

## **Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 42**

**- Alkalichloridelektrolyse -**

**der Verordnung über Anforderungen an das  
Einleiten von Abwasser in Gewässer**

**Stand 22. Mai 2025**

**Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer  
(Abwasserverordnung - AbwV)**

Anhang 42 Alkalichloridelektrolyse

**A    Anwendungsbereich**

- (1) Dieser Anhang gilt für Abwasser, dessen Schadstofffracht im Wesentlichen aus Alkalichloridelektrolysen stammt.
- (2) Dieser Anhang gilt nicht für Abwasser aus Kühlsystemen und aus der Betriebswasseraufbereitung sowie aus Schmelzflusselektrolysen von Natriumchlorid und aus Alkalichloridelektrolysen zur Herstellung von Alkoholaten und Dithioniten.
- (3) Die in Teil C, E und F genannten Anforderungen sind Emissionsgrenzwerte im Sinne von § 1 Absatz 2 Satz 1.

**B    Allgemeine Anforderungen**

- (1) Abwasser aus der Betriebseinheit Alkalichloridelektrolyse ist so weit, wie es aus technischen Gründen möglich ist, in den Produktionsprozess zurückzuführen.
- (2) Quecksilber und Asbest dürfen im Abwasser nicht enthalten sein. Diese Anforderungen gelten als eingehalten, wenn in der Betriebseinheit Alkalichloridelektrolyse Quecksilber und Asbest nicht im Produktionsverfahren eingesetzt werden.
- (3) Der Anfall von Abwasser und die Emissionen von Chlorid sind so gering wie möglich zu halten. Dies soll insbesondere durch folgende Maßnahmen erfolgen:
1. Recycling von Prozessströmen aus der Betriebseinheit Alkalichloridelektrolyse,
  2. Konzentration von Solefiltrationsschlamm,
  3. Recycling salzhaltigen Abwassers aus anderen Produktionsprozessen,
  4. Nutzung von Abwasser zur Solung.

Bei Anwendung des Membranverfahrens sollen zusätzlich folgende Maßnahmen ergriffen werden:

1. Rückführung der Sole,
  2. Aufreinigung der Sole vor Rückführung in die Elektrolyse durch Nanofiltration oder durch ein gleichwertiges Verfahren.
- (4) Die Emissionen von Chlorat sind so gering wie möglich zu halten. Dies soll insbesondere durch folgende Maßnahmen erfolgen:
1. Verwendung hochreiner Sole,
  2. Ansäuerung der Sole vor der Elektrolyse,

3. Reduktion von Chlorat mit Säure,
4. Katalytische Reduktion von Chlorat,
5. Verwendung chlorathaltiger Abwasserströme in anderen Produktionseinheiten.

Bei Anwendung des Membranverfahrens sollen zusätzlich folgende Maßnahmen ergriffen werden:

1. Einsatz von Hochleistungsmembranen,
  2. Einsatz von Hochleistungselektroden mit entsprechenden Beschichtungen.
- (5) Es sind Rückhaltekapazitäten für Abwasser und Maßnahmen für eine ordnungsgemäße Wiederverwendung, Behandlung oder Entsorgung zurückgehaltenen Abwassers in einem dem Risiko angemessenem Umfang vorzuhalten, um bei außerplanmäßigen Betriebszuständen unkontrollierte Emissionen zu verhindern. Der Einleiter hat eine entsprechende Risikobewertung vorzunehmen.
- (6) Der Nachweis für die Einhaltung der allgemeinen Anforderungen ist in einem betrieblichen Abwasserkataster zu erbringen. Das Abwasserkataster hat, über die Angaben gemäß Anlage 2 Nummer 1 hinaus Angaben zu abwassererzeugenden Synthesen, Verfahren und Anlagen, einschließlich einer Darstellung der chemischen Hauptreaktionen in Form von Umsetzungsgleichungen sowie der wichtigsten Nebenreaktionen zu enthalten.
- (7) Nicht behandlungsbedürftiges Abwasser ist getrennt von behandlungsbedürftigem Abwasser abzuleiten.

### **C Anforderungen an das Abwasser für die Einleitungsstelle**

(1) An das Abwasser werden für die Einleitungsstelle in das Gewässer folgende Anforderungen gestellt:

Parameter	Qualifizierte Stichprobe oder 2-Stunden-Mischprobe
CSB	50 mg/l
TOC	20 mg/l
Abfiltrierbare Stoffe	35 mg/l
Giftigkeit gegenüber Fischeiern $G_{Ei}$	2

### **D Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung**

An das Abwasser werden vor der Vermischung mit anderem Abwasser keine Anforderungen gestellt.

## **E Anforderungen an das Abwasser für den Ort des Anfalls**

- (1) Das Abwasser darf in der Stichprobe nicht mehr als 2,5 mg/l adsorbierbare organisch gebundenen Halogene (AOX) und 0,20 mg/l freies Chlor enthalten.
- (2) Die in Teil B Absatz (2) genannte Anforderung ist für den Ort des Anfalls einzuhalten.

## **F Anforderungen für vorhandene Einleitungen**

- (1) Abweichend von Teil D ist bei Einleitungen aus Anlagen, die vor dem 01.03.2024 rechtmäßig in Betrieb waren oder mit deren Bau zu diesem Zeitpunkt rechtmäßig begonnen worden ist, im Abwasser aus der Betriebseinheit Alkalichloridelektrolyse nach dem Diaphragmaverfahren vor der Vermischung mit anderem Abwasser für den Parameter AOX die Konzentration 3,0 mg/l in der Stichprobe einzuhalten.
- (2) Abweichend von Teil B Absatz 7 kann bei vorhandenen Anlagen zur Ableitung von behandlungsbedürftigem Abwasser, die vor dem 01.03.2024 rechtmäßig in Betrieb waren oder mit deren Bau zu diesem Zeitpunkt rechtmäßig begonnen worden ist, mit Zustimmung der zuständigen Behörde nicht behandlungsbedürftiges Abwasser zusammen mit behandlungsbedürftigem Abwasser abgeleitet werden.

## **G Abfallrechtliche Anforderungen**

Abfallrechtliche Anforderungen werden nicht gestellt.

## **H Betreiberpflichten**

- (1) Betreiber haben nachstehende Parameter im Abwasser an der Einleitungsstelle in das Gewässer in der durchflussproportionalen 24-Stunden-Mischprobe wie folgt zu messen:

Parameter	Mindesthäufigkeit
TOC	Wöchentlich
Abfiltrierbare Stoffe	Täglich
AOX	Monatlich
Schwermetalle, sofern in der wasserrechtlichen Zulassung begrenzt	Monatlich

Bei Abwasserströmen mit nachgewiesenen geringen Schwankungen im Volumenstrom und in der Konzentration können die Messungen nach Maßgabe behördlicher Festlegung auch in der zeitproportional entnommenen Probe erfolgen. Wird mit vorliegenden Datenreihen eine deutliche Stabilität der Messergebnisse

nachgewiesen, kann die Häufigkeit der Messungen nach näherer Maßgabe behördlicher Festlegung verringert werden.

(2) Am Ort des Anfalls sind mindestens folgende Messungen im Abwasser vorzunehmen:

Parameter	Probenahme	Mindesthäufigkeit
AOX, Chlorat, Chlorid und freies Chlor	Stichprobe	Monatlich
Kupfer, Nickel, Sulfat	Qualifizierte Stichprobe oder 2-Stunden-Mischprobe	Jährlich
Freies Chlor (Redoxpotential)	kontinuierlich	kontinuierlich

(3) Es ist ein Jahresbericht nach Anlage 2 Nummer 3 zu erstellen.

(4) Die Messungen der Parameter nach den Absätzen 1 und 2 sind nach den Analyse- und Messverfahren nach Anlage 1 oder nach behördlich anerkannten Überwachungsverfahren durchzuführen. Die landesrechtlichen Vorschriften für die Selbstüberwachung bleiben von den Betreiberpflichten nach den Absätzen 1 bis 3 unberührt.

**Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 42**  
**der Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer**

**- Alkalichloridelektrolyse -**

1.	Beschreibung des Anwendungs- und Herkunftsbereichs .....	1
1.1	Beschreibung des Anwendungsbereichs (Teil A) .....	1
1.1.1	Herkunft des Rohabwassers (Teil A Absatz 1 und 2).....	1
1.1.2	Emissionsgrenzwerte (Teil A Absatz 3) .....	1
1.2	Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit .....	1
1.2.1	Einsatzstoffe .....	1
1.2.2	Produktionsprozess .....	2
1.2.2.1	Verfahrensschritte .....	2
1.2.2.2	Membranverfahren.....	4
1.2.2.3	SVK-Membranverfahren (Sauerstoffverzehr-Kathode) .....	5
1.2.2.4	Diaphragmaverfahren .....	7
1.2.3	Abwasserverhältnisse .....	8
2.	Erläuterungen zu den Anforderungen nach dem Stand der Technik.....	12
2.1	Allgemeine Anforderungen (Teil B).....	12
2.1.1	Rückführung von Abwasser aus der Betriebseinheit Alkalichloridelektrolyse in den Produktionsprozess (Teil B, Absatz 1).....	12
2.1.2	Quecksilber und Asbest dürfen im Abwasser nicht enthalten sein (Teil B, Absatz 2) .....	13
2.1.3	Geringhalten des Anfalls von Abwasser und der Emissionen von Chlorid (Teil B, Absatz 3) .....	13
2.1.4	Reduktion von Chloratmissionen (Teil B, Absatz 4) .....	14
2.1.5	Rückhalt von Abwasser bei außerplanmäßigen Betriebszuständen (Teil B, Absatz 5) .....	16
2.1.6	Abwasserkataster (Teil B, Absatz 6) .....	18

2.1.7	Abwassertrennung (Teil B, Absatz 7).....	19
2.2	Anforderung an das Abwasser für die Einleitstelle (Teil C).....	19
2.3	Anforderung an das Abwasser vor der Vermischung (Teil D).....	20
2.4	Anforderungen an das Abwasser für den Ort des Anfalls (Teil E) .....	20
2.4.1	Grenzwerte oder Anforderungen am Ort des Anfalls (Teil E, Abs. 1)....	20
2.4.2	Stoffspezifische Einsatzvorbehalte / Einhaltefiktion (Teil E, Abs. 2).....	20
2.5	Anforderungen für vorhandene Einleitungen (Teil F).....	21
2.5.1	Anforderungen an den Parameter AOX aus der Betriebseinheit Alkalichlorelektrolyse nach dem Diaphragmaverfahren (Teil F, Abs. 1) .....	21
2.5.2	Abwassertrennung (Teil F, Abs. 2).....	21
2.6	Abfallrechtliche Anforderungen (Teil G).....	22
2.7	Betreiberpflichten (Teil H).....	22
2.7.1	Bedeutung der Anforderungen.....	22
2.7.2	Teil H Absatz 1.....	22
2.7.3	Teil H Absatz 2.....	23
2.7.5	Teil H Absatz 4.....	23
3.	Hinweise zur Fortschreibung .....	24
4.	Literatur .....	25
5.	Erarbeitung der Grundlagen .....	26

## **1.    Beschreibung des Anwendungs- und Herkunftsbereichs**

### **1.1    Beschreibung des Anwendungsbereichs (Teil A)**

#### **1.1.1    Herkunft des Rohabwassers (Teil A Absatz 1 und 2)**

Dieser Anhang gilt für Abwasser, dessen Schadstofffracht im Wesentlichen aus Alkalichloridelektrolysen stammt. Der Anwendungsbereich umfasst damit die wässrige Alkalichloridelektrolyse nach dem Membranverfahren (einschließlich dem Einsatz einer Sauerstoffverzehrkatode (SVK)) und dem Diaphragmaverfahren. 2022 werden in Deutschland 16 Anlagen nach dem Membranverfahren und zwei nach dem Diaphragmaverfahren betrieben. Nicht mehr betrachtet wird die seit 11.12.2017 nicht mehr zulässige Chlorherstellung nach dem Amalgamverfahren. Der Anhang gilt nicht für Schmelzflusselektrolysen von Natriumchlorid und für Alkalichloridelektrolysen zur Herstellung von Alkoholaten und Dithioniten. Er gilt ferner nicht für Abwasser aus Kühlsystemen und aus der Betriebswasseraufbereitung.

#### **1.1.2    Emissionsgrenzwerte (Teil A Absatz 3)**

Die in Teil C, Teil E Absatz 1 und Teil F Absatz 1 genannten Anforderungen sind gemäß Teil A Absatz 3 Emissionsgrenzwerte im Sinne von § 1 Absatz 2 Satz 1 AbwV. Damit richten sich die Grenzwerte der Abschnitte C, E und F direkt an den Einleiter. Gemäß § 57 Absatz 4 Satz 1 Nummer 2 WHG gelten sie für bestehende Einleitungen als im Einleitungsbescheid festgesetzt, soweit dort nicht schon weitergehende Anforderungen festgelegt sind (Bescheidfiktion).

### **1.2    Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit**

#### **1.2.1    Einsatzstoffe**

Als Ausgangsprodukt für die Elektrolyseverfahren wird überwiegend Natriumchlorid-Sole und in geringerem Umfang auch Kaliumchlorid-Sole eingesetzt.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die typische Zusammensetzung der Salze, welche in der Alkalichloridelektrolyse verwendet werden:



Tabelle 1: Typische Zusammensetzung der in der Alkalichlorelektrolyse verwendeten Salze (Quelle: CAK-BVT-Merkblatt)

Zusammensetzung	Salz-Quelle <sup>(1)</sup>		
	Steinsalz	Meersalz	Siedesalz
NaCl	93-99 %	99 %	99,95 %
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,2-1 %	0,2 %	0,04 %
Ca <sup>2+</sup>	0,05-0,4 %	0,04 %	0,0012 %
Mg <sup>2+</sup>	0,01-0,1 %	0,01 %	0,0001 %
(1) Zusammensetzung im Bezug zur Trockenmasse Quelle: Kirk-Othmer, 'Chlorine', Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2002.			

Bedingt durch die hohe Reinheit des Siedesalzes wird dieses fast immer mit Antiklumpmitteln, meistens Ferrocyaniden, behandelt.

## 1.2.2 Produktionsprozess und Verfahrensbeschreibung

### 1.2.2.1 Allgemeine Verfahrensschritte

Die folgenden Verfahrensschritte sind für die Produktion von Chlorgas, Wasserstoff und Natronlauge notwendig:

#### - **Aufbereitung der Sole, gegebenenfalls Herstellung von Siedesalz.**

Allen Produktionsprozessen ist eine primäre Aufbereitung der Sole vorgeschaltet. Diese Aufbereitung setzt sich zusammen aus einer Fällung mit nachgeschalteter Filtration und bezweckt die Entfernung von ungewollten Komponenten wie Sulfat-Anionen und Calcium-, Magnesium-, Barium- sowie anderen Metall-Kationen. Nach der primären Aufbereitung sollte die Sole idealerweise folgende Konzentrationen aufweisen:

- Calcium (Ca<sup>2+</sup>): < 2 mg/l
- Magnesium (Mg<sup>2+</sup>): < 1 mg/l
- Sulfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>): < 5 g/l

Der Filterschlamm wird durch Zentrifugation oder Filtration auf Feststoffgehalte von 50 – 60 % eingedickt und entsprechend den abfallrechtlichen Bestimmungen entsorgt. Sole für die Verwendung in Membranverfahren muss weitergehend aufbereitet werden, um eine dauerhaft hohe Leistung der Membran sicherzustellen. Diese sekundäre Aufbereitung setzt sich in den meisten Fällen aus einer zusätzlichen

Filtration, die je nach angewandtem Filtrationsverfahren ein- oder zweistufig erfolgen kann und einer anschließenden Feinreinigung über Ionentauscher zusammen. Um zudem die Anforderungen an die hochreine Sole für das Membranverfahren zu gewährleisten, werden störende Komponenten, wie Sulfat, in einem Teilstrom des Solekreislaufs über eine Nanofiltration (oder vergleichbare Verfahren) reduziert. Der an Sulfat abgereicherte Solestrom wird anschließend wieder in den Solekreislauf zurückgeführt. Mittels Ionentauscher soll die Gesamtkonzentration von Magnesium und Calcium auf  $< 20 \mu\text{g/l}$  reduziert werden.

- **Erwärmung der Sole mit Dampf beim Membranverfahren (s. Verfahrensbeschreibung);**
- **Elektrolyse (s. Verfahrensbeschreibung);**
- **Entchlorung und Aufsättigung der Sole (s. Verfahrensbeschreibung);**
- **Kühlung, Trocknung, Reinigung, Kompression, Verflüssigung des Chlorgases.**

Das Chlorgas aus der Elektrolysezelle hat eine Temperatur von etwa  $80 - 90^\circ\text{C}$  und ist wasserdampfgesättigt. Es wird entweder indirekt durch Wärmetauscher mit Titanoberfläche oder direkt durch Einsprühen von Wasser in den Chlorgasstrom abgekühlt. Das anfallende chlorhaltige Kondensat wird in den Prozess oder als Hilfsstoff in andere Prozesse zurückgeführt und das Kühlwasser im Kreislauf gefahren. Das abgekühlte Chlorgas wird mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und unter Kühlung komprimiert. Wenn das Chlorgas verflüssigt wird, reichern sich in der verbleibenden Gasphase nichtkondensierte gasförmige Verunreinigungen wie  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  an. Wasserstoff bildet bei Konzentrationen  $> 5\%$  ein zündfähiges Gemisch mit Chlor (Chlorknallgas). Das Restgas mit den Verunreinigungen kann einer  $\text{HCl}$ -Gas-Synthese (z. B. zur Salzsäureerzeugung), einer Eisenchloridherstellung oder einer Bleichlaugeproduktion zugeführt werden. Nicht nutzbare Restgasmengen werden in einer Chlorabsorptionseinheit behandelt.

- **Konzentrationseinstellung, Kühlung und Reinigung der Natronlauge;**

- **Kühlung und Verdichtung des Wasserstoffs.**

Der Wasserstoff wird intern oder nach Vermarktung für andere Synthesen verwendet (Hydrierung, Chlorwasserstoffherstellung) bzw. zur Energieerzeugung eingesetzt.

**1.2.2.2 Membranverfahren**

Alle seit 1987 neu in Betrieb genommenen Alkalichloridelektrolyse-Anlagen arbeiten nach dem Membranverfahren. Der Energieverbrauch ist bei diesem Verfahren, die Nachbehandlung der Produkte mit eingerechnet, im Allgemeinen geringer als bei dem Diaphragmaverfahren.

Beim Membranverfahren findet die Elektrolyse in einer Zelle statt, in der Kathode und Anode durch eine kationenleitende Membran getrennt sind. Die hochgereinigte Sole durchfließt den Anodenraum. An der Titan-Anode werden Chloridionen zu Chlor oxidiert. Die Natriumionen treten durch die chlorbeständige und natriumdurchlässige Membran (PTFE, SO<sub>3</sub>-dotiert) in den Kathodenraum ein, dem verdünnte Natronlauge aus einem Katholytkreislauf zugeführt wird. Aus dem demineralisierten Wasser, das dem Katholytkreislauf zugeführt wird, entsteht an der Nickel-Kathode Wasserstoffgas. Die verbleibenden OH<sup>-</sup>-Ionen und die aus dem Anodenraum eintretenden Natriumionen bilden Natronlauge, die sich im Katholytkreislauf auf bis zu ca. 32 – 35 % anreichert. Ein Teil der aufkonzentrierten Natronlauge wird aus dem Katholytkreislauf abgezogen und üblicherweise in einer Eindampfanlage bis auf etwa 50 % konzentriert, wenn sie nicht vor Ort in der anfallenden Konzentration verwendet werden kann. Die abgereicherte Sole wird aus dem Anodenraum abgezogen, durch Zugabe von Salzsäure und Natriumhydrogensulfit entchlort, mit Natriumchlorid gesättigt, gereinigt (wie in 1.2.2.1 beschrieben) und in die Produktion zurückgeführt.

Gleichung 1 zeigt die Gesamtreaktion im Kathodenraum:



Gleichung 2 zeigt die Gesamtreaktion im Anodenraum:



Gleichung 3 zeigt die Bruttogleichung der Gesamtreaktion im Standard-

Membranverfahren:

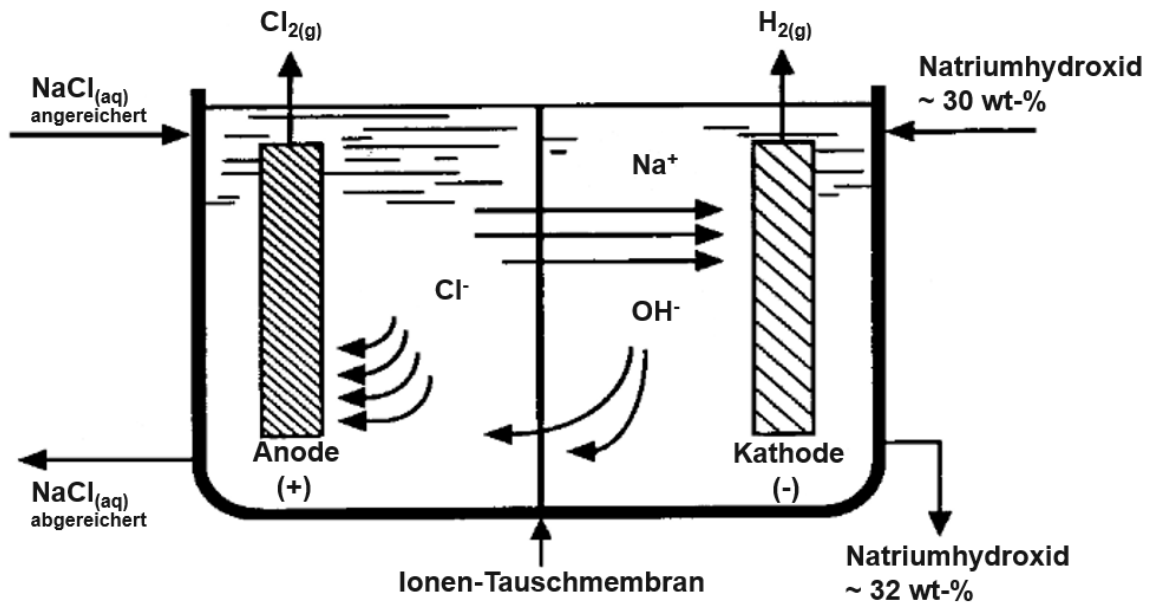
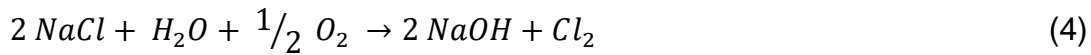


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Membranverfahrens (Quelle: CAK-BVT Merkblatt (modifiziert))

### 1.2.2.3 SVK-Membranverfahren (Sauerstoffverzehr-Kathode)

Ausgehend vom Membranverfahren wird beim SVK-Membranverfahren der Kathodenraum durch ein zusätzliches Element ergänzt. Beim SVK-Membranverfahren wird die Wasserstoffbildung durch Zugabe von Sauerstoff an einen Katalysator auf der Kathodenseite unter Bildung von Wasser verhindert. Um den optimalen Sauerstoffverbrauch bei diesem Verfahren zu erreichen, werden Teile des abgegebenen Sauerstoffs in einem Kreislaufsystem wieder den Elektrolysezellen zugeführt. Die verbleibenden  $\text{OH}^-$ -Ionen und die aus dem Anodenraum eintretenden Natriumionen bilden Natronlauge in Konzentrationen von 32 - 34 Gew %, die dem Membranverfahren entsprechen. Diese Natronlauge wird gekühlt, zusammengeführt und extern veräußert, wenn sie nicht vor Ort verwendet werden kann.

Gleichung 4 zeigt die Bruttogleichung der Gesamtreaktion beim SVK-Membranverfahren:



Der Vorteil des SVK-Membranverfahrens liegt in geringeren spezifischen Verbräuchen von elektrischer Energie bezüglich der Produkte Chlor und Natronlauge unter zusätzlichem Einsatz von reinem Sauerstoff und dem Verlust der Wasserstoffproduktion.

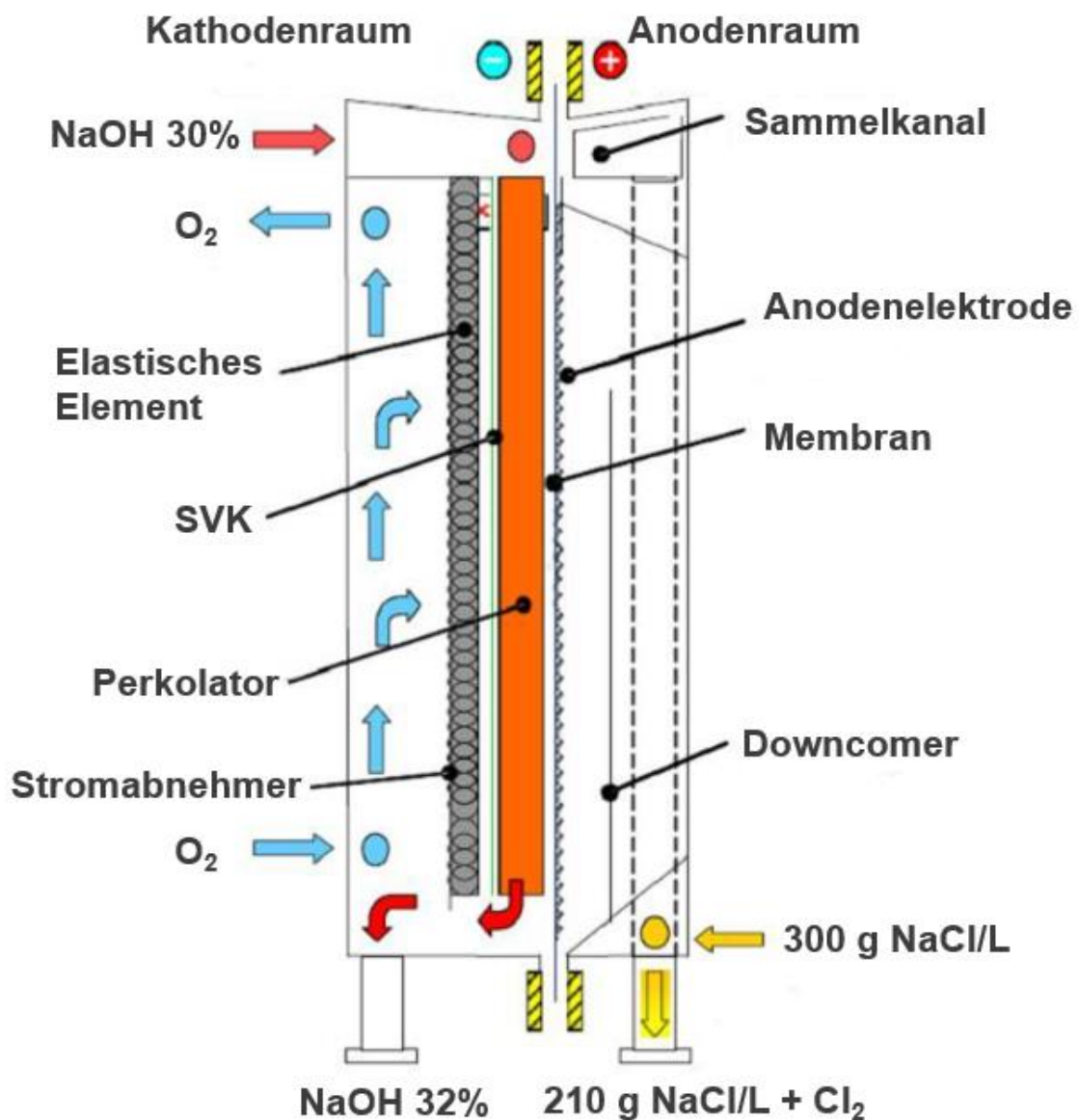


Abbildung 2: Schematische Darstellung des SVK-Membranverfahrens (Quelle: CAK-BVT Merkblatt (modifiziert))

#### **1.2.2.4 Diaphragmaverfahren**

Anoden- und Kathodenraum sind durch ein halbdurchlässiges Diaphragma getrennt, um die Bildung eines explosiven Gemisches aus Chlor- und Wasserstoffgas bzw. die Reaktion von Chlor mit Natronlauge zu Natriumhypochlorit zu verhindern. Die gesättigte Sole durchströmt den Anodenraum, in dem an der Titananode mit Sauerstoff verunreinigtes Chlor gebildet wird. Durch das Diaphragma fließt die Sole in den Kathodenraum. An der Stahl-Kathode wird Wasserstoff gebildet. Die Sole wird als „Zellenlauge“ mit einem Gehalt von ca. 10 – 12 % Natronlauge und ca. 18 % Natriumchlorid abgezogen. Die Natronlaugekonzentration lässt sich durch Reduzierung der Strömungsgeschwindigkeit der Sole erhöhen, allerdings sinkt gleichzeitig die Ausbeute der Anodenreaktion durch verstärkte Migration der OH<sup>-</sup>-Ionen in den Anodenraum. Die Zellenlauge wird auf einen Gehalt von etwa 50 % Natronlauge eingedampft, wenn sie nicht am anfallenden Standort in geringeren Konzentration verwendet werden kann. Dabei kristallisiert das in der Rohlauge enthaltene Natriumchlorid aus. Die so erhaltene Natronlauge hat einen Restgehalt an NaCl von etwa 1 – 1,5 %. Das auskristallisierte Salz ersetzt auf Grund seiner hohen Reinheit Siedesalz und wird in den Betrieben wieder eingesetzt.

Bei den in Deutschland eingesetzten Diaphragmen handelt es sich um vollständig asbestfreie Diaphragmen z. B. Polytetrafluorethylen. In Abbildung 3 ist schematisch das Diaphragmaverfahren dargestellt.

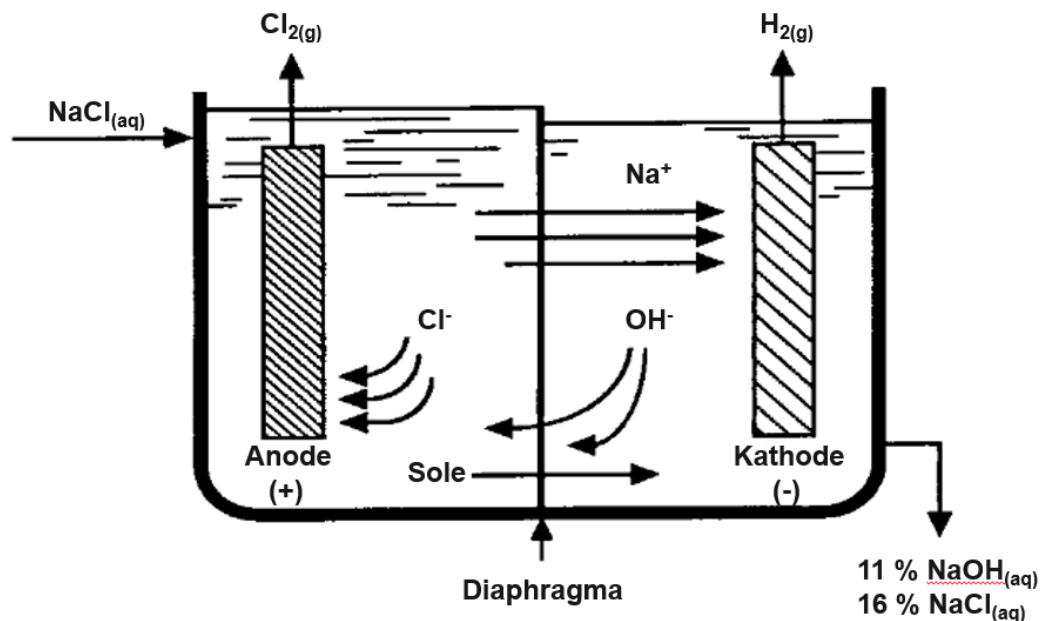


Abbildung 3: Prozessschema des Diaphragmaverfahrens. (Quelle: CAK-BVT Merkblatt (modifiziert))

### 1.2.3 Abwasserverhältnisse

Wasser wird für folgende Prozessschritte genutzt:

- Herstellung der Salzsole für die Elektrolyse,
- Zuführung in den Solekreislauf zur Einstellung der Solekonzentration,
- Sperrwasser für die Pumpen,
- Direkteinspritzung in der Chlorkühlung,
- Direkteinspritzung an Chlorgebläsen,
- Zuführung in den Laugen-Kreislauf zur Einstellung der Laugenkonzentration bei Membranprozessen,
- Chlor-Absorptionseinheit, in Abhängigkeit der Chlormenge.

Abwasser fällt an

- bei Reinigungsarbeiten an den Elektrolysezellen und bei Reinigungsarbeiten in den Produktionshallen,
- aus der Ionenaustauscherregeneration der Soleaufbereitung bei Membranprozessen,
- als Kondensate,

- bei der Soleausschleusung in Membranprozessen zur Einhaltung der Anforderungen an die hochreine Sole bezüglich der Störkomponenten Sulfat und Silizium/Siliziumdioxid (Aufkonzentrierung)

Das Abwasser kann mit organischen Verunreinigungen belastet sein.

Tabelle 2 zeigt Emissionen von organischen Belastungen aus Abwasser von Anlagen mit Membranverfahren der Alkalichlorelektrolyse (Daten von Anlagen aus den EU-27 EFTA Ländern aus dem Zeitraum von 2008 bis 2011). (Quelle: CAK-BVT-Merkblatt)



*Tabelle 2: Emissionen von organischen Belastungen aus Abwasser von Anlagen mit Membranverfahren der Alkalichlorelektrolyse (Daten von Anlagen aus den EU-27 EFTA Ländern aus dem Zeitraum von 2008 bis 2011). (Quelle: CAK-BVT-Merkblatt)*

Parameter	Emissionen als Konzentration in mg/l ( <sup>1</sup> )	Emission in g pro Tonne produziertem Chlor ( <sup>1</sup> ), ( <sup>2</sup> )	Salz-Quelle
BSB	1-10	3,6	V
CSB	30-90	40	V
	< 30-111	84	V, S, A
	< NG-90	KI	S
TOC	5-20	7	V
	4-95	30	V
	70	34,2	S
<p>(<sup>1</sup>) Umfasst alle Prozesstechniken, Anlagen mit bzw. ohne Solerezirkulation. Die Daten beziehen sich auf den Auslass der Elektrolyseanlage vor der Vermischung mit anderem Abwasser.</p> <p>(<sup>2</sup>) Jährlicher Durchschnittswert</p> <p>NG = Nachweisgrenze, KI = keine Informationen; V = Siedesalz, S = Steinsalz, A = andere Salzquellen</p>			

Halogenorganische Verbindungen im Abwasser stammen aus der Reaktion von Chlor mit organischen Verunreinigungen in dem verwendeten Rohsalz oder aus den verwendeten Dichtungsmaterialien. Bei Membrananlagen können je nach verwendeter Salz-Quelle AOX-Emissionen zwischen 0,04 und 1,3 mg/l auftreten.

Durchschnittliche Emissionen an Chlorid im Abwasser von Chloralkalanlage liegen im Median bei 39 g/l.

Je nach verwendeter Prozesstechnik und Salz-Quelle können folgende Emissionen von Schwermetallen auftreten. (Daten von Anlagen aus den EU-27 EFTA Ländern aus dem Zeitraum von 2008 bis 2011).

- Cadmium: < 0,02 mg/l
- Chrom: < 0,1 mg/l
- Kupfer: 0,01 - 1,4 mg/l
- Eisen: 0,1 - 4 mg/l
- Nickel: 0,005 - 0,18 mg/l
- Blei: < 0,2 mg/l
- Zink: 0,05 - 0,4 mg/l

(Quelle: CAK-BVT-Merkblatt)

Bei Anlagen, die früher nach dem Amalgamverfahren betrieben wurden, können Quecksilberbelastungen bedingt durch frühere Emissionen in die Umgebung und Sedimentanhaftungen im Kanalbereich auftreten. Dieses Abwasser wird in nachgeschalteten Reinigungsanlagen (z. B. durch Aktivkohle) entquickt.

## **2. Erläuterungen zu den Anforderungen nach dem Stand der Technik**

### **2.1 Allgemeine Anforderungen (Teil B)**

Die in Teil B Absatz 1 bis 7 des Anhangs 42 genannten Anforderungen ergänzen die in § 3 Abs. 1 der Abwasserverordnung aufgeführten Anforderungen. Sie setzen die für die Chemieindustrie bzw. bei Abs. 1 bis 4 für Alkalichloridelektrolyse spezifischen BVT-Schlussfolgerungen um. Diese allgemeinen Anforderungen haben - auch für bestehende Einleitungen - Direktwirkung, d. h. sie richten sich ab dem Inkrafttreten des geänderten Anhangs 42 unmittelbar an den Einleiter.

Wie diese Anforderungen umgesetzt werden, hat der Einleiter bzw. der Anlagenbetreiber nachvollziehbar und überprüfbar in Form einer systematischen Bestandsaufnahme im Abwasserkataster zu dokumentieren. Die Umsetzung der allgemeinen Anforderungen erfolgt in Eigenverantwortung (Direktwirkung). Soweit bestimmte allgemeine Anforderungen durch den Einleiter noch nicht umgesetzt werden können, muss er dies den zuständigen Behörden darlegen.

Die das Abwassermanagement betreffenden Absätze 5, 6 und 7 entsprechen den Regelungen für die chemische Industrie im Anhang 22 und wurden zur Umsetzung von BVT des BREF CWW (Abgas- und Abwasserbehandlung in der chemischen Industrie) aufgenommen.

#### **2.1.1 Rückführung von Abwasser aus der Betriebseinheit**

##### **Alkalichloridelektrolyse in den Produktionsprozess (Teil B, Absatz 1)**

Abwasser aus der Betriebseinheit Alkalichloridelektrolyse fällt bei Reinigungsarbeiten an den Elektrolysezellen und in den Produktionshallen, aus Ionenaustauscherregeneration der Soleaufbereitung bei Membranprozessen und als Kondensat aus der Verarbeitung von Chlor an.

Gezielte Behandlungsschritte (z. B. mittels Ionenaustauscher) zur Beseitigung störender Inhaltsstoffe können die Wiederverwendungsrate bei einer Kreislaufführung erhöhen.

Der Wiedereinsatz von Wässern aus dem Waschen, Spülen und Reinigen der Elektrolysezellen und den Produktionshallen hat - soweit das Wasser in die Produktion selbst zurückgeführt werden kann und qualitativ geeignet ist - neben dem Aspekt der Abwasserfrachtentlastung auch den Vorteil der Produktrückgewinnung und damit der

Anhebung der Produktausbeute. Dies setzt in der Regel Auffang-, Stapel- bzw. Lagermöglichkeiten voraus.

Wie in Abschnitt 1.2.2 dargelegt, wird die abgereicherte Sole nach Aufkonzentrierung und Reinigung wieder in die Elektrolyse zurückgeführt. Auch die Kondensate aus der Chloraufarbeitung werden weitgehend intern wiederverwendet. Alternativ ist auch eine externe Wiederverwendung möglich.

### **2.1.2 Quecksilber und Asbest dürfen im Abwasser nicht enthalten sein (Teil B, Absatz 2)**

Das Amalgamverfahren ist in Deutschland nicht mehr zulässig und wurde eingestellt. Auch das Diaphragmaverfahren unter Verwendung asbesthaltiger Materialien ist verboten, stattdessen werden Diaphragmen auf Kunststoffbasis (Polytetrafluorethylen) eingesetzt. Die Anforderungen nach Teil B Abs. 2 werden daher von den vorhandenen Anlagen zwangsläufig eingehalten. Bedingt durch Teil E Abs. 2 gelten sie am Ort des Anfalls (Betriebseinheit Alkalichloridelektrolyse) und somit auch für Indirekteinleitungen.

### **2.1.3 Geringhalten des Anfalls von Abwasser und der Emissionen von Chlorid (Teil B, Absatz 3)**

- Recycling von Prozessströmen aus der Betriebseinheit Alkalichloridelektrolyse:  
Prozessströme der Chloralkalanlage wie Kondensate aus der Verarbeitung von Chlor, Natrium-/Kaliumhydroxid und Wasserstoff werden verschiedenen Prozessschritten zugeführt. Der Umfang dieses Recyclings wird durch die Reinheitsanforderungen des Flüssigkeitsstroms, dem der Prozessstrom wieder zugeführt wird, und durch die Wasserbilanz der Anlage begrenzt.

- Konzentration von Solefiltrationsschlamm:  
Solefiltrationsschlämme werden in Filterpressen, Vakuum-Rotationsfiltern oder Zentrifugen aufkonzentriert. Das Restwasser wird, sofern es die Reinheitsbedingungen zulassen, in das Solesystem zurückgeleitet. Diese Technik findet keine Anwendung, wenn die Solefiltrationsschlämme als trockener Kuchen entfernt werden können und wenn die Anlage Abwasser für die Solung

wiederverwertet.

- Recycling salzhaltigen Abwassers aus anderen Produktionsprozessen:

Salzhaltiges Abwasser aus anderen Produktionsprozessen kann aufbereitet und dem Solesystem zugeführt werden. Der Umfang dieses Recyclings wird durch die Reinheitsanforderungen des Solesystems und durch die Wasserbilanz der Anlage begrenzt. Diese Technik findet keine Anwendung, wenn die zusätzliche Aufbereitung des Abwassers so aufwändig wäre, dass die Wiederverwendung aus Umweltgesichtspunkten kritisch beurteilt wird (z. B. durch einen zu hohen Energiebedarf bei der Aufbereitung).

- Nutzung von Abwasser zur Solung:

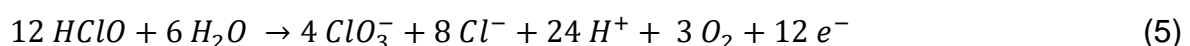
Das Abwasser aus der Chloralkalanlage wird aufbereitet und in den Salzstock zurückgepumpt. Diese Technik ist nicht anwendbar bei Membrananlagen, welche die ausgeschleuste Sole in anderen Produktionseinheiten verwenden und wenn der Salzstock wesentlich höher gelegen ist als die Anlage.

Bei der Anwendung des Membranverfahrens soll zusätzlich die abkonzentrierte Sole aus den Elektrolysezellen mit festem Salz oder durch Verdampfung aufkonzentriert und den Zellen wieder zugeführt werden. Sie soll vor Rückführung mittels Membranfiltration mit Porengrößen von etwa 1 nm oder einem gleichwertigen Verfahren aufgereinigt werden.

#### **2.1.4 Reduktion von Chloratemissionen (Teil B, Absatz 4)**

Die Haupteintragsquellen von Chlorat ( $\text{ClO}_3^-$ ) sind die Aufreinigung der ausgeschleusten Sole und die Wasserströme, welche behandelt wurden, um freies Chlor in das weniger reaktive Chlorat zu überführen.

Chlorat kann sich auch während der Elektrolyse an der Anode durch Disproportionierung von hypochloriger Säure in Wasser bilden:



Hypochlorige Säure wird durch Disproportionierung von Chlor in Wasser gebildet:



Chlorat bildet sich auch durch die Disproportionierung der hypochlorigen Säure im Anolyt:



Bedingt durch die Rückführung der Sole kommt es zu einer Aufkonzentrierung. Chlorat reduziert die Löslichkeit des zugeführten Salzes. Beim Membranverfahren wirkt es sich nachteilig auf die Qualität des Natriumhydroxids, auf das Ionentauscherharz für die Solereinigung und die Membran aus. Chlorat ist als giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung (chronische Toxizität) eingestuft. Eine Reduzierung von Chloratmissionen ist daher auch im Sinne des Umweltschutzes.

Die Reduzierung von Chloratmissionen kann durch die Anwendung einer oder mehrerer Techniken erreicht werden:

- Verwendung von hochreiner Sole:

Die Sole muss hinreichend gereinigt werden, um eine Kontamination der Elektroden und Diaphragmen/Membranen zu minimieren und so eine verstärkte Chloratbildung zu vermeiden.

- Ansäuerung der Sole vor der Elektrolyse:

Die Sole wird vor der Elektrolyse angesäuert, um die Chloratbildung zu verringern. Dabei hängt das mögliche Ausmaß der Ansäuerung von der Widerstandsfähigkeit der verwendeten Anlagenteile wie z. B. den Membranen und Anoden ab. Die angesäuerte Sole hat üblicherweise einen pH-Wert um 2.

- Reduktion von Chlorat mit Säure:

Das Chlorat wird mittels Salzsäure bei pH-Werten von ca. 0 und Temperaturen von mehr als 85 °C reduziert. Diese Technik kann nicht bei Anlagen mit nur einem Durchgang der Sole angewendet werden.

- Katalytische Reduktion von Chlorat:

Das Chlorat wird in einem Rieselbettreaktor unter Verwendung eines Rhodium-Katalysators und Wasserstoff in einer Dreiphasenreaktion unter Druck zu Chlorid reduziert. Diese Technik kann nicht bei Anlagen mit nur einem Durchgang der Sole angewendet werden.

- Verwendung von chlorathaltigen Abwasserströmen in anderen Produktionseinheiten:

Die Abwasserströme aus der Chloralkalanlage können in anderen Produktionseinheiten weiterverwendet werden, üblicherweise im Solesystem einer Anlage zur Herstellung von Natriumchlorat. Diese Technik ist nur anwendbar an Standorten, an denen Abwasserströme dieser Qualität in anderen Produktionseinheiten verwendet werden können.

Bei der Anwendung des Membranverfahrens sollen Hochleistungsmembranen eingesetzt werden, welche eine hohe Stromausbeute aufweisen und die Chloratbildung verringern, während sie zugleich unter den gegebenen Betriebsbedingungen mechanische Festigkeit und chemische Stabilität gewährleisten. Sind bei Bestandsanlagen noch andere Membranen vorhanden, sollten sie zum Ende ihrer Lebensdauer entsprechend ausgetauscht werden.

Des Weiteren sollen Hochleistungselektroden mit entsprechender Beschichtung zum Einsatz kommen. Diese Beschichtungen mit geringer Elektrodenüberspannung führen zu einer verringerten Chloratbildung und zu einer verstärkten Sauerstoffbildung an der Anode. Sind bei Bestandsanlagen noch andere Elektroden vorhanden, sollten sie zum Ende ihrer Lebensdauer entsprechend ausgetauscht werden. Dem Einsatz von Hochleistungselektroden können Qualitätsanforderungen an das erzeugte Chlor (Sauerstoffkonzentration) entgegenstehen.

### **2.1.5 Rückhalt von Abwasser bei außerplanmäßigen Betriebszuständen (Teil B, Absatz 5)**

Um bei außerplanmäßigen Betriebszuständen unkontrollierte Emissionen zu verhindern, sind gemäß Anhang 42 Teil B Abs. 5 Rückhaltekapazitäten für Abwasser und Maßnahmen für eine ordnungsgemäße Wiederverwendung, Behandlung oder

Entsorgung zurückgehaltenen Abwassers in dem Umfang vorzuhalten, der gemäß einer Risikobewertung angemessen ist.

Mit der Anforderung, bei außerplanmäßigen Betriebszuständen unkontrollierte Emissionen auf dem Abwasserpfad zu verhindern, wird die bisher bestehende Lücke im Anhang 42 zum Störfall- und Baurecht geschlossen. Dabei gibt es keinen Konflikt mit stehenden immissionsschutzrechtlichen Begriffen. Die neu eingeführten Begriffe („außerplanmäßige Betriebszustände“, „Risikobewertung“) unterscheiden sich insbesondere von denen des Störfallrechtes („Störfälle“).

Die Anforderung eines ausreichenden Rückhaltevolumens für Abwasser aus außerplanmäßigen Betriebszuständen im Anhang 42 zielt überwiegend auf Störungen in abwassererzeugenden betrieblichen Prozessen ab, wie fehlerhafte Trennoperationen. Der möglichst kontinuierlichen Überwachung kritischer Anlagenteile und der Funktionstüchtigkeit dezentraler und zentraler Abwasserbehandlungsanlagen (z. B. Prozessleitsysteme) kommt deshalb eine besondere Bedeutung bei.

Der Schwerpunkt der Anforderung liegt auf der gezielten Erfassung von Abwasserströmen, die höher belastet sind als bei normalen Betriebszuständen. Solche Abwasserströme müssen zunächst zurückgehalten und untersucht werden, sofern dies durch die Risikobewertung vorgegeben ist, um dann über die geeignete Verfahrensweise zur Wiederverwendung, Behandlung oder Entsorgung entscheiden zu können.

Bei Rückhalteeinrichtungen, die zentral vorgehalten werden, werden vergleichsweise große Abwasservolumenströme erfasst. Die erforderliche Wiederverwendung, Behandlung oder Entsorgung kann wegen der großen Verdünnung aufwändiger sein. Dezentrale Rückhalteeinrichtungen haben demgegenüber den Vorteil, möglichst kleine Abwasservolumenströme effizient erfassen zu können. In der Praxis werden insbesondere bei Chemiestandorten mit eigener biologischer Behandlung in der Regel sowohl dezentrale als auch zentrale Rückhalteeinrichtungen vorgehalten. Bei Produktionen mit hohem Risikopotenzial ist eine dezentrale Rückhaltung nicht verzichtbar.

Die Anforderung gilt ergänzend zu den Anforderungen der AwSV. Gemäß AwSV sind austretende wassergefährdende Stoffe grundsätzlich in der Produktionsanlage zurückzuhalten. Wenn bei Betriebsstörungen aus betriebstechnischen Gründen aus der Anlage unvermeidbar wassergefährdende Stoffe austreten, können diese gem.



§ 22 Abs. 2 AwSV auch in einer geeigneten Auffangvorrichtung der betrieblichen Kanalisation zurückgehalten werden.

Sofern eine Rückführung in den Prozess (Wiederverwendung) oder interne oder externe Entsorgung als Abfall nicht möglich ist, ist auf der Grundlage entsprechender analytischer Untersuchungen zu entscheiden, ob

- eine innerbetriebliche Sonderbehandlung,
  - der ansonsten übliche Weg der betrieblichen Abwasserbehandlung (Kläranlage)
- die geeignete Maßnahme darstellt.

Die **Risikobewertung** betrachtet die Eintrittswahrscheinlichkeit von außerplanmäßigen Betriebszuständen und die potenziellen Auswirkungen. Die differenzierte Betrachtung der Auswirkungen berücksichtigt neben den Wassermengen die anfallenden Schadstofffrachten sowie potenzielle Auswirkungen auf nachgeordnete Behandlungsanlagen und Gewässer.

In der Risikobewertung ist - bezogen auf den Einzelfall - darzustellen bzw. zu prüfen, wie die vorgehaltenen Rückhaltekapazitäten auf die potentiell verursachenden Prozesse einerseits und die vorhandenen Abwasserbehandlungsanlagen andererseits abgestimmt sind.

In der Risikobewertung sind außerplanmäßige Betriebszustände im Zusammenhang mit mindestens folgenden Prozessen zu betrachten:

- Außerplanmäßige Anfahr- und Abfahrprozesse
- Betriebsstörungen, die in der Vergangenheit bereits aufgetreten sind
- Außerordentliche Reinigungsvorgänge, z. B. bei Betriebsferien
- Kontamination von Kühlwasser
- Brandfälle mit Anfall von Löschwasser

Außerdem ist darzustellen, wie eine möglichst kontinuierliche Überwachung kritischer Anlagenteile durchgeführt wird.

#### **2.1.6 Abwasserkataster (Teil B, Absatz 6)**

Im Abwasserkataster dokumentiert der Betreiber nachvollziehbar und systematisch die aktuelle Abwassersituation am Standort. Durch den Inhalt muss insbesondere die Einhaltung der allgemeinen Anforderungen in § 3 AbwV und im Teil B des Anhangs 42 überprüfbar sein.

Die Prüfung der oben genannten Anforderungen erfordert die Erhebung der nachfolgenden Grunddaten. Umfang und Inhalt richten sich dabei nach den in § 3 AbwV sowie in der Anlage 2.1, „Betriebliches Abwasserkataster“ der AbwV und im Teil B des Anhangs 42, Absatz 6 genannten Begriffen und den daraus abzuleitenden Prüfkriterien.

Zusätzlich zu den Anforderungen in Anlage 2 der AbwV umfasst das Abwasserkataster in der Regel folgende Daten und Informationen:

- Angaben zu abwassererzeugenden Synthesen, Verfahren bzw. Anlagen
  - Darstellung der chemischen Reaktionen in Form von Umsetzungsgleichungen (Hauptreaktion) sowie wichtigste Nebenreaktionen,
  - Angaben zu den eingesetzten und hergestellten Stoffen,
  - Kurzbeschreibung des Verfahrens (Verfahrensschritte, Anlagen und Ort des Entstehens von Abwasserteilströmen) unter Bezugnahme auf hierfür geeignete vereinfachte Verfahrensschemata, wie Blockfließbildern.
  - Fließschemata des Abwassers (vom Ort des Entstehens bis zur Einleitungs-/Übergabestelle)

### **2.1.7 Abwassertrennung (Teil B, Absatz 7)**

Gemäß Teil B Absatz 7 ist nicht behandlungsbedürftiges Abwasser getrennt von behandlungsbedürftigem Abwasser abzuleiten. Damit soll eine Verdünnung entgegen dem Stand der Technik vermieden werden, die zu einer verminderten Reinigungseffizienz der Abwasserbehandlung führen würde.

Zu Ausnahmeregelungen für Bestandsanlagen siehe Kap. 2.5.

### **2.2 Anforderung an das Abwasser für die Einleitstelle (Teil C)**

Teil C enthält Anforderungen an die in der qualifizierten Stichprobe oder 2-Stunden-Mischprobe einzuhaltenden Konzentrationen für die folgenden Parameter:

- Organisch gebundener Kohlenstoff, gesamt (TOC),
- Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)
- Abfiltrierbare Stoffe (AFS)
- Giftigkeit gegenüber Fischeiern ( $G_{Ei}$ )

Der Parameter CSB wurde aus abgaberechtlichen Gründen ergänzend zum TOC beibehalten. Er kann bei Einhaltung der Bedingungen nach § 6 Abs. 3 AbwV durch Messung des TOC überwacht werden.

Der Parameter AFS spielt an einzelnen Standorten eine Rolle. Er ist dort weniger durch

die eigentlichen Elektrolyseprozesse als durch vor- oder nachgelagerte Aufbereitungsschritte bedingt.

Fischeigiftigkeit: Mit dem Parameter Fischeigiftigkeit wird die akute Toxizität begrenzt (keine Toxizität nach Standardverfahren bei Verdünnungsstufe 2). Für die Überwachung ist die Einhalteregelung gemäß § 6 Abs. 4 zu beachten (Salzkorrektur).

### **2.3 Anforderung an das Abwasser vor der Vermischung (Teil D)**

In Teil D werden keine Anforderungen an das Abwasser vor der Vermischung mit anderem Abwasser gestellt. Für Anlagen, die vor dem 01.03.2024 rechtmäßig in Betrieb waren oder mit deren Bau zu diesem Zeitpunkt rechtmäßig begonnen worden ist, werden Anforderungen an das Abwasser vor der Vermischung in Teil F gestellt.

### **2.4 Anforderungen an das Abwasser für den Ort des Anfalls (Teil E)**

#### **2.4.1 Grenzwerte oder Anforderungen am Ort des Anfalls (Teil E, Abs. 1)**

Für Anlagen die dem Anhang 42 zugeordnet werden gelten am Ort des Anfalls folgende Anforderungen in der Stichprobe:

- Nicht mehr als 2,5 mg AOX/l; Organohalogenverbindungen bilden sich durch eine Reaktion zwischen organischen Verunreinigungen in der Elektrolysezelle und freiem Chlor.
- Nicht mehr als 0,20 mg/l freies Chlor; wenn die Sole für die Kreislaufführung aus der Elektrolysezelle ausgeschleust wird, muss sie vollständig entchlort werden, ansonsten kann der Ionentauscher für die sekundäre Reinigung der Sole geschädigt werden; Abwasserströme mit höherem Chlorgehalt sind reduktiv zu behandeln (z. B. Zugabe von Natriumsulfit).

#### **2.4.2 Stoffspezifische Einsatzvorbehalte / Einhaltefiktion (Teil E, Abs. 2)**

Die genannten Anforderungen im Teil E, Abs. 2 gelten für den Ort des Anfalls. Diese Anforderungen gelten als eingehalten, wenn in der Betriebseinheit Alkalichloridelektrolyse Quecksilber und Asbest nicht im Produktionsverfahren eingesetzt werden. Sowohl das Amalgamverfahren als auch das Diaphragmaverfahren unter Verwendung asbesthaltiger Materialien ist in Deutschland verboten. Die Anforderungen nach Teil E Abs. 2 werden daher von den vorhandenen

Anlagen zwangsläufig eingehalten.

## **2.5 Anforderungen für vorhandene Einleitungen (Teil F)**

### **2.5.1 Anforderungen an den Parameter AOX aus der Betriebseinheit Alkalichloridelektrolyse nach dem Diaphragmaverfahren (Teil F, Abs. 1)**

Teil F Abs. 1 legt für bestehende Einleitungen aus Diaphragmaanlagen einen AOX-Wert von 3,0 mg/l vor Vermischung fest (Stichprobe). Dies gilt für Anlagen, die vor dem 01.03.2024 rechtmäßig in Betrieb waren oder mit deren Bau zu diesem Zeitpunkt rechtmäßig begonnen worden ist.

### **2.5.2 Abwassertrennung (Teil F, Abs. 2)**

Gemäß Teil B Absatz 7 ist nicht behandlungsbedürftiges Abwasser getrennt von behandlungsbedürftigem Abwasser abzuleiten (siehe Kapitel 2.1.7).

Bei vorhandenen Entwässerungssystemen kann die zuständige Behörde gemäß Teil F Absatz 2 zustimmen, dass über die Anlagen zur Ableitung von behandlungsbedürftigem Abwasser auch nicht behandlungsbedürftiges Abwasser abgeleitet werden kann. Dadurch können unverhältnismäßige Kosten, die sich aufgrund bestehender baulicher Gegebenheiten für Entflechtungen von gemeinsamen Ableitungen im Einzelfall ergeben könnten, vermieden werden. Kleinsteinleitungen können vernachlässigt werden, da sie nicht zu einer verminderten Reinigungseffizienz der Abwasserbehandlung führen.

Das Abwasser aus Membrananlagen weist in der Regel eine sehr niedrige organische Belastung auf und ist diesbezüglich nicht behandlungsbedürftig. Auf Grund der historisch bedingten Strukturen der Chemiestandorte wird das Abwasser trotzdem häufig einer zentralen Abwasserbehandlung zugeführt. Auch bei Produktionsanlagen, die ihr Abwasser zum Großteil direkt ohne Endbehandlung über Sammelkanäle ableiten, werden gegebenenfalls Teilströme mit extremen pH-Werten dem Abwassersystem zugeleitet, um sie dort zur Neutralisation zu nutzen.

Die direkte Einleitung von behandlungsbedürftigem Abwasser (z. B. Prozessabwasserteilströme) in ein Gewässer über Anlagen für nicht

behandlungsbedürftiges Abwasser (z. B. Regenwasser- oder Kühlwasser) ist nicht zulässig.

## **2.6    Abfallrechtliche Anforderungen (Teil G)**

Abfallrechtliche Anforderungen werden nicht gestellt.

## **2.7    Betreiberpflichten (Teil H)**

### **2.7.1    Bedeutung der Anforderungen**

Die Anforderungen im Teil H richten sich gemäß § 1 Abs. 2 AbwV unmittelbar an den Einleiter. Sie gelten unabhängig davon, ob der betreffende Parameter in Teil C begrenzt wird.

### **2.7.2    Teil H Absatz 1**

Teil H Absatz 1 enthält die Anforderungen an die Selbstüberwachung des Abwassers an der Einleitungsstelle in das Gewässer mit der jeweils angegebenen Häufigkeit. Dies betrifft die Parameter TOC, AFS, AOX und solche Schwermetalle, die in der wasserrechtlichen Zulassung begrenzt sind.

Die Messungen sind grundsätzlich in der durchflussproportionalen 24-Stunden-Mischprobe durchzuführen.

Anstelle der aufwändigeren durchflussproportionalen Probenahme kann die zeitproportionale Probenahme angewendet werden, wenn die vorgelegten Daten aus der Selbstüberwachung nur geringe Schwankungen im Volumenstrom und in der Konzentration belegen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die durchflussproportionale Probenahme keinen wesentlichen Erkenntnisgewinn bringen würde.

Die Mindesthäufigkeit der Messungen kann verringert werden, wenn aus den vorgelegten Daten der Selbstüberwachung eine deutliche Stabilität der Messergebnisse hervorgeht. Davon ist auszugehen, wenn ein Parameter nicht im Abwasser zu erwarten ist oder die Belastung weit unter dem Schwellenwert oder

Jahresmittelwert nach Teil C liegt, so dass die zu erwartenden Schwankungen der Messwerte nicht von Bedeutung sind für die Einhaltung dieser Werte.

### **2.7.3 Teil H Absatz 2**

Teil H Absatz 2 enthält die Anforderungen an die Überwachung des Abwassers am Ort des Anfalls mit der jeweils angegebenen Häufigkeit. Dies betrifft die Parameter AOX, Chlorat, Chlorid, freies Chlor, Sulfat, Nickel und Kupfer sowie das Redoxpotential.

Die Messungen für die Parameter AOX, Chlorat, Chlorid und freies Chlor sind in der Stichprobe durchzuführen, die Messungen der Parameter Sulfat, Nickel und Kupfer in der qualifizierten Stichprobe oder der 2-Stunden-Mischprobe. Das Redoxpotential ist kontinuierlich zu bestimmen. Die Messung des Redoxpotentials (freies Chlor) resultiert nicht in Absolutwerten für den Parameter freies Chlor und stellt damit eine indirekte Messung und kein eindeutiges Äquivalent zu der Messung des Parameters freies Chlor in der Stichprobe dar.

Die Messung des Redoxpotentials ist in chlorhaltigen Teilströmen ausreichend und nur dort zielführend

### **2.7.4 Teil H Absatz 3**

Es ist ein Jahresbericht nach Anlage 2 Nummer 3 zu erstellen.

### **2.7.5 Teil H Absatz 4**

Die Messungen sind nach den Analyse- und Messverfahren nach Anlage 1 oder nach behördlich anerkannten Überwachungsverfahren durchzuführen. Die landesrechtlichen Vorschriften für die Selbstüberwachung bleiben von den Betreiberpflichten nach den Absätzen 1 bis 3 unberührt.

### **3. Hinweise zur Fortschreibung**

Mit der Neufassung der Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 24. November 2010 über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung) wurden die europäischen Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken (BVT-Schlussfolgerungen) in den Rang von Festlegungsausführungen für Genehmigungsaufgaben erhoben.

Mit dem Durchführungsbeschluss 2013/732 der Kommission wurden BVT-Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken für die Chloralkaliindustrie veröffentlicht.

Mit dem Durchführungsbeschluss 2016/902 der Kommission wurden BVT-Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken für die Abwasser-/Abgasbehandlung und Abwasser-/Abgasmanagementsysteme in der chemischen Industrie veröffentlicht.

Bei Fortentwicklung des Standes der Technik und insbesondere bei zukünftiger Revision und Fortschreibung der zugrundeliegenden BREFs, besonders des CAK-BVT-Merkblatt und der damit verbundenen BVT-Schlussfolgerungen kann eine Anpassung des Anhangs 42 erforderlich werden.

#### **4.    Literatur**

- [1]    Zwölfte Verordnung zur Änderung der Abwasserverordnung vom 27.Februar 2024 (BGBl. 2024 I Nr. 66)
  
- [2]    BVT-Schlussfolgerungen CAK; Durchführungsbeschluss (EU) 2013/732 der Kommission vom 09.Dezember 2013 zur Festlegung der Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken (BVT) gemäß der Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates über Industrieemissionen in Bezug auf die Chloralkaliindustrie
  
- [3]    BVT-Schlussfolgerungen CWW; Durchführungsbeschluss (EU) 2016/902 der Kommission vom 30. Mai 2016 zur Festlegung der Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken (BVT) gemäß der Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates für eine einheitliche Abwasser-/Abgasbehandlung und einheitliche Abwasser-/Abgasmanagementsysteme in der Chemiebranche
  
- [4]    Kirk-Othmer, 'Chlorine', Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2002.



## **5.     Erarbeitung der Grundlagen**

Die Grundlagen für das vorliegende Hintergrundpapier wurden in der Zeit von Januar 2022 bis April 2024 zuerst in der Arbeitsgruppe AdHoc AG LVOC BREF und anschließend in der Arbeitsgruppe AdHoc AG CWW BREF unter der Leitung von David Kuntze (Umweltbundesamt, Dessau) erarbeitet. Die AdHoc AG LVOC BREF wurde noch Anfangs von Herrn Dr. Heino Falcke (Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, Duisburg) und anschließend von Frau Dr. Angela Kordts (Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt, Halle (Saale)) geleitet. Herr Felix Löffler (Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, Duisburg) hat das Dokument für die Arbeitsgruppen erstellt und bearbeitet. Mitglieder der Arbeitsgruppen waren:

Frau Dr. Jessica Bauer,	Regierungspräsidium Freiburg, Freiburg i. Br.
Herr Dr. Martin Burger,	Bayerisches Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz, München
Herr Klaus Daginnus,	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, Bonn
Herr Henner Deutsch,	Regierungspräsidium Darmstadt, Darmstadt
Herr Dr. Michael Döpper,	Bezirksregierung Düsseldorf, Düsseldorf
Herr Dr. Heino Falcke,	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, Duisburg
Frau Anke Friedrich,	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt; Halle (Saale)
Herr Dr. Dirk Paustian,	Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz, Mainz
Frau Heike Pfund,	Landesverwaltungsamt, Referat Abwasser, Halle (Saale)
Frau Dr. Angela Kordts,	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt, Halle (Saale)
Herr David Kuntze,	Umweltbundesamt, Dessau
Herr Felix Löffler,	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, Duisburg
Herr Carsten Moronga,	Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, Niedersachsen

Herr Dr. Kurt Müller,        Bayerisches    Staatsministerium    für    Umwelt    und  
Verbraucherschutz, München

Frau Dr. Kristin Schaefer, Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz, Mainz