementation**

Within the pharmaceutical industry, the FDA's Process and Analytical Technology (PAT) initiative is a key force in driving the adoption of analytical techniques in pharmaceutical manufacturing. Constant flux provides an accurate, simple and versatile analytical tool in the primary manufacturing environment.

More generally, the economic benefits that constant flux can deliver (improved product yield and quality, and reduced operating costs) is driving increasing interest from a broad range of chemical manufacturers across a number of application areas.

**References to literature and example plants**

[109, Ondrey, 2005], [110, A. Desai and R. Pahngli, 2004], [111, Ashe, 2004], [112, Hairston, 2003], [113, Ashe, 2002]



## 7 CONCLUDING REMARKS

### 7.1 Quality of the information exchange

#### Timing of the work

The information exchange on Best Available Techniques for the Manufacture of Organic Fine Chemicals was carried out from 2003 to 2005. It took 25 months to collect the information, to draft this document and to develop this document based on the comments arising from two consultations and the final TWG meeting. Table 7.1 shows the milestones of the work.

Kick-off meeting	26 – 28 May 2003
First draft	February 2004
Second draft	December 2004
Final Technical Working Group meeting	27 – 30 June 2005

**Table 7.1: Timing of the work on the BREF for Organic Fine Chemicals**

#### Sources of information and development of this document

Some reports were elaborated on purpose to provide targeted information for the development of this document. The reports submitted by Germany [15, Köppke, 2000, 50, UBA, 2001], Spain [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003] and CEFIC [18, CEFIC, 2003] can be considered building blocks for the first draft.

A big part of the information was obtained by visiting 28 production sites in Spain, Ireland, France, UK, Finland, Sweden, Hungary, Austria, Switzerland, Germany and Italy [58, Serr, 2003, 91, Serr, 2004], usually organised and accompanied by one or more TWG members. Additionally, a wide variety of other sources provided information and examples of good practices. The sources include Industry and Member State shadow groups, a number of individual companies (this document includes data from 115 reference plants) and the contributions include sources where the author wanted to remain anonymous.

This document was developed based on about 1000 comments to the first draft and about 800 comments to the second draft. Major discussion items at the final meeting were the selection of VOC recovery/abatement techniques, on-site versus off-site biological waste water treatment and the pretreatment of waste water streams.

#### Level of consensus

The information exchange process was successful and a high degree of consensus was reached during and following the final meeting of the Technical Working Group. No split views were recorded. However, it has to be noted that increasing confidentiality concerns represented a considerable obstacle throughout the work.

## 7.2 Recommendations for future work

### Quantified overview to emission and consumption levels in the OFC sector

The environmental key issues in the OFC sector are described in general in Section 1.2. However, Chapter 3 “Current emission and consumption levels” of this document only contains emission levels from individual reference plants and, with the exception of Figure 3.1 and Table 3.6, no concrete data or information were available to provide a more detailed overview to the releases from the OFC sector as a whole. Future work could provide this overview.

### Extending the understanding of the VOC emission situation from OFC plants

OFC production is carried out as batch manufacture in multipurpose plants but also includes dedicated production lines for “larger” volume products with batch, semi-batch or continuous operation. This establishes a highly variable situation and the information exchange showed that a conventional approach to understand the VOC emissions situation can be misleading. Table 7.2 lists relevant subjects.

Subject	Comment
Monitoring and interpretation of emission levels from ducted sources	The high variability of emission volume flows represents a challenge for the interpretation of emission levels. Future work could be based on data arising from BAT in Sections 5.2.1.1.4 and 5.2.1.1.5 about monitoring of emission profiles and continuous monitoring
Diffuse and fugitive emissions	The information exchange did not provide sufficient information to enable an assessment of the role and share of diffuse/fugitive emissions of the total VOC emissions
Unified classification system for VOC compounds	The fact that across Europe different classification systems for emissions to air are in use represented an obstacle for the work on OFC when it came to the differentiation of less and more harmful compounds.

**Table 7.2: Recommendations for future work related to VOC emissions to air**

### Joint pretreatment platforms for OFC waste waters

The information exchange on OFC underlines the importance of the combination of pretreatment of waste water streams and the biological waste water treatment of the total effluent. The treatment with high pressure wet oxidation with O<sub>2</sub> under alkaline conditions on a joint pretreatment platform, as described in Section 4.3.7.4, offers a highly efficient and flexible response to the challenges arising from the waste water streams created on OFC sites (see the BAT in Section 5.2.4), especially where numerous OFC sites are located in the same region. At the same time it offers a solution for the sludge from biological waste water treatment (see also Table 7.3). Future work could focus on a more in depth assessment of the economic aspects of this approach, and its comparison with individual waste water treatment strategies.

## Assessment of formulation processes

Many products from the chemical synthesis like, e.g. dyes/pigments, biocides/plant health products or explosives are given in formulations, mixtures, or standardised suspensions. Such manufacturing facilities can be technically linked to the synthesis unit and are possibly linked to the same rhythm of production campaigns/batch operations. Formulation activities may cause emissions, such as VOCs from residual solvent, particulates from handling, wash-water from rinsing/cleaning or waste water streams from additional separation operations. Future work could build on the information available in Section 2.7.1 and assess formulation processes in more depth.

## Other subjects

In some cases, the information exchange did not provide a sufficient basis for an assessment according to the BAT concept or the related conclusions had to be kept general. Table 7.3 lists these subjects as identified at the final TWG meeting.

Subject	Comment
Treatment of sludges arising from waste water treatment	See, e.g. Sections 4.3.7.4, 4.3.7.22 and 5.2.4.5. Future work could assess different options
Extraction from natural products	Important process for obtaining raw materials from natural products, see Sections 2.7.2 and 4.1.5
Treatment of waste explosives	Frequently carried out on explosives production sites, see Section 2.5.8

**Table 7.3: Subjects with too little information for an assessment within the BAT concept**

## Suggested topics for future R&D work

Most OFCs are manufactured in batch stirred vessels, which are used for blending, reaction and separation (e.g. crystallisation, liquid-liquid extraction). Such technology has the benefit of being well understood and highly flexible. However, performance is often suboptimal (see Section 6.2). A range of alternative process technologies is described in the chapter “Emerging techniques”. Other examples, with their first application on an industrial scale, are given in Chapter 4 amongst the techniques to consider in the determination of BAT (e.g. Section 4.1.4.6). Although these techniques are considered to offer environmental benefits, such statements are usually vague. Future R&D could provide more detailed information especially about environmental benefits, cross-media effects and the applicability of such techniques.

Whole effluent assessment (WEA) has been proposed as a tool to evaluate the effectiveness of waste water treatment. The WEA concept uses bioassays to assess toxicity, persistency and bioaccumulation. Several tests within the WEA toolbox are available and robust, mostly with regard to acute toxicity and bioaccumulation. However, some further work is required on persistency and chronic toxicity and case studies should be carried out to prove the “availability” in the OFC context (see Section 4.3.8.19).

The EC is launching and supporting, through its RTD programmes, a series of projects dealing with clean technologies, emerging effluent treatment and recycling technologies and management strategies. Potentially these projects could provide a useful contribution to future BREF reviews. Readers are therefore invited to inform the EIPPCB of any research results which are relevant to the scope of this document (see also the Preface of this document).





---

**REFERENCES**

- 1 Hunger, K. (2003). "Industrial Dyes", WILEY-VCH, 3-527-30426-6.
- 2 Onken, U., Behr, A. (1996). "Chemische Prozesskunde", Georg Thieme Verlag, 3-527-30864-4.
- 6 Ullmann (2001). "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-VCH.
- 9 Christ, C. E. (1999). "Production-Integrated Environmental Protection and Waste Management in the Chemical Industry", 3-527-28854-6.
- 10 Anastas, P. T., Williamson, T.C. (Eds.) (1996). "Green Chemistry - Designing Chemistry for the Environment", ACS Symposium Series, 0-8412-3399-3.
- 15 Köppke, K.-E., Wokittel, F. (2000). "Forschungsbericht: Untersuchungen von Möglichkeiten medienuebergreifender Emissionsminderungen am Beispiel von Betrieben der Pharma- und Spezialitaetenchemie", 297 65 527 FG III 2.3.
- 16 Winnacker and Kuechler (1982). "Chemische Technologie Band 6", Carl Hanser Verlag, 3-446-13184-1.
- 17 Schönberger, H. (1991). "Zur biologischen Abbaubarkeit im Abwasserbereich. Ist der Zahn-Wellens-Abbauteest der richtige Test ?", Z. Wasser-Abwasser-Forsch, pp. 118 - 128.
- 18 CEFIC (2003). "Best available techniques for producing Organic Fine Chemicals".
- 19 Booth, G. (1988). "The manufacture of organic colorants and intermediates", Society of Dyers and colourists, 0-901956-47-3.
- 20 Bamfield, P. (2001). "The restructuring of the colorant manufacturing industry", Rev. Prog. Color., pp. 1-14.
- 21 EFPIA (2003). "About the industry", EFPIA.
- 22 ECPA (2002). "Ten years of ECPA: 1992 - 2002", European Crop Protection Association, ECPA.
- 23 US EPA (2003). "About Pesticides", US EPA.
- 24 EFRA (2003). "Market Statistics", European Flame Retardant Association.
- 25 Kruse, W. (2001). "Errichtung einer Produktionsanlage zur Herstellung von 7-Aminocephalosporansaeure", BC Biochemie GmbH, Frankfurt, 20028.
- 26 GDCh (2003). "Summary of BUA Stoffberichte".
- 27 OECD (2003). "Introduction to the OECD guidelines for testing of chemicals".
- 28 Loonen, H., Lindgren, F., Hansen, B., Karcher, W., Niemela, J., Hiromatsu, K., Takatsuki, M., Peijnenburg, W., Rorije, E., Struijs, J. (1999). "Prediction of biodegradability from chemical structure: modeling of ready biodegradability test data", Environmental Toxicology and Chemistry, pp. 1763-1768.
- 29 Kaltenmeier, D. (1990). "Abwasserreinigung nach dem Stand der Technik in chemischen Grossbetrieben", Korrespondenz Abwasser, pp. 534-542.

- 30 ESIS (2003). "European Existing Substances Information System", European Chemicals Bureau.
- 31 European Commission (2003). "BREF on common waste water and waste gas treatment / management systems in the chemical sector".
- 32 CEFIC (2003). "Crop protection Agents".
- 33 DECHEMA (1995). "Industrial Waste Water: The Problem of AOX", DECHEMA, 3-926 959-70-3.
- 34 Schwarting, G. (2001). "Für alle Fälle - Zentrale Abgasreinigungsanlage für pharmazeutischen Multi-purpose-Betrieb", Chemie Technik, pp. 54-56.
- 35 CEFIC (2003). "Special considerations surrounding product families: Pharmaceuticals".
- 36 Moretti, E. (2002). "Reduce VOC and HAP Emissions", CEP, pp. 30-40.
- 37 ESIG (2003). "Guide on VOC emissions management".
- 38 Moretti, E. C. (2001). "Practical solutions for reducing volatile organic compounds and hazardous air pollutants", 0-8169-0831-1.
- 39 Bayer Technology Services (2003). "LOPROX®-Niederdruck-Nassoxidation zur Abwasserverreinigung und Schlammbehandlung", Bayer Technology Services.
- 40 Schwalbe, T., Autze, V., Wille, G. (2002). "Chemical Synthesis in Microreactors", Chimia, 56 / 11, pp. 636-346.
- 41 Hiltcher, M., Smits (2003). "Industrial pigging technology", Wiley-VCH, 3-527-30635-8.
- 42 TAA (1994). "Guide for the Identification and Control of Exothermic Chemical Reactions", Technical Committee for Plant Safety (TAA) at the German Federal Ministry of Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety.
- 43 Chimia (2000). "Green Chemistry", Chimia, pp. 492-530.
- 44 Hörsch, P., Speck, A., Frimmel, F. (2003). "Combined advanced oxidation and biodegradation of industrial effluents from the production of stilbene-based fluorescent whitening agents", Water Research, pp. 2748 - 2756.
- 46 Ministerio de Medio Ambiente (2003). "Spanish report on BATs in the Organic Fine Chemistry Sector".
- 48 TA Luft (2002). "Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz - Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft", Bundesgesetzblatt.
- 49 Anhang 22 (2002). "Anhang 22 zur Abwasserverordnung: Chemische Industrie".
- 50 UBA (2001). "German proposals for BAT for the BREF on common waste water and waste gas treatment in the chemical sector".
- 51 UBA (2004). "Data and comments for subsections "Sulphonation", "Diazotisation" and "Metallisation"".

- 53 UBA (2004). "BREF OFC: Herstellung von Pflanzenschutzmitteln", personal communication.
- 54 Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner (2004). "Abluftkonzept für die hochflexible Produktion organischer Feinchemikalien", Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, Wischbergstrasse 8, 91332 Heiligenstadt, personal communication.
- 55 CEFIC (2003). "Logical grouping of unit operations and processes".
- 56 Jungblut, H.-D., Schütz, F., BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen (2004). "Special considerations surrounding product families: Crop Protection Chemicals".
- 57 UBA (2004). "Translated excerpt from Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 22 der Abwasserverordnung".
- 58 Serr, B. (2003). "Mission report: site visits in Spain".
- 60 SICOS (2003). "Guide technique de mise en place des schemas de maitrise de emissions dans le secteur de la chimie fine pharmaceutique", SICOS, Ministere de L'Écologie et du Développement Durable, ADEME.
- 61 Martin, M. (2002). "Membrantechnik für scharfe Farben", Chemie Technik, pp. 66-67.
- 62 D1 comments (2004). "TWG's comments on draft 1 OFC".
- 64 European Commission (2005). "BREF on Emissions from Storage".
- 65 Freemantle, M. (2003). "BASF's Smart Ionic Liquid", Chemical and Engineering News, 81/13, pp. 1.
- 66 Riedel (2004). "Ionic Liquids", Sigma-Aldrich.
- 67 UBA (2004). "Data and comments for subsections "chlorination", "alkylation", "condensation" and "pretreatment on production sites for biocides/plant health products"".
- 68 Anonymous (2004). "Comparison of two sites for the Production of insecticides", personal communication.
- 69 Wuthe, S. (2004). "Mikroreaktoren halten Einzug in die Produktion von Feinchemikalien", Chemie Technik, pp. 36-40.
- 70 SW (2002). "Mikroverfahrenstechnik auf dem Weg in die Produktion", Chemie Technik, pp. 46-50.
- 72 EPA, U. (1999). "How to prevent runaway reactions", Case study: Phenol-formaldehyde reaction hazards.
- 73 Gartiser, S., Hafner, C. (2003). "Results of the "Demonstration Program" in Germany. Report to the OSPAR IEG on Whole Effluent Assessment.", FKZ 201 19 304.
- 75 Trenbirth, B. (2003). "Discussion of emissions from an Organic Fine Chemical Manufacturer", Contract Chemicals.
- 76 Rathi, P. (1995). "H-acid: A review and analysis of cleaner production", Chemical Engineering World, XXX./10, pp. 6.

- 78 Boswell, C. (2004). "Microreactors gain wider use as alternative to batch production", Chemical Market Reporter, pp. 8-10.
- 79 Linnhoff (1987). "Process Integration of Batch Processes" AICHE Annual Meeting, *New York*.
- 82 Baumgarten, G., Jakobs, D., Muller, H. (2004). "Behandlung von AOX haltigen Abwasserteilströmen aus pharmazeutischen Produktionsprozessen mit Nanofiltration und Umkehrosiose", Chemie Ingenieur Technik, pp. 321 - 325.
- 83 Gebauer, M., Lorch, H-W. (1995). "Produktionsintegrierte Prozesswasseraufbereitung in der Pharmazeutischen Industrie (Verfahrensvorstellung und erste Betriebserfahrungen)" Colloquium Produktionsintegrierter Umweltschutz - Bremen, .
- 84 Meyer, E. (2004). "Abwasserbehandlung nach dem Stand der Technik am Beispiel eines pharmazeutischen Betriebes" Abwasser aus der chemischen und pharmazeutischen Industrie, .
- 86 Oza, H. (1998). "Options for improvements in H-acid manufacture", Chemical weekly, pp. 151 - 158.
- 88 Falcke (1997). "Biomonitoring of the effluents of the Organic Chemical Industry" Ecotoxicological Evaluation of Waste Water, *Berlin*.
- 89 3V Green Eagle (2004). "Solid-liquid separation", 3V Cogeim, [www.3v-cogeim.com](http://www.3v-cogeim.com).
- 90 3V Green Eagle (2004). "Advanced Technologies for waste water treatment", 3V Cogeim, [www.3v-cogeim.com](http://www.3v-cogeim.com).
- 91 Serr, B. (2004). "Information obtained from site visits in Finland, Sweden, Hungary, Austria, Switzerland, Germany and Italy."
- 92 Collivignarelli, C., Riganti, V., Galessi, R. (1999). "WET OXIDATION - Sperimentazione su Impianti Pilota del Trattamento del Refluo da Produzione di Caprolattame".
- 93 Leadbeater, N. (2004). "Making microwaves", Chemistry World, pp. 38-41.
- 94 O'Driscoll, C. (2004). "Small is bountiful - disposable microreactors bring chemical manufacture to the desktop", Chemistry World, pp. 26-30.
- 95 Up-To-Date Umwelttechnik AG (2005). "ConCat Abluftreinigungsanlagen - Zusatzinformationen", Up-To-Date Umwelttechnik AG.
- 96 Up-To-Date Umwelttechnik AG (2005). "ConCat Abluftreinigung", Up-To-Date Umwelttechnik AG.
- 97 Up-To-Date Umwelttechnik AG (2005). "PLASMACAT Clean air at low cost", Up-To-Date Umwelttechnik AG.
- 98 Up-To-Date Umwelttechnik AG (2005). "PLASMACAT Abluftreinigung - Zusatzinformationen", Up-To-Date Umwelttechnik AG.
- 99 D2 comments (2005). "TWG's comments on draft2 OFC".

- 
- 100 TAA (2000). "Technische Regel für Anlagensicherheit TRAS 410 Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen", Bundesanzeiger, 166a/2001.
- 102 VDI (2000). "VDI2440 Emissionsminderung Mineralölraffinerien", VDI.
- 103 European Commission (2005). "BREF on Waste Incineration".
- 104 BHR Group (2005). "Benefits of improving mixing processes".
- 105 Stankiewicz, A., Moulijn, J., Dekker, M. (Eds) (2004). "Re-engineering the chemical processing plant - Process Intensification", 0-8247-4302-4.
- 106 Koppke, K.-E., Wokittel, F. (2000). "Untersuchungen zum Einsatz abwasserloser Produktionsprozesse in der chemisch-pharmazeutischen Industrie", 299 26 306.
- 107 Kappe, C. O. (2004). "Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis", Angewandte Chemie International Edition, pp. 6250 - 6284.
- 108 European Commission (2003). "BREF on General Principles of Monitoring".
- 109 Ondrey, G. (2005). "A new process-monitoring tool passes field tests", Chemical Engineering, pp. 15.
- 110 A. Desai and R. Pahnngli (2004). "An Investigation into Constant Flux Transfer for Improved Reaction and Crystallisation", Department of Chemical Engineering, Imperial College.
- 116 Phosgene Panel (2005). "Phosgene Panel", American Chemistry Council.
- 117 TWG 2 comments (2005). "TWG's comments in the final TWG meeting", personal communication.



## 8 GLOSSAR

### 8.1 Abkürzungen und Erklärungen

A	Englisch	Deutsch
ADR	European agreement concerning the international carriage of dangerous goods by road	Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße
AOX	Adsorbable organic halogen. A measure of the adsorbable organically bound halogens in water. The analytical test consists in adsorbing the organic substances contained in the water sample on activated charcoal (halogen-free). The charcoal is then eluted with sodium nitrate solution to completely remove chloride ions (non-organically bound halogen). Afterwards, the charcoal is burned in a stream of oxygen and the resultant hydrogen chloride is quantitatively determined. Only chlorine, bromine and iodine (not the ecologically important fluorine compounds) are determined with this analytical method. Bromine and iodine are calculated as Cl. The analytical values are expressed as AOX in mg Cl/l of water or mg Cl/g of substance.	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen. Eine Bestimmungsmethode für organisch gebundenes Halogen in Wasser. Die Analyse beginnt mit der Adsorption der in der wässrigen Probe enthaltenen organischen Verbindungen an (halogenfreier) Aktivkohle. Die A-Kohle wird dann mit Natriumnitratlösung eluiert, um Chloridionen (nicht organisch gebundene Halogene) vollständig zu entfernen. Anschließend wird die A-Kohle im Sauerstoffstrom verbrannt und der entstehende Halogenwasserstoff quantitativ bestimmt. Mit dieser Methode werden nur Chlor, Brom und Jod bestimmt (nicht die ökologisch bedeutsamen Fluorverbindungen). Brom und Jod werden zu Cl umgerechnet. Die Analysenwerte werden als AOX in mg Cl/l Wasser der mg Cl/g Substanz angegeben.
API	Active pharmaceutical ingredient	Pharmazeutischer Wirkstoff, Arzneimittelwirkstoff
Aquatic toxicity	<p>A measure of the effects of a given pollutant on aquatic life. The most common parameters are:</p> <p>IC<sub>10</sub> = inhibition concentration of bacterial growth (10 % inhibition). Concentrations above the IC<sub>10</sub> value may strongly affect the efficiency of a biological treatment plant or even completely poison the activated sludge.</p> <p>LC<sub>50</sub> = lethal concentration (50 % mortality). It is used for fish and represents the water concentration at which a given substance causes the mortality of 50 % of the population.</p> <p>EC<sub>50</sub> = effect concentration (50 % effect). It is used for particularly sensitive organisms such as daphnia and algae.</p> <p>The level of aquatic toxicity of a given pollutant is defined as follows:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• highly toxic: &lt;0.1 mg/l</li> <li>• very toxic: 0.1 – 1 mg/l</li> <li>• toxic: 1.0 – 10 mg/l</li> <li>• moderately toxic: 10 – 100 mg/l</li> <li>• non toxic: &gt;100 mg/l.</li> </ul>	<p>Aquatische Toxizität: Ein Maß für die Wirkung eines gegebenen Schadstoffs auf aquatische Organismen. Die am meisten angewandten Parameter sind: IC<sub>10</sub> = Hemmung des Bakterienwachstums (Konzentration bei 10 % Hemmung). Bei Konzentrationswerten oberhalb des IC<sub>10</sub>-Wertes kann die Leistungsfähigkeit einer biologischen Kläranlage stark beeinträchtigt oder sogar der Belebtschlamm vollständig vergiftet werden. LC<sub>50</sub> = lethale Konzentration (50% Todesrate). Wird bei Fischttests angewandt und steht für die Konzentration eines gegebenen Stoffes im Wasser, bei der 50% der Population sterben. EC<sub>50</sub> = Effektkonzentration (50% Effekt). Wird bei besonders empfindlichen Organismen wie Daphnien und Algen angewandt. Für einen gegebenen Schadstoff wird die aquatische Toxizitätsstufe wie folgt definiert:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• hochoxisch: &lt;0,1 mg/l</li> <li>• stark toxisch: 0,1 – 1 mg/l</li> <li>• toxisch: 1,0 – 10 mg/l</li> <li>• gering toxisch: 10 – 100 mg/l</li> <li>• nicht toxisch: &gt;100 mg/l.</li> </ul>

## B

Biodegradability	A measure of the ability of an organic substance to be biologically oxidised by bacteria. It is measured by BOD tests (OECD tests 301 A to F) and relates to the biodegradation mechanisms taking place in biological waste water treatment works. It is usually expressed in % (of the substance).	Biologische Abbaubarkeit. Eine Bestimmung der biologischen Oxidierbarkeit eines organischen Stoffes durch Bakterien. Sie wird mittels BSB-Messungen ermittelt (OECD-Tests 301 A bis F) und bezieht sich auf die biologischen Abbaumechanismen, die in biologischen Abwasserbehandlungsanlagen stattfinden. Sie wird üblicherweise in % (des Stoffes) ausgedrückt.
Bioeliminability	A measure of the ability of an organic substance to be removed from the effluent as a consequence of all elimination mechanisms that can take place in a biological plant (including biodegradation). It is measured by the bio-elimination test OECD 302 B, which determines the total effect of all elimination mechanisms in a biological treatment plant: <ul style="list-style-type: none"> <li>• biodegradation (measured over a long period – up to 28 days – in order to account for the biodegradation of substances that necessitate the development of specially acclimatised bacteria capable of digesting them)</li> <li>• adsorption on activated sludge</li> <li>• stripping of volatile substances</li> <li>• hydrolysis and precipitation processes</li> </ul> It is usually expressed in % (of the substance).	Bioeliminierbarkeit: Ein Maß dafür, inwieweit ein organischer Stoff geeignet ist, durch sämtliche in einer biologischen Kläranlage stattfindenden Prozesse (einschließlich biologischem Abbau) aus dem Abwasser entfernt zu werden. Sie wird mit dem Bioeliminationstest OECD 302 B gemessen, der die Gesamtwirkung sämtlicher Eliminationsmechanismen in einer biologischen Kläranlage erfasst: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Biologischer Abbau (mit Messung über einen langen Zeitraum – bis zu 28 Tagen -, um auch den biologischen Abbau von Stoffen zu erfassen, bei denen sich zunächst speziell adaptierte Bakterien entwickeln müssen, die diese Stoffe verstoffwechseln können )</li> <li>• Adsorption am Belebtschlamm</li> <li>• Ausblasen von flüchtigen Stoffen</li> <li>• Hydrolyse- und Fällungsvorgänge</li> </ul> Sie wird üblicherweise in % (des Stoffes) angegeben.
BOD <sub>5</sub>	Biological oxygen demand within 5 days A measure of the oxygen consumed by bacteria to biochemically oxidise organic substances present in water to carbon dioxide and water. The higher the organic load, the larger the amount of oxygen consumed. As a result, with high organic concentrations in the effluent, the amount of oxygen in water may be reduced below acceptable levels for aquatic life. BOD tests are carried out at 20 °C in dilute solution and the amount of oxygen consumed is determined after 5, 7 or, less commonly, 30 days. The corresponding parameters are called BOD <sub>5</sub> , BOD <sub>7</sub> and BOD <sub>30</sub> . The analytical values are usually expressed in: <ul style="list-style-type: none"> <li>• mg O<sub>2</sub>/l (effluent) or</li> <li>• mg O<sub>2</sub>/g (substance).</li> </ul>	Biologischer Sauerstoffbedarf innerhalb von 5 Tagen. Ein Maß für den von Bakterien verbrauchten Sauerstoff bei der biochemischen Oxidation von im Wasser enthaltenen organischen Stoffen zu Kohlendioxid und Wasser. Je größer die organische Fracht ist, desto größer ist auch die Menge an verbrauchtem Sauerstoff. Dies kann bewirken, dass bei hohen organischen Konzentrationswerten im Abwasser der Sauerstoffgehalt im Wasser soweit gesenkt wird, dass er für die aquatischen Lebewesen nicht mehr ausreicht. BSB-Messungen werden bei 20°C in verdünnter Lösung durchgeführt; der verbrauchte Sauerstoff wird nach 5, 7 oder weniger üblich 30 Tagen bestimmt. Die zugehörigen Parameter werden als BSB <sub>5</sub> , BSB <sub>7</sub> und BSB <sub>30</sub> bezeichnet. Die Analysenwerte werden gewöhnlich als <ul style="list-style-type: none"> <li>• mg O<sub>2</sub>/l (Abwasser) oder</li> <li>• mg O<sub>2</sub>/g (Stoff) wiedergegeben.</li> </ul>
BREF	BAT reference documents	BVT-Referenzdokument, BVT-Merkblatt

## C

CA	Carbon adsorption and disposal	Adsorption an Aktivkohle und Entsorgung
CAS	Chemical Abstracts Service	Chemical Abstracts Service
CEEC	Central Eastern European Countries	Mittel- und osteuropäische Länder



CEFIC	European Chemical Industry Council	Europäischer Chemieverband
CFCs	Chlorofluorocarbons	FCKWs, Fluorchlorkohlenwasserstoffe
CFR	Code of Federal Regulations. The codification of the general and permanent rules published in the Federal Register by the executive departments and agencies of the US Federal Government	Bundesverordnungen der Vereinigten Staaten von Amerika. Die Kodifizierung der allgemeinen und ständigen Regelungen, die von den zuständigen Abteilungen und Ämtern der US-Bundesregierung im Bundesregister veröffentlicht werden.
CHF	Swiss Franc	Schweizer Franken
eGMP	Current good manufacturing practice in manufacturing, processing, packing, or holding of drugs	Aktuelle Gute Herstellungspraxis bei der Herstellung, Verarbeitung, Verpackung oder Lagerung von Arzneimitteln
CHCs	Chlorinated hydrocarbons	CKWs, Chlorkohlenwasserstoffe
CIP	Cleaning-in-place	Reinigung im Einbauzustand
cmr	carcinogenic, mutagenic, reprotoxic	Krebserzeugend, erbgutschädigend, fortpflanzungsgefährdend
COD	Chemical oxygen demand A measure of the amount of oxygen required to chemically oxidise organic and inorganic substances in water. COD tests are carried out at ca. 150 °C in the presence of a strong oxidant (usually potassium dichromate). To evaluate the oxygen consumption, the amount of chromium VI reduced to chromium III is determined and the obtained value is converted into oxygen equivalent. The analytical values are usually expressed in: <ul style="list-style-type: none"> <li>• mg O<sub>2</sub>/l (effluent) or</li> <li>• mg O<sub>2</sub>/g (substance).</li> </ul>	CSB, Chemischer Sauerstoffbedarf: Ein Maß für die Menge Sauerstoff, die benötigt wird, um organische und anorganische Wasserinhaltsstoffe chemisch zu oxidieren. CSB-Messungen werden bei ca. 150°C in Gegenwart eines starken Oxidationsmittels (gewöhnlich Kaliumdichromat) durchgeführt. Um den Sauerstoffverbrauch zu ermitteln, wird die von Chrom(VI) zu Chrom(III) reduzierte Menge Chrom bestimmt und der erhaltene Wert in die äquivalente Menge Sauerstoff konvertiert. Die Analysenwerte werden üblicherweise als <ul style="list-style-type: none"> <li>• mg O<sub>2</sub>/l (Abwasser) oder</li> <li>• mg O<sub>2</sub>/g (Stoff) ausgedrückt.</li> </ul>
Containment boom	A floating or stationary device composed of plastic, natural or synthetic materials which can be used to contain an array of spills, e.g. petroleum, within or outside a particular area. Booms come in many different shapes, sizes, and styles and can be used on land or on water.	Rückhaltesperre: Eine treibende oder ortsgebundene Einrichtung aus Kunststoff, natürlichen oder synthetischen Materialien, die eingesetzt werden kann, um eine Fläche mit ausgelaufenen Flüssigkeiten, z.B. Mineralöl, innerhalb oder außerhalb eines bestimmten Gebietes einzugrenzen. Es gibt Sperren in vielen verschiedenen Formen, Größen und Arten; sie können an Land oder auf dem Wasser eingesetzt werden.
CP	Mass flowrate multiplied with the specific heat capacity	Massenstrom multipliziert mit der spezifischen Wärmekapazität
<b>D</b>		
DeNO <sub>x</sub>	Elimination of nitrogenoxides from waste gases	Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen
DMF	Dimethylformamide	Dimethylformamid
DEM	German Mark (Deutsche Mark)	DM, Deutsche Mark
DMSO	Dimethyl sulfoxide	Dimethylsulfoxid
DOC	Dissolved organic carbon	Gelöster organischer Kohlenstoff
<b>E</b>		
EC	European Community	EG, Europäische Gemeinschaft

EC <sub>50</sub>	Acute toxicity level The EC <sub>x</sub> procedure uses statistical data analysis where at least five data pairs of concentration and response are needed. The response needs to be between 0 and 100 %. The EC <sub>50</sub> level represents the concentration which causes a measurable negative effect on 50 % of the test population. See also "LID"	Akute Toxizität; Das EC <sub>x</sub> –Verfahren umfasst eine statistische Datenauswertung, für die mindestens fünf Konzentration-Wirkung-Wertepaare benötigt werden. Die Wirkung muss dabei zwischen 0 und 100 % liegen. Der EC <sub>50</sub> -Wert gibt die Konzentration an, die bei 50% der Testpopulation einen messbaren negativen Effekt hervorruft. Siehe auch "LID".
ECPA	European Crop Protection Association	Europäischer Verband der Hersteller von Pflanzenschutzmitteln
EFTA	European Free Trade Association	Europäische Freihandelsvereinigung
EHS	Environment, Health and Safety	Umwelt- und Arbeitsschutz
EIPPCB	European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau	Europäisches Büro zur Vermeidung und Verminderung von Umweltverschmutzung
ELV	Emission limit value	Emissionsgrenzwert
EMAS	Eco-management and audit scheme	System für das Umweltmanagement und die Umweltbetriebsprüfung; Öko-Audit
EMPA	Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt	Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt
EOX	Extractable organic halogen	Extrahierbare organische Halogenverbindungen
EPA	Environmental Protection Agency	Umweltbehörde (USA)
ESIG	European Solvents Industry Group	Europäischer Lösemittelindustrieverband
ESIS	European Existing Substances Information System	Europäisches Informationssystem zu chemischen Altstoffen
EtO	Ethylene oxide	Ethylenoxid
EU	European Union	Europäische Union
EUR	Euro	Euro
<b>F</b>		
FDA	US Federal Drug Administration	US-Zulassungsbehörde für Lebensmittel und Medikamente
FID	Flame ionisation detector	Flammenionisationsdetektor
<b>G</b>		
GDCh	Gesellschaft Deutscher Chemiker	Gesellschaft Deutscher Chemiker
GMO	Genetically modified organism	Genetisch veränderte Organismen
GMP	Good manufacturing practice	Gute Herstellungspraxis
<b>H</b>		
HHC	Halogenated hydrocarbons	HKW, Halogenkohlenwasserstoffe
HMX	High Melting eXplosive, also known as Octogen and Cyclotetramethylene tetranitramine	Hochschmelzender Explosivstoff, auch bekannt als Octogen und Cyclotetramethylen tetranitramin
HNS	Hexanitrostilbene	Hexanitrostilben
<b>I</b>		
IBC	Intermediate Bulk Container	Zwischenspeicher
IEP	Irish Pound	Irisches Pfund

IMS	Industrial methylated spirits	Brennspiritus
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control	Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung
IQ	Installation qualification	Installationsqualifizierung
ISO	International Organisation for Standardisation	Internationale Organisation für Standardisierung
I-TEQ	International toxicity equivalent of dioxins/furans	Internationale Toxizitätsäquivalente für Dioxine/Furane.
<b>L</b>		
L(CT)	Lethal concentration for a given exposure period	Tödliche Konzentration bei gegebener Expositionsdauer.
LEL	Lower explosion limit	Untere Explosionsgrenze
LID <sub>F,D,A,L,EU</sub>	Lowest ineffective dilution Dilution of the total effluent is carried out until no effects on the test organisms are observed. Test organisms are usually fish (F), daphnia (D), algae (A), luminescent bacteria (L), genotoxicity (EU). The LID testing does not require a concentration – response relationship and thus the test procedure is simpler than in the determination of EC <sub>50</sub> , but no statistical evaluation and confidence limits are available. For carrying out the LID <sub>F</sub> test fish are increasingly replaced by fish eggs, however, the term “LID <sub>F</sub> ” does not change and the levels are well consistent.	G <sub>F,D,A,L,EU</sub> . Niedrigste unwirksame getestete Verdünnung. Die Verdünnung der Gesamtabwasserprobe wird solange weitergeführt, bis bei den Testorganismen keine Wirkung mehr beobachtet wird. Die Testorganismen sind üblicherweise Fische (F), Daphnien (D), Algen (A), Leuchtakterien (L), Erbgutveränderung (EU). Die Bestimmung der LID- bzw. G <sub>x</sub> -Werte erfordert keine Aufstellung einer Konzentration-Wirkungs-Beziehung; damit ist das Verfahren einfacher als die EC <sub>50</sub> -Bestimmung, liefert aber keine statistische Validierung und Vertrauensbereiche. Für die Bestimmung der G <sub>F</sub> -Werte wird der Fischtest zunehmend durch den Fischeitest G <sub>Ei</sub> ersetzt, mit guter Übereinstimmung der Werte.
<b>M</b>		
MAOS	Microwave Assisted Organic Synthesis	Mikrowellengestützte organische Synthese
MEK	Methyl ethyl ketone	Methylethylketon
MIBK	Methyl isobutyl ketone	Methylisobutylketon
MITI	Ministry of International Trade and Industry, Japan	Ministerium für internationalen Handel und Industrie, Japan
MTBE	Methyl tertiary butyl ether	Methyltertiärbutylether
MW	Megawatt	Megawatt
<b>N</b>		
NC	Nitrocellulose	Nitrozellulose
NCE	New chemical entity	Neuer Wirkstoff
NG	Nitroglycol	Nitroglykol
nm	Nanometer	Nanometer
<b>O</b>		
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development	Organisation für internationale Zusammenarbeit und Entwicklung
OFC	Organic fine chemicals	Organische Feinchemikalien
OQ	Operational qualification	Funktionelle Prüfung

<b>P</b>		
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbons	PAK, Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAN	Peroxacil nitratates	Peroxyacylnitrat
PCB	Polychlorinated biphenyls	Polychlorierte Biphenyle
PCDD	Polychlorodibenzo dioxins	Polychlorierte Dibenzodioxine
PCDF	Polychlorodibenzo furans	Polychlorierte Dibenzofurane
PEG	Polyethylene glycol	Polyethylenglykol
PETN	Pentaerythritol tetranitrate	Pentaerythrittetranitrat
PI	Process intensification	Prozessintensivierung
PLC	Programmable Logic Controller	Programmierbarer logischer Regler
POP	Persistent organic pollutant	Persistenter organischer Schadstoff
ppm	Parts per million	Teile pro Million
PTFE	Polytetrafluoro ethylene, better known by the trade name Teflon®	Polytetrafluorethylen, besser bekannt als Handelsbezeichnung Teflon®
Purgeable CHCs	Purgeable chlorinated hydrocarbons typically include those chlorinated compounds which can be removed from water by stripping. Other techniques for removal of purgeable CHCs from water are rectification, extraction and combinations of these techniques, including stripping.	Ausblasbare bzw. strippbare CKW beinhalten entsprechend der Kennzeichnung die chlorierten Verbindungen, die durch Strippen aus dem Wasser entfernt werden können. Andere Techniken zur Entfernung von ausblasbaren CKW aus Wasser sind Rektifikation, Extraktion und Kombinationen dieser Techniken einschließlich Strippen.
PV	Process validation	Prozessvalidierung
<b>R</b>		
R&D	Research and development	F&E, Forschung und Entwicklung
Refractory organic load	Part of the organic load in a waste water stream that is not bioeliminable according to inherent bioeliminability testing, e.g. Zahn-Wellens test.	Refraktäre organische Fracht; der Teil der organischen Fracht eines Abwasserstromes, der gemäß Test auf potentielle Bioelimination wie z.B. Zahn-Wellens-Test nicht biologisch eliminierbar ist.
R-phrases	R-phrases are standard phrases indicating the special risk arising from the dangers involved in using the dangerous substance. The wording of the R-phrases is laid down in Annex III of the Directive 67/548/EEC on the approximation of laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances.	R-Sätze sind Standardsätze, die die mit dem Gebrauch eines Gefahrstoffes verbundenen speziellen Risiken anzeigen. Die Formulierung der R-Sätze ist im Anhang III der Richtlinie 67/548/EWG zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe enthalten.
R40	Limited evidence of a carcinogenic effect (see also "R-phrases" above)	Verdacht auf krebserzeugende Wirkung (siehe auch oben "R-Sätze")
R45	May cause cancer (see also "R-phrases" above)	Kann Krebs erzeugen (siehe auch oben "R-Sätze")
R46	May cause heritable genetic damage (see also "R-phrases" above)	Kann vererbare Schäden verursachen (siehe auch oben "R-Sätze")
R49	May cause cancer by inhalation (see also "R-phrases" above)	Kann Krebs erzeugen beim Einatmen (siehe auch oben "R-Sätze")
R60	May impair fertility (see also "R-phrases" above)	Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen (siehe auch oben "R-Sätze")

R61	May cause harm to the unborn child (see also "R-phrases" above)	Kann das Kind im Mutterleib schädigen (siehe auch oben "R-Sätze")
RTD	Research, technology and development	Forschung, Technik und Entwicklung
<b>S</b>		
SCAS	Semi-continuous activated sludge	Halbkontinuierlicher Belebtschlammtest
SCR	Selective catalytic reduction	Selektive katalytische Reduktion
SNCR	Selective non-catalytic reduction	Selektive nicht-katalytische Reduktion
SME	Small or medium sized enterprise	KMU, kleine und mittlere Unternehmen
SOP	Standard Operating Procedure	Standardarbeitsanweisung
<b>T</b>		
T+	Very toxic (compound) by inhalation, in contact with skin and if swallowed	Sehr giftige (Verbindung) bei Einatmen, Hautkontakt oder Verschlucken
TAA	Technical Committee for Plant Safety at the German Federal Ministry of Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety	Technischer Ausschuss Anlagensicherheit beim deutschen Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
TATB	1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene	1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzol
TDS	Total dissolved solids	Gesamtsalzgehalt, Gesamtgehalt an gelösten Feststoffen
THF	Tetrahydrofuran	Tetrahydrofuran
TMT	Trimercaptotriazine	Trimercaptotriazin
TNT	2,4,6-Trinitrotoluene	2,4,6-Trinitrotoluol
TO	Thermal oxidiser	Nachverbrennungsanlage
TOC	Total organic carbon	Organischer Gesamtkohlenstoff
TPP	Triphenylphosphine	Triphenylphosphin
TPPO	Triphenylphosphine oxide	Triphenylphosphinoxid
TWG	Technical Working Group	Technische Arbeitsgruppe
<b>U</b>		
UBA	Umweltbundesamt	Umweltbundesamt
UK	United Kingdom	Vereinigtes Königreich (GB)
US	United States of America	Vereinigte Staaten von Amerika
USD	US Dollar	US-Dollar
UV	Ultraviolet	Ultraviolett
<b>V</b>		
VOC	Volatile Organic Compound	Flüchtige organische Verbindungen

## Glossar

---

VSS	Volatile Suspended Solids	Glühverlust
v/v	Volume by volume ratio	Volumenanteile

### W

---

WEA	Whole Effluent Assessment Assessment of ecotoxicological effects (persistence, bioaccumulation and toxicity) in the whole effluent sample. Two procedures are commonly used to express to toxicity levels: EC <sub>50</sub> or LID.	Ganzheitliche Gesamtabwasserbewertung. Erfassung der ökotoxischen Wirkungen (Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität) in der Gesamtabwasserprobe. Zwei Vorgehensweise werden üblicherweise verwendet, um die Toxizität zu quantifizieren: EC <sub>50</sub> - oder G-Wert.
WESP	Wet Electrostatic Precipitator	Nasselektrofilter
wt-%	Weight percentage	Gew-%, Gewichtsprozent
w/w	Weight by weight ratio	Gewichtsanteile
WWTP	Waste Water Treatment Plant	AWBA, Abwasserbehandlungsanlage

## 8.2 Wörterbuch

English	Deutsch	Français	Español
abatement	Minderung	réduction, suppression	limpieza
activated carbon	Aktivkohle	charbon actif	carbón activo
active ingredient	Wirksubstanz	ingrédient actif	componente activo
AOX	AOX	AOX	AOX
batch	Charge	lot	batch
batch production	chargenweise Herstellung	production en discontinue	producción en batch
BOD	BSB	DBO	DBO
broth	Brühe	bouillon	caldo
by-products	Nebenprodukte	sous-produits	subproducto
COD	CSB	DCO	DQO
condenser	Rückflusskühler	condenseur	condensador
degradability	Abbaubarkeit	dégradabilité	degradabilidad
distillation residue	Distillationsrückstand	résidu de distillation	residuo de destilación
effluent	Abwasser	effluent	aguas residuales
emission inventory	Emissionskataster	inventaire des émissions	catastro de emisiones
exhaust gas	Abgas	rejet gazeux	emisión gaseosa
fire fighting water	Löschwasser	eau d'incendie	agua contraincendio
heavy metal	Schwermetall	métaux lourds	metal pesado
intermediate	Zwischenprodukt	produit intermédiaire	producto intermedio
isomer	Isomer	isomère	isómero
mass balance	Massenbilanz	bilan matière	balance de materias
mother liquor	Mutterlauge	eaux mères	aguas madres
organic load	organische Fracht	charge organique	carga orgánica
phase	Phase	phase	fase
pigging technology	Molchtechnik	technique de raclage des canalisations	transporte y limpieza simultaneous
point source (emission)	Emissionsquelle	point source	punto de emisión
precipitation	Fällung	precipitation	precipitación
pretreatment	Vorbehandlung	pré-traitement	pre-tratamiento
recovery	Rückgewinnung	récupération	recuperación
rinsing/cleaning water	Spülwasser	rincage/eau de rincage	aguas de limpieza
salting out	Aussalzen	précipitation par ajout de sel	precipitar con sal
scrubber	Wäscher	épurateur (laveur de gaz)	lavador de gases
stirred-tank reactor	Rührkesselreaktor	reacteur sous agitation	reactor de tanque agitado
stripping	Strippen	stripage, separation	agotamiento
thermal oxidation	thermische Nachverbrennung	oxidation thermique	oxidación termica
TOC	TOC	DBO	COT
total effluent	Gesamtabwasser	effluents totaux	efluente total
VOC	VOC	COV	COV
wash-water	Waschwasser	eau de lavage	aguas de lavado
waste water stream	Abwasserteilstrom	écoulement des eaux usées	corriente segregada
work-up	Aufarbeitung	finition, fabrication	procesar
yield	Ausbeute	rendement	rendimiento





## 9 ANNEXES

### 9.1 Description of reference plants

Table 9.1 lists the reference plants from which information or data were used in this document, as far as the information source named a particular plant. Other information or data used arise from contributions where no particular plant was named. The sequence of the numbering has no particular significance, but the number can be used to identify a certain reference plant throughout this document. The letters after the number indicate the production spectrum as follows:

	Number of appearances
A API	51
B Biocides and/or plant health products	14
D Dyes and/or pigments	13
E Explosives	8
F Flavours and/or fragrances	6
I Intermediates	73
L Large integrated multiproduct site	2
O Optical brighteners	2
V Vitamins	3
X Other OFC	27

Plant	Production
001A,I	API, intermediates
002A	API
003F	Fragrances
004D,O	Optical brighteners, dyes
005A	API
006A,I	API, intermediates
007I	Intermediates
008A,I	API, intermediates
009A,B,D	API, active plant protection agents, dyes
010A,B,D,I,X	API, active plant protection agents, dyes, intermediates, further organic fine chemicals, sulphuric acid, acetaldehyde, C1-CHC
011X	Light stabilisers, antioxidants, corrosion inhibitors, additives, stabilisers
012X	Organic and inorganic specialities
013A,V,X	API, vitamins, organic fine chemicals
014V,I	Vitamins, intermediates
015D,I,O,B	Dyes, intermediates, optical brighteners, antimicrobica
016A,I	API, intermediates
017A,I	API, intermediates
018A,I	API, intermediates
019A,I	API, intermediates
020A,I	API, intermediates
021B,I	Intermediates, biocides

<b>Plant</b>	<b>Production</b>
022F	Flavours/fragrances
023A,I	API, intermediates
024A,I	API, intermediates
025A,I	API, Intermediates
026E	Explosives
027A,I	API, intermediates
028A,I	API, intermediates
029A,I	API, intermediates
030A,I	API, intermediates
031A,I	API, intermediates
032A,I	API, intermediates
033L	Large integrated multiproduct site
034A,I	API, Intermediates
035D	Dyes
036L	Large integrated multiproduct site
037A,I	API, intermediates
038F	Fragrances
039A,I	API, intermediates
040A,B,I	API, biocides, intermediates
041A,I	API, intermediates
042A,I	API, intermediates
043A,I	API, intermediates
044E	Explosives
045E	Explosives
046I,X	Intermediates, custom synthesis
047B	Biocides, plant health products
048A,I	API, intermediates
049A,I	API, intermediates
050D	Dyes and pigments
051I,X	Intermediates, multiproduct
052I,X	Intermediates, multiproduct
053D,X	Pigments, printing auxiliaries
054A,I	API, intermediates
055A,I	API, intermediates
056X	Textile auxiliaries
057F	Fragrances/flavours
058B	Herbicides, molluscicides
059B,I	Biocides, intermediates, multiproduct
060D,I	Dyes, intermediates
061X	Speciality surfactants
062E	Explosives

<b>Plant</b>	<b>Production</b>
063E	Explosives
064E	Explosives
065A,I	API, intermediates
066I	Intermediates
067D,I	Dyes and pigments, intermediates
068B,D,I	Dyes, plant health products, intermediates
069B	Plant health products
070X	Speciality surfactants
071I,X	Speciality surfactants
072I,X	Additives
073F	Fragrances, flavours
074F	Fragrances, flavours
075I,X	Intermediates, other organic fine chemicals
076X	Speciality surfactants
077X,I	Additives, speciality surfactants, intermediates
078X,I	Intermediates, other organic fine chemicals
079D	Dyes and pigments
080I	Intermediates
081A,I	API, intermediates
082A,I	API, intermediates
083A,I	API, intermediates
084A,I	API, intermediates
085B	Biocides and plant health products, intermediates
086A,I	API, intermediates
087I	Intermediates
088I,X	Textile chemicals, detergents, additives, intermediates
089A,I	API, intermediates
090A,I,X	API, intermediates, food additives
091D,I	Dyes, intermediates for dyes
092B,I	Insecticides, herbicides, fungicides, intermediates
093A,I	API, intermediates
094I	Intermediates
095A,I	API, intermediates
096A,I	API, intermediates
097I	Intermediates
098E	Explosives
099E	Explosives
100A,I	API, intermediates
101D,I,X	Dyes, intermediates, other organic fine chemicals
102X	Not provided
103A,I,X	API, intermediates, analytical reagents, other organic fine chemicals

---

<b>Plant</b>	<b>Production</b>
104X	Speciality rubbers and additives
105X	Not provided
106A,I	API, intermediates
107X	Not provided
108B,I	Agrochemicals, intermediates
109A,V	API, intermediates
110B	Agrochemicals
111A,I	API, intermediates
112X	Additives
113I,X	Surfactants for cosmetics
114A,I	API, intermediates
115A,I	API, intermediates

**Table 9.1: Description of reference plants**