European Commission

JRC SCIENCE FOR POLICY REPORT

Merkblatt über die Besten Verfügbaren Techniken (BVT) bei

Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie

Richtlinie über Industrieemissionen 2010/75/EU
(Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung)

JOINT RESEARCH CENTRE
Institute for Prospective Technological Studies
Sustainable Production and Consumption Unit
European IPPC Bureau

2016



Veröffentlicht Dezember 2020

This publication is a Science for Policy report by the Joint Research Centre (JRC), the European Commission's science and knowledge service. It aims to provide evidence-based scientific support to the European policy-making process. The scientific output expressed does not imply a policy position of the European Commission. Neither the European Commission nor any person acting on behalf of the Commission is responsible for the use which might be made of this publication.

Contact information
Name: European IPPC Bureau
Address: Joint Research Centre, Edificio Expo c/ Inca Garcilaso 3, E-41092 Seville, Spain
E-mail: JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu
Tel.: +34 95 4488 284
https://ec.europa.eu/jrc

Legal Notice
Under the Commission Decision of 12 December 2011 on the Re-use of Commission Documents (2011/833/EU), the present BREF document is subject to free re-use, except for parts covered by any third-party rights which may be present in the document (such as images, tables, data, written material, or similar, the rights to which need to be acquired separately from their respective rights-holders for further use). The European Commission is not liable for any consequence stemming from the re-use of this publication. Any re-use is subject to the acknowledgement of the source and non-distortion of the original meaning or message.
JRC103096

EUR 28112 EN

PDF ISBN 978-92-79-61996-0 ISSN 1831-9424 doi:10.2791/37535

Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2016

© European Union, 2016

How to cite: Thomas Brinkmann, Germán Giner Santonja, Hande Yükseler, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho; Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector; EUR 28112 EN; doi:10.2791/37535

Cover pictures credits, from left to right: 1. Biological waste water treatment in a petrochemical plant: © BDP EnviroTech, LLC. (BDPEnviroTech.com); 2. Basin with cleaning water in treatment plant: © fotolia.com - Bogdan Wankowicz

Title Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector

Abstract
The BAT reference document (BREF) entitled 'Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector' forms part of a series presenting the results of an exchange of information between EU Member States, the industries concerned, non-governmental organisations promoting environmental protection, and the Commission, to draw up, review and, where necessary, update BAT reference documents as required by Article 13(1) of the Directive 2010/75/EU on industrial emissions. This document is published by the European Commission pursuant to Article 13(6) of the Directive. This BREF for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector concerns the activities specified in Sections 4 and 6.11 of Annex I to Directive 2010/75/EU, namely:

- Section 4: Chemical industry;
- Section 6.11: Independently operated treatment of waste water not covered by Council Directive 91/271/EEC and discharged by an installation undertaking activities covered under Section 4 of Annex I to Directive 2010/75/EU.

This document also covers the combined treatment of waste water from different origins if the main pollutant load originates from the activities covered under Section 4 of Annex I to Directive 2010/75/EU.

In particular, this document covers the following issues:
- environmental management systems;
- water saving;
- waste water management, collection, and treatment;
- waste management;
- treatment of waste water sludge with the exception of incineration;
- waste gas management, collection, and treatment;
- flaring;
- diffuse emissions of volatile organic compounds (VOCs) to air;
- odour emissions;
- noise emissions.

Important issues for the implementation of Directive 2010/75/EU in the chemical industry are emissions to air and water. This BREF contains six chapters. Chapter 1 provides general information on waste water and waste gas. Chapter 2 provides data and information concerning the environmental performance of waste water treatment plants (WWTPs) at chemical sites. Chapter 3 describes in more detail the techniques to prevent or, where this is not practicable, to reduce the environmental impact of operating installations in this sector that were considered in determining the BAT. This information includes, where relevant, the environmental performance levels (e.g. emission and consumption levels) which can be achieved by using the techniques, the associated monitoring and the costs and the cross-media issues associated with the techniques. Chapter 4 presents the BAT conclusions as defined in Article 3(12) of the Directive. Chapter 5 presents information on 'emerging techniques' as defined in Article 3(14) of the Directive. Chapter 6 is dedicated to concluding remarks and recommendations for future work.

Acknowledgements

This report was produced by the European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB) at the European Commission's Joint Research Centre – Directorate B: Growth and Innovation under the supervision of Serge Roudier (Head of the EIPPCB) and Luis Delgado Sancho (Head of the Circular Economy and Industrial Leadership Unit).

The authors of this BREF were Mr Thomas Brinkmann, Mr Germán Giner Santonja and Ms Hande Yükseler.

This report was drawn up in the framework of the implementation of the Industrial Emissions Directive (2010/75/EU) and is the result of the exchange of information provided for in Article 13 of the Directive.

Major contributors of information were industry associations (CEFIC and CONCAWE) and several EU Member States (Austria, Belgium, Czech Republic, Denmark, Finland, France, Germany, Ireland, Italy, the Netherlands, Poland, Portugal, Spain, Sweden, and the United Kingdom).

The whole EIPPCB team provided contributions and peer reviewing.

This document is one from the series of documents listed below (at the time of writing, the following documents have been drafted):

Reference Document on Best Available Techniques	**Code**
Ceramic Manufacturing Industry	CER
Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector	*CWW*
Emissions from Storage	EFS
Energy Efficiency	ENE
Ferrous Metals Processing Industry	FMP
Food, Drink and Milk Industries	FDM
Industrial Cooling Systems	ICS
Intensive Rearing of Poultry and Pigs	IRPP
Iron and Steel Production	IS
Large Combustion Plants	LCP
Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers	LVIC-AAF
Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others Industry	LVIC-S
Large Volume Organic Chemical Industry	LVOC
Management of Tailings and Waste-rock in Mining Activities	MTWR
Manufacture of Glass	GLS
Manufacture of Organic Fine Chemicals	OFC
Non-ferrous Metals Industries	NFM
Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide	CLM
Production of Chlor-alkali	CAK
Production of Polymers	POL
Production of Pulp, Paper and Board	PP
Production of Speciality Inorganic Chemicals	SIC
Production of Wood-based Panels	WBP
Refining of Mineral Oil and Gas	REF
Slaughterhouses and Animals By-products Industries	SA
Smitheries and Foundries Industry	SF
Surface Treatment of Metals and Plastics	STM
Surface Treatment Using Organic Solvents	STS
Tanning of Hides and Skins	TAN
Textiles Industry	TXT
Waste Incineration	WI
Waste Treatment	WT
Reference Document	
Economics and Cross-media Effects	ECM
Monitoring of Emissions to Air and Water from IED installations	ROM

Electronic versions of draft and finalised documents are publicly available and can be downloaded from http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/.

VORWORT

1. Status dieses Dokuments

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Hinweise auf „die Richtlinie“ im vorliegenden Dokument auf die Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 24. November 2010 über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Minderung der Umweltverschmutzung) (Neufassung).

Das ursprüngliche Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken (BVT-Merkblatt) zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie wurde im Jahr 2003 von der Europäischen Kommission angenommen. Das vorliegende Dokument ist das Ergebnis einer Überarbeitung dieses BVT-Merkblatts. Die Überarbeitung wurde im Januar 2008 begonnen.

Das vorliegende BVT-Merkblatt über Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie ist Teil einer Reihe, in der die Ergebnisse eines Informationsaustauschs zwischen den EU-Mitgliedstaaten, den betroffenen Industriesparten, Nichtregierungsorganisationen, die sich für den Umweltschutz einsetzen und der Kommission zur Erstellung, Überprüfung und erforderlichenfalls Aktualisierung von BVT-Merkblättern gemäß den Vorgaben aus Artikel 13 Absatz 1 der Richtlinie vorgestellt werden. Es wird von der Europäischen Kommission gemäß Artikel 13 Absatz 6 der Richtlinie veröffentlicht.

Der in Kapitel 4 enthaltene Durchführungsbeschluss der Kommission (EU) 2016/ 902 über Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken (BVT) wurde gemäß der Festlegung aus Artikel 13 Absatz 5 der Richtlinie am 30. Mai 2016 angenommen und am 9. Juni 2016[1] veröffentlicht.

2. Teilnehmer am Informationsaustausch

Die Kommission hat nach der Vorgabe aus Artikel 13 Absatz 3 der Richtlinie ein Forum aus Vertretern der Mitgliedstaaten, der betreffenden Industriezweige und der sich für den Umweltschutz einsetzenden Nichtregierungsorganisationen zur Förderung des Informationsaustauschs eingerichtet (Beschluss der Kommission vom 16. Mai 2011 zur Einrichtung eines Forums für den Informationsaustausch gemäß Artikel 13 der Richtlinie 2010/75/EU über Industrieemissionen (2011/C 146/03), ABl. C 146 vom 17.05.2011, S. 3).

Die Forummitglieder haben Sachverständige für die technische Arbeitsgruppe (Technical Working Group, TWG) ernannt, die die Hauptquelle für die Erstellung des vorliegenden Dokuments bildete. Die Federführung der TWG lag beim Europäischen IVU-Büro (engl. European IPPC Bureau (EIPPCB)), der Gemeinsamen Forschungsstelle der Kommission.

3. Struktur und Inhalte dieses Dokuments

Kapitel 1 enthält allgemeine Informationen über Abwasser und Abgas, wozu auch allgemeine Informationen über Management- und Behandlungsanlagen gehören, die in der chemischen Industrie eingesetzt werden.

Kapitel 2 enthält Daten und Angaben zur Umweltleistung von Kläranlagen im Hinblick auf Emissions- und Verbrauchswerte, Art der verwendeten Rohstoffe, Wasserverbrauch, Energienutzung und Abfallerzeugung bestehender Anlagen an chemischen Standorten. Sie zeigen den Stand zum Zeitpunkt der Erarbeitung des Dokuments.

[1] ABl. L 152 vom 9.6.2016, S. 23.

In Kapitel 3 werden die Verfahren zur Emissionsverhinderung oder – wenn das nicht machbar ist – zur Verringerung der Umweltbelastungen durch die Anlagen in diesem Sektor eingehender beschrieben, die für die Bestimmung der BVT berücksichtigt worden sind. Soweit von Belang, schließen diese Informationen die Umweltleistungsstufen (beispielsweise Verbrauchs- und Emissionswerte) ein, die sich mit dem jeweiligen Verfahren erreichen lassen, sowie einige Vorstellungen über die mit der jeweiligen Technik verbundenen Kosten, medienübergreifende Aspekte und Überwachung.

In Kapitel 4 werden die BVT-Schlussfolgerungen nach der Bestimmung dieses Begriffs in Artikel 3 Absatz 12 der Richtlinie vorgestellt.

In Kapitel 5 werden Informationen über „Zukunftstechniken“ nach der Bestimmung dieses Begriffs in Artikel 3 Absatz 14 der Richtlinie vorgestellt.

Abschließende Bemerkungen und Empfehlungen für künftige Arbeiten werden in Kapitel 6 vorgestellt.

4. Informationsquellen

Dieses Dokument stützt sich auf Informationen, die von einer Reihe von Quellen gesammelt wurden, insbesondere von der TWG, die im Rahmen von Artikel 13 der Richtlinie speziell zum Informationsaustausch eingerichtet worden ist. Die Informationen wurden vom Europäischen IVU-Büro (EIPPCB; Teil der Gemeinsamen Forschungsstelle der Kommission) zusammengetragen und bewertet, welche die Arbeiten zur Ermittlung der BVT nach den Prinzipien von Sachverstand, Transparenz und Neutralität geleitet hat. Die Beiträge der TWG und aller anderen Beteiligten werden dankbar anerkannt.

Die BVT-Schlussfolgerungen wurden in einem iterativen Prozess abgeleitet, welcher folgende Schritte umfasste:

- Identifizierung der wesentlichsten Umweltprobleme des Sektors;
- Sichtung der relevantesten Techniken, die auf diese Umweltprobleme abzielen;
- Identifizierung der besten Umweltleistungswerte auf Basis der in der Europäischen Union oder weltweit verfügbaren Daten;
- Prüfung der Bedingungen, unter denen diese Umweltleistungswerte erreicht wurden, z. B. der Kosten, der medienübergreifenden Effekte und der wesentlichen Triebkräfte für die Einführung dieser Techniken;
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) für diesen Sektor entsprechend Artikel 3 Absatz 10 und Anhang III der Richtlinie, der damit assoziierten Emissionswerte (und anderer Umweltleistungswerte) sowie der zugrundeliegenden Überwachungsverfahren.

Expertenurteile durch das Europäische IVU-Büro und die TWG spielten eine wesentliche Rolle in jedem dieser Schritte und haben bestimmt, wie die Informationen hier präsentiert werden.

Soweit verfügbar, wurden zu den Beschreibungen der Techniken in Kapitel 3 auch wirtschaftliche Daten angeführt. Diese Daten geben eine grobe Einschätzung der Höhe der Kosten und der Kostenvorteile wieder. Die tatsächlichen Kosten und Kostenvorteile einer Anwendung dieser Techniken können allerdings stark von der spezifischen Situation der betreffenden Anlage abhängen, welche im Rahmen dieses Dokument nicht vollständig beurteilt werden kann. Soweit Kostendaten nicht vorhanden sind, wurde aus Beobachtungen bestehender Anlagen auf die ökonomische Verfügbarkeit der Techniken geschlussfolgert.

5. Überprüfung der BVT-Merkblätter

BVT ist ein dynamisches Konzept, die Überarbeitung der BVT-Merkblätter ist deshalb ein kontinuierlicher Prozess. Zum Beispiel können neue Maßnahmen und Techniken aufkommen, Technologie und Wissenschaft sich kontinuierlich weiter entwickeln und neue oder weiter entwickelte Verfahren erfolgreich in der Industrie angewendet werden. Um solche Entwicklungen und deren Konsequenzen für BVT widerspiegeln zu können, wird dieses Dokument in regelmäßigen Abständen überprüft und, soweit erforderlich, aktualisiert.

6. Contact information

All comments and suggestions should be made to the European IPPC Bureau at the Directorate B - Growth and Innovation at the following address:

European Commission
JRC Directorate B - Growth and Innovation
European IPPC Bureau
Edificio Expo
c/Inca Garcilaso, 3
E-41092 Seville, Spain
Telephone: +34 95 4488 284
Fax: +34 95 4488 426
E-mail: JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu
Internet: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu

Reference Document on Best Available Techniques for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector

VORWORT ..... **I**

ANWENDUNGSBEREICH ..... **XXIII**

BVT-MERKBLATT-SCHNITTSTELLE ..... **XXIV**

1 GENERAL INFORMATION 1

1.1 THE CHEMICAL INDUSTRY SECTOR IN EUROPE 1

1.1.1 Industrial and economic development 1

1.1.2 Geographic distribution 1

1.1.3 Integrated chemical sites in Europe 2

1.2 ENVIRONMENTAL RELEVANCE OF THE CHEMICAL INDUSTRY 3

1.2.1 Overview 3

1.2.2 Energy efficiency 3

1.2.3 Emissions to water 5

1.2.3.1 Organic compounds 5

1.2.3.2 Halogenated organic compounds 6

1.2.3.3 Nitrogen 7

1.2.3.4 Phosphorus 8

1.2.3.5 Cadmium 9

1.2.3.6 Chromium 10

1.2.3.7 Copper 11

1.2.3.8 Mercury 12

1.2.3.9 Nickel 13

1.2.3.10 Lead 14

1.2.3.11 Zinc 15

1.2.4 Emissions to air 16

1.2.4.1 Non-methane volatile organic compounds (NMVOC) 16

1.2.4.2 Ammonia 17

1.2.4.3 Nitrogen oxides 18

1.2.4.4 Sulphur oxides 19

1.2.5 Generation of waste 20

1.3 GREEN CHEMISTRY 22

1.4 WASTE WATER AND WASTE GAS IN THE CHEMICAL INDUSTRY 23

1.4.1 Overview 23

1.4.2 Waste water 23

1.4.3 Waste gas 25

1.5 ENVIRONMENTAL MANAGEMENT WITH REGARD TO WASTE WATER AND WASTE GAS 26

1.6 TREATMENT TECHNOLOGY 27

1.6.1 Overview 27

1.6.2 Process-integrated techniques 27

1.6.3 End-of-pipe techniques 28

1.6.3.1 Overview 28

1.6.3.2 Waste water treatment 28

1.6.3.3 Waste gas treatment 33

1.7 CROSS-MEDIA EFFECTS OF WASTE WATER AND WASTE GAS TREATMENT AND THEIR INTERDEPENDENCIES 36

2 CURRENT EMISSION AND CONSUMPTION LEVELS OF WASTE WATER TREATMENT PLANTS 39
2.1 GENERAL INFORMATION ON THE SURVEYS 39
2.2 MAIN UNIT PROCESSES AT THE WWTPS 44
2.3 ENERGY CONSUMPTION OF BIOLOGICAL WWTPS 46
2.4 ANALYSIS OF KEY PARAMETERS 47
2.4.1 General 47
2.4.2 Sum parameters 47
2.4.2.1 COD, TOC and BOD 47
2.4.2.1.1 General 47
2.4.2.1.2 Chemical oxygen demand (COD) 47
2.4.2.1.3 Total organic carbon (TOC) 51
2.4.2.1.4 Biochemical oxygen demand after five days (BOD_5) 53
2.4.2.2 Total suspended solids (TSS) 55
2.4.2.3 Adsorbable organically bound halogens (AOX) 58
2.4.3 Metals 61
2.4.3.1 General 61
2.4.3.2 Cadmium (Cd) 62
2.4.3.3 Chromium total (total-Cr) 63
2.4.3.4 Chromium VI (Cr VI) 65
2.4.3.5 Copper (Cu) 65
2.4.3.6 Mercury (Hg) 66
2.4.3.7 Nickel (Ni) 68
2.4.3.8 Lead (Pb) 69
2.4.3.9 Zinc (Zn) 70
2.4.4 Nitrogen compounds 72
2.4.4.1 General 72
2.4.4.2 Total nitrogen (TN) and total inorganic nitrogen (N_{inorg}) 72
2.4.4.3 Ammonium (as NH_4-N) 79
2.4.5 Total phosphorus (TP) 81
2.4.6 Phenols 84
2.4.7 Chloride 86
2.4.8 Sulphate 88
2.4.9 Cyanides (free) 89
2.4.10 Toxicity 91
2.4.10.1 General 91
2.4.10.2 Fish or fish egg toxicity 92
2.4.10.3 Daphnia toxicity 93
2.4.10.4 Algae toxicity 93
2.4.10.5 Luminescent bacteria toxicity 94
3 BEI DER FESTLEGUNG DER BVT ZU BERÜCKSICHTIGENDE TECHNIKEN 95
3.1 UMWELTMANAGEMENT 96
3.1.1 Übersicht 96
3.1.2 Umweltmanagementsysteme (UMS) 96
3.1.3 Konventionen 99
3.1.4 Abwassermanagement 102
3.1.5 Managementinstrumente 105
3.1.5.1 Übersicht 105
3.1.5.2 Managementinstrumente für die Bestandsaufnahme 106
3.1.5.2.1 Übersicht 106
3.1.5.2.2 Bestandsaufnahme für einen Standort 106

3.1.5.2.3 Bestandsaufnahme der Abwasser- und Abgasströme (Kataster) 107
3.1.5.2.4 Massenbilanzen 110
3.1.5.3 Betriebliche Managementinstrumente 111
3.1.5.3.1 Übersicht 111
3.1.5.3.2 Verwaltung von Änderungen, die Prozess- und/oder Anlagenänderungen beinhalten 111
3.1.5.3.3 Festlegung und regelmäßige Überprüfung von internen Zielsetzungen oder Programmen 113
3.1.5.3.4 Wahl der Behandlungsmöglichkeiten 116
3.1.5.3.4.1 Übersicht 116
3.1.5.3.4.2 Wahl des Abwasserbehandlungssystems 117
3.1.5.3.4.3 Selection of waste gas control system 121
3.1.5.3.5 Wahl des Sammelsystems 124
3.1.5.3.5.1 Übersicht 124
3.1.5.3.5.2 Wahl des Abwassersammel- und Abwassertrennsystems 124
3.1.5.3.5.3 Selection of waste gas collection systems 126
3.1.5.3.6 Ausführung der gewählten Maßnahmen zur Emissionsminderung 127
3.1.5.3.7 Qualitätssicherungsverfahren 128
3.1.5.4 Strategische Managementinstrumente 132
3.1.5.4.1 Übersicht 132
3.1.5.4.2 Risikobewertung 132
3.1.5.4.3 Benchmarking 133
3.1.5.5 Sicherheits- und Notfallinstrumente 134
3.1.5.5.1 Übersicht 134
3.1.5.5.2 Management von Löschwasser und von bedeutenden unbeabsichtigten Freisetzungen 135
3.1.5.5.3 Umweltschadensfall-Abwehrplan 137
3.2 ÜBERWACHUNG 139
3.2.1 Übersicht 139
3.2.2 Überwachung der Emissionen ins Wasser 140
3.2.2.1 Überwachung der Abwassereinleitungen und -ableitungen einer Kläranlage 140
3.2.2.2 Toxizitätstests 143
3.2.2.3 Gesamtabwasserbewertung (GAB) 147
3.2.3 Monitoring of emissions to air 151
3.2.3.1 Waste gas emission quantification 151
3.2.3.2 Diffuse VOC emissions 154
3.2.3.3 Odour emissions 154
3.3 EMISSIONEN INS WASSER 155
3.3.1 Wasserverbrauch und Abwassererzeugung 155
3.3.1.1 Übersicht 155
3.3.1.2 Gegenstromextraktion 157
3.3.1.3 Reaktive Extraktion 158
3.3.1.4 Mehrfachverwendung und Recyclingverfahren 159
3.3.1.5 Indirekte Kühlung von Dämpfen 160
3.3.1.6 Abwasserfreie Verfahren der Vakuumerzeugung 161
3.3.1.7 Flüssigkeitsringpumpen mit Lösemitteln als Ringmedium 162
3.3.1.8 Flüssigkeitsringpumpen mit geschlossenem Kreislauf 163
3.3.1.9 Abwasserfreie Verfahren der Abgasreinigung 164
3.3.1.10 Rückgewinnung von Stoffen aus aufgefangenen Mutterlaugen oder durch optimierte Prozesse 165
3.3.1.11 Einsatz von Rohstoffen und Hilfsmitteln mit niedrigen Schadstoffgehalten 166
3.3.1.12 Produktwäsche im Gegenstrom 167
3.3.2 Einzelne Abwasserbehandlungstechniken 168
3.3.2.1 Mengen- und Konzentrationsausgleich 168
3.3.2.2 Speicher- oder Puffereinrichtungen für Abwasser, das unter nicht normalen Betriebsbedingungen anfällt 171

3.3.2.3 End-of-Pipe Techniken 174
3.3.2.3.1 Übersicht 174
3.3.2.3.2 Neutralisation 177
3.3.2.3.3 Unlösliche Verunreinigungen /Mechanische Abtrennung 178
3.3.2.3.3.1 Übersicht 178
3.3.2.3.3.2 Sandfanganlage 178
3.3.2.3.3.3 Koagulation und Flockung 181
3.3.2.3.3.4 Sedimentation 182
3.3.2.3.3.5 Flotation 189
3.3.2.3.3.6 Filtration 194
3.3.2.3.3.7 Mikrofiltration und Ultrafiltration 200
3.3.2.3.3.8 Öl/Wasser-Trennung 204
3.3.2.3.3.9 Hydrozyklon 208
3.3.2.3.3.10 Elektrokoagulation 209
3.3.2.3.4 Lösliche, biologisch nicht abbaubare oder hemmende Verunreinigungen/ Physikalisch-chemische Behandlung 212
3.3.2.3.4.1 Übersicht 212
3.3.2.3.4.2 Chemische Fällung 213
3.3.2.3.4.3 Kristallisation 218
3.3.2.3.4.4 Chemische Oxidation 224
3.3.2.3.4.4.1 Allgemeines 224
3.3.2.3.4.4.2 Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid 228
3.3.2.3.4.4.3 Nassluftoxidation 234
3.3.2.3.4.5 Chemische Reduktion 240
3.3.2.3.4.6 Chemische Hydrolyse 242
3.3.2.3.4.7 Nanofiltration (NF) und Umkehrosmose (UO) 245
3.3.2.3.4.8 Elektrodialyse 252
3.3.2.3.4.9 Elektrolyse 254
3.3.2.3.4.10 Adsorption 256
3.3.2.3.4.11 Ionenaustausch 263
3.3.2.3.4.12 Extraktion 266
3.3.2.3.4.13 Pertraktion 269
3.3.2.3.4.14 Destillation/Rektifikation 272
3.3.2.3.4.15 Eindampfung 274
3.3.2.3.4.16 Pervaporation 277
3.3.2.3.4.17 Strippung 279
3.3.2.3.4.18 Abwasserverbrennung 284
3.3.2.3.5 Lösliche, biologisch abbaubare Verunreinigungen/ Biologische Behandlung 287
3.3.2.3.5.1 Übersicht 287
3.3.2.3.5.2 Anaerobe Behandlung 289
3.3.2.3.5.3 Biologische Elimination von Schwefelverbindungen/Schwermetallen 294
3.3.2.3.5.4 Aerobe Behandlung 297
3.3.2.3.5.5 Stickstoffelimination durch Nitrifikation/Denitrifikation 308
3.3.2.3.5.6 Vermehrte biologische Phosphorelimination 313
3.3.2.3.5.7 Phosphorelimination durch chemische Fällung 313
3.3.2.3.6 Sammlung und Behandlung von Regenwasser und Löschwasser 314
3.3.2.3.6.1 Übersicht 314
3.3.2.3.6.2 Rückhaltebecken 316
3.3.2.3.6.3 Sandfilter 318
3.3.3 Kombination von Abwasserbehandlungstechniken 320
3.3.3.1 Belebungsverfahren 320
3.3.3.2 Membranbioreaktor 325
3.3.3.3 Elimination und Wiederverwendung von Nitrat aus Abwasser 330
3.4 ABFALL 334
3.4.1 Abfallmanagement 334

3.4.2 Schlammbehandlungstechniken 336
3.4.2.1 Übersicht 336
3.4.2.2 Eindickung und Entwässerung 337
3.4.2.3 Stabilisierung und Konditionierung 343
3.5 EMISSIONS TO AIR 347
3.5.1 Individual waste gas treatment techniques 347
3.5.1.1 Overview 347
3.5.1.2 Recovery/abatement techniques for VOCs and inorganic compounds 352
3.5.1.2.1 Membrane separation 352
3.5.1.2.2 Condensation and cryogenic condensation 357
3.5.1.2.3 Adsorption 368
3.5.1.2.4 Wet gas scrubber 378
3.5.1.3 Abatement techniques for VOCs and inorganic compounds 392
3.5.1.3.1 Biofiltration 392
3.5.1.3.2 Bioscrubbing 398
3.5.1.3.3 Biotrickling 404
3.5.1.3.4 Moving-bed trickling filter 409
3.5.1.3.5 Thermal oxidation 413
3.5.1.3.6 Catalytic oxidation 424
3.5.1.3.7 Ionisation 429
3.5.1.3.8 Photo/UV oxidation 433
3.5.1.4 Recovery and abatement techniques for particulates 435
3.5.1.4.1 Overview 435
3.5.1.4.2 Settling chamber/gravitational separator 436
3.5.1.4.3 Cyclones 439
3.5.1.4.4 Electrostatic precipitator 444
3.5.1.4.5 Wet dust scrubber 453
3.5.1.4.6 Fabric filter 462
3.5.1.4.7 Ceramic and metal filters 468
3.5.1.4.8 Catalytic filtration 473
3.5.1.4.9 Two-stage dust filter 476
3.5.1.4.10 Absolute filter 479
3.5.1.4.11 High-efficiency air filter (HEAF) 483
3.5.1.4.12 Mist filter 485
3.5.1.5 Recovery and abatement techniques for inorganic compounds 489
3.5.1.5.1 Overview 489
3.5.1.5.2 Sorbent injection 489
3.5.1.5.3 Selective reduction of NO_X (SNCR and SCR) 498
3.5.1.5.4 Non-selective catalytic reduction of NO_X (NSCR) 505
3.5.1.5.5 Wet gas scrubber for NO_X recovery 507
3.5.1.6 Flaring 509
3.5.2 Combination of waste gas treatment techniques: Central waste gas incineration 519
3.5.3 Combination of waste water and waste gas treatment techniques: Incineration chambers 523
3.5.4 Techniques to prevent/reduce diffuse VOC emissions 524
3.5.4.1 Overview 524
3.5.4.2 Techniques to prevent/reduce diffuse VOC emissions related to process and plant design 529
3.5.4.3 Techniques to prevent/reduce diffuse VOC emissions related to plant/equipment construction, assembly and commissioning 531
3.5.4.3.1 General techniques 531
3.5.4.3.2 Use of the designed gasket stress for flanged joint assembly 532
3.5.4.4 Leak detection and repair / monitoring of diffuse VOC emissions with sniffing and OGI 534
3.5.4.5 Monitoring of diffuse VOC emissions with DIAL and SOF 537
3.5.5 Odour emissions 538

3.5.5.1 Overview 538
3.5.5.2 Odour management plan 539
3.5.5.3 Odour monitoring 540
3.5.5.3.1 Overview 540
3.5.5.3.2 Dynamic olfactometry 540
3.5.5.3.3 Odour surveys 542
3.5.5.3.4 Odour intensity mapping 544
3.5.5.3.5 Odour wheels 546
3.5.5.3.6 Electronic noses 547
3.5.5.4 Techniques to prevent/reduce odour emissions from waste water collection and treatment and from sludge treatment 549
3.5.5.4.1 General techniques 549
3.5.5.4.2 End-of pipe treatment techniques 551
3.5.5.4.2.1 Overview 551
3.5.5.4.2.2 Alkaline oxidative scrubber 552

4 BEST AVAILABLE TECHNIQUES (BAT) CONCLUSIONS FOR COMMON WASTE WATER/WASTE GAS TREATMENT/MANAGEMENT SYSTEMS IN THE CHEMICAL SECTOR 555

SCOPE 555

GENERAL CONSIDERATIONS 556
Best Available Techniques 556
Emission levels associated with BAT 556
Abatement efficiencies 556

DEFINITIONS 557

4.1 ENVIRONMENTAL MANAGEMENT SYSTEMS 558
4.2 MONITORING 560
4.3 EMISSIONS TO WATER 562
4.3.1 Water usage and waste water generation 562
4.3.2 Waste water collection and segregation 562
4.3.3 Waste water treatment 562
4.3.4 BAT-associated emission levels for emissions to water 564
4.4 WASTE 567
4.5 EMISSIONS TO AIR 568
4.5.1 Waste gas collection 568
4.5.2 Waste gas treatment 568
4.5.3 Flaring 568
4.5.4 Diffuse VOC emissions 569
4.5.5 Odour emissions 570
4.5.6 Noise emissions 571
4.6 DESCRIPTIONS OF TECHNIQUES 572
4.6.1 Waste water treatment 572
4.6.2 Diffuse VOC emissions 573

5 EMERGING TECHNIQUES 575
5.1 WASTE WATER TREATMENT TECHNIQUES 575
5.1.1 Removal of sulphate and other pollutants using ultrasonic reactors 575
5.1.2 Photocatalytic oxidation with titanium dioxide 577
5.1.3 Combined electrochemical oxidation 579
5.1.4 Supercritical water oxidation 581
5.1.5 Membrane distillation 584
5.1.6 Naturally improved microorganisms to treat refractory TOC/COD 586

5.2 WASTE GAS TREATMENT TECHNIQUES 588
5.2.1 Photocatalytic oxidation with titanium dioxide to treat VOCs 588
5.2.2 Multiple pollutant removal technique using ceramic filters and catalytic reduction 589
6 SCHLUSSBEMERKUNGEN UND EMPFEHLUNGEN FÜR KÜNFTIGE ARBEITEN 594
7 ANNEXES 597
7.1 ANNEX I. JOINT OPERATION OF INDUSTRIAL AND MUNICIPAL WWTPS 597
7.2 ANNEX II. GENERAL INFORMATION ON THE CHARACTERISTICS OF THE WWTPS FOR WHICH DATA WERE REPORTED FOR THE FIRST REVIEW OF THE CWW BREF ... 601
7.3 ANNEX III. EXAMPLE OF EMFA: PINCH TECHNOLOGY 616
7.4 ANNEX IV. POLLUTION INCIDENT RESPONSE PLAN 619
GLOSSARY 621
REFERENCES 635

List of figures

Figure 1.1: Share per EU-27 Member State of total chemical industry sales in 2011 1
Figure 1.2: Total final energy consumption by industry sector/activity in the EU-27 in 2011 4
Figure 1.3: Emissions of organic compounds to water by industry sector/activity in Europe in 2010 5
Figure 1.4: Emissions of halogenated organic compounds to water by industry sector/activity in Europe in 2010 6
Figure 1.5: Emissions of total nitrogen to water by industry sector/activity in Europe in 2010 7
Figure 1.6: Emissions of total phosphorus to water by industry sector/activity in Europe in 2010 8
Figure 1.7: Emissions of cadmium to water by industry sector/activity in Europe in 2010 9
Figure 1.8: Emissions of chromium to water by industry sector/activity in Europe in 2010 10
Figure 1.9: Emissions of copper to water by industry sector/activity in Europe in 2010 11
Figure 1.10: Emissions of mercury to water by industry sector/activity in Europe in 2010 12
Figure 1.11: Emissions of nickel to water by industry sector/activity in Europe in 2010 13
Figure 1.12: Emissions of lead to water by industry sector/activity in Europe in 2010 14
Figure 1.13: Emissions of zinc to water by industry sector/activity in Europe in 2010 15
Figure 1.14: Emissions of NMVOC to air by industry sector/activity in Europe in 2010 16
Figure 1.15: Emissions of ammonia to air by industry sector/activity in Europe in 2010 17
Figure 1.16: Emissions of nitrogen oxides to air by industry sector/activity in Europe in 2010 18
Figure 1.17: Emissions of sulphur oxides to air by industry sector/activity in Europe in 2010 19
Figure 1.18: Generation of waste by industry sector/activity in the EU-27 in 2010 20
Figure 1.19: Generation of hazardous waste by industry sector/activity in the EU-27 in 2010 21
Figure 2.1: Share of chemical sales per country versus share of questionnaires per country 40
Figure 2.2: Repartition of WWTPs according to the type of discharge 40
Figure 2.3: Repartition of WWTPs according to the production activities 41
Figure 2.4: Volume share of co-treated domestic waste water 42
Figure 2.5: Average waste water volume treated (only direct discharges) 43
Figure 2.6: Median of the average waste water volumes treated by the WWTPs of different countries (only direct discharges) 43
Figure 2.7: Specific energy consumption of the biological WWTPs 46
Figure 2.8: Average COD concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (all WWTPs are shown) 48
Figure 2.9: Average COD concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (only WWTPs with effluent values ≤ 700 mg/l are shown) . 49
Figure 2.10: Average TOC concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (all WWTPs are shown) 51
Figure 2.11: Average TOC concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (only WWTPs with effluent values ≤ 90 mg/l are shown) ... 52
Figure 2.12: Average BOD_5 concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (all WWTPs are shown) 54
Figure 2.13: Average BOD_5 concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (only WWTPs with effluent values ≤ 180 mg/l are shown) . 54
Figure 2.14: Average TSS concentrations (mostly yearly averages) in the effluents of directly discharging WWTPs (all WWTPs are shown) 56
Figure 2.15: Average TSS concentrations (mostly yearly averages) in the effluents of directly discharging WWTPs (only WWTPs with effluent values ≤ 300 mg/l are shown) 56
Figure 2.16: Average TSS concentrations (mostly yearly averages) in the effluents of directly discharging WWTPs (only WWTPs with effluent values ≤ 50 mg/l are shown) 57
Figure 2.17: Average AOX concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (all WWTPs are shown) 59
Figure 2.18: Average AOX concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (only WWTPs with effluent values ≤ 1.8 mg/l are shown) .. 59
Figure 2.19: Average Cd concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs 62
Figure 2.20: Average total-Cr concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs 64
Figure 2.21: Average Cu concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs 65
Figure 2.22: Average Hg concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs 67
Figure 2.23: Average Ni concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs 68

Figure 2.24: Average Pb concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs 69
Figure 2.25: Average Zn concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs 71
Figure 2.26: Average TN concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs with biological treatment (all biological WWTPs are shown) 74
Figure 2.27: Average TN concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs with biological treatment (only biological WWTPs with effluent values ≤ 50 mg/l are shown) 74
Figure 2.28: Average N_{inorg} concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs with biological treatment (all biological WWTPs are shown) 75
Figure 2.29: Average N_{inorg} concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs with biological treatment (only biological WWTPs with effluent values ≤ 40 mg/l are shown) 76
Figure 2.30: Average NH_4-N concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (all WWTPs are shown) 79
Figure 2.31: Average NH_4-N concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (only WWTPs with effluent values ≤ 40 mg/l are shown) 80
Figure 2.32: Average TP concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (all WWTPs are shown) 82
Figure 2.33: Average TP concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (only WWTPs with effluent values ≤ 5 mg/l are shown) 82
Figure 2.34: Average concentrations of phenols in the influents and effluents of directly discharging WWTPs 85
Figure 2.35: Average chloride concentrations in the influents and effluents of directly discharging WWTPs 87
Figure 2.36: Average sulphate concentrations in the influents and effluents of directly discharging WWTPs 88
Figure 2.37: Average free cyanide concentrations in the influents and effluents of directly discharging WWTPs 90
Figure 2.38: Fish or fish egg dilution factors in the effluents of directly discharging WWTPs 92
Figure 2.39: Daphnia dilution factors in the effluents of directly discharging WWTPs 93
Figure 2.40: Algae dilution factors in the effluents of directly discharging WWTPs 94
Figure 2.41: Luminescent bacteria dilution factors in the effluents of directly discharging WWTPs 94
Abbildung 3.1: Kontinuierliche Verbesserung in einem UMS-Modell 97
Abbildung 3.2: Beispiel-Arbeitsablauf für die Verwaltung von Änderungen 112
Abbildung 3.3: Entscheidungsdiagramm für die Wahl eines geeigneten Abwasserbehandlungssystems 118
Abbildung 3.4: Ursache-Wirkungs-Diagramm (Ishikawa-FishboneDiagramm) zur Problemlösung und Qualitätsverbesserung bei schlechter Abwasserqualität 130
Abbildung 3.5: Allgemeines Verfahren zur Reduzierung des Wasserverbrauchs und des Abwassers 156
Abbildung 3.6: In sich geschlossener, wechselweise befüllter Pufferbehälter 172
Abbildung 3.7: In Reihe geschalteter Pufferbehälter, der diskontinuierlich befüllt wird 172
Abbildung 3.8: In Reihe geschalteter Pufferbehälter, der kontinuierlich befüllt wird 173
Abbildung 3.9: Puffersystem für Leckagen 173
Abbildung 3.10: Auswahl von Abwasserbehandlungstechniken in Abhängigkeit von der Art der Verunreinigungen 175
Abbildung 3.11: Kanalförmiger, horizontal durchflossener Landsandfang 179
Abbildung 3.12: Rundsandfang 179
Abbildung 3.13: Belüfteter Sandfang 180
Abbildung 3.14: Rundes Sedimentations- oder Absetzbecken 184
Abbildung 3.15: Trichterbecken 184
Abbildung 3.16: Lamellen- oder Schrägklärer 185
Abbildung 3.17: DAF-System mit und ohne Rückführung 190
Abbildung 3.18: Vergleich der Trennleistung von DAF und Sedimentation 193
Abbildung 3.19: Konventioneller abwärts durchströmter Mehrschichten-Sandfilter 196
Abbildung 3.20: Druckfilter 196
Abbildung 3.21: Rotationsvakuumfilter 197
Abbildung 3.22: American Petroleum Institute Abscheider (API-Abscheider) 204

Abbildung 3.23: Parallelplattenabscheider (PPI) 205
Abbildung 3.24: Wellplattenabscheider (CPI) 205
Abbildung 3.25: Elektrokoagulation 210
Abbildung 3.26: Prinzip des Kristallisationsverfahrens 219
Abbildung 3.27: Mehrzweckanwendung der Kristallisation in einer chemischen Produktion 220
Abbildung 3.28: Die Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid Technik 229
Abbildung 3.29: Fließbild einer Loprox-Anlage betrieben bei 120 – 200 °C und 0,3 – 2,0 MPa mit einer Verweilzeit < 3 h 236
Abbildung 3.30: Anordnung der UO 247
Abbildung 3.31: Elektrodialyse 253
Abbildung 3.32: Betrieb von zwei in Reihe geschalteten Adsorptionssäulen 257
Abbildung 3.33: Pertraktion 269
Abbildung 3.34: Pervaporation 277
Abbildung 3.35: Strippung von Ammoniak, Luft- und Dampfstrippung 280
Abbildung 3.36: Kohlenstoff-Bilanzen des aeroben (A) und anaeroben (B) mikrobiologischen Abbaus organischer Verbindungen 289
Abbildung 3.37: UASB-Verfahren 290
Abbildung 3.38: Zweistufiges anaerobes Behandlungsverfahren 291
Abbildung 3.39: Verfahrensfließbild einer Anlage zur biologischen Behandlung von Metallen und Sulfat 294
Abbildung 3.40: Beispiel für eine Turmbiologie 299
Abbildung 3.41: Varianten des Membranbioreaktors, im Vergleich zum konventionellen Belebungsverfahren 300
Abbildung 3.42: Tropfkörper 301
Abbildung 3.43: Biofilterverfahren im Vergleich zum konventionellen Belebungsverfahren 301
Abbildung 3.44: Beispielanordnung für Nitrifikation/Denitrifikation in Reihe geschaltet 310
Abbildung 3.45: Beispielanordnung für Nitrifikation/Denitrifikation mit vorgeschalteter Denitrifikation 311
Abbildung 3.46: Beispiel für eine Kläranlage, die das Belebungsverfahren anwendet 321
Abbildung 3.47: Flussdiagramm der NITREA®-Behandlungsanlage 331
Abbildung 3.48: Vereinfachtes Entscheidungsschema für eine umweltverträgliche Abfallbewirtschaftung am Beispiel von Sondermüll 335
Abbildung 3.49: Zentrifugalschlammeindicker 338
Abbildung 3.50: DAF-Eindicker für Abfall-Belebtschlamm 339
Abbildung 3.51: Bandfilterpressen 339
Abbildung 3.52: Festvolumen-Kammerfilterpresse 340
Figure 3.53: Range of waste gas end-of-pipe treatment techniques in relation to type of contaminants 347
Figure 3.54: Typical membrane capillary module 352
Figure 3.55: Common membrane separation system 353
Figure 3.56: Application of a membrane separation process used as a vapour recovery unit (VRU) 354
Figure 3.57: Condenser system 357
Figure 3.58: Two-stage condensation system 358
Figure 3.59: Cryogenic condensation integral recovery system with a typical nitrogen blanketing operation 359
Figure 3.60: Cryogenic recovery system under inert atmosphere 360
Figure 3.61: Typical closed-cycle inert gas condensation system 361
Figure 3.62: Overview of different adsorption systems, adsorbents and regeneration processes used .. 368
Figure 3.63: Example of a twin bed adsorption process 369
Figure 3.64: Fluidised-bed adsorption 369
Figure 3.65: Continuous moving-bed adsorption and desorption 370
Figure 3.66: Moving-bed scrubber 380
Figure 3.67: Packed-bed scrubber 381
Figure 3.68: Impingement or plate scrubber 382
Figure 3.69: Spray tower 383
Figure 3.70: Typical absorption/desorption system 384
Figure 3.71: Biofilter construction 392
Figure 3.72: Typical biofilter process 393
Figure 3.73: Typical bioscrubber 398
Figure 3.74: Typical bioscrubbing process 399
Figure 3.75: Flow sheet of the biotrickling process 404
Figure 3.76: Typical biotrickling facility 405
Figure 3.77: Moving-bed trickling filter 410
Figure 3.78: Schemes of various regenerative combustion systems 415

Figure 3.79: Principal components of the Clean Enclosed Burner® 417
Figure 3.80: Principle of catalytic oxidation 424
Figure 3.81: Regenerative catalytic oxidiser 426
Figure 3.82: Ionisation system 430
Figure 3.83: Photo/UV oxidation system 433
Figure 3.84: Indicative overview of some of the techniques that can be used to recover and abate (fine) particulate matter 435
Figure 3.85: Settling chamber 436
Figure 3.86: Cyclone 439
Figure 3.87: Reverse flow cyclone 440
Figure 3.88: Straight-through cyclone 440
Figure 3.89: Wire plate ESP 445
Figure 3.90: Dry wire pipe ESP 446
Figure 3.91: Single-stage and two-stage ESPs 447
Figure 3.92: Spray tower 454
Figure 3.93: Impingement entrainment scrubber 455
Figure 3.94: Venturi scrubber 456
Figure 3.95: Fabric filter 462
Figure 3.96: Ceramic filter 469
Figure 3.97: Catalytic filter baghouse, including sampling trains 473
Figure 3.98: Two-stage dust filter 476
Figure 3.99: Metal mesh filter with recaking process 477
Figure 3.100: Absolute filter 480
Figure 3.101: Mist filter 486
Figure 3.102: Dry sorbent injection for sulphur dioxide removal (injection positions) 490
Figure 3.103: Spray or semi-dry sorbent injection system 491
Figure 3.104: Lime milk scrubber 492
Figure 3.105: Non-selective catalytic reduction 505
Figure 3.106: Recovery of NO_X from waste gases with a scrubber cascade 508
Figure 3.107: Typical elevated flare system 510
Figure 3.108: Injector rod flare 512
Figure 3.109: Shielded flare 513
Figure 3.110: Muffle flare 513
Figure 3.111: Leak rate and gasket stress 532
Figure 3.112: Olfactory impact (in terms of intensity) of an industrial plant on the surrounding environment 545
Figure 5.1: Example of a combined electrochemical oxidation process 579
Figure 5.2: Simplified flow sheet of the SCWO process 582
Figure 5.3: Different types of MD configurations 585
Figure 5.4: Layout of the multiple pollutant removal technique using ceramic filters and catalytic reduction 590
Figure 7.1: Cooperation between an industrial WWTP and a municipal WWTP: previous situation 599
Figure 7.2: Cooperation between an industrial WWTP and a municipal WWTP: current situation 600
Figure 7.3: Pinch technology – analysis, source and sink curves 616
Figure 7.4: Example of a water conservation strategy before and after pinch analysis 617
Figure 7.5: Pollution incident response plan 619

List of tables

Table 1.1: Major waste water contaminants and their respective treatment techniques 29
Table 1.2: Selection of techniques for waste gas emission reduction by pollutant to be removed 34
Table 1.3: Selection of techniques for waste gas emission reduction by waste gas flow rate 35
Table 1.4: Potential impact of waste water treatment facilities on the environment..... 36
Table 1.5: Potential impact of waste gas treatment facilities on the environment..... 37
Table 2.1: Overview of the installations which participated in the surveys..... 39
Table 2.2: Symbols used in the graphs of Section 2.4 47
Tabelle 3.1: Informationen für die einzelnen Techniken..... 95
Tabelle 3.2: Typische Elemente einer Massenbilanz..... 110
Tabelle 3.3: Für Kläranlagen gemeldete Überwachungssysteme 141
Tabelle 3.4: Überwachungssystem einer Beispielkläranlage..... 142
Tabelle 3.5: Beispiel für Standardverfahren, die zur Durchführung von Toxizitätstests verwendet werden können..... 144
Tabelle 3.6: Beispiele für Pufferkapazitäten an einigen Chemiestandorten in Deutschland 170
Tabelle 3.7: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen bei der Sandabscheidung von Feststoffen..... 180
Tabelle 3.8: Elimination von Schadstoffen im Abwasser mittels Koagulation 183
Tabelle 3.9: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Sedimentation von Feststoffen 186
Tabelle 3.10: Medienübergreifende Effekte im Zusammenhang mit der Sedimentation von Feststoffen187
Tabelle 3.11: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der Sedimentation von Feststoffen 187
Tabelle 3.12: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Sedimentation von Feststoffen..... 188
Tabelle 3.13: Ökonomische Daten im Zusammenhang mit der Sedimentation von Feststoffen 188
Tabelle 3.14: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Flotation..... 190
Tabelle 3.15: Medienübergreifende Effekte im Zusammenhang mit Flotation 191
Tabelle 3.16: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der Flotation 192
Tabelle 3.17: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit Flotation..... 192
Tabelle 3.18: Ökonomische Daten im Zusammenhang mit Luftflotation 193
Tabelle 3.19: Investitions- und Betriebskosten im Zusammenhang mit Luftflotation..... 194
Tabelle 3.20: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Filtration 197
Tabelle 3.21: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit Filtration 198
Tabelle 3.22: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit Filtration..... 199
Tabelle 3.23: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit Filtration 199
Tabelle 3.24: Ökonomische Daten im Zusammenhang mit Filtration..... 199
Tabelle 3.25: Eigenschaften der Mikrofiltration (MF) und der Ultrafiltration (UF)..... 200
Tabelle 3.26: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit Mikrofiltration und Ultrafiltration 201
Tabelle 3.27: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit Mikrofiltration und Ultrafiltration..... 202
Tabelle 3.28: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit Mikrofiltration und Ultrafiltration 202
Tabelle 3.29: Ökonomische Daten im Zusammenhang mit Mikrofiltration und Ultrafiltration 203
Tabelle 3.30: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Öl/Wasser-Trennung 206
Tabelle 3.31: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit Öl/Wasser-Trennung..... 206
Tabelle 3.32: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit Öl/Wasser-Trennung..... 207
Tabelle 3.33: Wirtschaftlichkeit im Zusammenhang mit der Öl/Wasser-Trennung 207
Tabelle 3.34: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit Elektrokoagulation..... 211
Tabelle 3.35: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit chemischer Fällung..... 215
Tabelle 3.36: Betriebsdaten aus einer Vorbehandlungsanlage für die Kläranlage Nr. 06 215
Tabelle 3.37: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der chemischen Fällung..... 216
Tabelle 3.38: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der chemischen Fällung 217
Tabelle 3.39: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit chemischer Fällung..... 218
Tabelle 3.40: Emissionswerte im Zusammenhang mit Kristallisation..... 221
Tabelle 3.41: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit Kristallisation..... 221
Tabelle 3.42: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit Kristallisation..... 222
Tabelle 3.43: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit Kristallisation..... 222
Tabelle 3.44: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit Kristallisation..... 223
Tabelle 3.45: CSB-Elimination für verschiedene Stoffe als Funktion der H_2O_2-Ausnutzung..... 225
Tabelle 3.46: Eliminationsraten der chemischen Oxidation unter Verwendung von Chlor-/hypochlorit-basierten Techniken..... 225
Tabelle 3.47: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit chemischer Oxidation 226

Tabelle 3.48: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der chemischen Oxidation....227
Tabelle 3.49: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der chemischen Oxidation....227
Tabelle 3.50: Beispiel für die Effizienz der Technik der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid, die in einer Anlage erreicht wurde. 230
Tabelle 3.51: Eliminationsraten im Zusammenhang mit der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid 230
Tabelle 3.52: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid 231
Tabelle 3.53: Typische Reaktionsparameter für die Technik der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid 231
Tabelle 3.54: Anwendungsgrenzen und Einschränkungen im Zusammenhang mit der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid....232
Tabelle 3.55: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid 233
Tabelle 3.56: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid 233
Tabelle 3.57: Typische Verfahrensbedingungen der beiden Varianten der Nassluftoxidation 234
Tabelle 3.58: Eliminationsraten im Zusammenhang mit der Niedrigdruck-Nassluftoxidation....237
Tabelle 3.59: Eliminationsraten im Zusammenhang mit der Hochdruck-Nassluftoxidation 237
Tabelle 3.60: Beispiel für die erzielten Eliminationsgrade von Pestiziden mit der Hochdruck-Nassluftoxidation 238
Tabelle 3.61: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der Nassluftoxidation 239
Tabelle 3.62: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Nassluftoxidation 239
Tabelle 3.63: Ökonomische Daten im Zusammenhang mit der Nassluftoxidation....240
Tabelle 3.64: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der chemischen Reduktion....242
Tabelle 3.65: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der chemischen Reduktion 242
Tabelle 3.66: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der chemischen Hydrolyse....244
Tabelle 3.67: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der chemischen Hydrolyse 244
Tabelle 3.68: Eigenschaften von NF und UO 245
Tabelle 3.69: Eliminationsraten im Zusammenhang mit NF und UO....248
Tabelle 3.70: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit NF und UO....249
Tabelle 3.71: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit NF und UO....250
Tabelle 3.72: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit NF und UO....250
Tabelle 3.73: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit NF und UO....251
Tabelle 3.74: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Elektrodialyse....254
Tabelle 3.75: Häufig eingesetzte Adsorbentien und deren Eigenschaften 256
Tabelle 3.76: Eliminationsraten im Zusammenhang mit Adsorption....258
Tabelle 3.77: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit Adsorption....259
Tabelle 3.78: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit Adsorption....261
Tabelle 3.79: Typische Leistungsmerkmale der GAK-Adsorption bei Zulaufkonzentrationen von etwa 1 000 mg/l 262
Tabelle 3.80: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Adsorption....262
Tabelle 3.81: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit Adsorption....262
Tabelle 3.82: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit dem Ionenaustausch 264
Tabelle 3.83: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit Ionenaustausch 265
Tabelle 3.84: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit dem Ionenaustausch 266
Tabelle 3.85: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit dem Ionenaustausch 266
Tabelle 3.86: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Extraktion....267
Tabelle 3.87: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit Extraktion 268
Tabelle 3.88: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Extraktion....268
Tabelle 3.89: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Pertraktion....271
Tabelle 3.90: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Destillation/Rektifikation....272
Tabelle 3.91: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der Destillation/Rektifikation....273
Tabelle 3.92: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Destillation/Rektifikation....273
Tabelle 3.93: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit Eindampfung....275
Tabelle 3.94: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit Eindampfung 276
Tabelle 3.95: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Eindampfung....276
Tabelle 3.96: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit der Eindampfung....276

Tabelle 3.97: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Strippung 281
Tabelle 3.98: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit Strippung 282
Tabelle 3.99: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit Strippung..... 283
Tabelle 3.100: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Strippung..... 283
Tabelle 3.101: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit Strippung..... 283
Tabelle 3.102: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Abwasserverbrennung 285
Tabelle 3.103: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit der Abwasserverbrennung..... 286
Tabelle 3.104: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der Abwasserverbrennung 287
Tabelle 3.105: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Abwasserverbrennung..... 287
Tabelle 3.106: Anaerobe, anoxische und aerobe Biologie und spezifische, für gewöhnlich damit verbundene Prozessparameter..... 288
Tabelle 3.107: Eliminationsraten im Zusammenhang mit der anaeroben Behandlung..... 291
Tabelle 3.108: Eliminationsraten im Zusammenhang mit der anaeroben Behandlung in Kombination mit nachgeschalteter aerober Behandlung 291
Tabelle 3.109: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der anaeroben Behandlung..... 292
Tabelle 3.110: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der anaeroben Behandlung..... 293
Tabelle 3.111: Wirtschaftliche Aspekte im Zusammenhang mit der anaeroben Behandlung..... 293
Tabelle 3.112: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der biologischen Elimination von Schwefelverbindungen/Schwermetallen 295
Tabelle 3.113: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der biologischen Elimination von Schwefelverbindungen/Schwermetallen 296
Tabelle 3.114: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der biologischen Elimination von Schwefelverbindungen/Schwermetallen..... 297
Tabelle 3.115: Schwellenkonzentration einiger repräsentativer, für Belebtschlamm toxischer Stoffe 298
Tabelle 3.116: Eliminationsraten im Zusammenhang mit der aeroben Behandlung..... 302
Tabelle 3.117: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit der aeroben Behandlung..... 304
Tabelle 3.118: Vergleich von mit verschiedenen aeroben Verfahren behandelter spezifischer Frachten 305
Tabelle 3.119: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der aeroben Behandlung..... 305
Tabelle 3.120: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der aeroben Behandlung..... 306
Tabelle 3.121: Wirtschaftliche Aspekte im Zusammenhang mit der aeroben Behandlung 307
Tabelle 3.122: Wichtige Nitrifikationshemmer 308
Tabelle 3.123: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Nitrifikation/Denitrifikation 311
Tabelle 3.124: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit Nitrifikation/Denitrifikation 312
Tabelle 3.125: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Nitrifikation/Denitrifikation..... 312
Tabelle 3.126: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit Rückhaltebecken 317
Tabelle 3.127: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang Sandfiltern 318
Tabelle 3.128: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit Sandfiltern..... 319
Tabelle 3.129: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit Sandfiltern..... 319
Tabelle 3.130: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit Belebtschlammanlagen 322
Tabelle 3.131: Beispieldaten von gut funktionierenden Kläranlagen mit einem Belebungsverfahren 323
Tabelle 3.132: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit konventionellen Belebtschlamm anlagen..... 324
Tabelle 3.133: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit Belebtschlammanlagen..... 324
Tabelle 3.134: Beispiel für die Umweltleistung einer zentralen biologischen Kläranlage einschließlich eines Membranbioreaktors..... 326
Tabelle 3.135: Beispiel für die Umweltleistung eines Membranbioreaktors zur Behandlung von Abwässern aus einer Anlage zur Herstellung pharmazeutischer Produkte..... 327
Tabelle 3.136: Variabilität der Zu- und Ablaufkonzentrationen eines Membranbioreaktors zur Behandlung von Abwässern aus einer Anlage zur Herstellung pharmazeutischer Produkte..... 328
Tabelle 3.137: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit einem Membran-Bioreaktor zur Behandlung von Abwässern aus einer Anlage zur Herstellung pharmazeutischer Produkte..... 328
Tabelle 3.138: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit dem Membranbioreaktor..... 329
Tabelle 3.139: Beispiel für die Umweltleistung bei der Elimination und Wiederverwendung von Nitrat aus Abwasser..... 332

Tabelle 3.140: Leistungsgrade im Zusammenhang mit der Schlammeindickung und -entwässerung .340
Tabelle 3.141: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit der Schlammeindickung und -entwässerung 341
Tabelle 3.142: Anwendbarkeit der Schlammeindickungs- und Entwässerungstechniken in Abhängigkeit zu den Schlammeigenschaften 341
Tabelle 3.143: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Schlammeindickung und -entwässerung 342
Tabelle 3.144: Typische Kalkzugaben zur Stabilisierung von Flüssigschlamm 344
Tabelle 3.145: Typische Werte für die Zugabe von Polymeren für verschiedene Schlammsorten und Entwässerungsverfahren 344
Tabelle 3.146: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Stabilisierung und Konditionierung von Schlamm 345
Table 3.147: Overview of the waste gas treatment techniques with respect to the pollutants to be abated 350
Table 3.148: Abatement efficiencies and emission levels associated with membrane separation 354
Table 3.149: Consumables associated with membrane separation 354
Table 3.150: Application limits and restrictions associated with membrane separation 356
Table 3.151: Advantages and disadvantages associated with membrane separation 356
Table 3.152: Economics associated with membrane separation 356
Table 3.153: Abatement efficiencies and emission levels associated with condensation 361
Table 3.154: Abatement efficiencies and emission levels associated with cryogenic condensation 362
Table 3.155: Consumables associated with condensation 362
Table 3.156: Consumables associated with cryogenic condensation 363
Table 3.157: Consumables associated with inert gas cycle condensation 363
Table 3.158: Application limits and restrictions associated with coolant condensation 365
Table 3.159: Application limits and restrictions associated with cryogenic condensation 365
Table 3.160: Advantages and disadvantages associated with condensation and cryogenic condensation 366
Table 3.161: Retrofittability associated with condensation, cryogenic condensation and closed-cycle inert gas condensation 366
Table 3.162: Economics associated with coolant condensation, cryogenic condensation and closed-cycle inert gas condensation 367
Table 3.163: Cost factors associated with condensation, cryogenic condensation and closed-cycle inert gas condensation 367
Table 3.164: Abatement efficiencies and emission levels associated with adsorption 372
Table 3.165: Consumables associated with adsorption 372
Table 3.166: Application limits and restrictions associated with adsorption 375
Table 3.167: Advantages and disadvantages associated with adsorption 376
Table 3.168: Economics associated with adsorption 377
Table 3.169: Cost factors associated with adsorption 377
Table 3.170: Abatement efficiencies and emission levels associated with wet scrubbers for gas removal 385
Table 3.171: Consumables associated with wet scrubbers for gas removal 386
Table 3.172: Application limits and restrictions associated with wet scrubbers for gas removal 388
Table 3.173: Advantages and disadvantages associated with wet scrubbers for gas removal 389
Table 3.174: Economics associated with wet scrubbers for gas removal (without waste water treatment) 390
Table 3.175: Cost factors associated with wet scrubbers for gas removal 391
Table 3.176: Abatement efficiencies and emission levels associated with biofiltration 394
Table 3.177: Consumables associated with biofiltration 395
Table 3.178: Application limits and restrictions associated with biofiltration 396
Table 3.179: Advantages and disadvantages associated with biofiltration 397
Table 3.180: Economics associated with biofiltration 397
Table 3.181: Abatement efficiencies and emission levels associated with bioscrubbing 400
Table 3.182: Consumables associated with bioscrubbing 400
Table 3.183: Typical bioscrubber applications 401
Table 3.184: Applicability of bioscrubbing to compound groups 402
Table 3.185: Application limits and restrictions associated with bioscrubbing 402
Table 3.186: Advantages and disadvantages associated with bioscrubbing 403
Table 3.187: Economics associated with bioscrubbing 403
Table 3.188: Abatement efficiencies and emission levels associated with biotrickling 406
Table 3.189: Consumables associated with biotrickling 406
Table 3.190: Applicability of biotrickling to compound groups 407

Table 3.191: Application limits and restrictions associated with biotrickling 408
Table 3.192: Advantages and disadvantages associated with biotrickling 408
Table 3.193: Economics associated with biotrickling 408
Table 3.194: Abatement efficiencies and emission levels associated with moving-bed trickling filters 411
Table 3.195: Consumables associated with moving-bed trickling filters 411
Table 3.196: Application limits and restrictions associated with moving-bed trickling filters 412
Table 3.197: Advantages and disadvantages associated with moving-bed trickling filters 413
Table 3.198: Economics associated with moving-bed trickling filter 413
Table 3.199: Abatement efficiencies and emission levels associated with straight thermal oxidation ... 417
Table 3.200: Abatement efficiencies and emission levels associated with regenerative thermal oxidation 418
Table 3.201: Abatement efficiencies and emission levels associated with recuperative thermal oxidation 418
Table 3.202: Consumables associated with thermal oxidation 419
Table 3.203: Types of burner 420
Table 3.204: Application limits and restrictions associated with thermal oxidation 422
Table 3.205: Advantages and disadvantages associated with thermal oxidation 422
Table 3.206: Economics associated with thermal oxidation 423
Table 3.207: Abatement efficiencies and emission levels associated with catalytic oxidation 426
Table 3.208: Consumables associated with catalytic oxidation 427
Table 3.209: Application limits and restrictions associated with catalytic oxidation 428
Table 3.210: Advantages and disadvantages associated with catalytic oxidation 428
Table 3.211: Economics associated with catalytic oxidation 429
Table 3.212: Abatement efficiencies and emission levels associated with ionisation 430
Table 3.213: Consumables associated with ionisation 430
Table 3.214: Application limits and restrictions associated with ionisation 431
Table 3.215: Advantages and disadvantages associated with ionisation 432
Table 3.216: Economics associated with ionisation 432
Table 3.217: Abatement efficiencies and emission levels associated with photo/UV oxidation 433
Table 3.218: Application limits and restrictions associated with photo/UV oxidation 434
Table 3.219: Advantages and disadvantages associated with photo/UV oxidation 434
Table 3.220: Economics associated with photo/UV oxidation 434
Table 3.221: Abatement efficiencies and emission levels associated with settling chambers 436
Table 3.222: Consumables associated with settling chambers 437
Table 3.223: Application limits and restrictions associated with settling chambers 437
Table 3.224: Advantages and disadvantages associated with settling chambers 438
Table 3.225: Economics associated with settling chambers 438
Table 3.226: Abatement efficiencies associated with cyclones 441
Table 3.227: Consumables associated with cyclones 442
Table 3.228: Application limits and restrictions associated with cyclones 443
Table 3.229: Advantages and disadvantages associated with cyclones 443
Table 3.230: Economics associated with cyclones 444
Table 3.231: Abatement efficiencies and emission levels associated with electrostatic precipitators 448
Table 3.232: Consumables associated with electrostatic precipitators 448
Table 3.233: Application of electrostatic precipitators 450
Table 3.234: Application limits and restrictions associated with electrostatic precipitators 451
Table 3.235: Advantages and disadvantages associated with electrostatic precipitators 451
Table 3.236: Economics associated with electrostatic precipitators 452
Table 3.237: Abatement efficiency, consumables and costs of the wet dust scrubber variants 457
Table 3.238: Applicability, application limits and restrictions associated with different wet dust scrubbers 460
Table 3.239: Advantages and disadvantages associated with wet dust scrubbers 461
Table 3.240: Commonly used fabrics 463
Table 3.241: Abatement efficiencies and emission levels associated with fabric filters 465
Table 3.242: Consumables associated with fabric filters 465
Table 3.243: Application limits and restrictions associated with fabric filters 466
Table 3.244: Advantages and disadvantages associated with fabric filters 467
Table 3.245: Economics associated with fabric filters 467
Table 3.246: Overview of different filtering materials in ceramic filters 468
Table 3.247: Abatement efficiencies and emission levels associated with ceramic and metal filters 470
Table 3.248: Consumables associated with ceramic filters 470
Table 3.249: Application limits and restrictions associated with ceramic filters 471
Table 3.250: Advantages and disadvantages associated with ceramic filters 472

Table 3.251: Economics associated with ceramic filters....472
Table 3.252: Abatement efficiencies and emission levels associated with catalytic filtration....474
Table 3.253: Consumables associated with catalytic filtration....474
Table 3.254: Application limits and restrictions associated with catalytic filtration....475
Table 3.255: Advantages and disadvantages associated with catalytic filtration....475
Table 3.256: Emission levels associated with two-stage dust filters....477
Table 3.257: Consumables associated with two-stage dust filters....478
Table 3.258: Application limits and restrictions associated with two-stage dust filters....478
Table 3.259: Advantages and disadvantages associated with two-stage dust filters....479
Table 3.260: Economics associated with two-stage dust filters....479
Table 3.261: Abatement efficiencies and emission levels associated with absolute filters....481
Table 3.262: Consumables associated with absolute filters....481
Table 3.263: Application limits and restrictions associated with absolute filters....482
Table 3.264: Advantages and disadvantages associated with absolute filters....482
Table 3.265: Economics associated with absolute filters....483
Table 3.266: Abatement efficiencies associated with high-efficiency air filters....483
Table 3.267: Consumables associated with high-efficiency air filters....484
Table 3.268: Application limits and restrictions associated with high-efficiency air filters....484
Table 3.269: Advantages and disadvantages associated with high-efficiency air filters....484
Table 3.270: Economics associated with high-efficiency air filters....484
Table 3.271: Abatement efficiencies associated with mist filters....486
Table 3.272: Consumables associated with mist filters....487
Table 3.273: Application limits and restrictions associated with mist filters....488
Table 3.274: Advantages and disadvantages associated with mist filters....488
Table 3.275: Economics associated with mist filters....488
Table 3.276: Dry sorption abatement efficiencies and emission levels for lime as a sorbent with different temperatures and dust abatement systems....493
Table 3.277: Dry sorption stoichiometric ratios and abatement efficiencies for sodium bicarbonate as a sorbent and dust abatement systems....493
Table 3.278: Dry sorption SO_X abatement efficiencies for lime as a sorbent with different temperature ranges and Ca/S molar ratios....494
Table 3.279: Semi-dry sorption SO_X abatement efficiencies for lime as a sorbent with different Ca/S molar ratios....494
Table 3.280: Dry and semi-dry sorption abatement efficiencies for sodium carbonate as a sorbent....494
Table 3.281: Abatement efficiencies and emission levels associated with sorbent injection....495
Table 3.282: Consumables associated with sorbent injection....496
Table 3.283: Application limits and restrictions associated with sorbent injection....497
Table 3.284: Advantages and disadvantages associated with sorbent injection....497
Table 3.285: Economics associated with sorbent injection....498
Table 3.286: Abatement efficiencies and emission levels associated with the selective reduction of NO_X....500
Table 3.287: Consumables associated with the selective reduction of NO_X....501
Table 3.288: Application limits and restrictions associated with the selective reduction of NO_X....502
Table 3.289: Advantages and disadvantages associated with the selective reduction of NO_X....503
Table 3.290: Economics associated with the selective reduction of NO_X....504
Table 3.291: Abatement efficiencies and emission levels associated with non-selective catalytic reduction....506
Table 3.292: Application limits and restrictions associated with non-selective catalytic reduction....506
Table 3.293: Advantages and disadvantages associated with non-selective catalytic reduction....507
Table 3.294: Economics associated with non-selective catalytic reduction....507
Table 3.295: Abatement efficiencies and emission levels associated with flaring....514
Table 3.296: Application limits and restrictions associated with flaring....517
Table 3.297: Advantages and disadvantages associated with flaring....517
Table 3.298: Economics associated with flaring....518
Table 3.299: Combined waste gas treatment techniques....520
Table 3.300: Example of environmental performance of an incineration facility....523
Table 3.301: Overview of diffuse and channelled VOC emissions from the chemical sector....526
Table 3.302: Advantages and disadvantages associated with dynamic olfactometry with human assessors....541
Table 3.303: Advantages and disadvantages associated with electronic noses....548
Table 3.304: Overview of end-of-pipe odour treatment techniques....552
Table 3.305: Abatement efficiencies and emission levels associated with alkaline oxidative scrubbers 553
Table 3.306: Consumables associated with alkaline oxidative scrubbers....553

Table 3.307: Application limits and restrictions associated with alkaline oxidative scrubbers 554
Table 3.308: Advantages and disadvantages associated with alkaline oxidative scrubbers 554
Table 3.309: Economics associated with alkaline oxidative scrubbers..... 554
Table 4.1: BAT-AELs for direct emissions of TOC, COD, and TSS to a receiving water body..... 565
Table 4.2: BAT-AELs for direct emissions of nutrients to a receiving water body..... 565
Table 4.3: BAT-AELs for direct emissions of AOX and metals to a receiving water body..... 566
Table 5.1: Advantages and disadvantages associated with photocatalytic oxidation with titanium dioxide to treat waste waters..... 578
Table 5.2: Advantages and disadvantages associated with combined electrochemical oxidation 580
Table 5.3: Economics associated with combined electrochemical oxidation 581
Table 5.4: Abatement efficiencies associated with SCWO..... 583
Table 5.5: Advantages and disadvantages associated with SCWO 583
Table 5.6: Abatement efficiencies associated with naturally improved microorganisms to treat refractory TOC/COD 587
Table 5.7: Abatement efficiencies associated with photocatalytic oxidation with titanium dioxide to treat waste gas..... 588
Table 5.8: Abatement efficiencies and emission levels associated with the multiple pollutant removal technique..... 590
Table 5.9: Consumables associated with the multiple pollutant removal technique..... 591
Table 5.10: Application limits and restrictions associated with the multiple pollutant removal technique..... 591
Table 5.11: Advantages and disadvantages associated with the multiple pollutant removal technique 592
Table 5.12: Economics associated with the multiple pollutant removal technique 592
Tabelle 6.1: Die wichtigsten Meilensteine des Überarbeitungsverfahrens des BVT-Merkblatts für gemeinsame Abwasser- und Abgasbehandlungs-/-managementsysteme im Chemiesektor 594
Tabelle 6.2: Abweichende Meinung..... 595
Table 7.1: Characteristics of the WWTPs for which data were reported for the first review of the CWW BREF 601

ANWENDUNGSBEREICH

Das vorliegende BVT-Merkblatt über Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie betrifft die Tätigkeiten, die in den Abschnitten 4 und 6.11 aus Anhang I zur Richtlinie 2010/75/EU festgelegt sind, nämlich:

- Abschnitt 4: Chemische Industrie;
- Abschnitt 6.11: Eigenständig betriebene Behandlung von Abwasser, die nicht unter die Richtlinie 91/271/EWG fällt und von einer Anlage eingeleitet wird, die unter Abschnitt 4 von Anhang I zur Richtlinie 2010/75/EU fallende Tätigkeiten durchführt.

Das vorliegende Dokument befasst sich außerdem mit der kombinierten Behandlung von Abwasser aus verschiedenen Quellen, wenn die Hauptschadstofffracht aus den Tätigkeiten stammt, die unter Abschnitt 4 von Anhang I zur Richtlinie 2010/75/EU fallen.

Im vorliegenden Dokument werden insbesondere die folgenden Punkte behandelt:

- Umweltmanagementsysteme,
- Wassersparen,
- Management, Sammlung und Behandlung von Abwasser,
- Abfallmanagement,
- Behandlung von Klärschlamm mit Ausnahme der Klärschlammverbrennung,
- Management, Sammlung und Behandlung von Abgas,
- Abfackelung,
- Verbreitung flüchtiger organischer Verbindungen in die Luft,
- Geruchsemissionen,
- Lärmemissionen.

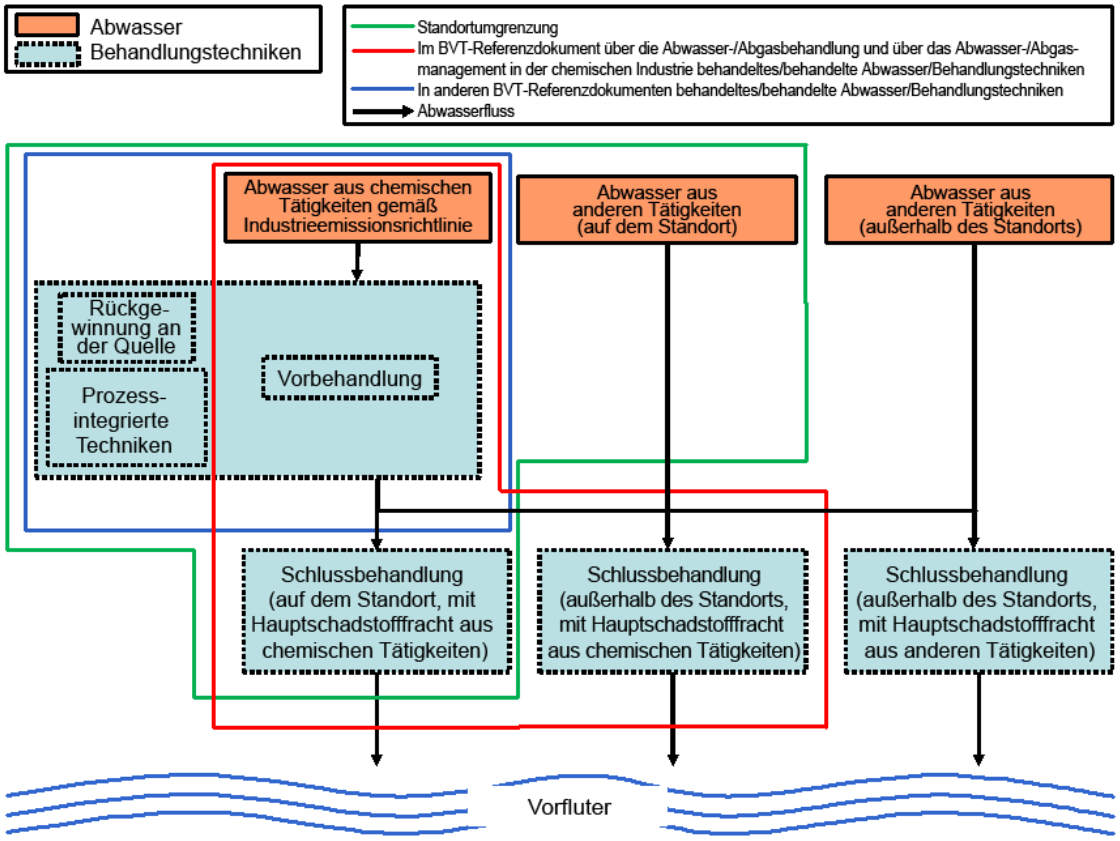
Andere Merkblätter, die für die im vorliegenden Merkblatt behandelten Tätigkeiten relevant sein können:

- Chloralkaliindustrie (CAK),
- Herstellung anorganischer Grundchemikalien: Ammoniak, Säuren und Düngemittel (LVIC-AAF),
- Herstellung anorganischer Grundchemikalien - Feststoffe und andere (LVIC-S),
- Herstellung anorganischer Spezialchemikalien (SIC),
- Herstellung von organischen Grundchemikalien (LVOC),
- Herstellung organischer Feinchemikalien (OFC),
- Herstellung von Polymeren (POL),
- Lagerung gefährlicher Substanzen und staubender Güter (EFS),
- Energieeffizienz (ENE),
- Überwachung der Emissionen in die Luft und in das Wasser aus IED-Anlagen (ROM),
- Industrielle Kühlsysteme (ICS),
- Großfeuerungsanlagen (LCP),
- Abfallverbrennung (WI),
- Abfallbehandlung (WT),
- Ökonomische und medienübergreifende Effekte (ECM).

Der Anwendungsbereich des vorliegenden Dokuments umfasst keine Angelegenheiten, die lediglich die Sicherheit am Arbeitsplatz oder die Sicherheit von Produkten betreffen, weil diese Angelegenheiten nicht Gegenstand der Richtlinie sind. Sie werden lediglich angesprochen, wenn sie Angelegenheiten im Anwendungsbereich der Richtlinie betreffen.

BVT-Merkblatt-Schnittstelle

In Abbildung 1 ist die wichtigste und typische Schnittstelle zwischen dem BVT-Merkblatt über Abwasser- und Abgasbehandlung und den anderen chemischen BVT-Merkblättern zu Abwasserbehandlungstechniken schematisch dargestellt.



([1]) Dabei kann es sich um eine eigenständig betriebene Kläranlage gemäß Abschnitt 6.11 von Anhang I der Richtlinie 2010/75/EU handeln.
([2]) Das ist in der Regel eine kommunale Kläranlage. Es kann sich auch um eine eigenständig betriebene Kläranlage gemäß Abschnitt 6.11 von Anhang I der Richtlinie 2010/75/EU handeln.

Quelle: [246, EIPPCB 2014]

Abbildung 1: Wichtigste und typische Schnittstelle zwischen dem BVT-Merkblatt über Abwasser- und Abgasbehandlung und den anderen chemischen BVT-Merkblättern zu Abwasserbehandlungs- techniken

1 GENERAL INFORMATION

1.1 The chemical industry sector in Europe

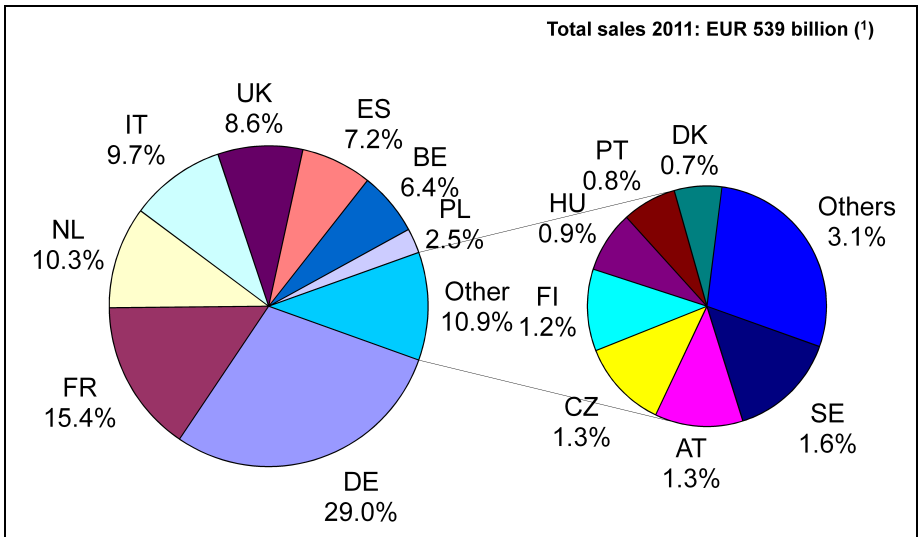
1.1.1 Industrial and economic development

The EU chemical industry sector provides a significant contribution to the EU economy. It is one of its most international and competitive industries, connected to a wide field of processing and manufacturing activities. Its output covers a wide range of chemical products, and supplies virtually all sectors of the economy. In 2011, total chemical sales in the EU-27 amounted to EUR 539 billion, 19.6 % of world chemical sales in value terms. This share had declined from 29.8 % in 2001 although the total value of sales had been growing continuously, but overall world chemical sales were growing at an even faster pace. In 2011, the EU-27 was the leading exporter and importer of chemicals in the world, accounting for nearly 40 % of global trade, defined as the total value of exports plus imports including intra-EU trade [2, CEFIC 2012].

The chemical sector in the EU-27 employed a total staff of about 1.19 million in 2011. The sector also generated additional indirect jobs via the value chain, which was two times higher than through direct employment. Direct employment decreased by an average annual rate of 1.9 % from 2002 to 2011 [2, CEFIC 2012].

1.1.2 Geographic distribution

Eight EU Member States accounted for approximately 90 % of European chemical production in 2011 (Figure 1.1). Germany remained the largest chemicals producer in Europe, followed by France, the Netherlands, and Italy. Together, these four countries generated 64.4 % of EU-27 chemical sales, valued at EUR 347.2 billion. The share was equivalent to nearly 90 %, or EUR 480.3 billion, when the United Kingdom, Spain, Belgium, and Poland were included. The other 19 EU Member States generated approximately 10 % of EU-27 chemical sales, valued at EUR 58.8 billion, approximately half of which was attributable to four EU Member States, namely Sweden, Austria, the Czech Republic and Finland [2, CEFIC 2012].



(1) Sales of pharmaceuticals are excluded.
Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [2, CEFIC 2012]

Figure 1.1: Share per EU-27 Member State of total chemical industry sales in 2011

1.1.3 Integrated chemical sites in Europe

A large share of chemical production in the EU-27 is carried out on integrated chemical sites which present both challenges and opportunities with respect to pollution prevention and control. Challenges include dealing with the possible complexity of the interconnections and interdependence between chemical installations. Opportunities include the recycling or reuse of material, energy or water as well as the use of common equipment that can enhance the capability and efficiency to respond to emergency situations and to prevent or minimise environmental impacts and damage. Central waste water treatment plants and central incineration/oxidation plants are examples of such common equipment. In accordance with the principles of the Industrial Emissions Directive (2010/75/EU) and other Community legislation, prevention of pollution is preferred over control, when this is feasible. This is the reason why the treatment of waste water or waste gas is an option that is considered after examining the various options to prevent emissions and waste.

Incineration can also provide a means for the recovery of energy (e.g. the production of steam and/or electricity) and materials (often chemicals) from wastes. When central incineration is carried out, special attention is usually given to periods when the central treatment is unavailable, e.g. for maintenance reasons. In such cases, backup systems (e.g. decentralised) are generally available.

1.2 Environmental relevance of the chemical industry

1.2.1 Overview

Issues of environmental relevance of the chemical industry sector include [15, CEFIC 2012]:

- energy efficiency;
- emissions of (halogenated) organic compounds, nutrients (nitrogen, phosphorus) and metals to water;
- emissions of volatile organic compounds (VOCs) and acidifying gases (ammonia, sulphur oxides and nitrogen oxides) to air;
- waste generation.

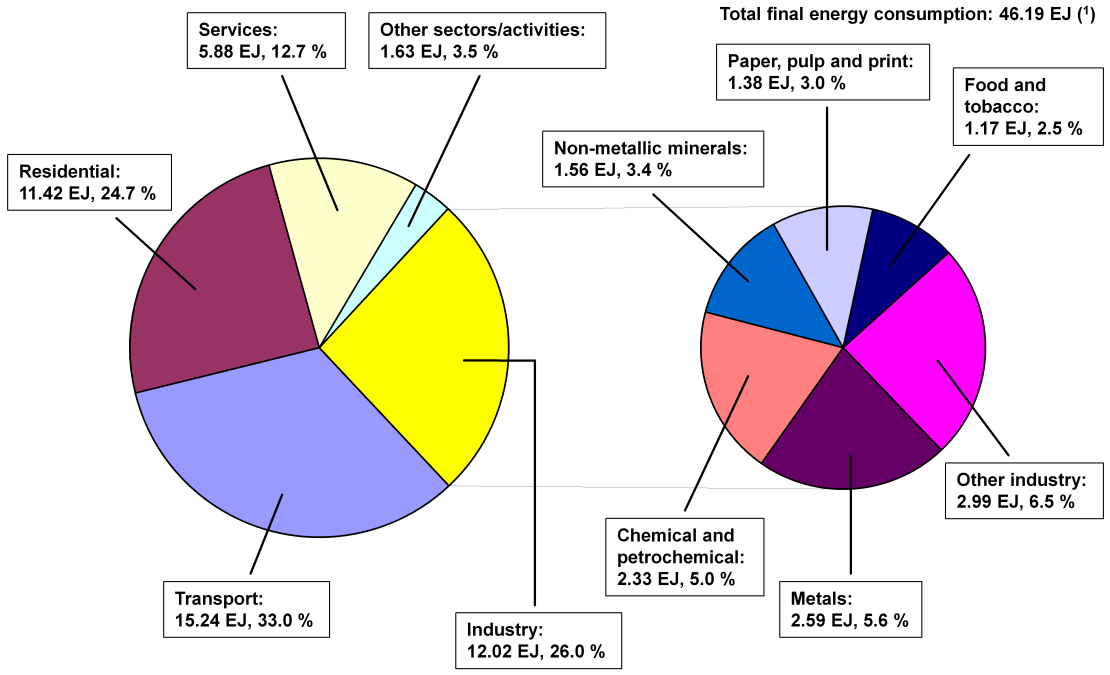
Much of the data in the following sections was taken from the European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR) that covers large industrial installations. For the year 2010, the E-PRTR contained emission data from approximately 14 000 installations in the EU-27 plus Iceland, Liechtenstein, Norway and Serbia, of which approximately 900 belonged to the chemical industry sector. The definition of the chemical industry sector in the E-PRTR is the same as in the Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (IED) [5, Directive 2010/75/EU 2010] [16, E-PRTR 2013].

The data from the E-PRTR give an overview of the relative importance of a specific pollutant for a given industry sector. However, total emissions from a particular industry sector are usually higher because the E-PRTR only contains emission data from those installations exceeding a certain threshold value. Moreover, emissions to water may occur indirectly via municipal or independently operated industrial waste water plants. In these cases emissions would be reported under another category.

Other data were taken from the statistical database of Eurostat. The sectors/activities are defined in the Statistical Classification of Economic Activities in the European Community (NACE) [23, Eurostat 2013].

1.2.2 Energy efficiency

The total consumption of energy of the chemical industry sector amounted to 50.4 million tonnes of oil equivalent (TOE) in 2009 (equivalent to 2.1 EJ). From 1990 to 2009, consumption fell by nearly 27 %. During this period, annual production climbed on average 2.5 % while energy consumption fell 1.7 % which is equivalent to an overall decrease in energy intensity of approximately 55 % [15, CEFIC 2012]. In 2011, the total final energy consumption in the EU-27 amounted to 46.19 EJ (1 EJ = 10^{18} J) (Figure 1.2). The largest share of energy was consumed for transport, followed by industrial activities and residential consumption. The chemical and petrochemical industry sector consumed 2.33 EJ which was equivalent to 5.0 % of the total final energy consumed in the EU-27.



(1) Coverage: EU-27; sectors/activities as defined in the Statistical Classification of Economic Activities in the European Community (NACE); 'Chemical and petrochemical' refers to NACE C19 – C22.

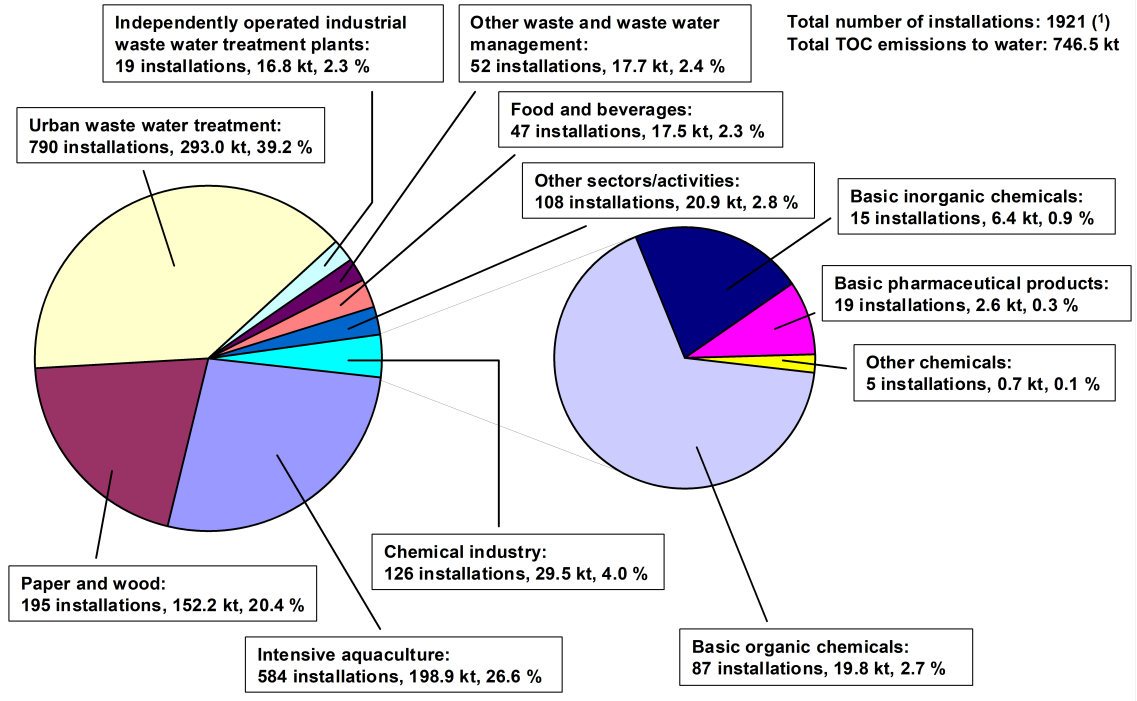
Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [23, Eurostat 2013]

Figure 1.2: Total final energy consumption by industry sector/activity in the EU-27 in 2011

1.2.3 Emissions to water

1.2.3.1 Organic compounds

Emissions of organic compounds to water by industry sector, reported as total organic carbon (TOC), are shown in Figure 1.3. In 2010, 126 installations of the chemical industry sector emitted a total of 29.5 kt of TOC to water, representing 4.0 % of the total amount of TOC emitted to water by all installations covered by the E-PRTR. The largest share of TOC emissions originated from urban waste water treatment plants, followed by intensive aquaculture, and then by paper and wood production and processing. Within the chemical industry sector, the production of basic organic chemicals was responsible for more than 65 % of all TOC emissions.



(1) Coverage: EU-27 plus Iceland, Liechtenstein, Norway and Serbia; industry sectors covered by Annex I of the E-PRTR with capacity thresholds described therein; installations with emissions of total organic carbon (TOC) (as total C or COD/3) of more than 50 t/yr; normal operation.

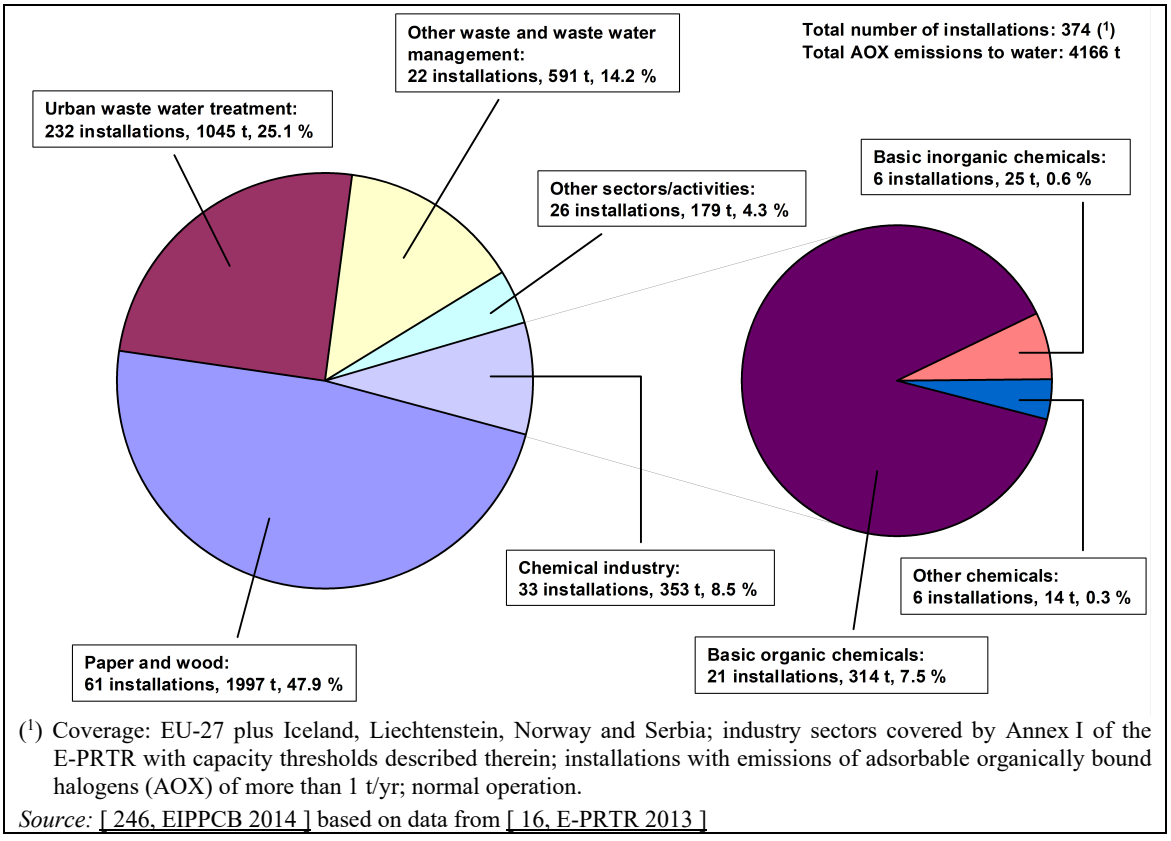
NB: COD = chemical oxygen demand.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [16, E-PRTR 2013]

Figure 1.3: Emissions of organic compounds to water by industry sector/activity in Europe in 2010

1.2.3.2 Halogenated organic compounds

Emissions of halogenated organic compounds to water by industry sector, reported as adsorbable organically bound halogens (AOX), are shown in Figure 1.4. In 2010, 33 installations of the chemical industry sector emitted a total of 353 t of AOX to water, representing 8.5 % of the total amount of AOX emitted to water by all installations covered by the E-PRTR. The largest share of AOX emissions originated from paper and wood production and processing, followed by urban waste water treatment plants. Within the chemical industry sector, the production of basic organic chemicals was responsible for almost 90 % of all AOX emissions.



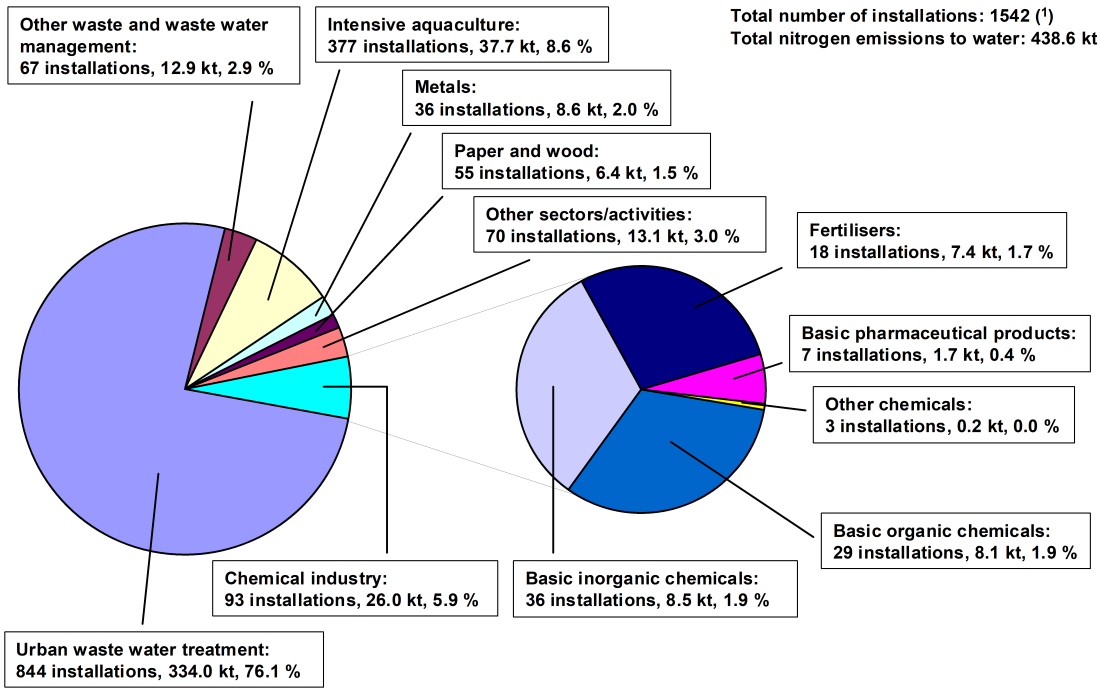
(1) Coverage: EU-27 plus Iceland, Liechtenstein, Norway and Serbia; industry sectors covered by Annex I of the E-PRTR with capacity thresholds described therein; installations with emissions of adsorbable organically bound halogens (AOX) of more than 1 t/yr; normal operation.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [16, E-PRTR 2013]

Figure 1.4: Emissions of halogenated organic compounds to water by industry sector/activity in Europe in 2010

1.2.3.3 Nitrogen

Emissions of nitrogen to water by industry sector are shown in Figure 1.5. In 2010, 93 installations of the chemical industry sector emitted a total of 26.0 kt of total nitrogen to water, representing 5.9 % of the total amount of nitrogen emitted to water by all installations covered by the E-PRTR. The largest share of nitrogen emissions originated from urban waste water treatment plants. Within the chemical industry sector, the production of basic organic chemicals, the production of basic inorganic chemicals, and the production of fertilisers were responsible for more than 90 % of all nitrogen emissions.



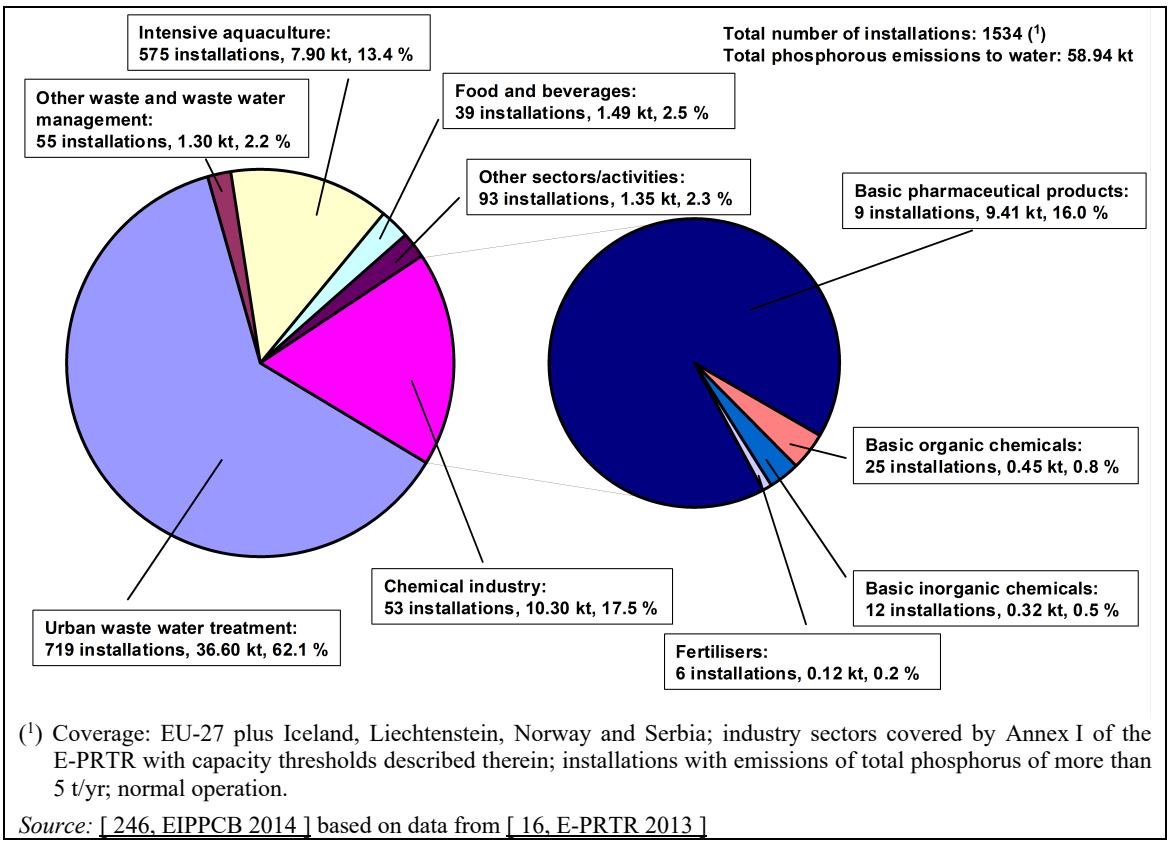
(1) Coverage: EU-27 plus Iceland, Liechtenstein, Norway and Serbia; industry sectors covered by Annex I of the E-PRTR with capacity thresholds described therein; installations with emissions of total nitrogen of more than 50 t/yr; normal operation.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [16, E-PRTR 2013]

Figure 1.5: Emissions of total nitrogen to water by industry sector/activity in Europe in 2010

1.2.3.4 Phosphorus

Emissions of phosphorus to water by industry sector are shown in Figure 1.6. In 2010, 55 installations of the chemical industry sector emitted a total of 10.3 kt of total phosphorus to water, representing 17.5 % of the total amount of phosphorus emitted to water by all installations covered by the E-PRTR. The largest share of phosphorus emissions originated from urban waste water treatment plants. Within the chemical industry sector, a few installations producing basic pharmaceutical products were responsible for more than 90 % of all phosphorus emissions.



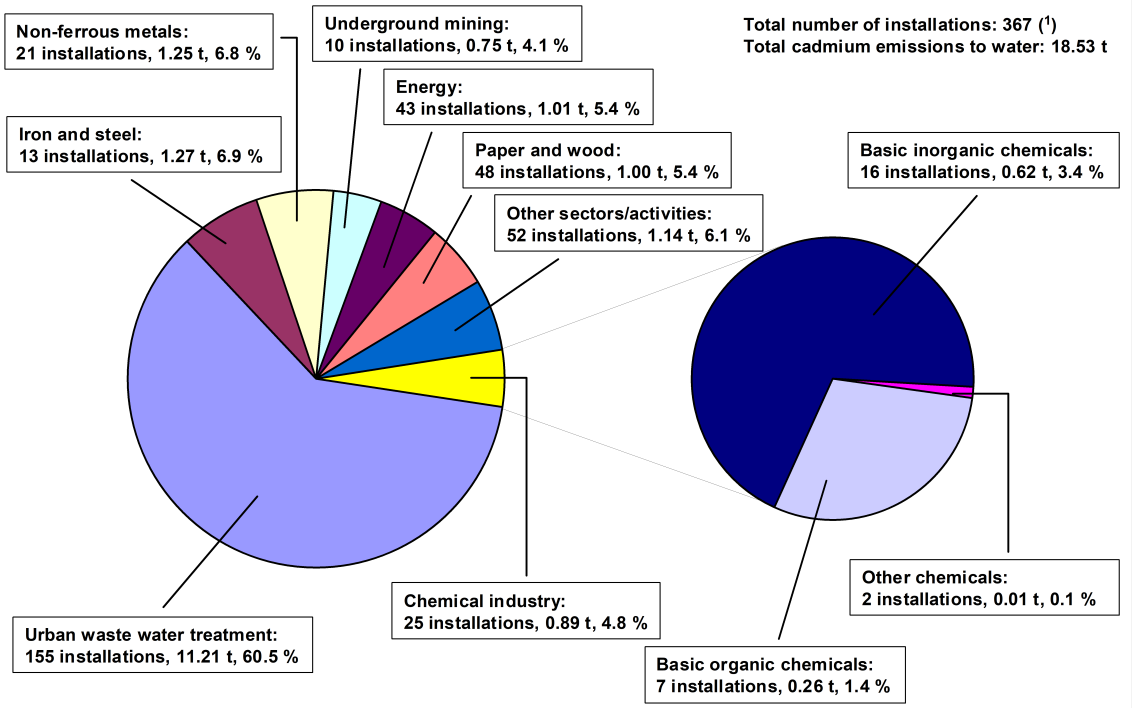
(1) Coverage: EU-27 plus Iceland, Liechtenstein, Norway and Serbia; industry sectors covered by Annex I of the E-PRTR with capacity thresholds described therein; installations with emissions of total phosphorus of more than 5 t/yr; normal operation.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [16, E-PRTR 2013]

Figure 1.6: Emissions of total phosphorus to water by industry sector/activity in Europe in 2010

1.2.3.5 Cadmium

Emissions of cadmium to water by industry sector are shown in Figure 1.7. In 2010, 25 installations of the chemical industry sector emitted a total of 0.89 t of cadmium to water, representing 4.8 % of the total amount of cadmium emitted to water by all installations covered by the E-PRTR. The largest share of cadmium emissions originated from urban waste water treatment plants. Within the chemical industry sector, the production of basic inorganic chemicals was responsible for almost 70 % of all cadmium emissions.



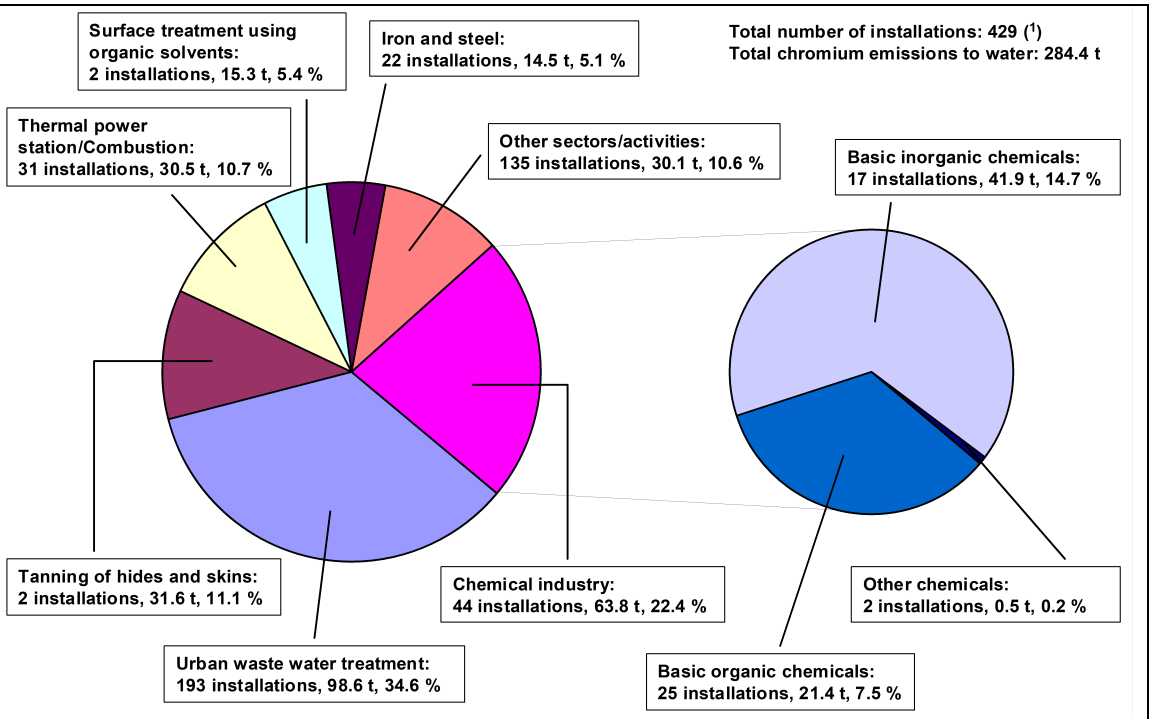
(1) Coverage: EU-27 plus Iceland, Liechtenstein, Norway and Serbia; industry sectors covered by Annex I of the E-PRTR with capacity thresholds described therein; installations with emissions of cadmium and compounds (as Cd) of more than 5 kg/yr; normal operation.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [16, E-PRTR 2013]

Figure 1.7: Emissions of cadmium to water by industry sector/activity in Europe in 2010

1.2.3.6 Chromium

Emissions of chromium to water by industry sector are shown in Figure 1.8. In 2010, 44 installations of the chemical industry sector emitted a total of 63.8 t of chromium to water, representing 22.4 % of the total amount of chromium emitted to water by all installations covered by the E-PRTR. The largest share of chromium emissions originated from urban waste water treatment plants. Within the chemical industry sector, the production of basic inorganic chemicals was responsible for 65 % of all chromium emissions.



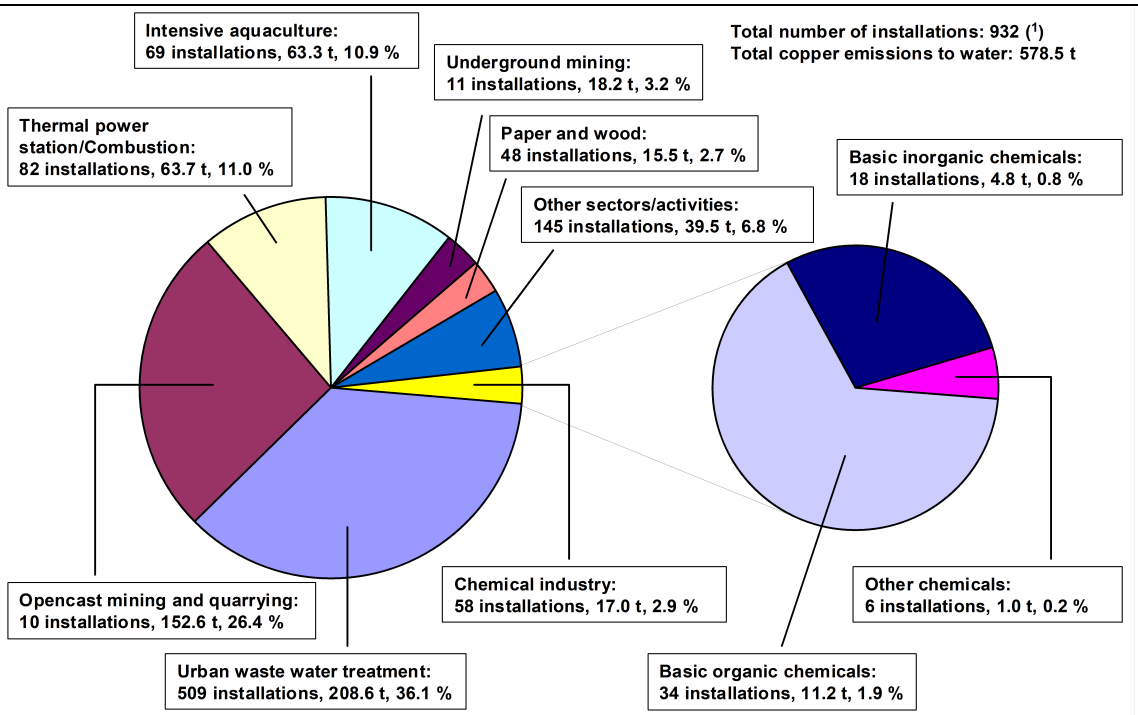
(1) Coverage: EU-27 plus Iceland, Liechtenstein, Norway and Serbia; industry sectors covered by Annex I of the E-PRTR with capacity thresholds described therein; installations with emissions of chromium and compounds (as Cr) of more than 50 kg/yr; normal operation.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [16, E-PRTR 2013]

Figure 1.8: Emissions of chromium to water by industry sector/activity in Europe in 2010

1.2.3.7 Copper

Emissions of copper to water by industry sector are shown in Figure 1.9. In 2010, 58 installations of the chemical industry sector emitted a total of 17.0 t of copper to water, representing 2.9 % of the total amount of copper emitted to water by all installations covered by the E-PRTR. The largest share of copper emissions originated from urban waste water treatment plants followed by opencast mining and quarrying. Within the chemical industry sector, the production of basic organic chemicals was responsible for 65 % of all copper emissions.



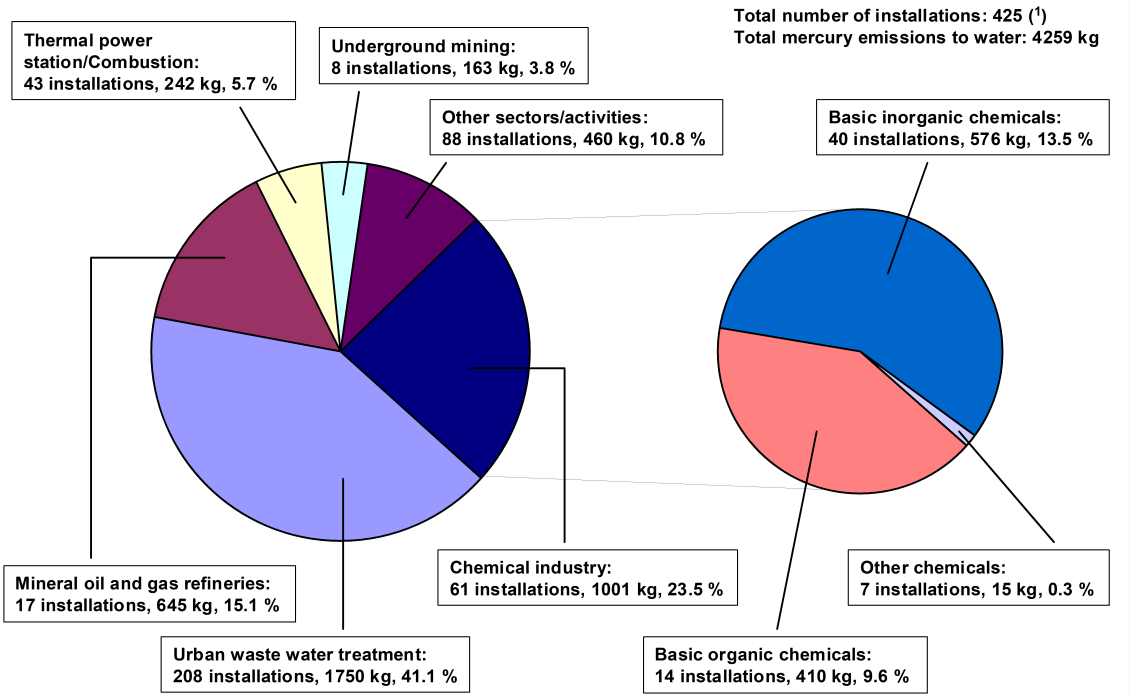
(1) Coverage: EU-27 plus Iceland, Liechtenstein, Norway and Serbia; industry sectors covered by Annex I of the E-PRTR with capacity thresholds described therein; installations with emissions of copper and compounds (as Cu) of more than 50 kg/yr; normal operation.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [16, E-PRTR 2013]

Figure 1.9: Emissions of copper to water by industry sector/activity in Europe in 2010

1.2.3.8 Mercury

Emissions of mercury to water by industry sector are shown in Figure 1.10. In 2010, 61 installations of the chemical industry sector emitted a total of 1 001 kg of mercury to water, representing 23.5 % of the total amount of mercury emitted to water by all installations covered by the E-PRTR. The largest share of mercury emissions originated from urban waste water treatment plants. Within the chemical industry sector, the production of basic inorganic chemicals was responsible for approximately 60 % of all mercury emissions. Many of the chemical installations with emissions of mercury to water used or still use the mercury cell technique for the production of chlorine and sodium/potassium hydroxide.



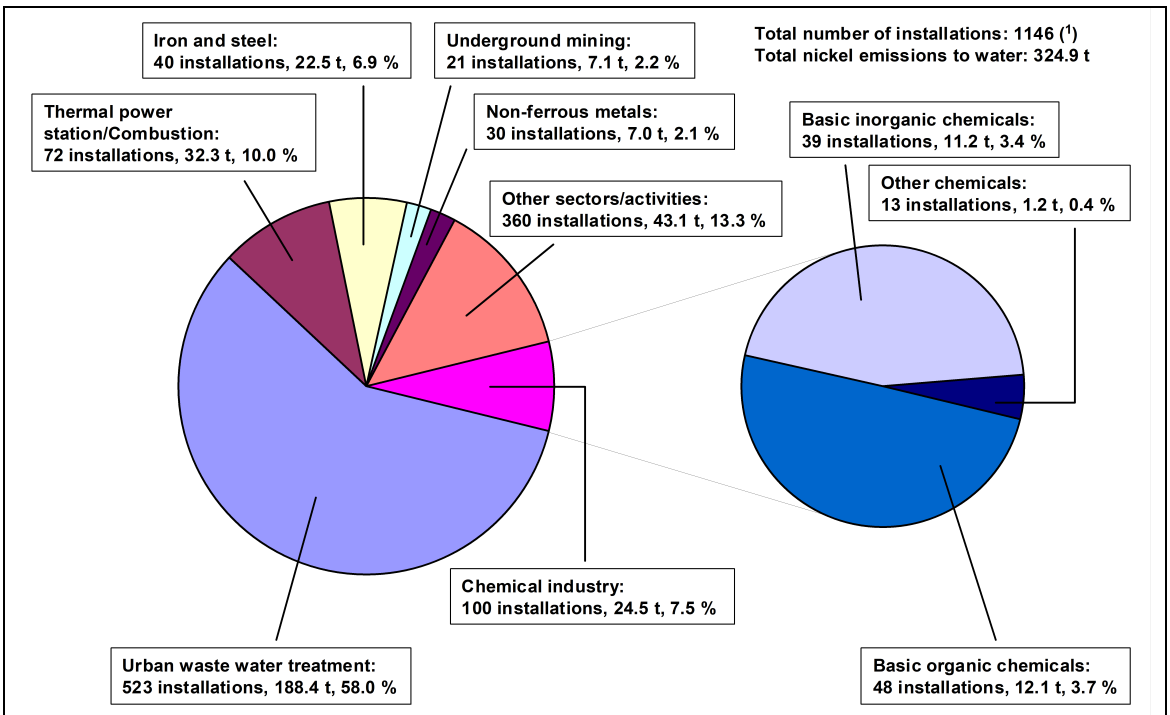
(1) Coverage: EU-27 plus Iceland, Liechtenstein, Norway and Serbia; industry sectors covered by Annex I of the E-PRTR with capacity thresholds described therein; installations with emissions of mercury and compounds (as Hg) of more than 1 kg/yr; normal operation.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [16, E-PRTR 2013]

Figure 1.10: Emissions of mercury to water by industry sector/activity in Europe in 2010

1.2.3.9 Nickel

Emissions of nickel to water by industry sector are shown in Figure 1.11. In 2010, 100 installations of the chemical industry sector emitted a total of 24.5 t of nickel to water, representing 7.5 % of the total amount of nickel emitted to water by all installations covered by the E-PRTR. The largest share of nickel emissions originated from urban waste water treatment plants. Within the chemical industry sector, the production of basic organic and inorganic chemicals were together responsible for more than 95 % of all nickel emissions.



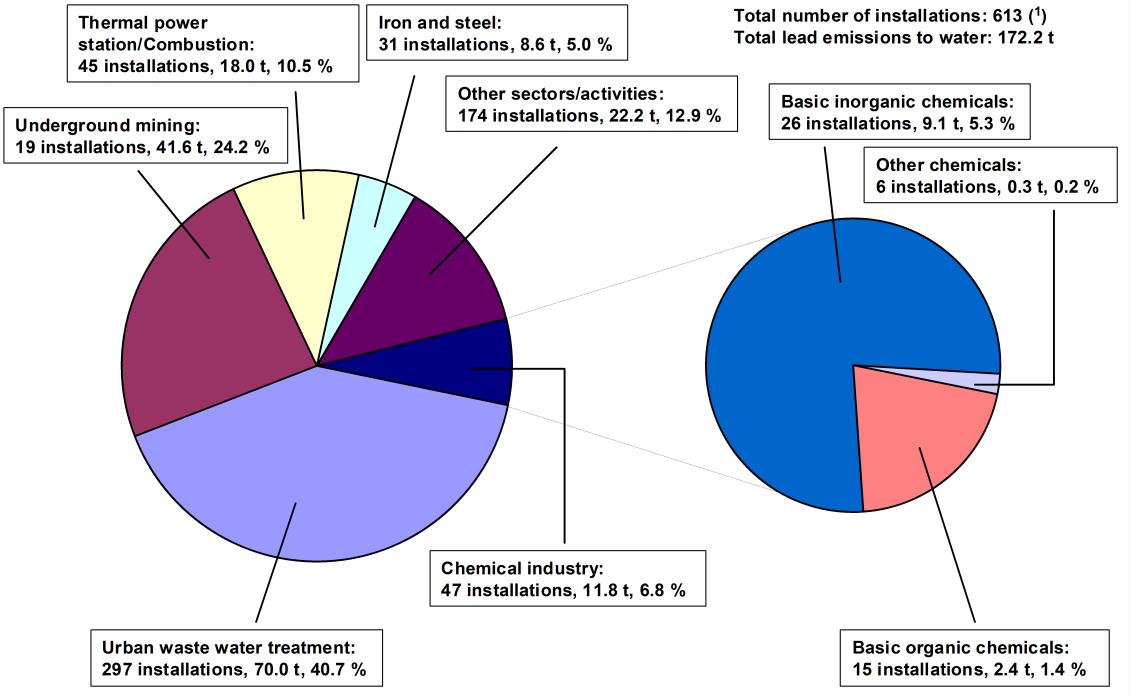
(1) Coverage: EU-27 plus Iceland, Liechtenstein, Norway and Serbia; industry sectors covered by Annex I of the E-PRTR with capacity thresholds described therein; installations with emissions of nickel and compounds (as Ni) of more than 20 kg/yr; normal operation.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [16, E-PRTR 2013]

Figure 1.11: Emissions of nickel to water by industry sector/activity in Europe in 2010

1.2.3.10 Lead

Emissions of lead to water by industry sector are shown in Figure 1.12. In 2010, 47 installations of the chemical industry sector emitted a total of 11.8 t of lead to water, representing 6.8 % of the total amount of lead emitted to water by all installations covered by the E-PRTR. The largest share of lead emissions originated from urban waste water treatment plants followed by underground mining. Within the chemical industry sector, the production of basic inorganic chemicals was responsible for more than 75 % of all lead emissions.



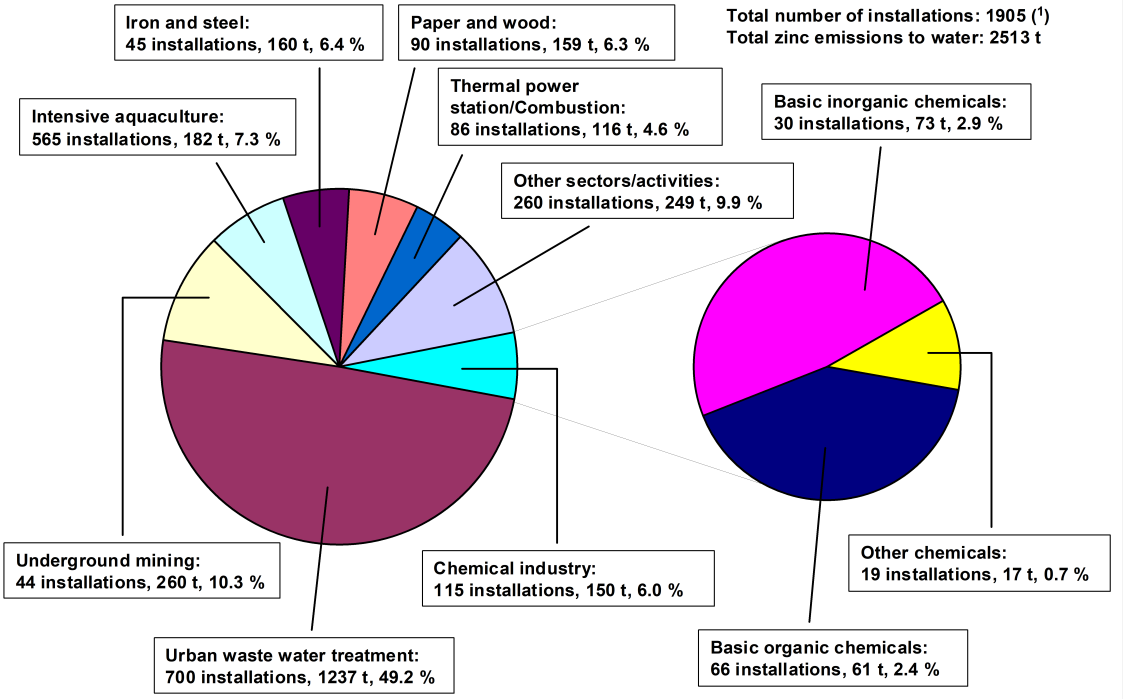
(1) Coverage: EU-27 plus Iceland, Liechtenstein, Norway and Serbia; industry sectors covered by Annex I of the E-PRTR with capacity thresholds described therein; installations with emissions of lead and compounds (as Pb) of more than 20 kg/yr; normal operation.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [16, E-PRTR 2013]

Figure 1.12: Emissions of lead to water by industry sector/activity in Europe in 2010

1.2.3.11 Zinc

Emissions of zinc to water by industry sector are shown in Figure 1.13. In 2010, 115 installations of the chemical industry sector emitted a total of 150 t of zinc to water, representing 6.0 % of the total amount of zinc emitted to water by all installations covered by the E-PRTR. The largest share of zinc emissions originated from urban waste water treatment plants. Within the chemical industry sector, the production of basic organic and inorganic chemicals were together responsible for almost 90 % of all zinc emissions.



(1) Coverage: EU-27 plus Iceland, Liechtenstein, Norway and Serbia; industry sectors covered by Annex I of the E-PRTR with capacity thresholds described therein; installations with emissions of zinc and compounds (as Zn) of more than 100 kg/yr; normal operation.

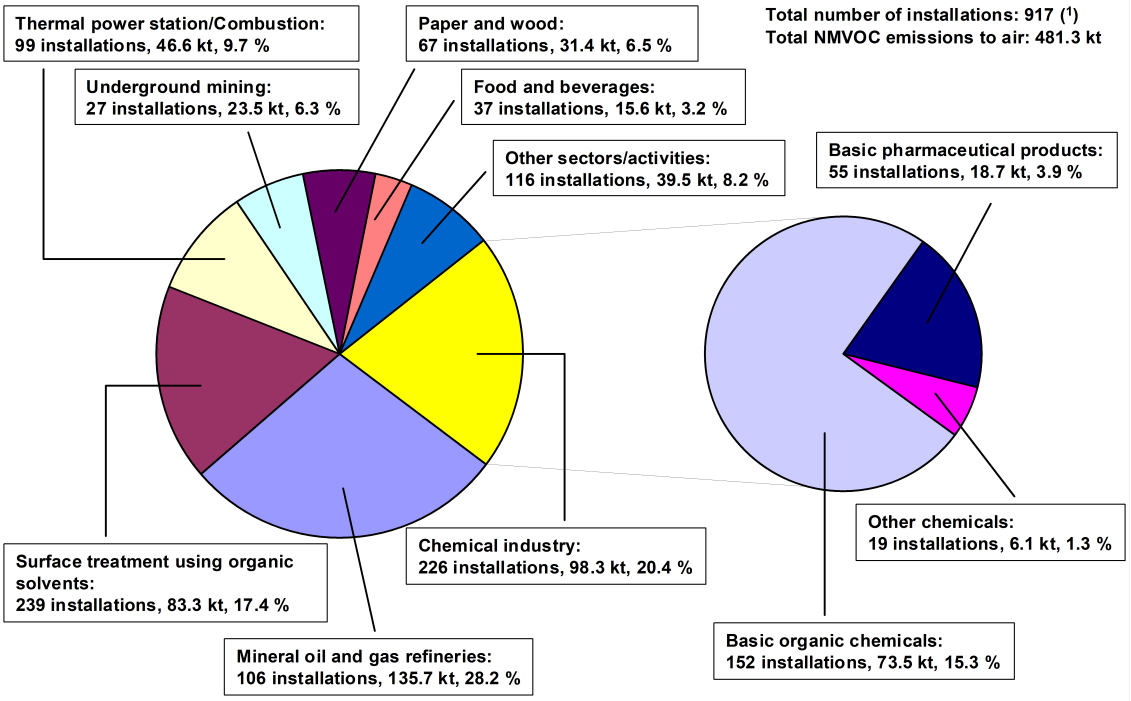
Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [16, E-PRTR 2013]

Figure 1.13: Emissions of zinc to water by industry sector/activity in Europe in 2010

1.2.4 Emissions to air

1.2.4.1 Non-methane volatile organic compounds (NMVOC)

The majority of emissions of non-methane volatile organic compounds (NMVOC) in the chemical industry sector are diffuse/fugitive emissions or occur during storage, and both sources are difficult to measure and quantify [15, CEFIC 2012]. NMVOC emissions to air by industry sector are shown in Figure 1.14. In 2010, 226 installations of the chemical industry sector emitted a total of 98.3 kt of NMVOC to air, representing 20.4 % of the total amount of NMVOC emitted to air by all installations covered by the E-PRTR. The largest share of NMVOC emissions originated from mineral oil and gas refineries. Within the chemical industry sector, the production of basic organic chemicals was responsible for almost 75 % of all NMVOC emissions.



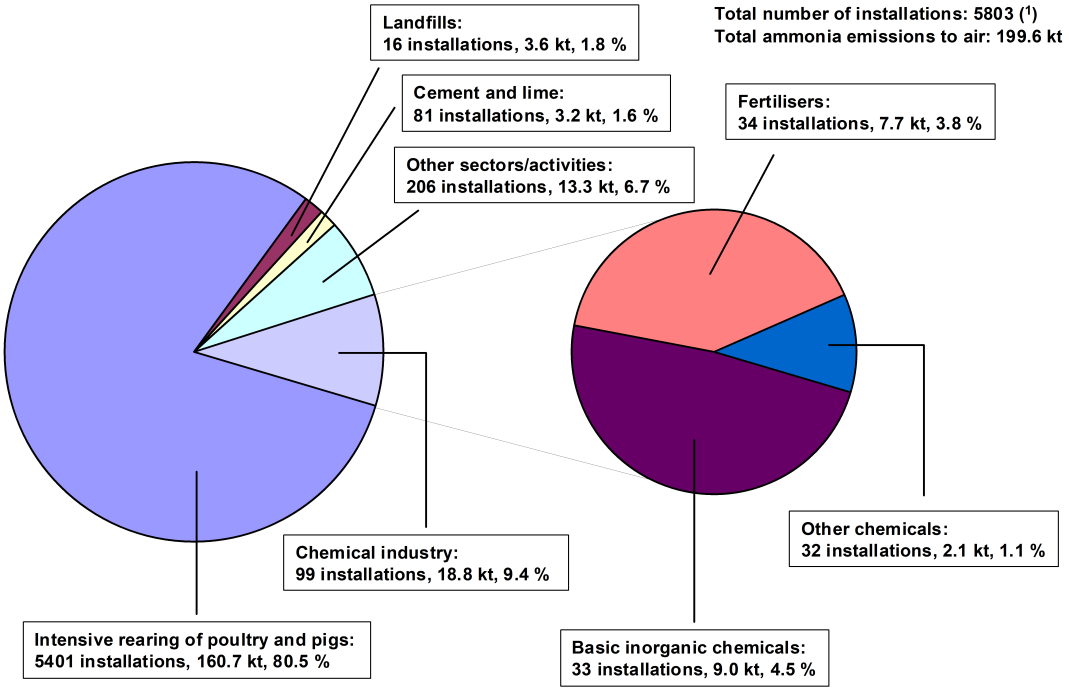
(1) Coverage: EU-27 plus Iceland, Liechtenstein, Norway and Serbia; industry sectors covered by Annex I of the E-PRTR with capacity thresholds described therein; installations with emissions of NMVOC of more than 100 t/yr; normal operation.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [16, E-PRTR 2013]

Figure 1.14: Emissions of NMVOC to air by industry sector/activity in Europe in 2010

1.2.4.2 Ammonia

Ammonia emissions to air by industry sector are shown in Figure 1.15. In 2010, 99 installations of the chemical industry sector emitted a total of 18.8 kt of ammonia to air, representing 9.4 % of the total amount of ammonia emitted to air by all installations covered by the E-PRTR. The largest share of ammonia emissions by far originated from the intensive rearing of poultry and pigs. Within the chemical industry sector, the production of basic inorganic chemicals and fertilisers were together responsible for almost 90 % of all ammonia emissions.



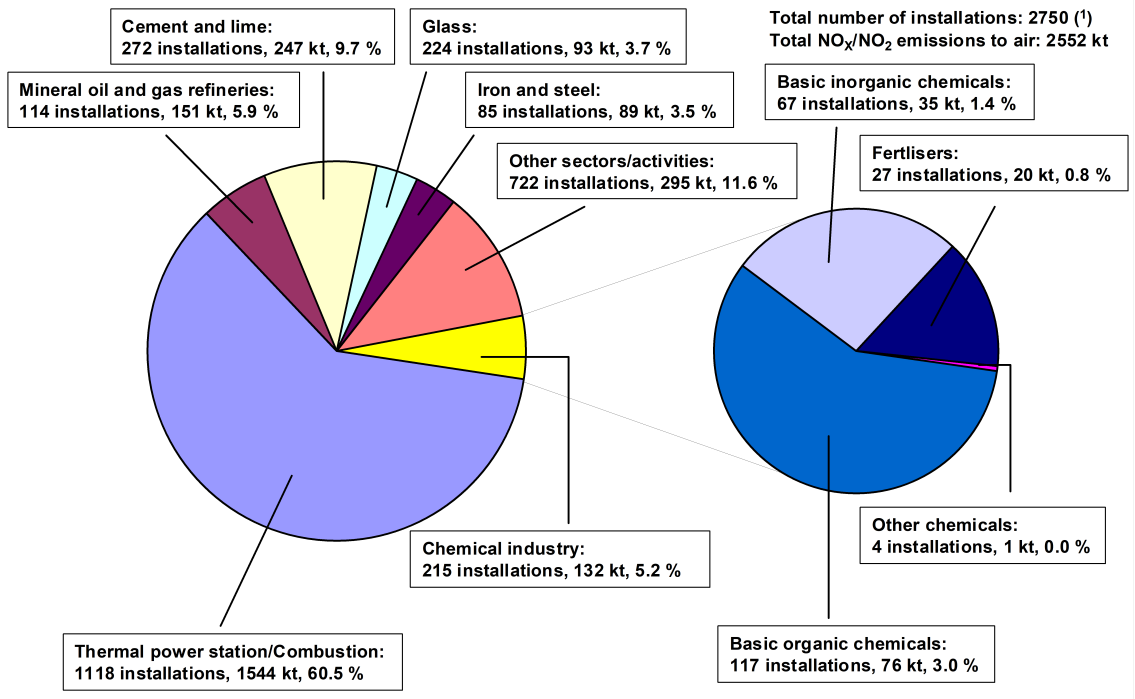
(1) Coverage: EU-27 plus Iceland, Liechtenstein, Norway and Serbia; industry sectors covered by Annex I of the E-PRTR with capacity thresholds described therein; installations with emissions of ammonia of more than 10 t/yr; normal operation.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [16, E-PRTR 2013]

Figure 1.15: Emissions of ammonia to air by industry sector/activity in Europe in 2010

1.2.4.3 Nitrogen oxides

Emissions of nitrogen oxides to air by industry sector are shown in Figure 1.16. In 2010, 215 installations of the chemical industry sector emitted a total of 132 kt of nitrogen oxides to air, representing 5.2 % of the total amount of nitrogen oxides emitted to air by all installations covered by the E-PRTR. The largest share of nitrogen oxide emissions originated from thermal power stations and other combustion installations. Within the chemical industry sector, the production of basic organic chemicals was responsible for almost 60 % of all nitrogen oxide emissions.



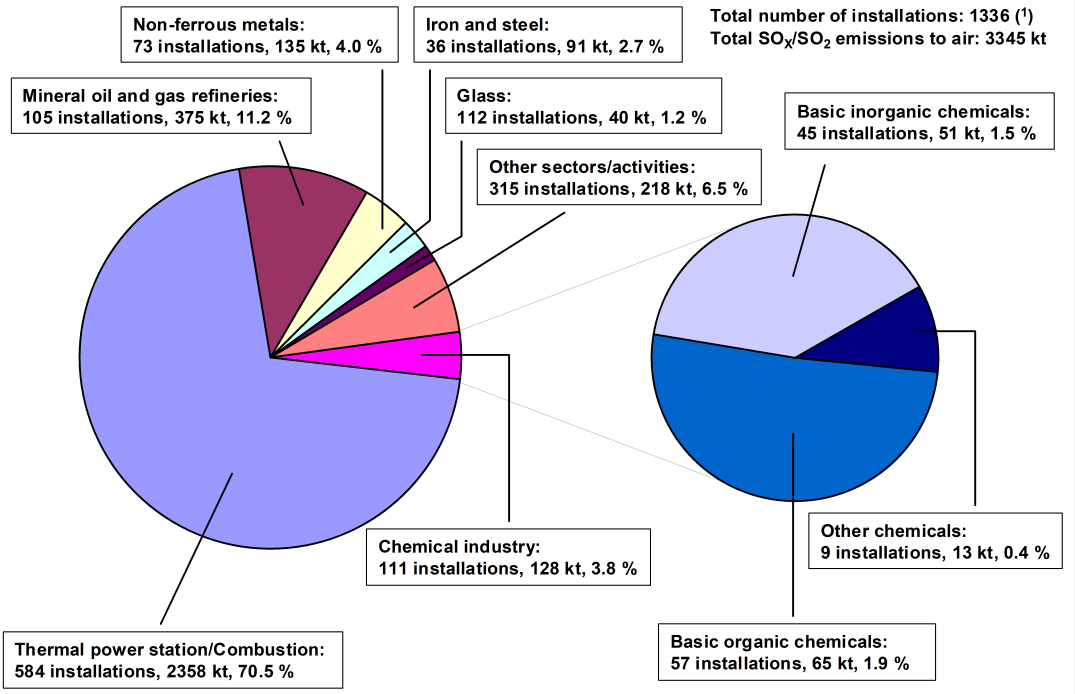
(1) Coverage: EU-27 plus Iceland, Liechtenstein, Norway and Serbia; industry sectors covered by Annex I of the E-PRTR with capacity thresholds described therein; installations with emissions of nitrogen oxides (NO_X/NO_2) of more than 100 t/yr; normal operation.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [16, E-PRTR 2013]

Figure 1.16: Emissions of nitrogen oxides to air by industry sector/activity in Europe in 2010

1.2.4.4 Sulphur oxides

Emissions of sulphur oxides to air by industry sector are shown in Figure 1.17. In 2010, 111 installations of the chemical industry sector emitted a total of 128 kt of sulphur oxides to air, representing 3.8 % of the total amount of sulphur oxides emitted to air by all installations covered by the E-PRTR. The largest share of sulphur oxide emissions originated from thermal power stations and other combustion installations. Within the chemical industry sector, the production of basic organic and inorganic chemicals were together responsible for approximately 90 % of all sulphur oxide emissions.



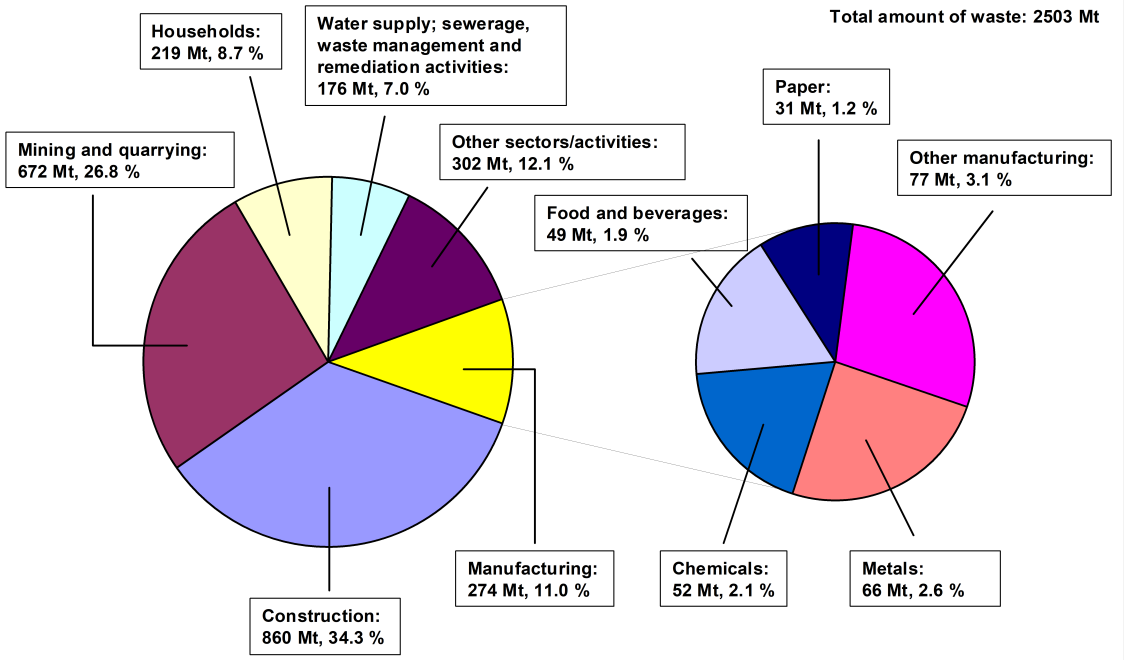
(1) Coverage: EU-27 plus Iceland, Liechtenstein, Norway and Serbia; industry sectors covered by Annex I of the E-PRTR with capacity thresholds described therein; installations with emissions of sulphur oxides (SO_X/SO_2) of more than 150 t/yr; normal operation.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [16, E-PRTR 2013]

Figure 1.17: Emissions of sulphur oxides to air by industry sector/activity in Europe in 2010

1.2.5 Generation of waste

In 2010, 2.5 Gt of waste were generated in the EU-27, comprising both wastes from industrial activities and households (Figure 1.18). The largest share of waste originated from construction, followed by mining and quarrying. The manufacturing industry generated a total of 274 Mt of waste, which was equivalent to 11.0 % of the total waste produced in the EU-27. The chemical industry as part of the manufacturing industry generated 52 Mt of waste, which was equivalent to 2.1 % of the total waste generated in the EU-27.

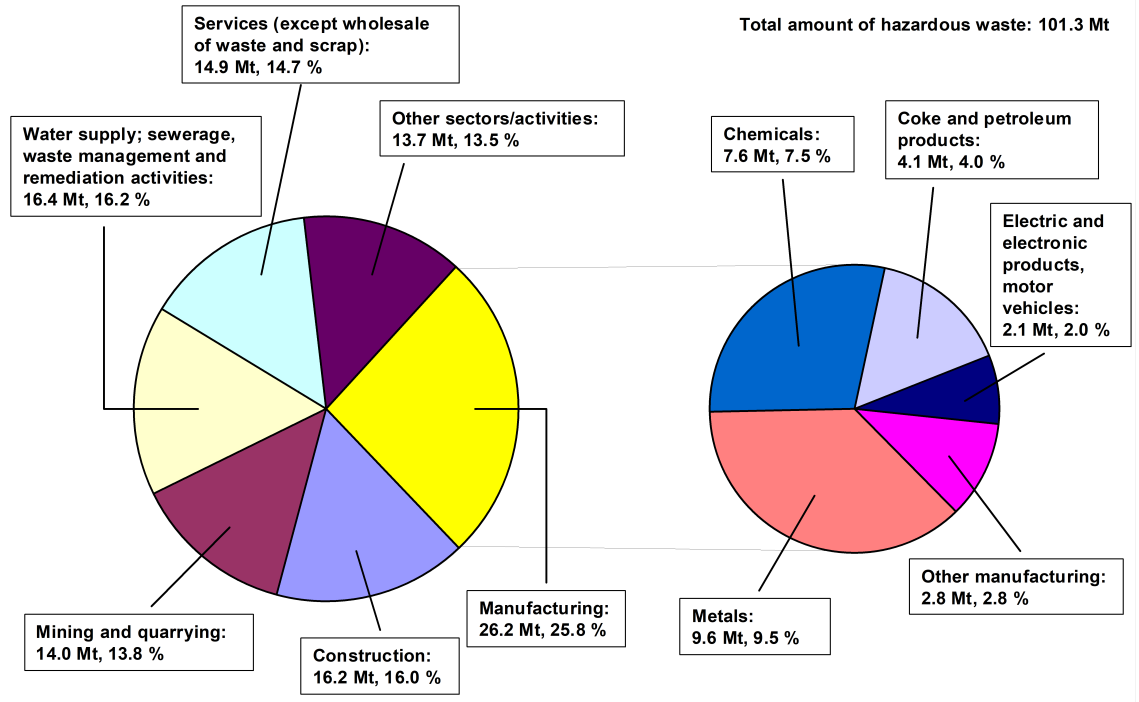


([1]) Coverage: EU-27; sectors/activities as defined in the Statistical Classification of Economic Activities in the European Community (NACE); 'Chemicals' refers to NACE C20 – C22.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [23, Eurostat 2013]

Figure 1.18: Generation of waste by industry sector/activity in the EU-27 in 2010

In 2010, 101.3 Mt of hazardous waste were generated in the EU-27 (Figure 1.19). This represented 4.0 % of the total waste generated. The largest share of hazardous waste, 26.2 Mt, equivalent to 25.8 %, originated from the manufacturing industry. The chemical industry as part of the manufacturing industry generated 7.6 Mt of hazardous waste, which was equivalent to 7.5 % of the total hazardous waste generated in the EU-27.



([1]) Coverage: EU-27; sectors/activities as defined in the Statistical Classification of Economic Activities in the European Community (NACE); 'Chemicals' refers to NACE C20 – C22.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [23, Eurostat 2013]

Figure 1.19: Generation of hazardous waste by industry sector/activity in the EU-27 in 2010

1.3 Green chemistry

Green chemistry has been defined as 'the utilisation of a set of principles that reduces or eliminates the use or generation of hazardous substances in the design, manufacture, and application of chemical products' [151, Anastas and Warner 1998]. This definition goes beyond the mere production of chemicals, but producers and regulators may need to consider the broader 'life cycle' of chemicals in order to apply holistic environmental protection.

The goal of green chemistry is to reduce the inherent hazards associated with products and processes, whilst maintaining the improvements in the quality of life that the industry has brought. It is not a radical new approach since it builds upon factors that have always been part of process design, but it integrates environmental considerations into the heart of decision-making. Green chemistry has been summarised into twelve principles [151, Anastas and Warner 1998] that have interpreted into the following twelve techniques by the US EPA.

1. **Prevent waste**; design chemical syntheses to prevent waste, leaving no waste to treat or clean up. It is better to prevent waste than to treat or clean up waste after it is formed (Anastas's first principle).
2. **Design safer chemicals and products**; design chemical products to be fully effective, yet have little or no toxicity (Anastas's fourth principle).
3. **Design less hazardous chemical syntheses**; design syntheses to use and generate substances with little or no toxicity to humans and the environment (Anastas's third principle).
4. **Use renewable feedstocks**; use raw materials and feedstocks that are renewable rather than depleting (Anastas's seventh principle). Renewable feedstocks are often made from agricultural products or are the wastes of other processes; depleting feedstocks are made from fossil fuels (petroleum, natural gas, or coal) or are mined.
5. **Use catalysts, not stoichiometric reagents**; minimise waste by using catalytic reactions. Catalysts are used in small amounts and can carry out a single reaction many times. They are preferable to stoichiometric reagents, which are used in excess and work only once (Anastas's ninth principle).
6. **Avoid chemical derivative;** avoid using blocking or protecting groups or any temporary modifications, if possible. Derivatives use additional reagents and generate waste (Anastas's eighth principle).
7. **Maximise atom economy**; design syntheses so that the final product contains the maximum proportion of the starting materials. There should be few, if any, wasted atoms. Synthetic methods should be designed to maximise the incorporation of all materials used in the process into the final product (Anastas's second principle).
8. **Use safer solvents and reaction conditions**; avoid using solvents, separation agents, or other auxiliary chemicals. If these chemicals are necessary, use innocuous chemicals (Anastas's fifth principle).
9. **Increase energy efficiency**; run chemical reactions at ambient temperature and pressure whenever possible. Energy requirements should be recognised for the environmental and economic impacts and should be minimised (Anastas's sixth principle).
10. **Design chemicals and products to degrade after use**; design chemical products to break down to innocuous substances after use so that they do not accumulate in the environment (Anastas's tenth principle).
11. **Analyse in real time to prevent pollution**; include in-process real-time monitoring and control during syntheses to minimise or eliminate the formation of side products (Anastas's eleventh principle).
12. **Minimise the potential for accidents**; design chemicals and their forms (solid, liquid, or gas) to minimise the potential for chemical accidents including explosions, fires, and releases to the environment (Anastas's twelfth principle).

1.4 Waste water and waste gas in the chemical industry

1.4.1 Overview

General scientific laws such as chemical and/or physical equilibria make the occurrence of waste inevitable during chemical processes (syntheses) so that unwanted side products have to be expelled. The characteristics and scale of these emissions are highly variable and depend on the composition of the raw materials, products, intermediates, auxiliaries, process conditions, the dimension of the installation, the load situation, the age of the catalyst, etc.

The unwanted outputs occurring during these processes can be divided into three parts:

- waste water,
- waste gas,
- liquid and solid residues.

1.4.2 Waste water

From the qualitative point of view, the majority of waste water in the chemical industry does not usually originate directly from chemical reaction steps. Though waste water can arise directly from reactions, e.g. as condensate or reaction water, the aqueous discharges from subsequent physico-chemical work-up of synthesis mixtures are generally greater. Products and/or intermediates from each synthesis or synthesis stage are isolated and purified by operations such as filtration and centrifugation from aqueous reaction solutions, or by the work-up of reaction mixtures via, for example, extraction or distillation.

Such waste water streams arising in direct association with chemical syntheses (i.e. process water) include for example:

- mother liquors;
- washing water from the purification of products;
- vapour condensates;
- quench water;
- waste water from exhaust air/flue-gas clean-up;
- waste water from equipment cleaning;
- waste water from vacuum generation.

Tributary waste water streams may arise from other on-site sources, such as:

- scrubbing of flue-gases from incineration and combustion;
- conditioning of utility water;
- bleed from boiler feed water systems (probably containing corrosion inhibitors, biocides, and scale);
- blowdown from cooling cycles;
- backwashing of filters;
- laboratory and pilot-scale plants;
- workshops;
- sanitation waste water collection;
- collection of rainwater from contaminated areas;
- washing of production tools or floors;
- accidental product leakages during handling or storage;
- landfill leachates.

The above-mentioned tributary waste water streams contribute to overall water pollution as well. So waste water generally contains as contaminants almost every compound present or arising during the reaction, such as:

- non-reacted starting material;
- production residues;
- auxiliaries, to the extent that they are not recovered from the aqueous discharges;
- intermediate compounds;
- unwanted side products.

If syntheses are carried out using organic solvents and other auxiliaries, these regularly make up the majority of the organic pollutant load emitted to the waste water treatment facilities. On the other hand, side products and starting compounds can often be responsible for the poorly biodegradable part of the total waste water load.

The majority of process waste water (70–90 %) consists of tributary streams with a low pollution level [22, BMU/LAWA 2000], e.g.:

- cleaning water;
- waste water from vacuum generation;
- washing water from exhaust air clean-up;
- waste water originating from equipment such as product pumps.

Tributary streams such as mother liquors, initial aqueous discharges, blowdown from cleaning cycles and vapour condensates make up the remaining 10–30 % [22, BMU/LAWA 2000].

When considering pollution loads, the ratio is reversed. The higher concentrated tributary waste water streams (10–30 % of the total waste water) generally contain up to 90 % of the relevant contaminant loads [22, BMU/LAWA 2000].

The consequences of contaminants of complex waste water streams, however, are not sufficiently expressed by their loads or concentrations. The impact of hazardous and toxic contaminants with concentrations close to the limit of detection can be significant in contrast to high concentrations of non-toxic substances. Thus, waste water from chemical industry sites might show toxic effects. Alternatively, synergistic effects of different individual streams, having no toxic effects themselves, might be observed when they are mixed together either in the sewer system or in the receiving water.

Waste water and its impact on the environment are normally characterised by:

- the content and emission of pollutants, expressed by load and/or concentration of single substances, such as NH_4^+ ions, NO_3^- ions, NO_2^- ions, PO_4^{3-} ions, each of the heavy metals, inorganic acids and salts, organic compounds (e.g. BTEX, halogenated organic compounds) and oil;
- the effect and/or hazardous potential for the receiving water body, expressed by surrogate or sum parameters such as TSS, BOD, COD, AOX/EOX, VOX, pH, conductivity and temperature;
- the effect on organisms in the receiving water, expressed by toxicity data such as acute toxicity, chronic toxicity or mutagenicity;
- properties such as hydraulic load.

1.4.3 Waste gas

Waste gas streams can roughly be divided into ducted and non-ducted (diffuse) emissions. Only ducted emissions can be treated. As far as diffuse emissions are concerned, the objective of waste gas management is their prevention and/or minimisation. Capturing non-ducted emissions with subsequent treatment can often be carried out in order to minimise pollution.

Emissions to air in the chemical industry include:

- ducted emissions, such as:
  - process emissions released through a vent pipe by the process equipment and inherent to the running of the plant;
  - flue-gases from energy-providing units, such as process furnaces, steam boilers, combined heat and power units, gas turbines, and gas engines;
  - waste gases from emission control equipment, such as filters, incinerators/oxidisers or adsorbers, likely to contain unabated pollutants or pollutants generated in the abatement system;
  - tail gases from reaction vessels and condensers;
  - waste gases from catalyst regeneration;
  - waste gases from solvent regeneration;
  - waste gases from vents from storage and handling (transfers, loading and unloading) of products, raw materials and intermediates;
  - waste gases from purge vents or preheating equipment, which are used only in start-up or shutdown operations;
  - discharges from safety relief devices (e.g. safety vents, safety valves);
  - exhaust air from general ventilation systems;
  - exhaust air from vents from captured diffuse sources, e.g. diffuse sources installed within an enclosure or building;

- diffuse emissions (see Glossary) arising from point, linear, surface or volume sources [85, CEFIC 2000], such as:
  - process emissions from the process equipment inherent in running the plant, released from a large surface or through openings;
  - non-ducted emissions (e.g. 'working losses' and 'breathing losses', when not captured and ducted) from storage equipment and during handling operations (e.g. the filling of drums, trucks or containers);
  - non-routine emissions, resulting from operations other than the routine processing of the facility including emissions during start-up or shutdown and during maintenance;
  - secondary emissions resulting from the handling or disposal of waste (e.g. volatile material from sewers, waste water handling facilities or cooling water);
  - fugitive emissions (see Glossary), such as equipment leaks from pump and compressor seals, valves, flanges, connectors and other piping items, or other equipment items, such as drain or vent plugs or seals.

The main air pollutants from chemical processes and energy supply are:

- carbon dioxide (CO_2);
- sulphur oxides (SO_2, SO_3) and other sulphur compounds (H_2S, CS_2, COS);
- nitrogen oxides (NO_X, N_2O) and other nitrogen compounds (NH_3, HCN);
- halogens and their compounds (Cl_2, Br_2, HF, HCl, HBr);
- incomplete combustion compounds, such as CO and C_XH_Y;
- volatile organic compounds (VOCs) and organosilicon compounds;
- particulate matter (such as dust, soot, alkali, and heavy metals).

1.5 Environmental management with regard to waste water and waste gas

Environmental management as part of the overall management system is becoming increasingly important. It includes the organisational structure, responsibilities, practices, procedures, processes and resources to develop, implement, achieve, review and monitor the environmental policy of the industrial company. With regard to waste water and waste gas, it sets the rules for the involvement in concept finding, planning, evaluation, design, construction, operation and maintenance of a chemical site, i.e. a strategy to meet all objectives connected with waste water and/or waste gas. It gives assistance to, for example:

- consideration of possible environmental impact when planning new production or product lines, or planning the enlargement of existing lines (see in particular Section 3.1.5.3.2);
- decisions on (change of) raw materials;
- decisions on the planned production process;
- decisions on the implementation of process-integrated techniques;
- decisions on the production path;
- decisions on the choice of the discharge path;
- decision on the implementation of central or decentralised treatment or control for waste water/waste gas;
- decisions on the method for minimising contamination;
- decisions on the creation of an appropriate infrastructure, or the alteration of an existing one, for the purposes of improving waste water and/or waste gas quality;
- evaluation of the cross-media effects of the different treatment strategies;
- decisions on the prevention/reduction of fugitive emissions through implementation of a leak detection and repair (LDAR) programme (see Section 3.5.4.4).

As can be seen from the few examples above, the rationale for environmental management has much to do with decision-making between several options in light of the particular situation. And it has, of course, to do with economics and competitiveness. The main question environmental management helps to answer is how one can operate a complex chemical site and manage its demands for a supply of resources and discharge of waste with the least possible impact on the environment as a whole, with the highest economic efficiency and without any loss of product quality.

A detailed description of waste water/waste gas management systems and tools to implement them is given in Section 3.1.

1.6 Treatment technology

1.6.1 Overview

The different sources of emissions (liquid and/or gas) and the variety of the contaminants and their load make the implementation of a more or less – according to the complexity of the production – complex system of handling techniques (prevention and/or control), based on management decisions, inevitable for the operation of a chemical industry site. Such a handling system consists of:

- process-integrated techniques, such as water reuse, water savings and pollution prevention (see Section 1.6.2);
- end-of-pipe treatment (individual and/or central facilities, see Section 1.6.3).

1.6.2 Process-integrated techniques

Advanced environmental protection is shifting more and more from end-of-pipe techniques (see Section 1.6.3) to process-integrated, or production-integrated, techniques. Process-integrated techniques are a source of significant environmental improvement in both new and existing plants. They are intended to reduce, or even prevent, the production of residues directly at the source before they become a discharge. Often these 'process improvements' help to decrease costs for additional treatment measures, as well as increase economic efficiency by increasing production yield and/or decreasing the input of raw material including water. Disposal costs and the limitations of end-of-pipe treatment can influence this shift toward process-integrated techniques. Although the prevention of waste, and thus the implementation of process-integrated techniques, is becoming increasingly significant, waste treatment techniques will remain essential contributors to the control of emissions into the environment, mainly when process-integrated techniques are not feasible for existing production.

Proper process-integrated environmental protection uses all possible physical, chemical, biological and engineering techniques for the prevention, reduction and recycling of residues. Examples include:

- creation of new synthesis pathways;
- use of purer or even different feedstocks and process agents (see for example Section 3.3.1.11);
- use of purer or different fuels;
- optimisation of process steps;
- improvement of plant technology, process control and reaction sequence;
- technical adaptations to the process;
- improvement of the use of catalysts and/or solvents;
- recycling of auxiliaries (e.g. washing water, inert gases, solvents, and catalysts);
- immediate recycling of residues during the process;
- use of residues as raw material for other production processes (product integration within and/or outside the location);
- use of residues for energy generation.

Obviously, the development and implementation of completely new pathways for syntheses in existing plants will remain an exception, mostly for economic reasons, and will therefore be mostly carried out in processes used to manufacture bulk products or products of high economic value. In practice, production-integrated environmental protection will progress continuously as the sum of many individual, and maybe tiny, improvements over time.

Though, strictly speaking, process-integrated techniques for the reduction of the pollutant discharge via waste water and waste gas are part of the scope of the other chemical BREFs they

are nevertheless mentioned in this document as long as they are generally applicable in chemical production processes. They are in any case items of good management practice and worthy of consideration when implementing a waste water and waste gas management system on a site.

1.6.3 End-of-pipe techniques

1.6.3.1 Overview

Because it is not always possible to prevent pollution at the source, end-of-pipe techniques are those that treat the waste stream arising from a process or storage unit, or an area, or part thereof, to reduce its pollutant content.

1.6.3.2 Waste water treatment

The chemical industry and most other industrial sectors resort to end-of-pipe treatment techniques to reduce waste water and the pollutants it carries. They encompass pretreatment at the source or in combined streams as well as final treatment of collected waste water before discharge into a receiving water body. The main waste water end-of-pipe treatment techniques and their applicability to control the major contaminants in the chemical industry are shown in Table 1.1. However, it is only indicative and the reader is encouraged to refer to the details given in the specific sections of this document indicated in the table.

Table 1.1: Major waste water contaminants and their respective treatment techniques

Technique	TSS	BOD COD TOC	Refractory COD/TOC	AOX EOX	N total	NH_4-N (NH_3)	PO_4-P	Heavy metals	Sulphides	Sulphate	Phenols	Oil	Acids, alkalis	Section in this document
Neutralisation	(X)							(X)					X	3.3.2.3.2
Grit separation	X													3.3.2.3.3.2
Coagulation/flocculation	X	X ([b, q])						X	X			X ([b])		3.3.2.3.3.3
Sedimentation	X	(X) ([a])						(X) ([j])	X ([n])					3.3.2.3.3.4
Flotation	X	X ([b])						(X) ([j])				X		3.3.2.3.3.5
Filtration	X	(X) ([a])						(X) ([j])						3.3.2.3.3.6
Microfiltration (MF)/ Ultrafiltration (UF)	(X) ([c])	(X) ([a, q])						X				X		3.3.2.3.3.7
Oil-water separation	X	X										X		3.3.2.3.3.8
Hydrocyclone	X													3.3.2.3.3.9
Electrocoagulation	X	X						X						3.3.2.3.3.10
Chemical precipitation			X				X	X		X				3.3.2.3.4.2
Crystallisation							X	X						3.3.2.3.4.3
Chemical oxidation (pre)		X	X	X					X		X			3.3.2.3.4.4
Wet oxidation with hydrogen peroxide (pre) ([w])		X	X	X	X						X			3.3.2.3.4.4.2
Wet air oxidation (pre) ([w])		X	X	X							X			3.3.2.3.4.4.3
Chemical reduction								X ([t])						3.3.2.3.4.5
Chemical hydrolysis		X		X										3.3.2.3.4.6
Nanofiltration (NF)/Reverse Osmosis (RO)		X	X	X	X	X	X	X			X			3.3.2.3.4.7
Electrodialysis			X											3.3.2.3.4.8
Electrolysis														3.3.2.3.4.9
Adsorption		X ([v])	X	X	X	X		X			X	X		3.3.2.3.4.10
Ion exchange		(X) ([d])						X		X				3.3.2.3.4.11
Extraction		X	X	X							X			3.3.2.3.4.12
Pertraction		X	X	X							X			3.3.2.3.4.13
Distillation/rectification		X	X	X										3.3.2.3.4.14
Evaporation ([w])		(X) ([e])		X	X	X	X	X						3.3.2.3.4.15
Pervaporation		X ([f])	X ([f])	X ([f])										3.3.2.3.4.16
Stripping		(X) ([f])		X	X	X		X	X ([p])		X			3.3.2.3.4.17
Waste water incineration (FT) ([w])		X	X	(X) ([g])	X	X		(X) ([k])			X	X		3.3.2.3.4.18
Anaerobic treatment		X		(X) ([h])	(X) ([h])			X ([l, m])		X				3.3.2.3.5.2

Technique	TSS	BOD COD TOC	Refractory COD/TOC	AOX EOX	N total	NH_4-N (NH_3)	PO_4-P	Heavy metals	Sulphides	Sulphate	Phenols	Oil	Acids, alkalis	Section in this document
Biological removal of sulphur compounds/heavy metals								X	X	X				3.3.2.3.5.3
Aerobic treatment		X		(X) ([h])	X	X	X	(X)	X		X			3.3.2.3.5.4
Nitrification/denitrification					X	X								3.3.2.3.5.5
Enhanced biological phosphorus removal							X							3.3.2.3.5.6
Phosphorus removal by chemical precipitation							X							3.3.2.3.5.7
Retention ponds	X	X												3.3.2.3.6.2
Sand filters	X													3.3.2.3.6.3

([a]) Only solid.
([b]) Undissolved organic content.
([c]) Finely dispersed and low concentration.
([d]) Ionic organic species.
([e]) Non-volatile organic content.
([f]) Volatile organic content.
([g]) Special incinerator equipment required.
([h]) Only biodegradable part.
([j]) Undissolved heavy metal compounds.
([k]) Transferred to ash or waste water originating from incinerator.
([l]) In combination with sulphate precipitated as sulphides.
([m]) Transferred to sludge.
([n]) Colloids.
([o]) Ammonia.
([p]) Hydrogen sulphide.
([q]) Some macromolecules.
([r]) Side effect of ammonia or nitrate removal.
([s]) Side solubilisation.
([t]) Cr(VI).
([u]) Includes nitrification/denitrification and one-step nitrogen removal process of Annamox type.
([v]) Including colour agents, surfactants, nitrocompounds, chlorocompounds, phenols.
([w]) Techniques applicable on concentrated effluents [148, Degrémont SUEZ 2007].

NB: (FT) = used as a final treatment technique; (pre) = used in particular as a pretreatment, for example before final biological treatment; X = primary application; (X) = secondary application.

Source: [227, CWW TWG 2009]

Complex chemical production sites normally have an extensive system for the collection and treatment of process water. There are several approaches to waste water treatment, each of them with its advantages and disadvantages, depending on the situation, including:

- decentralised waste water treatment facilities, treating the aqueous effluent at the source and discharging into a receiving water body (i.e. no central waste water treatment facility on site);
- centralised waste water treatment, normally using a central waste water treatment plant (WWTP);
- central WWTP, with upstream tributary stream pretreatment at the source or in combined streams;
- waste water discharge into a municipal WWTP;
- waste water discharge into a municipal WWTP with on-site pretreatment at the source.

The last two bullet points are special situations of the two preceding bullet points respectively.

The advantages of decentralised waste water treatment or treatment at the source (or the disadvantages of centralised waste water treatment) include:

- the operators of the production installations show a more responsible attitude with respect to the effluent when they are made directly responsible for the quality of their own waste water discharge;
- more flexibility exists for works' enlargement or for reacting to changing conditions;
- facilities for treatment at the source are tailor-made and thus normally show better performance levels (however, the initial performance might deteriorate, e.g. when new installations/equipment are put in place or modifications are carried out);
- in contrast to the centralised biological treatments, there is no (or less) excess activated sludge to dispose of;
- the treatment performance of non-biological techniques is independent of the biodegradability of the waste water streams;
- dilution by mixing of different waste water streams can be avoided, normally resulting in a higher treatment efficiency;
- the cost-benefit ratio can be much better in tributary stream treatment than in centralised treatment.

Decentralised waste water treatment is generally the preferred option when tributary waste water streams with completely different properties are expected.

The main advantages of using a centralised WWTP (or the disadvantages of decentralised treatment facilities) include:

- making use of synergistic effects of mixed biodegradable waste water, i.e. effects that enable microbiological degradation of special contaminants in a mixture with others (or even in a dilution with other waste water streams) whereas the tributary stream alone has poor biodegradability;
- making use of mixing effects, such as temperature or pH adjustment;
- more effective use of chemicals (e.g. nutrients) and equipment, thus decreasing relative operating costs.

There are instances where waste water from chemical industry sites is also treated together with municipal waste water, either in municipal WWTPs or in specially built plants for the combined treatment of municipal and industrial waste water. The joint treatment is frequently arranged in such a way that, because of its high initial organic loading and the tendency for decreasing degradation rates in diluted waste water, the industrial waste water initially undergoes a high performance (high load) step, and is subsequently joined by the municipal waste water in a second biological (low load) step.

Experience has shown that the joint treatment of municipal and chemical industry waste water generally has neither synergistic nor antagonistic effects on the receiving water, at least as a first approximation [22, BMU/LAWA 2000] (a contrary example of a coordinated operation of a chemical and a municipal WWTP is described in Section 7.1, Annex I). The pollutant loads disposed of are generally additive.

Advantages of joint waste water treatment may include [22, BMU/LAWA 2000]:

- the operational stability of joint biological treatment which can be favourably influenced by:
  - improving the nutrient conditions;
  - optimising the waste water temperature and thus the degradation kinetics;
  - equalising the feed volume and load (see Section 3.3.2.1), as long as the daily progress lines of the two waste water streams are correspondingly structured, or can be matched to one another;
  - suppressing the toxic and inhibitory effects of waste water constituents by lowering the concentrations below the critical thresholds;
- the joint treatment of waste water and excess activated sludge which can, in individual cases, realise savings in investment and operating costs.

Disadvantages of joint waste water treatment may include the items listed below.

- Reduced cleaning performance due to production-related operation disturbances, which leads to increased water pollution because of insufficient treatment of both municipal and industrial waste water streams [22, BMU/LAWA 2000].
- Quite a number of chemicals can, even at lower concentrations, hinder nitrification. If the nitrification step collapses, it might take several weeks to recover and ensure sufficient nitrogen elimination again. So, to minimise the risk for joint waste water treatment, it is crucial to study and monitor the waste water streams coming from the industrial part carefully for any inhibiting or disturbing factors [22, BMU/LAWA 2000].
- Combined treatment of waste water streams from different origins bears the risk that persistent contaminants, such as heavy metals and non-biodegradable compounds, can escape control, and sometimes even detection, because of dilution. These contaminants are discharged without degradation into a receiving water body, adsorbed onto the activated sludge and/or stripped into the atmosphere during aeration. This would counteract the obligation to prevent or control these substances at the source. This disadvantage affects all treatment actions on combined waste water streams.
- Combined treatment may result in sludge that is too contaminated for further usage or further treatment, e.g. by anaerobic digestion.

The joint treatment of municipal and chemical industry waste water necessitates appropriate buffer tanks to cope with excess rain in the event of heavy rainfall in order to avoid hydraulic overload, which might lead to increased pollutant discharge accompanied by loss of bacteria from the activated sludge compartment of the WWTP [22, BMU/LAWA 2000].

Another important aspect of the waste water system is the handling of uncontaminated rainwater and cooling water. In a number of older chemical sites in Europe, only one sewer system is present and rainwater, rinsing water, cooling water and process water are collected in this system and directed to the waste water treatment facilities. Especially during periods of heavy rainfall, this might lead to upsets of the WWTP and lead to increased discharges. Advanced chemical sites have a separate sewer system for the collection of uncontaminated rainwater and cooling water. Details are given in Section 3.3.2.3.6.

1.6.3.3 Waste gas treatment

Waste gas treatment techniques in general are concerned with the reduction of:

- particulate matter;
- vapours of volatile liquid substances;
- gaseous air contaminants;
- odour.

Waste gas treatment normally takes place directly at the source. Only rarely can waste gas streams with different characteristics be treated simultaneously in one central treatment unit. One main reason is that treatment units are normally specifically designed for a particular waste gas composition. Another important reason is that special attention must be paid to the release of toxic and hazardous compounds and their impact on the surroundings as well as on the safety of the plant. In the chemical industry, given the toxicity and/or hazardous characteristics of many compounds and the generally large volumes that are handled and processed, safety is a crucial issue. Moreover, facilities needed to transport waste gases through a whole site require significant investments and can be technically challenging.

A selection of techniques by pollutant is given in Table 1.2, and by waste gas flow rate in Table 1.3.

Table 1.2: Selection of techniques for waste gas emission reduction by pollutant to be removed

Technique	Dry matter	Wet matter	Inorganic particulates	Organic particulates	Inorganic gaseous or vaporous compounds	Organic gaseous or vaporous compounds	Odour	Section in this document
Recovery and abatement for VOCs and inorganic compounds								
Membrane separation (pre)						X		3.5.1.2.1
Condensation (pre)					(X)	X		3.5.1.2.2
Cryocondensation (pre, FT)					(X)	X	(X)	3.5.1.2.2
Adsorption (FT, pol)					X	X	X	3.5.1.2.3
Wet gas scrubber (water) (FT)	(X)	(X)	(X)	(X)	X	X	X	3.5.1.2.4
Wet gas scrubber (alkaline) (FT)	(X)	(X)	(X)	(X)	X	X	X	3.5.1.2.4
Wet gas scrubber (alkaline oxidative) (FT)	(X)	(X)	(X)	(X)			X	3.5.1.2.4
Wet gas scrubber (acidic) (FT)	(X)	(X)	(X)	(X)	X	X	X	3.5.1.2.4
Abatement for VOCs and inorganic compounds								
Biofiltration (FT)					X	X	X	3.5.1.3.1
Bioscrubbing (FT)					X	X	X	3.5.1.3.2
Biotrickling (FT)					X	X	X	3.5.1.3.3
Moving-bed trickling filter (FT)					X	X	X	3.5.1.3.4
Thermal oxidation (FT)				X		X	X	3.5.1.3.5
Catalytic oxidation (FT)						X	X	3.5.1.3.6
Ionisation (FT)						X	X	3.5.1.3.7
Photo/UV oxidation (FT)						X	X	3.5.1.3.8
Recovery and abatement for particulates								
Settling chamber/gravitational separator (pre)	X	X	X	X				3.5.1.4.2
Cyclone (pre)	X	X	X	X				3.5.1.4.3
Electrostatic precipitator (FT)	X	X	X	X	(X)	(X)		3.5.1.4.4
Wet dust scrubber (FT)	X	X	X	X				3.5.1.4.5
Fabric filter (FT)	X		X	X				3.5.1.4.6
Ceramic and metal filter (FT)	X		X	X				3.5.1.4.7
Catalytic filtration (FT)	X	X	X	X		X		3.5.1.4.8
Two-stage dust filter (pol)	X		X	X				3.5.1.4.9
Absolute (HEPA) filter (pol)	X		X	X				3.5.1.4.10
High-efficiency air filter (pol)		X						3.5.1.4.11
Mist filter (pre, pol)		X			(X)			3.5.1.4.12
Recovery and abatement for inorganic compounds								
Dry alkali injection (FT)					X			3.5.1.5.2
Semi-dry alkali injection (FT)					X			3.5.1.5.2
Wet lime injection (FT)					X			3.5.1.5.2
SNCR (FT)					X			3.5.1.5.3
SCR (FT)					X	(X)		3.5.1.5.3
NSCR (FT)					X			3.5.1.5.4
Wet gas scrubber for NO_X (FT)					X			3.5.1.5.5
Flaring								
Flaring (FT)						X	X	3.5.1.6

NB: (FT) = treatment technique used as a final treatment technique; (pol) = mainly used as a polishing technique after application of a standard technique; (pre) = mainly used as a pretreatment; X = primary application; (X) = secondary application.

Source: [176, Schenk et al. 2009]

Table 1.3: Selection of techniques for waste gas emission reduction by waste gas flow rate

Technique	100 (Nm^3/h)	1 000 (Nm^3/h)	10 000 (Nm^3/h)	100 000 (Nm^3/h)	Section in this document
Recovery and abatement for VOCs and inorganic compounds					
Membrane separation					3.5.1.2.1
Condensation	X	X	XX	X	3.5.1.2.2
Cryocondensation	X	X			3.5.1.2.2
Adsorption	X	XX	XX	X	3.5.1.2.3
Wet gas scrubber (water)	X	X	XX	XX	3.5.1.2.4
Wet gas scrubber (alkaline)	X	X	XX	XX	3.5.1.2.4
Wet gas scrubber (alkaline oxidative)	X	X	XX	X	3.5.1.2.4
Wet gas scrubber (acidic)	X	X	XX	XX	3.5.1.2.4
Abatement for VOCs and inorganic compounds					
Biofiltration	X	XX	XX	XX	3.5.1.3.1
Bioscrubbing	X	X	X	X	3.5.1.3.2
Biotrickling	X	X	X	X	3.5.1.3.3
Moving-bed trickling filter		X	X		3.5.1.3.4
Thermal oxidation		X	XX		3.5.1.3.5
Catalytic oxidation		X	XX		3.5.1.3.6
Ionisation	X	X	X	X	3.5.1.3.7
Photo/UV oxidation		X	X		3.5.1.3.8
Recovery and abatement for particulates					
Settling chamber/gravitational separator	X	X	XX	XX	3.5.1.4.2
Cyclone	X	XX	XX	X	3.5.1.4.3
Electrostatic precipitator (one-stage)			X	X	3.5.1.4.4
Wet dust scrubber		X	XX	XX	3.5.1.4.5
Fabric filter	X	X	XX	XX	3.5.1.4.6
Ceramic filter		XX	X	X	3.5.1.4.7
Metal filter	NI				3.5.1.4.7
Catalytic filtration	X	X	X		3.5.1.4.8
Two-stage dust filter		X	X		3.5.1.4.9
Absolute (HEPA) filter	X	X			3.5.1.4.10
High-efficiency air filter (HEAF)	XX	XX	X		3.5.1.4.11
Mist filter		X	XX	XX	3.5.1.4.12
Recovery and abatement for inorganic compounds					
Dry alkali injection			XX	X	3.5.1.5.2
Semi-dry alkali injection			X	XX	3.5.1.5.2
Wet lime injection		X	X	X	3.5.1.5.2
SNCR	X	X	X	X	3.5.1.5.3
SCR		X	XX	XX	3.5.1.5.3
NSCR			X		3.5.1.5.4
Wet gas scrubber for NO_X			X		3.5.1.5.5
Flaring					
Flaring	X	X	X	X	3.5.1.6

NB: NI = No information provided; X = application; XX = most common applications.

Source: [176, Schenk et al. 2009]

1.7 Cross-media effects of waste water and waste gas treatment and their interdependencies

Although waste water treatment systems generally reduce emissions to water, the operation of these systems has its own environmental effect. Especially relevant with regard to emissions to air from waste water treatment are those water streams which are polluted with volatile organic compounds (VOCs) and volatile inorganic compounds (e.g. ammonia, hydrogen sulphide). Whenever these water flows are open to the atmosphere, (odorous) emissions of these compounds may occur. Special attention is usually paid to aeration of biological waste water treatment basins, stirring operations, open buffer tanks, settling tanks and waste water stripping facilities. In all of these cases, the emission of pollutants can be shifted from the water compartment to the air. Thus additional waste gas treatment can be necessary. Emissions to air may also evolve from the mixing of water flows with different temperatures or the addition of acids or alkalis for pH adjustment.

The potential impact of waste water treatment plants on the environment is briefly reviewed in Table 1.4.

Table 1.4: Potential impact of waste water treatment facilities on the environment

Environmental compartment	Potential effect/emission
Air	• Evaporation/formation of odour (e.g. H_2S, NH_3, mercaptans) • Formation of aerosols • Drift of potentially hazardous microorganisms from the treatment plant • VOC emissions (evaporating or stripped from the water) • If biogas is generated and not used as fuel for energy supply, it is normally flared, resulting in emissions to the air
Water	• In principle, a significant reduction of emissions to water • When rainwater is treated together with process water, the treatment system might get overloaded in the event of heavy rainfall, which can cause additional pollutant emissions because the treatment system cannot function properly
Waste	• Waste water treatment sludge and scrubber solutions
Other	• The WWTP plant consumes energy. In some cases, biogas is generated and can be used as a source of energy • Consumption of auxiliary chemicals (e.g. nutrients such as phosphorus, flocculating agents such as iron salts)
Source: [24, InfoMil 2000]	

Other relevant points of concern are the energy consumption and sludge generation of the waste water treatment techniques. The generation and handling of sludge (e.g. dewatering, incineration, see Section 3.4.2) account for a significant part of the energy requirements and the environmental impact of a WWTP. On the other hand, treatment systems with a beneficial energy balance do exist. In anaerobic biological waste water treatment units (see Section 3.3.2.3.5.2), for example, the gas generated by treatment (biogas) can be used as a fuel. Otherwise it needs to be flared (see Section 3.5.1.6). Waste gases from flaring are usually not treated.

What has been said about waste water treatment systems in the preceding paragraphs is also valid for waste gas treatment technologies. Their relevant environmental impacts are emissions to water and air. The use of wet scrubbing (see Section 3.5.1.4.5), for example, means that waste water has to be treated in a subsequent treatment step. Waste gas oxidation (see in particular Sections 3.5.1.3.5 and 3.5.1.3.6) discharges a flue-gas which contains gaseous contaminants not present in the original input that might require further waste gas treatment. As with waste water treatment, the operation of waste gas treatment facilities is connected with

energy and water consumption, the latter being an essential issue under special climatic conditions. This is briefly reviewed in Table 1.5.

Table 1.5: Potential impact of waste gas treatment facilities on the environment

Environmental compartment	Potential effect/emission
Air	• In principle (and primarily), significant reduction of contaminant emissions • Replacement of VOCs by flue-gas contaminants, such as carbon oxides, hydrogen halides, sulphur dioxide, nitrogen oxides, dioxins, in the case of thermal/catalytic oxidation • Emissions from flares
Water	• Scrubbing/absorption processes transfer contaminants from air into the water compartment • Some treatment processes need excessive water (e.g. scrubbing, water-run condensation)
Waste	• Sludge from secondary treatment of waste water originating from waste gas treatment • Residues from waste gas treatment facilities (e.g. separated solids, condensed liquid not recycled, spent adsorbent, spent catalyst)
Other	• Waste gas treatment facilities normally consume energy • Consumption of auxiliary chemicals (e.g. ammonia for selective non-catalytic reduction (SNCR), alkaline agents for scrubbing solutions)

In addition to flares (see Section 3.5.1.6) and thermal/catalytic oxidisers (see Sections 3.5.1.3.5 and 3.5.1.3.6), a large number of environmental and safety facilities can be found in the chemical industry. The main purpose of these facilities is to reduce the environmental impact and/or increase the safety of the plant operation. The facilities vary from very simple measures to complex treatment units.

In general, the overall effects of the environmental and safety facilities should be positive. That is the reason for installing them in the first place. However, because of fundamental conservation laws, most treatment technologies can have, in addition to their purging abilities, negative impacts on the environment. Examples of these cross-media effects are waste generated by fabric filters (see Section 3.5.1.4.7), waste water generated by scrubbers (see Section 3.5.1.4.5) and increased energy consumption because of the operation of treatment systems. It is hard to give an indication of the break-even point where the positive effects outweigh the negative effects of a treatment measure, since this is strongly influenced by local conditions. Furthermore, it is generally considered preferable for pollutants to be in the most concentrated and controllable state. This offers the best opportunities for recycling, further treatment or controlled disposal. The Reference Document on Economics and Cross-media Effects (ECM) describes methodologies that can help to determine the break-even point, where the positive effects outweigh the negative effects of a treatment measure [112, COM 2006].

In summary, waste water and waste gas treatment, in addition to their individual impacts on the environment, affect each other in the following ways:

- several waste water treatment techniques result in gaseous emissions, which need to be ducted to downstream waste gas treatment facilities, often entailing complex construction steps;
- waste gas treatment techniques result in gaseous and/or liquid releases, which need further waste gas and/or waste water treatment;
- each release (gaseous releases to waste gas treatment facilities or aqueous ones to waste water treatment facilities) can normally influence existing downstream facilities though in most cases they lead only to a low load increase. Contrary examples are wet scrubbing of flue-gases or stripping of volatile material from WWTPs.

2 CURRENT EMISSION AND CONSUMPTION LEVELS OF WASTE WATER TREATMENT PLANTS

2.1 General information on the surveys

This chapter summarises the installation-specific data gathered during two surveys carried out over the course of the BREF review process (for the schedule see). The first survey mostly covered waste water treatment plants (WWTPs) on larger integrated sites while the second covered to a greater extent WWTPs on smaller sites with limited production activities ('stand-alone' installations). The second survey also served to update and complement data from the first survey.

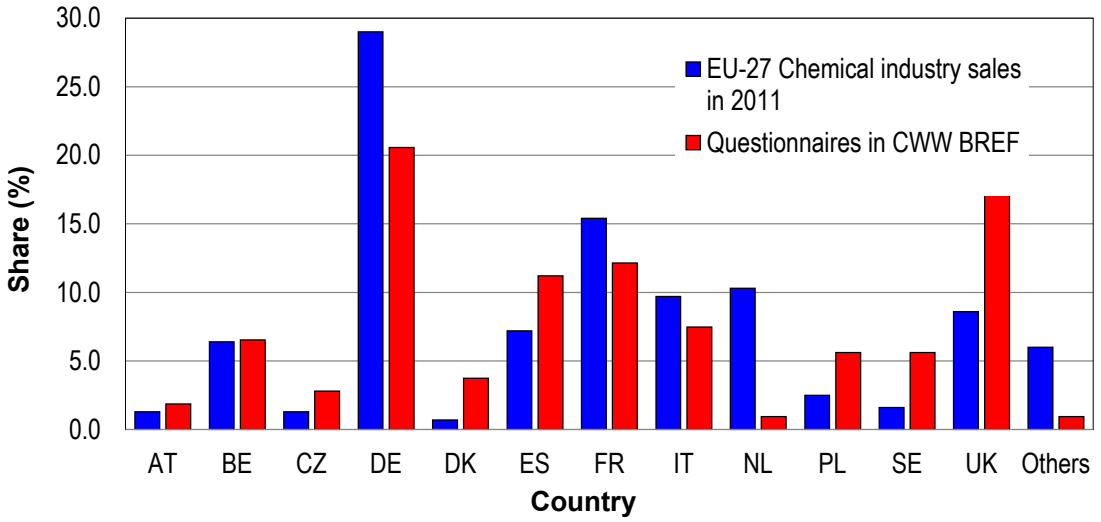
Overall, questionnaires for 122 installations were submitted to the EIPPCB. Subsequently, the EIPPCB sent numerous requests for clarification and additional information to the TWG which resulted in many corrections. Some 15 questionnaires were discarded because the WWTP was outside the scope of this BREF, the questionnaire contained too few data, or because questionnaires had been sent in duplicate. Following this data cleansing, a total of 107 questionnaires were taken into account for further analysis. Of these, 35 installations participated only in the first survey, 46 only in the second, and 26 in both surveys (see Table 2.1).

Table 2.1: Overview of the installations which participated in the surveys

Location	Number of installations				Share
	Only 1st survey	Only 2nd survey	Both surveys	Total	
AT	0	1	1	2	1.9 %
BE	1	1	5	7	6.5 %
CZ	0	0	3	3	2.8 %
DE	9	1	12	22	20.6 %
DK	0	4	0	4	3.7 %
ES	5	6	1	12	11.2 %
FR	5	5	3	13	12.1 %
IE	0	1	0	1	0.9 %
IT	5	3	0	8	7.5 %
NL	1	0	0	1	0.9 %
PL	0	6	0	6	5.6 %
SE	1	5	0	6	5.6 %
UK	8	13	1	22	20.6 %
All	**35**	**46**	**26**	**107**	**100 %**
Source: [222, CWW TWG 2013]					

General information on the characteristics of these WWTPs can be found in Table 7.1 in Section 7.2, Annex II.

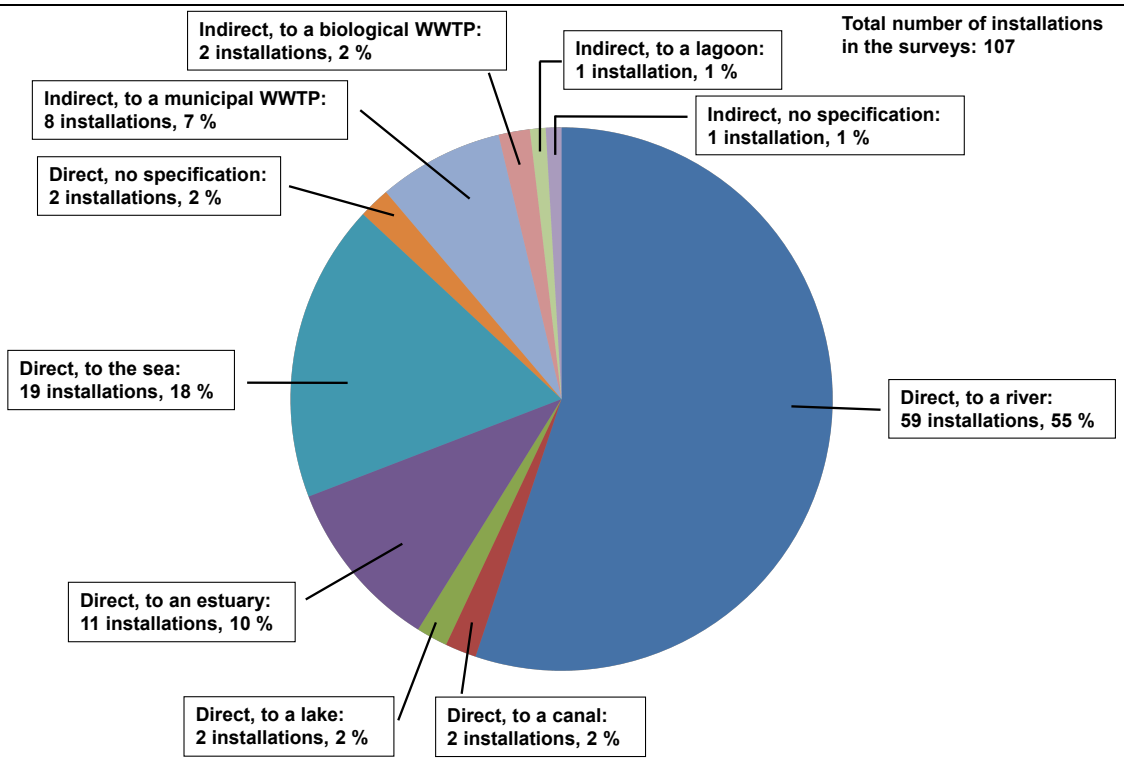
The share of the EU-27 chemical industry sales in 2011 per country versus the share of the questionnaires per country is shown in Figure 2.1. All EU Member States with major chemical production activities were represented in the surveys. It appears as if some EU Member States were overrepresented (e.g. DK, PL, SE, UK), while others were underrepresented (e.g. DE, FR, IT, NL). However, such an interpretation might prove wrong if the structure of the chemical industry differs from one country to another. For example, the German WWTPs for which questionnaires were submitted were on average larger than those located in the United Kingdom (see Figure 2.6). It would have been better to use the share of chemical installations per country for Figure 2.1, but unfortunately these data were not available.



Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [2, CEFIC 2012] and [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.1: Share of chemical sales per country versus share of questionnaires per country

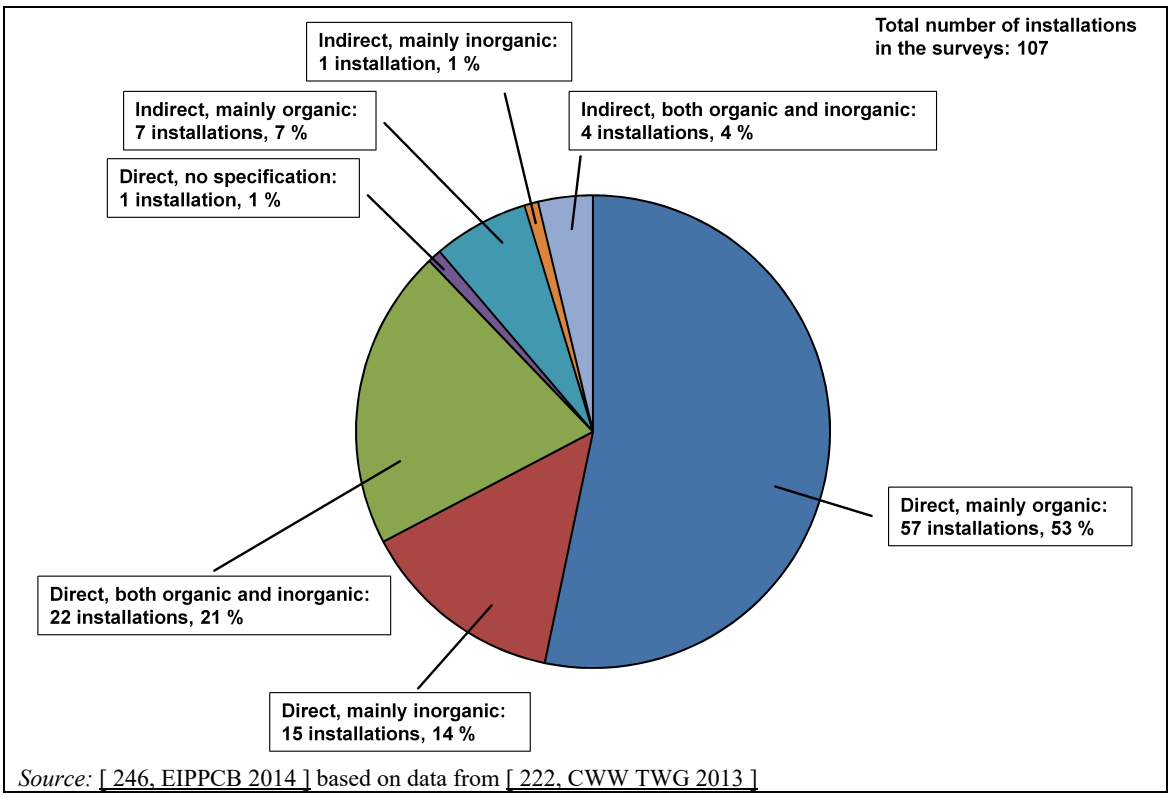
Of the questionnaires, 95 concern WWTPs that discharge directly to a receiving water body, while 12 concern indirect discharges, corresponding to 89 % and 11 %, respectively (see also Table 7.1 in Section 7.2, Annex II). Approximately two thirds of the direct discharges were to freshwater environments (mostly rivers) and one third to marine/estuarine environments. Most of the indirect discharges were to municipal WWTPs (Figure 2.2).



Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.2: Repartition of WWTPs according to the type of discharge

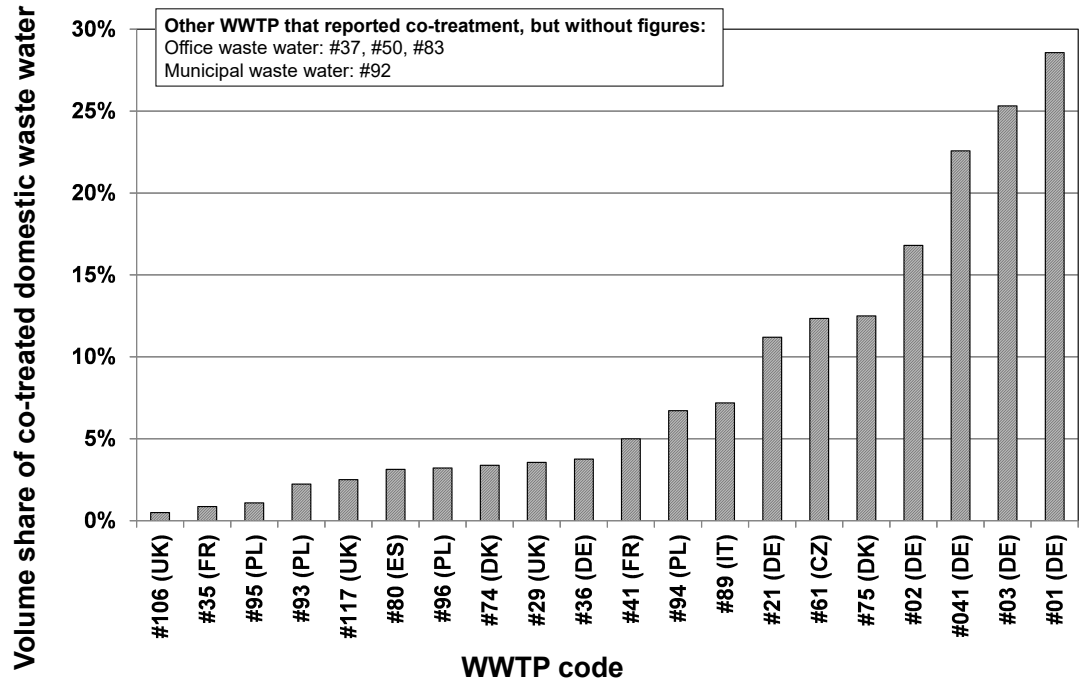
Of the 95 directly discharging WWTPs, 60 % treat waste water originating from IED installations from the organic chemistry sector (i.e. LVOC, OFC, POL), 16 % from the inorganic chemistry sector (i.e. LVIC-AAF, LVIC-S, SIC, CAK), and 23 % from both sectors (Figure 2.3).



Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.3: Repartition of WWTPs according to the production activities

The co-treatment of domestic waste water on the site was reported for 24 out of the 95 directly discharging WWTPs (or 25 %). The domestic waste water originated from sanitary facilities on site and/or from municipalities. Of these 24 WWTPs, 20 provided figures that allowed the volume share of the co-treated domestic waste water to be calculated (Figure 2.4).



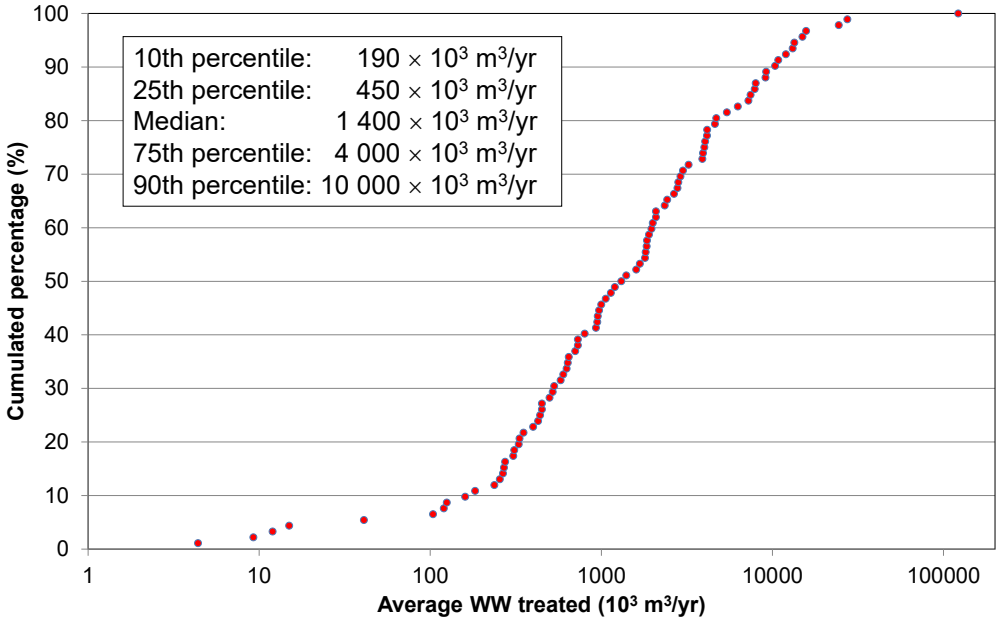
NB: Data from 2005 to 2011.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.4: Volume share of co-treated domestic waste water

The volume share of the co-treated domestic waste water was in all cases below 30 %. The four WWTPs with the highest volume share of domestic waste water (between 17 % and 29 %) are all located in Germany. Information on the corresponding shares of the pollutant loads was not provided with the questionnaires. However, given the generally high concentrations of organic compounds in the influents to the WWTPs with co-treatment (e.g. #01: COD = 3.3 g/l; #02: COD = 1.2 g/l; #03: COD = 0.57 g/l; #041: COD = 1.0 g/l; #21: COD = 2.3 g/l; #75: TOC = 1.9 g/l), it can be reasonably assumed that the main COD load of the plants of the surveys did not originate from domestic waste water.

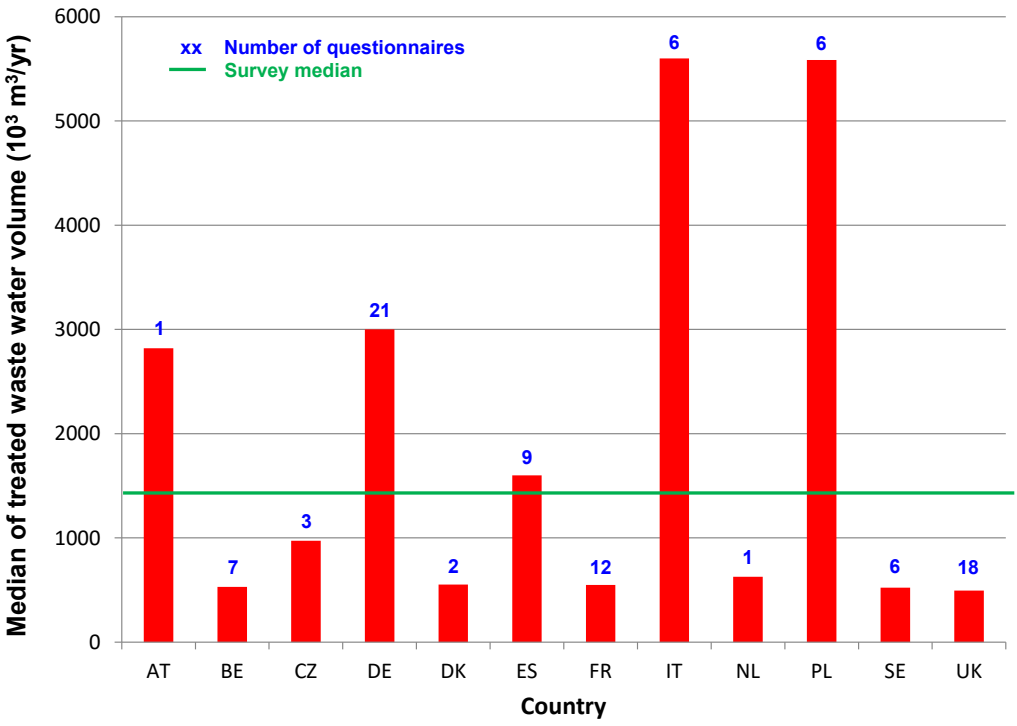
The questionnaires reflect different sizes of WWTPs, from relatively small WWTPs treating less than 10×10^3 m^3/yr to large WWTPs treating volumes of more than $20\,000 \times 10^3$ m^3/yr (Figure 2.5).The median accounted for approximately $1\,400 \times 10^3$ m^3/yr. The different sizes of the WWTPs are also reflected in the COD influent loads, ranging from approximately 100 t/yr to 145 000 t/yr. Among the directly discharging WWTPs with biological treatment, the lowest volume of treated waste water was reported for WWTP #52 (120×10^3 m^3/yr in 2007), the lowest BOD_5 load in the influent for WWTP #62 (34 t/yr = 1 600 p.e. (population equivalent) in 2007), and the highest volume of treated waste water together with the highest BOD_5 load in the influent for WWTP #02 ($122\,000 \times 10^3$ m^3/yr and 78×10^3 t/yr = 3.6×10^6 p.e., respectively, in 2007) [222, CWW TWG 2013].



NB: Data from 2007 to 2011. For each installation, the most recent data were used.
Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.5: Average waste water volume treated (only direct discharges)

Further analysis of the questionnaires reveals that, among others, Germany, Italy and Poland were represented by larger WWTPs in the survey, while Belgium, France, Sweden and the United Kingdom were represented by smaller WWTPs (Figure 2.6).



NB: Data from 2007 to 2011. For each installation, the most recent data were used. Three installations with direct discharge did not report the treated waste water volume.
Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.6: Median of the average waste water volumes treated by the WWTPs of different countries (only direct discharges)

2.2 Main unit processes at the WWTPs

In order to compare emission levels from the various installations, the techniques used were grouped. Final waste water treatment is usually a combination of individual treatment steps. For example, the most commonly used activated sludge process is generally preceded and followed by a solids removal step. The activated sludge process may be combined with nitrification/denitrification and/or chemical phosphorus precipitation depending on the composition of the waste water. The heterogeneous combinations and, in addition, the different denominations used in the questionnaires for the same technique made it difficult to group installations.

The complete mix activated sludge (CMAS) process was identified as the main final unit process for waste waters with organic substances (53 WWTPs out of a total of 107 WWTPs covered by the surveys). The installations using the CMAS process were then further categorised according to:

- use of flat tanks, tower biology, or membrane bioreactor;
- solids removal techniques;
- pretreatment steps, e.g. anaerobic step, additional activated sludge process, physico-chemical treatments;
- occurrence of nitrogen and/or phosphorus removal.

The main unit processes used at the final WWTPs of the surveys are (see also Table 7.1 in Section 7.2, Annex II):

- physico-chemical and biological treatment or only biological treatment (68 WWTPs):
  - CMAS flat tank (i.e. #01, #02, #03, #041, #06, #09, #10, #11, #12, #14, #17, #18, #19, #22, #24, #25, #28, #37, #40, #47, #48, #49, #50, #51, #52, #54, #57, #58, #60, #61, #62, #63, #64, #68);
  - CMAS tower biology (i.e. #07, #13, #14, #15, #16, #21, #45);
  - membrane bioreactor (i.e. #08, #36, #41 (partially), #69, #70 (partially), #118);
  - activated sludge without further specification (i.e. #41, #70, #75, #83, #91, #96, #102, #103, #104, #108);
  - fixed-bed reactor (i.e. #29);
  - expanded-bed process (i.e. #33, #34);
  - biological treatment without further specification (i.e. #74, #76, #82, #89, #90, #92, #98, #100, #101, #105);
- physico-chemical treatment only (38 WWTPs):
  - neutralisation (i.e. #042, #27, #35, #56, #65, #66, #67, #73, #79, #80, #81, #84, #93, #94, #106, #107, #109, #110, #111, #113, #115, #116, #117, #120, #121);
  - precipitation/coagulation/flocculation (i.e. #042, #05, #27, #32, #35, #56, #73, #93, #115);
  - crystallisation (i.e. #05);
  - skimming (i.e. #53);
  - oil-water separation (i.e. #26, #35, #46, #85);
  - oxidation with H_2O_2 (i.e. #65, #66, #67, #84);
  - stripping (i.e. #27, #38);
  - activated carbon filtration (i.e. #81).

One WWTP (i.e. #88) did not report which techniques are used.

With respect to the final solids (TSS) removal step, the following techniques are applied at the WWTPs:

- sedimentation (i.e. #02, #03, #041, #042, #06, #07, #09, #12, #13, #14, #15, #16, #17, #18, #19, #22, #24, #25, #26, #27, #28, #31, #37, #40, #41, #47, #48, #49, #52, #53, #54, #56, #57, #62, #63, #65, #66, #67, #68, #70, #79, #82, #86, #87, #89, #91, #93, #94, #100);
- ultrafiltration, including membrane bioreactor (i.e. #08, #36, #38, #41 (partially), #69, #70 (partially), #118);
- sand filtration (i.e. #01, #32, #34, #45, #61, #115, #120);
- filtration without further specification (i.e. #05, #105, #117);
- flotation (i.e. #10, #11, #21, #29, #33, #35, #46, #50, #51, #60, #64, #75);
- reverse osmosis (i.e. #58).

Filtration and flotation are often preceded by a sedimentation step.

Depending on the organic load of the influent, a variety of pretreatment processes are used, including:

- additional activated sludge processes (i.e. #01, #041, #08, #09, #10, #14, #33, #41, #61, #63, #70);
- trickling filters (i.e. #07, #57);
- fixed-bed reactors (i.e. #24);
- anaerobic pretreatment (i.e. #16, #29);
- oxidation (i.e. #18, #58);
- oil-water separation (i.e. #45, #89, #90);
- stripping (i.e. #118).

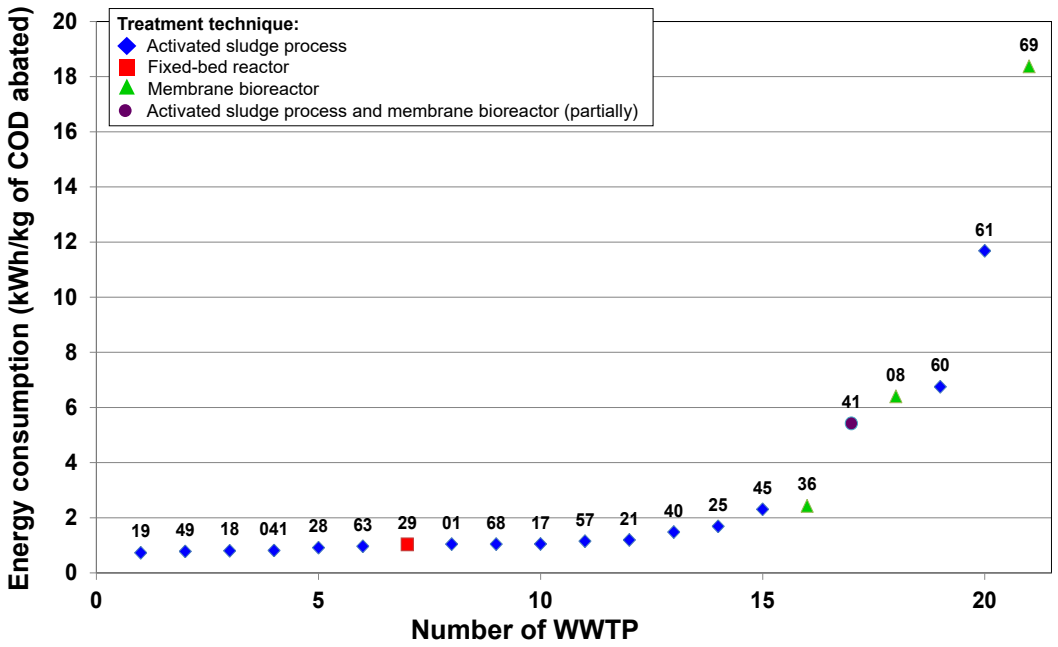
Installation #06 uses waste water incineration for some segregated streams (10 % of the waste water volume and 50 % of the TOC load).

Several of the WWTPs apply nitrogen and/or phosphorus removal. For some WWTPs, nitrogen and/or phosphorus removal were not explicitly mentioned but could be derived from the influent and effluent data:

- nitrification/denitrification (i.e. #01, #02, #03, #041, #06, #07, #08, #09, #10, #11, #12, #14, #16, #21, #22, #34, #36, #37, #40, #41, #45, #49, #50, #52, #57, #58, #60, #61, #63, #69, #70, #74, #75, #82, #89, #92, #96, #98, #100, #108, #118);
- chemical phosphorus precipitation (i.e. #01, #02, #03, #06, #07, #08, #10, #11, #12, #13, #14, #33, #34, #36, #51, #57, #70, #74, #76, #95).

2.3 Energy consumption of biological WWTPs

Data on energy consumption were only gathered during the first survey, but not during the second. For 21 out of a total of 47 biological WWTPs participating in the first survey (directly or indirectly discharging), energy consumption values in combination with waste water volumes and abated COD loads were reported so that specific energy consumption values could be calculated (Figure 2.7**).** Installations #08, #36, #41 and #69 use membrane bioreactors, which explains their higher specific energy consumption.



NB: Data from 2005 to 2009.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.7: Specific energy consumption of the biological WWTPs

2.4 Analysis of key parameters

2.4.1 General

The following sections discuss the reported performance of the WWTPs over a number of parameters. The graphs contained in Section 2.4 exclusively refer to directly discharging WWTPs. Influent and effluent data were gathered for the reference years 2007 to 2011. In general, the most recent dataset of each WWTP is displayed except in a few cases, where the dataset of one of the preceding years was more complete (i.e. #041, #042, #10, #29, #86, #87, #100). The symbols used in this section are given in Table 2.2.

Table 2.2: Symbols used in the graphs of Section 2.4

Average values		
Symbol	**Waste water (WW) stream**	**Type of discharge and waste water treated**
▲	Effluent	Direct discharge, organic WW
▲		Direct discharge, organic and inorganic WW
▲		Direct discharge, inorganic WW
△	Influent	Direct discharge, organic WW
△		Direct discharge, organic and inorganic WW
△		Direct discharge, inorganic WW
Maximum values		
Symbol	**Type of value**	
–	80th percentile	
–	90th percentile	
–	Average values determined without removing abnormal discharges	
–	Highest monthly averages (i.e. smoothed out)	
×	No information – probably real maximum (i.e. outliers not removed)	
–	Outliers removed	
–	Predefined maximum value	
–	Real maximum (i.e. outliers not removed)	

Concentrations given in the graphs showing both influent and effluent emissions are average values (mostly yearly averages), generally averages of 24-hour composite samples.

2.4.2 Sum parameters

2.4.2.1 COD, TOC and BOD

2.4.2.1.1 General

Substances which have an unfavourable influence on the oxygen balance are included in the indicative list of substances to be taken into account for fixing emission limit values in Annex II to the IED (2010/75/EU) [5, Directive 2010/75/EU 2010].

2.4.2.1.2 Chemical oxygen demand (COD)

COD is commonly used to indirectly measure the amount of organic compounds in water by measuring the mass of oxygen needed for their total oxidation to carbon dioxide. The most widespread COD monitoring methods use dichromate as an oxidising agent and mercury salts to suppress the influence of inorganic chloride. COD has to be considered in relation to total

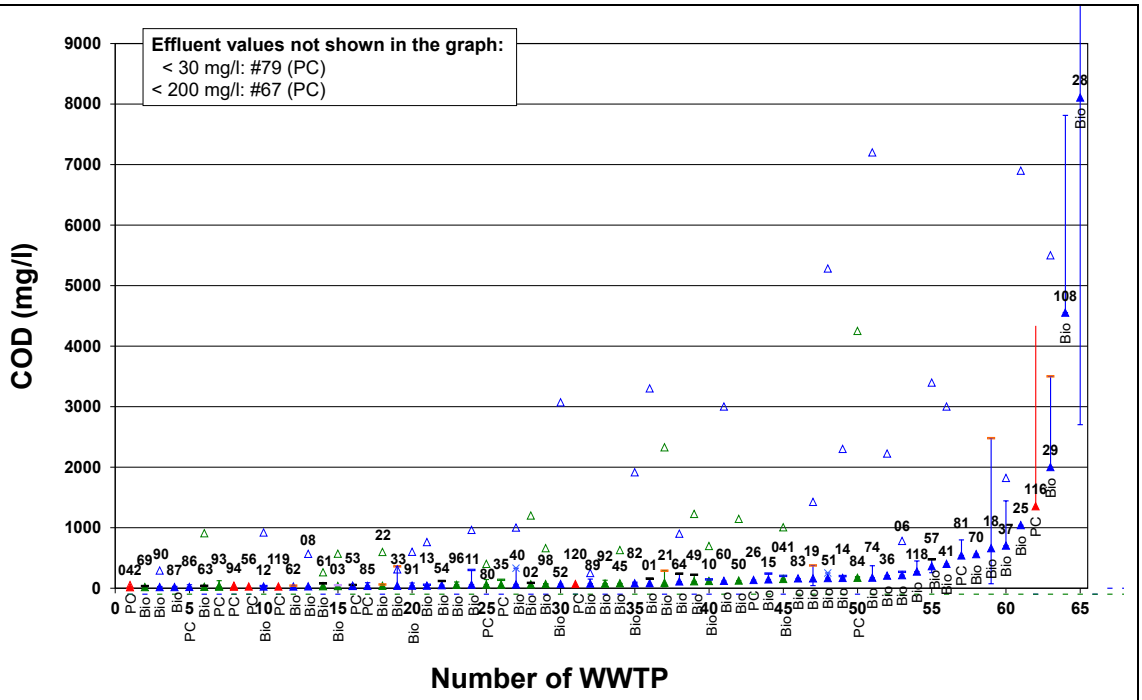
suspended solids (TSS) since TSS removal efficiency affects performance achieved with respect to COD (see Section 2.4.2.2).

Care has to be taken when converting COD to TOC or vice versa using ratios; these ratios need to be well-established for each case. Theoretical COD/TOC ratios of organic substances range from 0.67 (oxalic acid) to 5.33 (methane). For those WWTPs where both COD and TOC data for the effluent were reported (33 out of a total of 95 directly discharging WWTPs), COD/TOC ratios range from 1.73 to 6.38 (median 3.0). Values higher than the theoretical range may be caused by measurement uncertainties or by the presence of oxidisable inorganic substances.

In Germany, for economic and environmental reasons, COD was replaced to some extent by TOC. A study conducted for the German Federal Environment Agency (UBA DE) on different industrial sectors showed that, for the chemical industry, the COD/TOC ratio was mostly in the range of 2.5–3.5 (median 2.9; 1 053 samples of 38 effluents) [97, Braun et al. 1999].

Overview of WWTP performance on COD

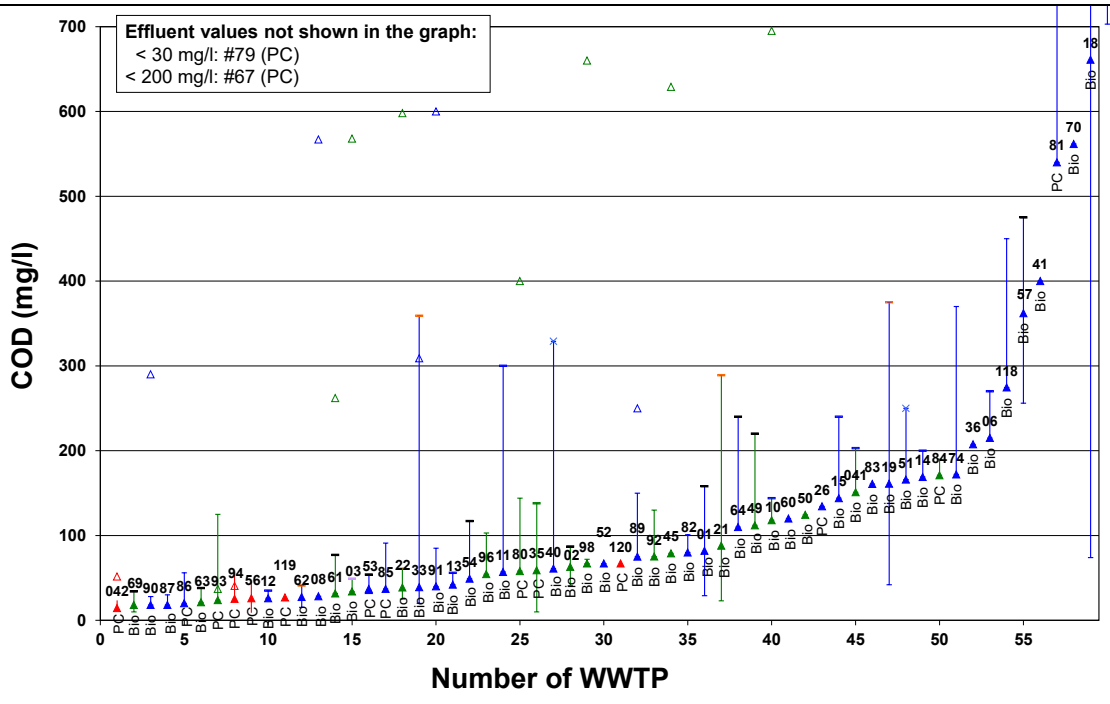
Out of a total of 95 directly discharging WWTPs, COD concentration values in the effluent were reported for 67 WWTPs (or 71 %), and for 48 (or 72 %) of the latter, COD values in the influent were also reported. Two effluent values were given as below a certain concentration (Figure 2.8 and Figure 2.9). Often 24-hour composite samples were taken on a daily basis.



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.8: Average COD concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (all WWTPs are shown)



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.9: Average COD concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (only WWTPs with effluent values ≤ 700 mg/l are shown)

WWTPs showing either relatively high BOD_5 and/or TSS values in the effluent (e.g. #25, #28, #29, #37, #57, #108, #116) or WWTPs treating only waste waters from OFC plants (e.g. #06, #41, #70, #118) tend to have higher COD emissions.

Abatement efficiencies for loads reported for 44 WWTPs range from 4.1 % to 98.0 %, but more generally from 55.3 % to 97.0 % (10th to 90th percentile) with a median of 90.8 %. Efficiencies reported for loads and concentrations match in the vast majority of cases. Several installations achieve abatement efficiencies higher than 90 % with average effluent concentrations below 100 mg/l.

Techniques reported to reduce COD emissions

The following pretreatment operations (carried out at the installation(s) from which the waste waters originate) were reported in the questionnaires:

- stripping,
- distillation,
- adsorption,
- extraction,
- chemical oxidation,
- biological treatment,
- filtration.

Most of the installations with high COD concentrations in the influent to the final treatment (i.e. COD > 100 mg/l) use biological treatment (see Figure 2.8 and Figure 2.9). CMAS systems are most widely used for biological treatment (see Section 2.2).

Fluctuations of emissions around the average (in concentration)
Maximum COD values reported for 52 WWTPs vary around the average by a factor of 1.1–9.2, but more generally by a factor of 1.3–3.3 (10th to 90th percentile). Batch production or events such as shutdowns at the level of the individual chemical production plants can explain variations in COD emissions.

Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)
In Flanders (Belgium), COD is considered not quantifiable below 7 mg O_2/l. In Spain, the limit of quantification for COD is 30 mg O_2/l. In Germany, the LOQ for COD is 15 mg O_2/l based on German standard DIN 38409–H 41–1. Two international standards for measuring COD exist. ISO 6060 (1989) is applicable to water with a value between 30 mg/l and 700 mg/l. The chloride content must not exceed 1 000 mg/l. If the value exceeds 700 mg/l, the water sample is diluted. For greatest accuracy, it is preferable that the value of the sample be in the range of 300–600 mg/l. ISO 15705 (2002) uses the sealed tube method which is applicable up to a COD value of 1 000 mg/l and a chloride concentration not exceeding 1 000 mg/l. The method has a limit of detection of 6 mg/l for photometric detection at 600 nm, and 15 mg/l for titrimetric detection. At low COD concentrations, measurements are prone to interference by high chloride levels. TOC measurements are much less sensitive in this respect.

Parameters that affect performance
Significant removal of the total organic loads depends mainly on the removal of the refractory organic fraction of this total load as well as on the optimum operation of the biological part of the treatment system to remove the biodegradable part.

Relevant refractory organic loading needs pretreatment or post-treatment depending on the concentration and the required effluent quality. Once the refractory organic loading has been taken care of, a number of parameters have to be kept under control to ensure the highest efficiency of the biological treatment (in terms of abatement/removal of pollutants, energy efficiency, production of sludge, odour nuisance, etc.). These parameters are, for the most part, specific to each type of biological treatment process used (suspended growth or fixed film processes) and to the technology chosen for the treatment process (e.g. trickling filter, sequencing batch reactor, membrane bioreactor). However, as a rule of thumb, smooth operation, especially with limited variations of loads and characteristics of the influent waste water, is generally desirable, especially for activated sludge processes. One should also bear in mind that (seasonal) ambient temperatures as well as the waste water temperature affect the biological treatment.

Biological treatment takes time (days to weeks) to recover from upset conditions (sudden variations in the flow and load). In extreme conditions the whole population of bacteria/microorganisms has to be replaced. Fixed biomass could be less sensitive to upset conditions.

Excessive amounts of spent caustic (used for example to abate SO_X emissions) can quickly overwhelm a waste water treatment system due to the normally high COD of the spent caustic. Another issue can be a significant increase in ammonium and sulphide loads that result from upsets in the operation of strippers. These loads can, in turn, upset a biological treatment system if it is not designed to handle ammonium and sulphide.

Restrictions on water usage or high levels of water recycling can explain the relatively high concentration of COD (and of pollutants in general) even if high abatement efficiency is achieved.

Relationship between performance and techniques used, as reported in the questionnaires
There is no clear performance trend associated with the use of certain technologies or combinations thereof. The final effluent concentration very much depends on the way the WWTP is designed, maintained, and operated. A large panel of techniques allows for achieving

COD discharges below the 50th percentile for COD (i.e. approximately 100 mg/l as a yearly average of 24-hour composite samples).

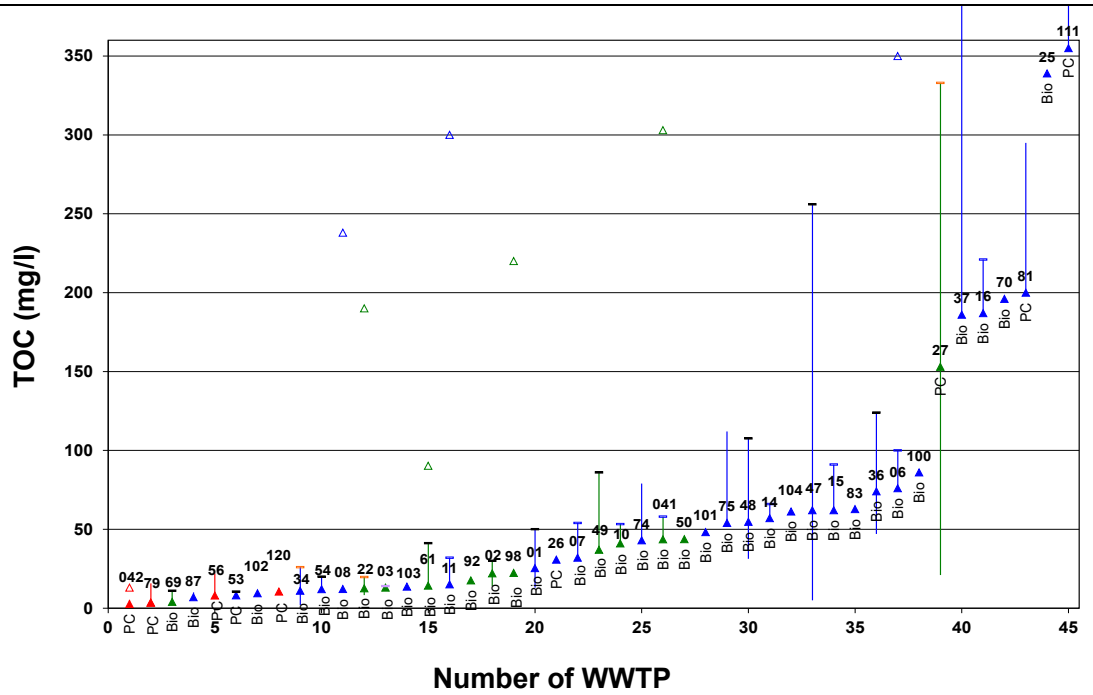
Regardless of the type of treatment system selected, one of the keys to effective biological treatment is to develop and maintain an acclimated, healthy biomass, sufficient in quantity to handle maximum flows and the organic loads to be treated.

2.4.2.1.3 Total organic carbon (TOC)

Total organic carbon (TOC) analysis is used to directly measure the amount of organic compounds in water. The most widespread methods use a combustion chamber to completely oxidise the organic substances to carbon dioxide which is then measured by spectrometry. Inorganic carbon is not included in the TOC. Identifying changes in the normal/expected TOC concentrations can be a good indicator of potential threats to a waste water treatment system. Various online TOC analysers exist. There is a trend to replace COD with TOC for economic and ecological reasons.

Overview of WWTP performance on TOC

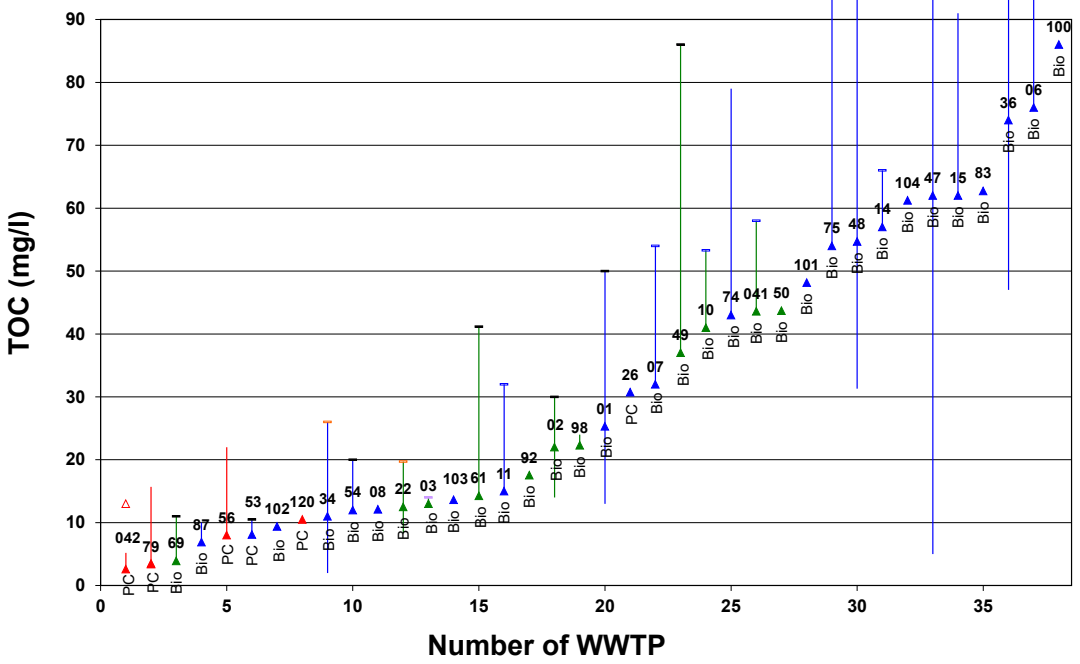
Out of a total of 95 directly discharging WWTPs, TOC concentration values in the effluent were reported for 45 WWTPs (or 47 %), and for 22 (or 49 %) of the latter, TOC values in the influent were also reported (Figure 2.10 and Figure 2.11). Often 24-hour composite samples were taken on a daily, weekly or semi-monthly basis.



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.10: Average TOC concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (all WWTPs are shown)



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.11: Average TOC concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (only WWTPs with effluent values ≤ 90 mg/l are shown)

Abatement efficiencies for loads reported for 19 WWTPs range from 4.1 % to 97.7 %, but more generally from 78.3 % to 96.9 % (10th to 90th percentile) with a median of 91.4 %.TOC abatement efficiencies are similar to COD abatement efficiencies.

Techniques reported to reduce TOC emissions

The techniques are the same as those indicated under the COD section (see Section 2.4.2.1.2).

Fluctuations of emissions around the average (in concentration)

Maximum TOC values reported for 29 WWTPs vary around the average by a factor of 1.1–4.7, but more generally by a factor of 1.2–2.9 (10th to 90th percentile). COD and TOC fluctuations are similar.

Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)

In Flanders (Belgium), TOC is considered not quantifiable below 10 mg/l. The international standards for measuring TOC are EN 1484 (1997) and ISO 8245 (1999). Both standards are guidelines to measure TOC by oxidation via combustion, addition of an appropriate oxidant, UV radiation, or any other high-energy radiation. The carbon dioxide formed is determined either directly or after reduction while the final determination of carbon dioxide is carried out by a number of different procedures, for example: infrared spectrophotometry, titration, thermal conductivity, conductometry, coulometry, use of carbon dioxide-sensitive sensors and flame ionisation detection. Inorganic carbon is removed by acidification and purging, or is determined separately. EN 1484 gives an application range of 0.3–1 000 mg/l while the lower value is only applicable in special cases, for example drinking water, measured with instruments capable of measuring these low levels.

Parameters that affect performance

See discussion under the COD parameter (see Section 2.4.2.1.2).

Relationship between performance and techniques used as reported in the questionnaires

See discussion under the COD parameter (see Section 2.4.2.1.2).

2.4.2.1.4 Biochemical oxygen demand after five days (BOD_5)

BOD_5 measures the amount of dissolved oxygen required or consumed after five days at a constant temperature for the microbiological decomposition (oxidation) of organic material in water.

The concentration in the effluent is generally a more pertinent parameter than the abatement efficiency.

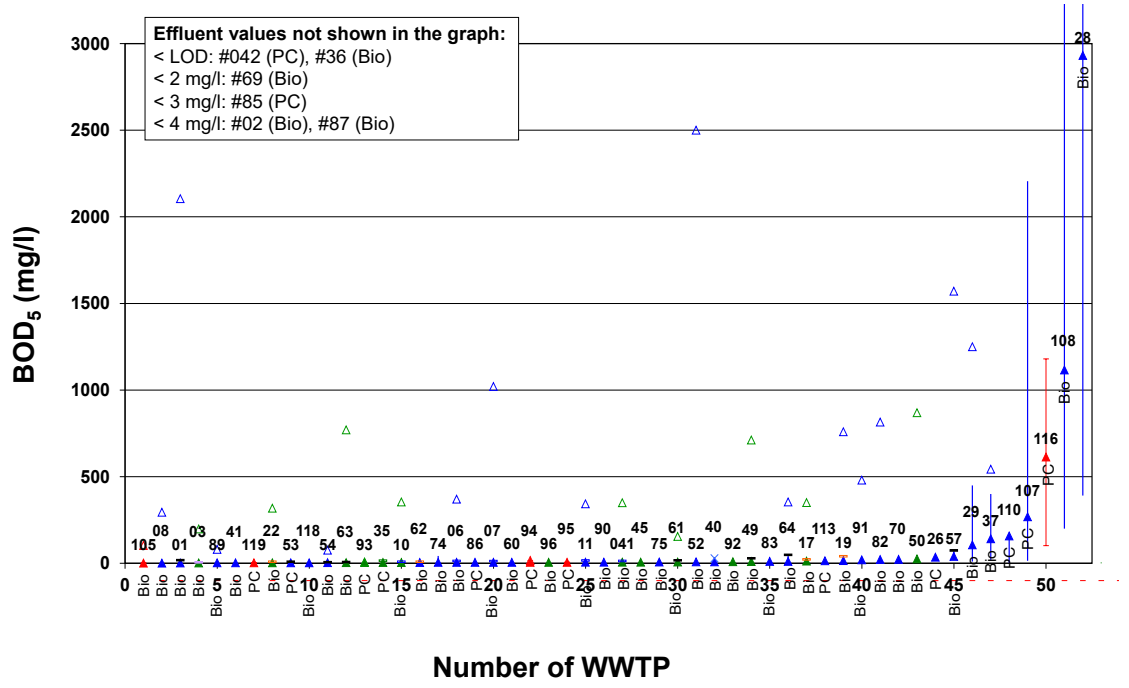
The parameters COD and TOC are faster to determine than BOD_5. Furthermore, the use of BOD_5 as a parameter to describe the efficiency of biological treatment has some disadvantages such as:

- the monitoring method used is not very accurate considering reproducibility and methodology dependence (dilution method versus respirometer for example);
- the analytical result depends on the local conditions of the laboratory, such as the inoculum used for the test;
- the BOD_5 measurement does not allow for any prediction on the performance within the WWTP; it only provides an indication as to whether the waste water is easily degradable to a certain rate.

The ratio BOD_5/COD in the raw effluent cannot be used as an operational parameter for the waste water treatment, but gives a rough indication of biodegradability. As a rule of thumb, BOD_5/COD ratios before treatment of < 0.2 indicate relatively non-degradable organic substances, ratios between 0.2 and 0.4 indicate moderately to highly degradable organic substances, and ratios of > 0.4 indicate highly degradable organic substances (see Section 3.3.2.3.5). More than 90 % of the WWTPs surveyed treat waste waters with BOD_5/COD ratios of > 0.2, i.e. waste waters with presumably moderately to highly degradable organic substances. In the effluents, the BOD_5/COD ratios are mostly < 0.2, indicating waste waters with relatively non-degradable substances.

Overview of WWTP performance on BOD_5

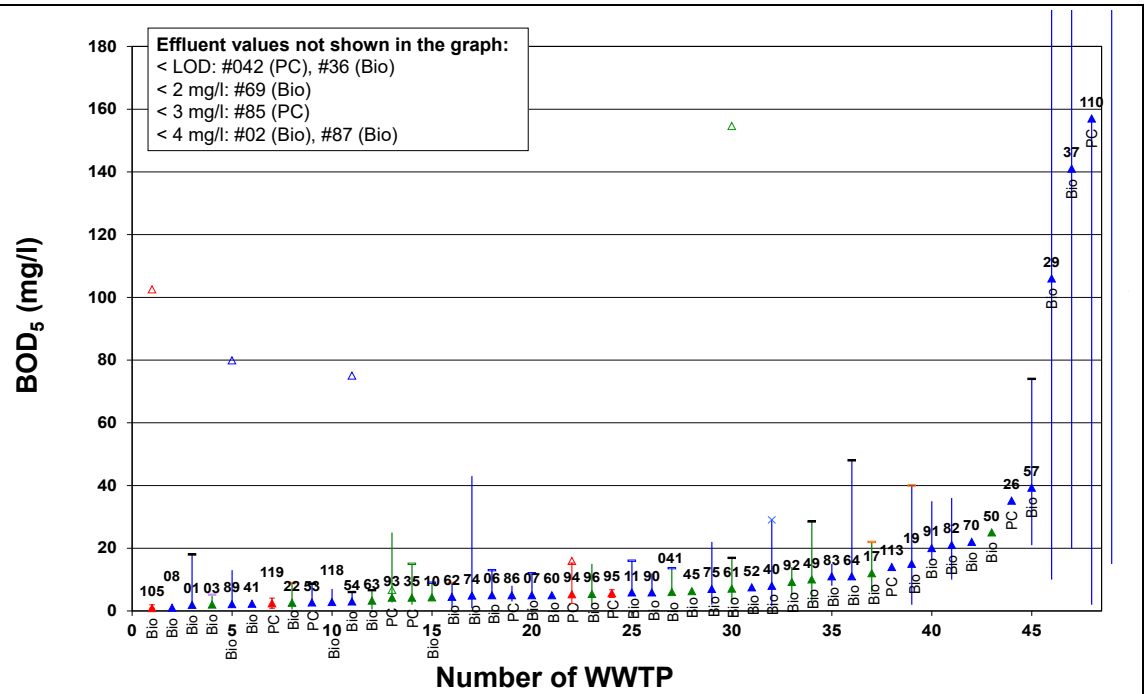
Out of a total of 95 directly discharging WWTPs, BOD_5 concentration values in the effluent were reported for 58 WWTPs (or 61 %), and for 36 (or 62 %) of the latter, BOD_5 values in the influent were also reported. Six effluent values were given as below a certain concentration or below the limit of detection (Figure 2.12 and Figure 2.13). Often 24-hour composite samples were taken on a daily, weekly or semi-monthly basis.



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; LOD = limit of detection; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.12: Average BOD_5 concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (all WWTPs are shown)



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; LOD = limit of detection; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.13: Average BOD_5 concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (only WWTPs with effluent values ≤ 180 mg/l are shown)

Abatement efficiencies for loads reported for 33 WWTPs range from 37.8 % to 99.96 %, but more generally from 78.1 % to 99.7 % (10th to 90th percentile) with a median of 97.9 %. Efficiencies reported for loads and concentrations match in the vast majority of the cases.

Techniques reported to reduce BOD_5 emissions
The techniques used to remove COD (see Section 2.4.2.1.2) may remove (part of the) BOD_5 too; on the other hand, pretreatment of COD may in certain cases raise BOD_5 (conversion of non-degradable to biodegradable matter, e.g. by partial oxidation). The only technique which is *a priori* dedicated to removing BOD_5 is biological treatment.

Fluctuations of emissions around the average (in concentration)
Maximum BOD_5 values reported for 43 WWTPs vary around the average by a factor of 1.2–9.5, but more generally by a factor of 1.6–5.3 (10th to 90th percentile). BOD_5 fluctuations are slightly higher than COD and TOC fluctuations.

Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)
In Flanders (Belgium), BOD_5 is considered not quantifiable below 3 mg O_2/l. In Spain, the LOQ for BOD_5 is 8 mg O_2/l. In Sweden, BOD_7 is monitored instead of BOD_5. Four international standards for measuring BOD exist. EN 1899–1 (1998) and ISO 5815–1 (2003) specify a BOD determination of waters by dilution and seeding with suppression of nitrification by allylthiourea. They are applicable to all waters with biochemical oxygen demands greater than or equal to 3 mg/l of oxygen (the limit of quantification) and not exceeding 6 000 mg/l of oxygen. EN 1899–2 (1998) and ISO 5815–2 (2003) specify a BOD determination of undiluted waters samples. They are applicable to BOD values greater than or equal to 0.5 mg/l of oxygen (the limit of quantification) and not exceeding 6 mg/l of oxygen.

Parameters that affect performance
See discussion on biological treatment under the COD parameter (see Section 2.4.2.1.2).

Since BOD_5 < COD, the monitoring of BOD_5 is not essential when COD or TOC is low.

Relationship between performance and techniques used as reported in the questionnaires
See discussion under the COD parameter (see Section 2.4.2.1.2). One Member State mentioned that it can be expected that BOD_5 concentrations in the effluent/performance are less dependent on the variation of the production than COD/TOC, and can be controlled by the proper operation of the final treatment alone.

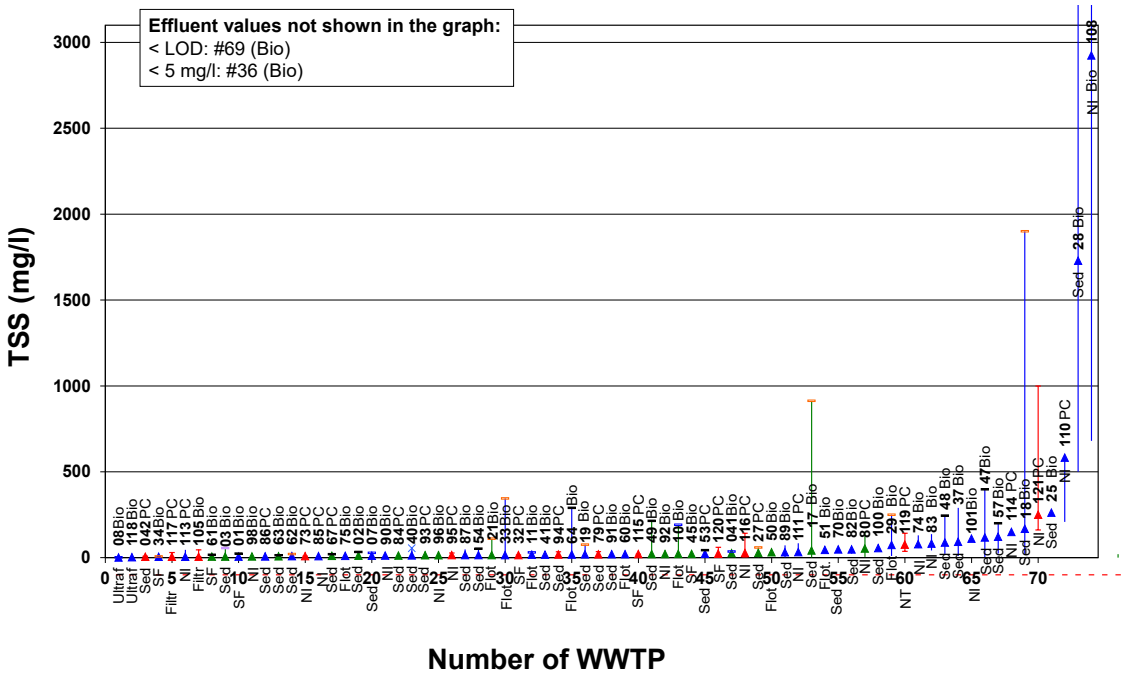
2.4.2.2 Total suspended solids (TSS)

Materials in suspension are included in the indicative list of substances to be taken into account for fixing emission limit values in Annex II to the IED (2010/75/EU) [5, Directive 2010/75/EU 2010].

There are some reasons to link the analysis of TSS with other parameters. If BOD/COD/TOC removal functions poorly, TSS emissions may be affected. Conversely, high TSS values can correlate with/cause high concentrations of other parameters, namely BOD, COD/TOC, total phosphorus, total nitrogen, and metals.

It is possible to have higher TSS values in the effluent than in the influent, for example due to the growth of biomass during biological treatment or due to the precipitation of compounds during physico-chemical treatment. In most cases, it therefore does not make sense to calculate abatement efficiencies for the WWTP.

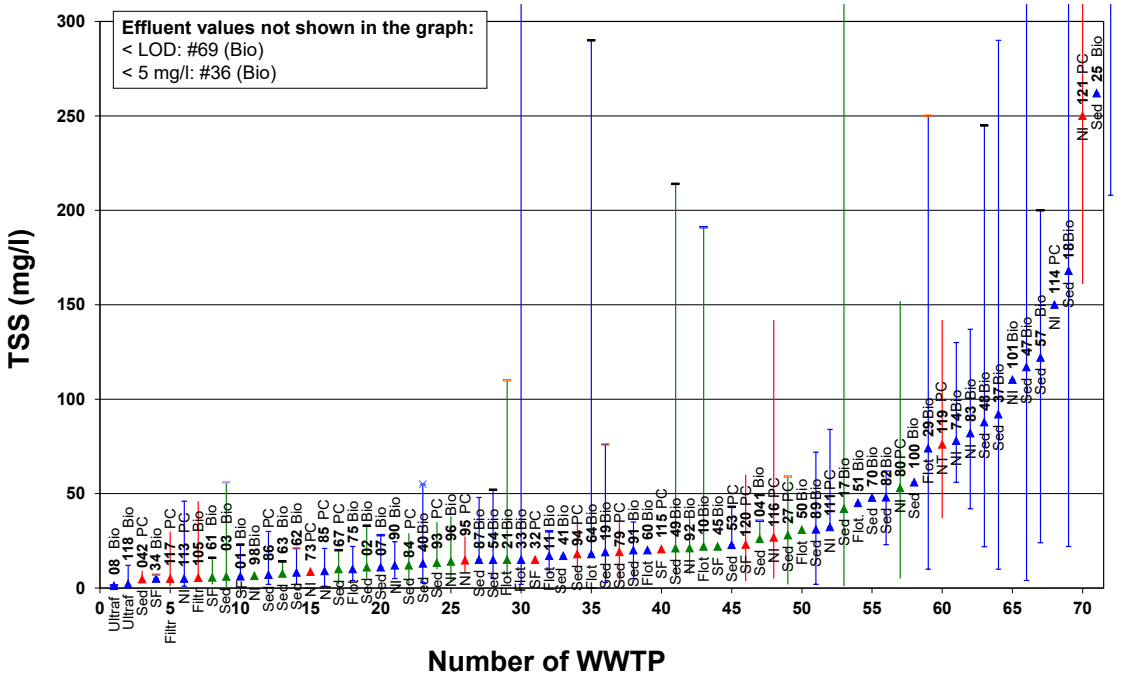
Overview of WWTP performance on TSS
Out of a total of 95 directly discharging WWTPs, TSS values in the effluent were reported for 76 WWTPs (or 80 %). Two effluent values were given as below a certain concentration or below the limit of detection (Figure 2.14, Figure 2.15, and Figure 2.16). Often 24-hour composite samples were taken on a daily basis.



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; Filtr = filtration; Flot = flotation; LOD = limit of detection; NI = no information provided; NT = no final treatment; PC = physico-chemical treatment only; SF = sand filtration; Sed = sedimentation; Ultraf = ultrafiltration.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

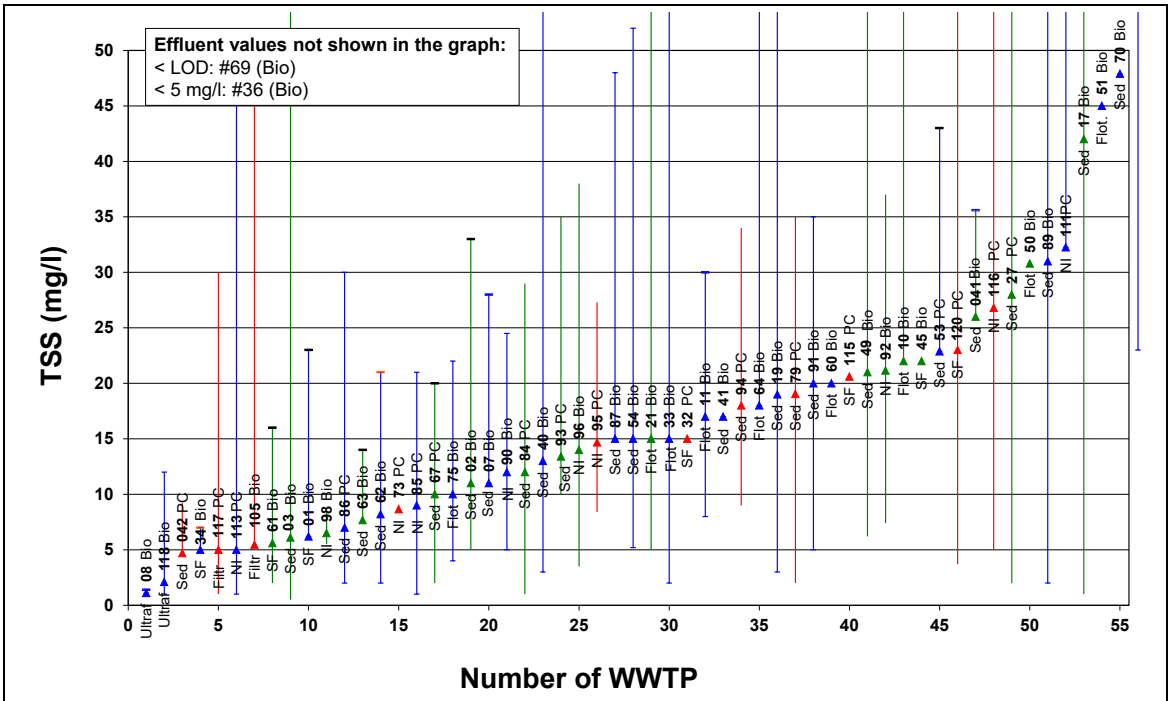
Figure 2.14: Average TSS concentrations (mostly yearly averages) in the effluents of directly discharging WWTPs (all WWTPs are shown)



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; Filtr = filtration; Flot = flotation; LOD = limit of detection; NI = no information provided; NT = no final treatment; PC = physico-chemical treatment only; SF = sand filtration; Sed = sedimentation; Ultraf = ultrafiltration.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.15: Average TSS concentrations (mostly yearly averages) in the effluents of directly discharging WWTPs (only WWTPs with effluent values ≤ 300 mg/l are shown)



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; Filtr = filtration; Flot = flotation; LOD = limit of detection; NI = no information provided; NT = no final treatment; PC = physico-chemical treatment only; SF = sand filtration; Sed = sedimentation; Ultraf = ultrafiltration.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.16: Average TSS concentrations (mostly yearly averages) in the effluents of directly discharging WWTPs (only WWTPs with effluent values ≤ 50 mg/l are shown)

WWTPs showing either relatively high BOD_5 and/or COD/TOC values in the effluent (e.g. #18, #25, #28, #57, #108, #110) tend to have higher TSS emissions.

Techniques reported to reduce TSS emissions

The techniques used for final solids removal are given in Section 2.2, as well as in Figure 2.14, Figure 2.15, and Figure 2.16. Sedimentation is most widely used, followed by flotation. Filtration and flotation are often preceded by a sedimentation step.

Fluctuations of emissions around the average (in concentration)

Maximum TSS values reported for 58 WWTPs vary around the average by a factor of 1.3–23, but more generally by a factor of 1.6–9.2 (10th to 90th percentile). TSS fluctuations are significantly higher than COD and TOC fluctuations. Seasonal variations (e.g. rain season) and the treatment of storm water (sometimes from a nearby city) may cause higher variability in the TSS effluent concentration.

Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)

In Flanders (Belgium), TSS is considered not quantifiable below 2 mg/l. In Spain, the LOQ for TSS is 2 mg/l. Two international standards, EN 872 (2005) and ISO 11923 (1997), describe a method for the determination of suspended solids in raw waters and waste waters by filtration though glass fibre filters. The lower limit of the determination is in both cases approximately 2 mg/l.

Parameters that affect performance

The performance of the techniques used for final solids removal is influenced by the characteristics (e.g. settleability) and concentration of the suspended solids. Biological WWTPs with high influent loads of BOD_5 (e.g. some OFC plants) generally generate more biomass during treatment and therefore will require more sophisticated techniques to achieve the same TSS emission level as a biological WWTP with lower influent loads of BOD_5.

Relationship between performance and techniques used as reported in the questionnaires
The performance of the WWTPs with respect to the removal of solids depends on the techniques used, but also on the characteristics of the waste waters and the operating conditions of the installations (e.g. residence time in the final clarifier in the case of sedimentation).

Average TSS values below 25 mg/l are achieved by WWTPs using sand filtration (e.g. #34: 5 mg/l, #01: 6 mg/l, #61: 6 mg/l, #32: 15 mg/l, #115: 21 mg/l, #45: 22 mg/l, and #120: 23 mg/l). Installations using ultrafiltration as the main solids removal step (often as part of a membrane bioreactor) show very low TSS values in the effluent (i.e. #36: < limit of detection, #08: 1 mg/l, #118: 2 mg/l, and #69: < 5 mg/l). In the case of the installations #41 and #70, only part of the effluent is treated by the membranes, and therefore TSS emissions are higher (17 mg/l and 48 mg/l, respectively).

Directly discharging WWTPs using flotation tend to show higher TSS values in the effluent (15–120 mg/l), although nine out of the eleven WWTPs reporting the use of flotation achieve average TSS values below 35 mg/l (i.e. #10, #11, #21, #33, #35, #50, #60, #64, #75) and five of them even below 20 mg/l (i.e. #11, #21, #33, #64, and #75). The largest spread of TSS effluent values is found when sedimentation as the main solids removal step is used (5–2 900 mg/l). Nevertheless, among the 34 directly discharging WWTPs using sedimentation and reporting TSS emission values, 17 WWTPs achieve average TSS values below 20 mg/l, and 23 WWTPs achieve average TSS values below 35 mg/l.

2.4.2.3 Adsorbable organically bound halogens (AOX)

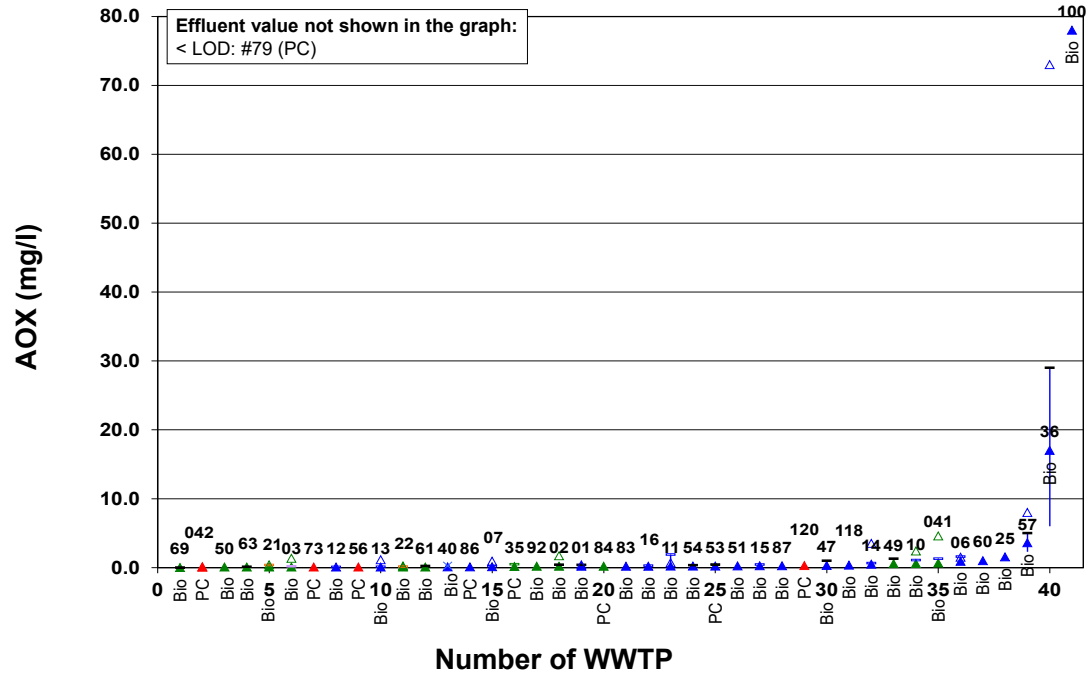
AOX is a sum parameter which indicates the overall level of organohalogen compounds (chlorine, bromine and iodine) in water samples. It is important as many organohalogen compounds are toxic (especially the fat-soluble chlorinated group – dioxins, furans, and polychlorinated phenolic compounds) and/or persistent. However, as a sum parameter, AOX does not give information on the chemical structure of organohalogen compounds present or on their toxicity. The AOX method has the advantage that it is quite a simple measurement if it is compared with the alternative methods of measuring levels of individual compounds which are complex and require costly equipment. High concentrations of organic compounds or chloride may interfere with the AOX measurement. AOX is an operational parameter, i.e. the measurement procedure determines the result. AOX cannot be used to monitor very volatile compounds. AOX is mainly associated with the production of organic chemicals and silicones.

EOX (extractable organically bound halogens) is a sum parameter that can be used as an alternative to AOX. EOX only covers non-polar organic compounds, and therefore AOX values are generally higher than EOX values.

AOX has been routinely monitored in Germany since the 1980s, but less so in Austria, Belgium, the Czech Republic, France, Italy, the Netherlands, Poland, Spain, and Sweden. EOX monitoring is used in Belgium, France and the Netherlands.

Waste water streams containing high AOX loads are preferably pretreated or recovered separately, e.g. by (chemical) oxidation, adsorption, filtration, extraction, (steam) stripping, hydrolysis (to improve biodegradability), distillation, membrane processes or anaerobic pretreatment.

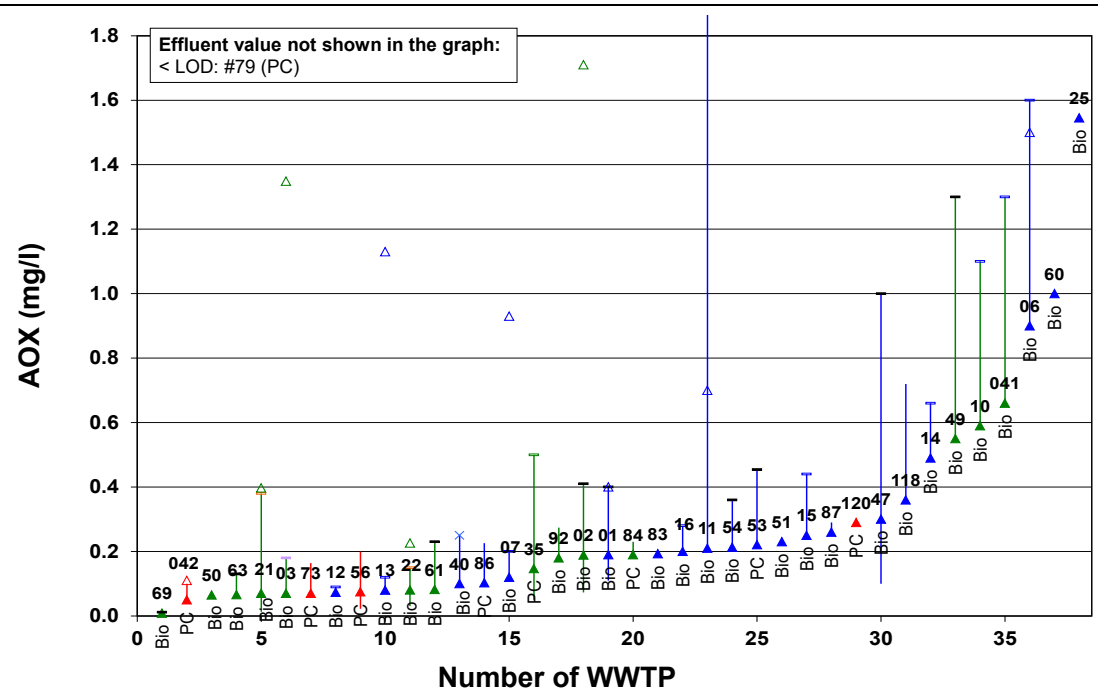
Overview of WWTP performance on AOX
Out of a total of 95 directly discharging WWTPs, AOX concentration values in the effluent were reported for 42 WWTPs (or 44 %), and for 15 (or 36 %) of the latter, AOX values in the influent were also reported. One effluent value was given as below the limit of detection (Figure 2.17 and Figure 2.18). A few plants reported EOX values or measurements of individual halogenated organic compounds via gas chromatography. Often 24-hour composite samples were taken on a daily, weekly or semi-monthly basis.



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; LOD = limit of detection; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.17: Average AOX concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (all WWTPs are shown)



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; LOD = limit of detection; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.18: Average AOX concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (only WWTPs with effluent values ≤ 1.8 mg/l are shown)

Average AOX levels in the effluents are generally < 1 mg/l. At four WWTPs (i.e. #100 with 78 mg/l, #36 with 17 mg/l, #57 with 3.6 mg/l, and #25 with 1.6 mg/l), AOX emission levels are

> 1 mg/l. Installation #36 produces iodinated X-ray contrast agents and installation #06 organic fine chemicals (e.g. optical brighteners, dyes, antimicrobial chemicals). Bleach is used as an oxidising agent during pretreatment at installation #57.

Techniques reported to reduce AOX emissions
The main techniques to reduce AOX emissions are the segregation and selective pretreatment of waste water streams from processes where AOX is an issue.

The following pretreatment techniques (carried out at the installation(s) from which the waste waters originate) were reported in the questionnaires:

- oxidation (i.e. #07),
- stripping (i.e. #12, #14, #15, #17, #19, #21, #22, #36),
- adsorption on activated carbon (i.e. #13, #15, #21),
- decantation (i.e. #17),
- oil-water separation (i.e. #27),
- distillation (i.e. #36).

Regarding AOX removal at the WWTPs, the following techniques were reported:

- stripping (i.e. #27),
- adsorption on activated carbon (i.e. #07, #34).

A certain share of the AOX is also removed during final treatment (e.g. due to biodegradation or due to adsorption to particles).

Fluctuations of emissions around the average (in concentration)
Maximum AOX values reported for 31 WWTPs vary around the average by a factor of 1.1–9.0, but more generally by a factor of 1.4–3.2 (10th to 90th percentile).

Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)
In Flanders (Belgium), AOX is considered not quantifiable below 20 µg/l. In Germany, the LOQ for AOX is 15 µg/l. The most widely accepted monitoring method is EN ISO 9562 (2004) which replaced the European standard EN 1485 (1997). The standard specifies a method for the direct determination of an amount of usually 10 µg/l in water of organically bound chlorine, bromine and iodine (expressed as chloride) adsorbable on activated carbon. This method is applicable to test samples with concentrations of inorganic chloride ions of less than 1 g/l. Samples with higher concentrations are diluted prior to analysis.

No European or international standard for the determination of EOX exists. The standards for the determination of EOX are DIN 38408–H8 (1984) in Germany, NEN 6402 (1991) in Flanders (Belgium), and OENORM M 6614 in Austria. In Flanders (Belgium), the LOQ for EOX is 5 µg Cl/l.

Parameters that affect performance
Organohalogen compounds are part of the organic load of waste waters. AOX is therefore a part of COD/TOC, and, if biodegradable, also of BOD_5. See therefore the discussion under the COD parameter in Section 2.4.2.1.2.

Relationship between performance and techniques used as reported in the questionnaires
See the discussion under the COD parameter in Section 2.4.2.1.2.

2.4.3 Metals

2.4.3.1 General

Important characteristics of (heavy) metals which influence waste water treatment are given below:

- metals are not degradable and almost all of them are adsorbed to the sludge or passed through the biological WWTP;
- high levels of metals can inhibit the biological processes in WWTPs, but certain concentrations are needed for the growth of the organisms;
- high metal loadings in waste water sludge cause problems for disposal (in the case of agricultural use of waste water sludge);
- organic compounds (especially those containing nitrogen such as EDTA) may act as chelates and keep (heavy) metals in solution and can even release already precipitated metals;
- once discharged to water, metals from sediment can remobilise in the water body (river or sea).

The waste waters of many chemical processes contain metals, e.g. they are contained in the materials used for chemical processing (feedstock, auxiliaries and catalysts). The corrosion of pipes and equipment is also an important source of metals (especially Cu, Cr, Ni, Zn) in effluents of WWTPs (in low concentrations, however often representing the main input regarding loads).

Metals are included in the indicative list of polluting substances in Annex II to the IED (2010/75/EU) to be taken into account for setting emission limit values [5, Directive 2010/75/EU 2010].

Averaging periods used for reporting emissions
Sampling frequency varies considerably, from once per day to once per year. Mostly grab samples or composite samples over a short duration (2–24 h) were taken. Averaging periods are on a yearly basis.

Techniques reported to reduce metal emissions
The main techniques to reduce emissions of metals are the segregation and selective pretreatment of waste water streams from processes where metals are an issue. During biological treatment of waste water, metals can be removed by biomass as a positive side effect either through an active uptake (bioaccumulation) or by passive biosorption. The extent to which metals are removed depends on several factors, for example pH, nature and concentration of biomass and inorganic particles, and the chemical state of the metal ion (oxidation state, complexation).

Parameters that affect performance
The removal of metals is a positive side effect of biological waste water treatment. Increasing the concentration of biomass during treatment and reducing solids in the effluent increases the transfer of metals to the sludge and thus increases their removal. This is especially true for those metals which tend to be bound to particles.

Organometallic compounds may be more difficult to remove from waste waters (this depends on the compounds and the waste water composition). Under unfavourable conditions, the achievable elimination may be lower and/or the treatment more difficult/expensive.

Relationship between performance and techniques used as reported in the questionnaires
In many cases, high removal efficiencies are achieved by the WWTPs and special pretreatment is only used for selected tributary streams.

Given that the removal of metals is a positive side effect and that applied techniques are heterogeneous combinations of basic operations, no relationship between performance and specific techniques could be established.

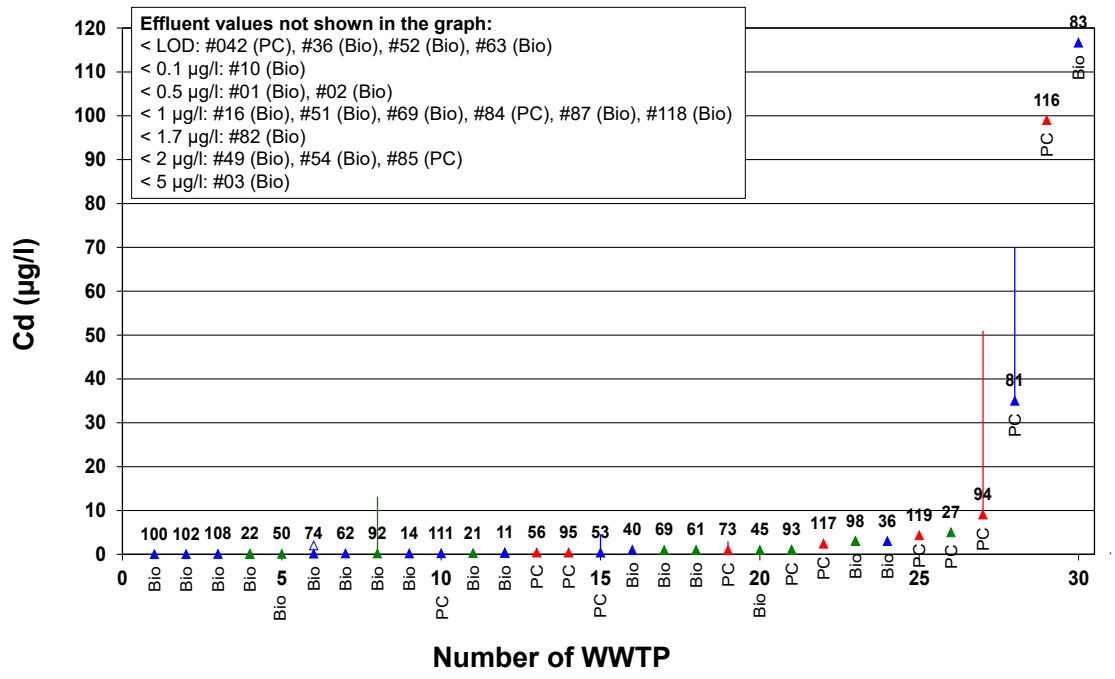
Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)
Limits of detection and quantification depend on the analytical method, the instruments and the reagents used, but also on the presence of interfering constituents (matrix). Lower limits of application (LLA) and LODs/LOQs are described in European (CEN) and International standards (ISO) but are sometimes outdated.

2.4.3.2 Cadmium (Cd)

Although cadmium is usually not expected at the outlet of the WWTPs, it can sometimes be found as a contaminant, e.g. in the effluent of phosphate production (cadmium is found as a trace element in phosphate rock), or when catalysts are used in production. Cadmium emissions at sites which do not use cadmium in their processes are expected to be below the limit of quantification (i.e. < 2 µg/l).

Cadmium is included in the list of priority hazardous substances in Annex X to the Water Framework Directive [28, Directive 2000/60/EC 2000]. Substances of this annex are included in the indicative list of polluting substances in Annex II to the IED (2010/75/EU) to be taken into account for setting emission limit values [5, Directive 2010/75/EU 2010].

Overview of WWTP performance on Cd
Out of a total of 95 directly discharging WWTPs, Cd concentration values in the effluent were reported for 48 WWTPs (or 51 %), and for 10 (or 21 %) of the latter, Cd values in the influent were also reported. Some 18 effluent values were given as below a certain concentration or below the limit of detection (Figure 2.19).



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; LOD = limit of detection; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.19: Average Cd concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs

Average Cd levels in the effluents are generally ≤ 1 µg/l. Effluent concentrations > 1 µg/l were reported for the WWTPs #27, #36, #81, #83, #94, #98, #116, #117, and #119. Installation #94 produces fertilisers. The WWTPs #27, #81, #83, #116, and #117 also showed high emission levels of other metals, while the WWTPs #83 and #119 also showed high emission levels of TSS (i.e. > 35 mg/l).

Techniques reported to reduce Cd emissions
The following pretreatment and treatment techniques (carried out at the installation(s) from which the waste waters originate or the final WWTP) were reported in the questionnaires:

- precipitation and filtration (with other metals),
- ion exchange (with other metals).

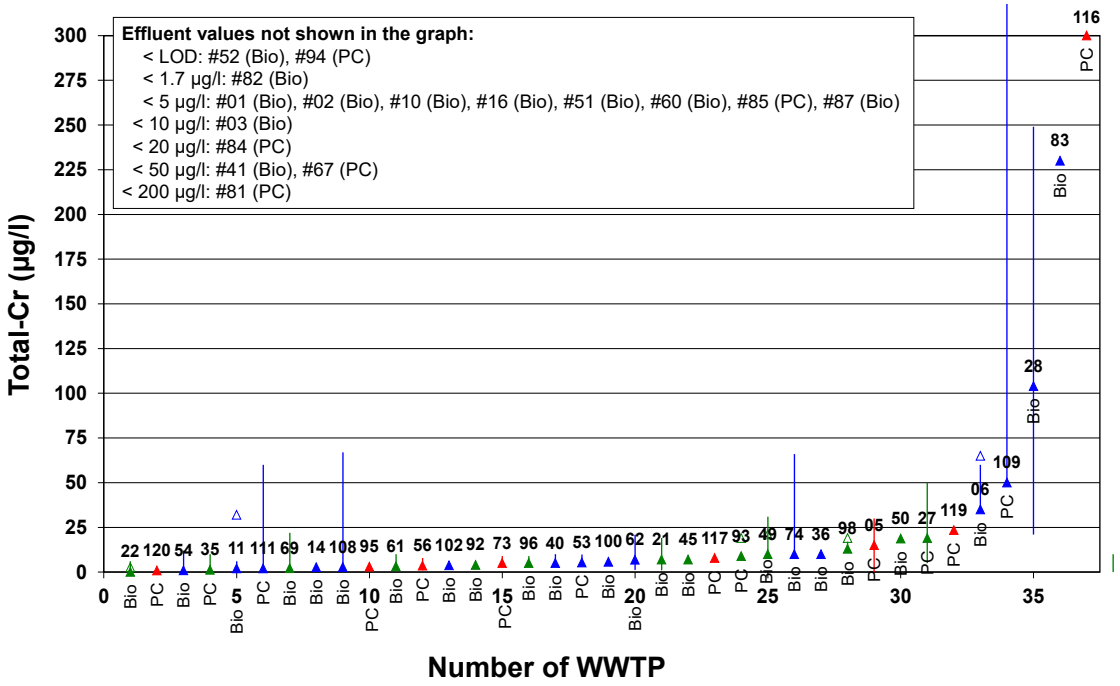
Fluctuations of emissions around the average (in concentration)
Maximum Cd values reported for 19 WWTPs vary around the average by a factor of 1.0–66, but more generally by a factor of 1.0–6.8 (10th to 90th percentile).

Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)
In Flanders (Belgium) as well as in France, Cd is considered not quantifiable below 2 µg/l. In Germany, the LOQ for Cd is 0.01 µg/l based on EN ISO 17294–1. Analytical methods to measure Cd include inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) with an approximate LOQ of 0.2 µg/l (EN ISO 11885) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with a lower limit of application of approximately 0.1 µg/l (EN ISO 17294–1).

2.4.3.3 Chromium total (total-Cr)

The corrosion of pipes and equipment is an important source of chromium in the influent of WWTPs. At some sites, the manufacture of organic chromium compounds (e.g. dyes) is a source of chromium in waste waters.

Overview of WWTP performance on total-Cr
Out of a total of 95 directly discharging WWTPs, total-Cr concentration values in the effluent were reported for 53 WWTPs (or 55 %), and for 12 (or 23 %) of the latter, total-Cr values in the influent were also reported. Some 16 effluent values were given as below a certain concentration or below the limit of detection (Figure 2.20).



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; LOD = limit of detection; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.20: Average total-Cr concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs

Average total-Cr levels in the effluents are generally ≤ 25 µg/l. Effluent concentrations > 25 µg/l were reported for the WWTPs #06, #28, #83, #109, and #116. Installation #06 produces chromium-organic dyes. The WWTPs #28, #83, and #116 also showed high emission levels of other metals, while the effluents of the WWTPs #28 and #83 also showed high emission levels of TSS (i.e. > 35 mg/l).

Total-Cr can often be effectively abated by biological treatment; this is shown by WWTPs #02, #11, and #22 (abatement efficiency > 90 %). However, in the case of WWTP #06, the abatement efficiency is < 50 % due to the presence of chromium-organic compounds.

Techniques reported to reduce total-Cr emissions

The following pretreatment and treatment operations (carried out at the installation(s) from which the waste waters originate or the final WWTP) were reported in the questionnaires:

- precipitation and filtration (with other metals),
- ion exchange (with other metals),
- activated sludge systems.

Fluctuations of emissions around the average (in concentration)

Maximum total-Cr values reported for 24 WWTPs vary around the average by a factor of 1.0–76, but more generally by a factor of 1.4–20 (10th to 90th percentile).

Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)

In Flanders (Belgium), total-Cr is considered not quantifiable below 10 µg/l. In France, the LOQ is 5 µg/l for chromium and chromium compounds. In Germany, the LOQ for total-Cr is 0.5 µg/l based on EN ISO 17294–1. Analytical methods to measure total-Cr include ICP-OES with an approximate LOQ of 2 µg/l (EN ISO 11885) and ICP-MS with a lower limit of application of approximately 1 µg/l (EN ISO 17294–1).

2.4.3.4 Chromium VI (Cr VI)

Chromium VI is not expected at the outlet of the WWTPs.

Overview of WWTP performance on Cr VI

Data on Cr VI were only gathered during the first survey, but not during the second. Out of the 52 directly discharging WWTPs participating in the first survey, 6 reported Cr VI values in the effluent. Of these values, one is of spot-type while the others are given as range-type values (i.e. < X or < LOD). Cr VI concentrations in the influent were only reported in one questionnaire as < LOD. Therefore, no analysis on abatement efficiencies was performed.

Techniques reported to reduce Cr VI emissions

Reduction of Cr VI to Cr III, followed by abatement of total-Cr, was reported in the questionnaires.

Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)

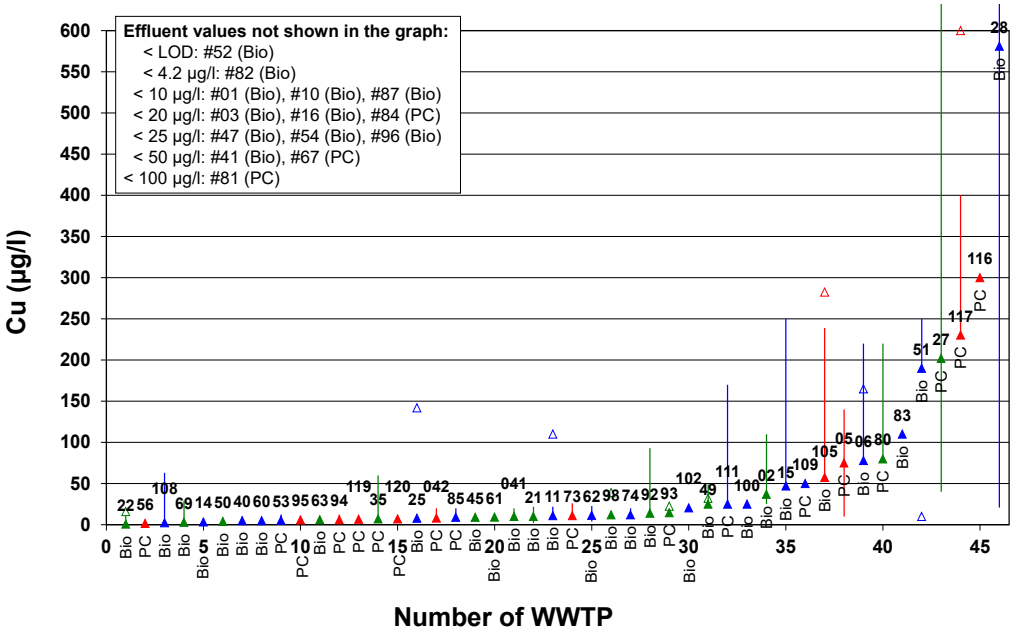
In Flanders (Belgium), Cr VI is considered not quantifiable below 10 µg/l. Analytical methods to measure Cr VI include spectrometry with 1,5-diphenylcarbazide in a concentration range of 50–3 000 µg/l (ISO 11083) and flow analysis (FIA/CFA) in a concentration range of 2–2 000 µg/l (EN ISO 23913).

2.4.3.5 Copper (Cu)

The corrosion of pipes and equipment is an important source of copper in waste waters. At some sites, the manufacture of copper-based catalysts, the manufacture of organic copper compounds (e.g. dyes), or the use of catalysts (e.g. ethylene dichloride production via oxychlorination [104, COM 2003]) are a source of copper in waste waters.

Overview of WWTP performance on Cu

Out of a total of 95 directly discharging WWTPs, Cu concentration values in the effluent were reported for 60 WWTPs (or 63 %), and for 20 (or 33 %) of the latter, Cu values in the influent were also reported. Some 14 effluent values were given as below a certain concentration or below the limit of detection (Figure 2.21).



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; LOD = limit of detection; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.21: Average Cu concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs

Average Cu levels in the effluents are generally ≤ 50 µg/l. Effluent concentrations > 50 µg/l were reported for the WWTPs #05, #06, #27, #28, #51, #80, #83, #105, #116, and #117. Installation #05 produces copper-containing catalysts, installation #06 produces copper-organic dyes, and installations #27 and #80 produce ethylene dichloride. The WWTPs #27, #28, #83, #116, and #117 also showed high emission levels of other metals, while the effluents of the WWTPs #28, #51, #80, and #83 also showed high emission levels of TSS (i.e. > 35 mg/l).

In many cases, biological treatment can be used effectively to abate copper emissions; this is shown by WWTPs #02, #11, and #22 (abatement efficiency > 90 %). However, in the case of WWTP #06, the abatement efficiency is around 50 % due to the presence of copper-organic compounds.

Techniques reported to reduce Cu emissions
The following pretreatment and treatment operations (carried out at the installation(s) from which the waste waters originate or the final WWTP) were reported in the questionnaires:

- precipitation and filtration (with other metals),
- ion exchange (with other metals),
- activated sludge systems.

Fluctuations of emissions around the average (in concentration)
Maximum Cu values reported for 33 WWTPs vary around the average by a factor of 1.0–26, but more generally by a factor of 1.1–8.2 (10th to 90th percentile). The ratio between maximum concentrations and average concentrations tends to be higher for installations with lower average concentrations.

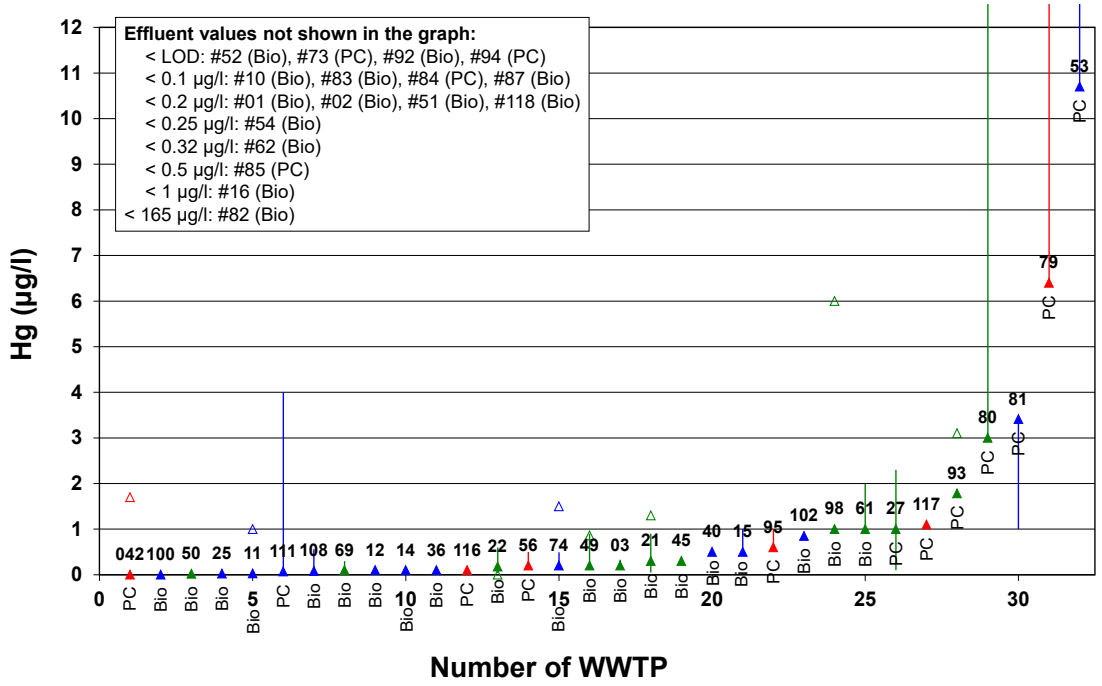
Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)
In Flanders (Belgium), Cu is considered not quantifiable below 25 µg/l. In France, the LOQ is 5 µg/l for copper and copper compounds. In Germany, the LOQ for Cu is 0.1 µg/l based on EN ISO 17294–1. Analytical methods to measure Cu include ICP-OES with an approximate LOQ of 2 µg/l (EN ISO 11885) and ICP-MS with a lower limit of application of approximately 1 µg/l (EN ISO 17294–1).

2.4.3.6 Mercury (Hg)

The production of chlorine using the mercury cell technique as well as contaminated sites can be important sources of mercury for final WWTPs. Mercury can adsorb relatively easily onto sludge which has to be controlled if the sludge is incinerated.

Mercury is included in the list of priority hazardous substances in Annex X to the Water Framework Directive [28, Directive 2000/60/EC 2000]. Substances of this annex are included in the indicative list of polluting substances in Annex II to the IED (2010/75/EU) to be taken into account for setting emission limit values [5, Directive 2010/75/EU 2010].

Overview of WWTP performance on Hg
Out of a total of 95 directly discharging WWTPs, Hg concentration values in the effluent were reported for 49 WWTPs (or 52 %), and for 13 (or 27 %) of the latter, Hg values in the influent were also reported. Some 17 effluent values were given as below a certain concentration or below the limit of detection (Figure 2.22).



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; LOD = limit of detection; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.22: Average Hg concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs

Average Hg levels in the effluents are generally ≤ 1 µg/l. Effluent concentrations > 1 µg/l were reported for the WWTPs #53, #79, #80, #81, #93, and #117. The mercury cell technique is used at installation #80. The WWTPs #81 and #117 also showed high emission levels of other metals, while WWTP #80 also showed high emission levels of TSS (i.e. > 35 mg/l).

Techniques reported to reduce Hg emissions

The following pretreatment and treatment operations (carried out at the installation(s) from which the waste waters originate or the final WWTP) were reported in the questionnaires:

- precipitation and filtration,
- ion exchange,
- reduction with hydrazine,
- activated carbon,
- activated sludge systems combined with sludge incineration/waste gas treatment.

Fluctuations of emissions around the average (in concentration)

Maximum Hg values reported for 18 WWTPs vary around the average by a factor of 1.0–57, but more generally by a factor of 1.4–6.6 (10th to 90th percentile).

Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)

In Flanders (Belgium), Hg is considered not quantifiable below 0.25 µg/l. In France, the LOQ is 0.5 µg/l for mercury and mercury compounds. In Germany, the LOQ for Hg is 0.01 µg/l based on EN ISO 17852 and 0.1 µg/l based on EN 1483. Analytical methods to measure Hg include atomic fluorescence spectrometry in a concentration range of 0.01–10 µg/l (EN ISO 17852) and cold vapour atomic absorption spectrometry in a concentration range of 0.1–10 µg/l (EN 1483).

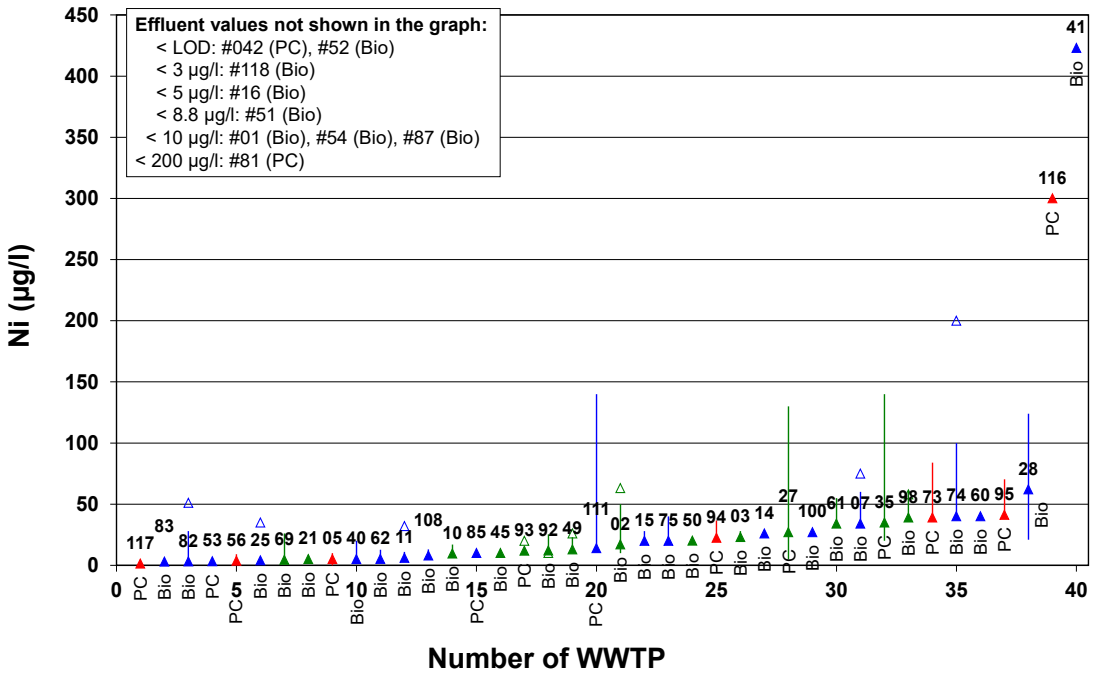
2.4.3.7 Nickel (Ni)

The corrosion of pipes and equipment is an important source of nickel together with the use of nickel-based catalysts. Process gas scrubber/input from heavy fuel oil or catalyst manufacture is also a source of nickel emissions at some sites. Nickel in soluble form is more difficult to remove.

Nickel is included in the list of priority substances in Annex X to the Water Framework Directive [28, Directive 2000/60/EC 2000]. Substances of this annex are included in the indicative list of polluting substances in Annex II to the IED (2010/75/EU) to be taken into account for setting emission limit values [5, Directive 2010/75/EU 2010].

Overview of WWTP performance on Ni

Out of a total of 95 directly discharging WWTPs, Ni concentration values in the effluent were reported for 49 WWTPs (or 52 %), and for 13 (or 27 %) of the latter, Ni values in the influent were also reported. Nine effluent values were given as below a certain concentration or below the limit of detection (Figure 2.23).



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; LOD = limit of detection; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.23: Average Ni concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs

Average Ni levels in the effluents are generally ≤ 50 µg/l. Effluent concentrations > 50 µg/l were reported for the WWTPs #28, #41, and #116. The WWTPs #28 and #116 also showed high emission levels of other metals, while the effluent of WWTP #28 also showed high emission levels of TSS (i.e. > 35 mg/l).

Nickel is to some extent abated by biological treatment, albeit less than copper or chromium. This is shown by WWTPs #02, #07, and #11 (abatement efficiency approximately 50–80 %).

Techniques reported to reduce Ni emissions

The following pretreatment and treatment operations (carried out at the installation(s) from which the waste waters originate or the final WWTP) were reported in the questionnaires:

- precipitation and filtration (with other metals),
- ion exchange (with other metals),
- filtration (Raney-Ni),
- activated sludge systems.

Fluctuations of emissions around the average (in concentration)

Maximum Ni values reported for 28 WWTPs vary around the average by a factor of 1.0–10, but more generally by a factor of 1.3–5.1 (10th to 90th percentile).

Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)

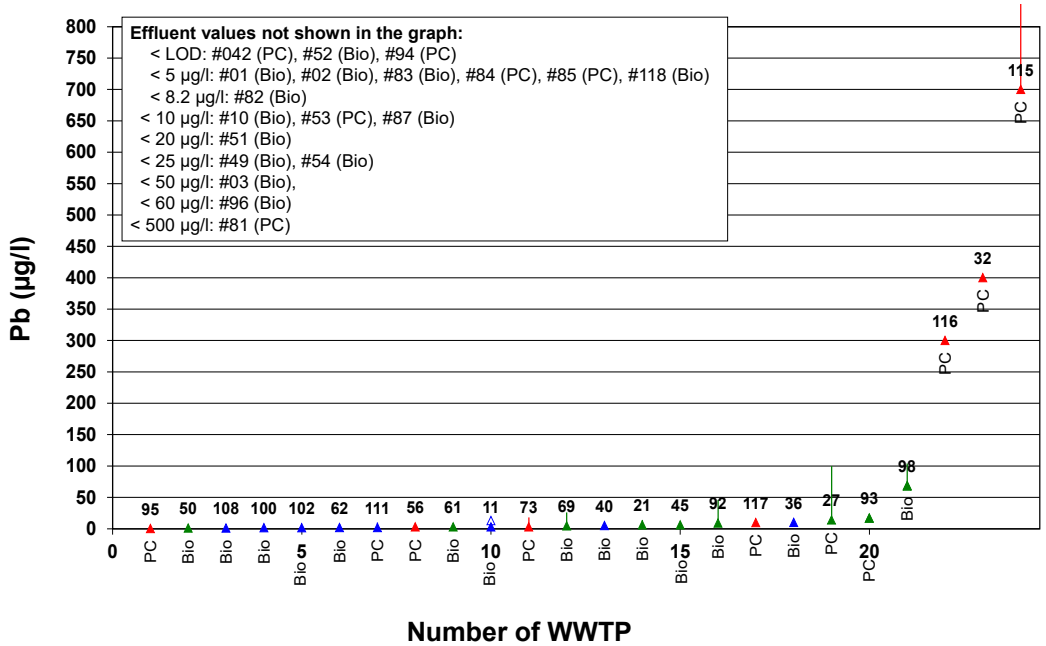
In Flanders (Belgium) as well as in France, Ni is considered not quantifiable below 10 µg/l. In Germany, the LOQ for Ni is 1 µg/l based on EN ISO 17294–1. Analytical methods to measure Ni include ICP-OES with an approximate LOQ of 2 µg/l (EN ISO 11885) and ICP-MS with a lower limit of application of approximately 1 µg/l (EN ISO 17294–1).

2.4.3.8 Lead (Pb)

Lead is included in the list of priority substances in Annex X to the Water Framework Directive [28, Directive 2000/60/EC 2000]. Substances of this annex are included in the indicative list of polluting substances in Annex II to the IED (2010/75/EU) to be taken into account for setting emission limit values [5, Directive 2010/75/EU 2010].

Overview of WWTP performance on Pb

Out of a total of 95 directly discharging WWTPs, Pb concentration values in the effluent were reported for 43 WWTPs (or 45 %), and for 9 (or 21 %) of the latter, Pb values in the influent were also reported. Some 19 effluent values were given as below a certain concentration or below the limit of detection (Figure 2.24).



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; LOD = limit of detection; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.24: Average Pb concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs

Average Pb levels in the effluents are generally ≤ 10 µg/l. Effluent concentrations > 10 µg/l were reported for the WWTPs #27, #32, #93, #98, #115, and #116. Installation #32 produces Pb-based PVC stabilisers and installation #115 blends Ca-, Pb-, and Zn-organic stabilisers. The WWTPs #27 and #116 also showed high emission levels of other metals.

Techniques reported to reduce Pb emissions
The following pretreatment and treatment operations (carried out at the installation(s) from which the waste waters originate or the final WWTP) were reported in the questionnaires:

- precipitation with sodium carbonate,
- activated sludge systems.

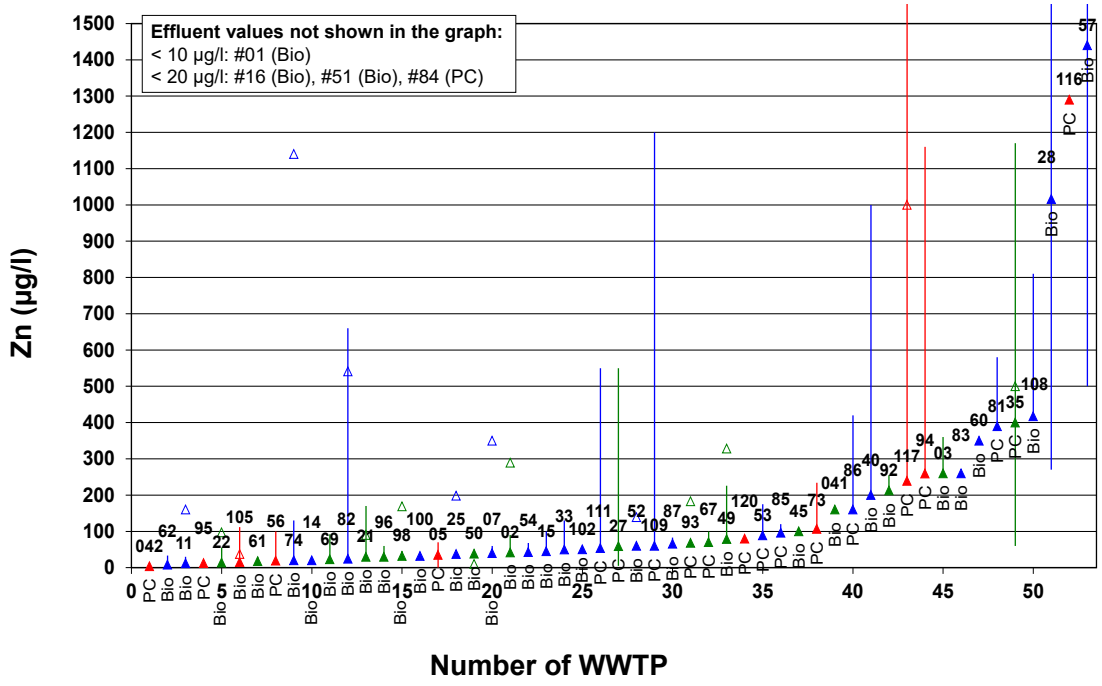
Fluctuations of emissions around the average (in concentration)
Maximum Pb values reported for 15 WWTPs vary around the average by a factor of 1.0–7.1, but more generally by a factor of 1.2–5.9 (10th to 90th percentile).

Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)
In Flanders (Belgium), Pb is considered not quantifiable below 25 µg/l. In France, the LOQ is 5 µg/l for lead and lead compounds. In Germany, the LOQ for Pb is 0.1 µg/l based on EN ISO 17294–1. Analytical methods to measure Pb include ICP-OES with an approximate LOQ of 5 µg/l (EN ISO 11885) and ICP-MS with a lower limit of application of approximately 0.1 µg/l (EN ISO 17294–1).

2.4.3.9 Zinc (Zn)

The corrosion of pipes and equipment (tank insulation, building roofs) is an important source of zinc. Raw materials are also a source of zinc that can ultimately be released into water. Zinc emissions may also originate from the production of viscose [106, COM 2007] or from its use as a corrosion inhibitor in cooling systems [114, COM 2001].

Overview of WWTP performance on Zn
Out of a total of 95 directly discharging WWTPs, Zn concentration values in the effluent were reported for 57 WWTPs (or 60 %), and for 19 (or 33 %) of the latter, Zn values in the influent were also reported. Four effluent values were given as below a certain concentration (Figure 2.25).



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.25: Average Zn concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs

Average Zn levels in the effluents are generally ≤ 300 µg/l. Effluent concentrations > 300 µg/l were reported for the WWTPs #28, #35, #57, #60, #81, #108, and #116. At installation #35, the majority of the Zn emissions originate from contaminated groundwater. The WWTPs #28, #81, and #116 also showed high emission levels of other metals.

Zinc is to some extent abated by biological treatment, albeit less than copper or chromium. This is shown by WWTPs #02, #07, #11, #21, #22, and #49 (abatement efficiency approximately 50–90 %).

Techniques reported to reduce Zn emissions

The following pretreatment and treatment operations (carried out at the installation(s) from which the waste waters originate or the final WWTP) were reported in the questionnaires:

- precipitation and filtration (with other metals),
- ion exchange (with other metals),
- activated sludge systems.

Fluctuations of emissions around the average (in concentration)

Maximum Zn values reported for 39 WWTPs vary around the average by a factor of 1.2–27, but more generally by a factor of 1.4–8.6 (10th to 90th percentile).

Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)

In Flanders (Belgium), Zn is considered not quantifiable below 25 µg/l. In France, the LOQ is 10 µg/l for zinc and zinc compounds. In Germany, the LOQ for Zn is 1 µg/l based on EN ISO 11885. Analytical methods to measure Zn include ICP-OES with an approximate LOQ of 1 µg/l (EN ISO 11885) and ICP-MS with a lower limit of application of approximately 1 µg/l (EN ISO 17294–1). The operator of WWTP #57 indicated a limit of quantification for zinc of 50 µg/l.

2.4.4 Nitrogen compounds

2.4.4.1 General

While nitrogen is essential to living organisms, excessive concentrations of certain nitrogen compounds in water can lead to significant environmental problems (eutrophication). However, nitrogen, like phosphorus and carbon, is needed in the biological processes of waste water treatment so that organisms that decompose the organic load can reproduce. When the industrial waste waters do not contain enough nitrogen for optimum growth of the organisms, the addition of inorganic nitrogen is carried out. A concentration ratio of BOD_5/N/P of 100/5/1 is often considered optimal for aerobic waste water treatment. For anaerobic treatments steps, the ratio is BOD_5/N/P = 100/0.5/0.1 [1, Metcalf and Eddy 1991].

Nitrogen compounds and in particular nitrates are included in the indicative list of polluting substances in Annex II to the IED (2010/75/EU) to be taken into account for setting emission limit values [5, Directive 2010/75/EU 2010].

Nitrogen-containing compounds may originate from the production of organic chemicals (e.g. pharmaceuticals, polymers), inorganic chemicals (e.g. fertilisers), or from the raw materials used in the process (e.g. groundwater contaminated with nitrate).

The measurement of nitrogen-related parameters (i.e. total nitrogen, total inorganic nitrogen, ammonia/ammonium, nitrate and nitrite) is very sensitive to sampling and analytical methods (which is not so much the case for COD or TOC).

The removal of nitrogen is subject to greater variability during operation. The nitrification mechanism as autotrophic is based on very sensitive and slowly growing bacteria compared to the heterotrophic COD/TOC degradation. Therefore, the variability of maximum to average will be much higher compared to COD or TOC performance for example.

Depending on the influent, inorganic nitrogen compounds result partly from the biological treatment process. Therefore, for NH_4-N, NO_2-N, and NO_3-N the concentration in the effluent is generally a more pertinent parameter than the abatement efficiency.

2.4.4.2 Total nitrogen (TN) and total inorganic nitrogen (N_{inorg})

The parameter total nitrogen (TN) includes free ammonia and ammonium (NH_4-N), nitrites (NO_2-N), nitrates (NO_3-N) and organic nitrogen compounds. Dissolved elementary nitrogen (N_2) is not included. TN is frequently measured by combustion with subsequent analysis of nitrogen oxides via chemiluminescence (i.e. total nitrogen bound = TN_b, e.g. according to EN 12260), or by oxidation with peroxodisulphate with subsequent wet-chemical analysis of nitrate (Koroleff method, e.g. according to EN ISO 11905–1). TN can also be determined by summing up the individual concentrations of total Kjeldahl nitrogen (TKN), NO_2-N and NO_3-N.

The parameter total inorganic nitrogen (N_{inorg}) includes free ammonia and ammonium (NH_4-N), nitrites (NO_2-N), and nitrates (NO_3-N). N_{inorg} is usually determined by summing up the individual concentrations of NH_4-N (e.g. measured according to EN ISO 11732), NO_2-N (e.g. measured according to EN ISO 10304–1, EN ISO 13395, or EN 26777), and NO_3-N (e.g. measured according to EN ISO 10304–1 or EN ISO 13395). The measurement of nitrite is more difficult than that of ammonium or nitrate because of its instability and the low concentrations that are typically encountered in effluents.

The parameter total Kjeldahl nitrogen (TKN) includes free ammonia and ammonium (NH_4-N) and organic nitrogen compounds. TKN is measured by sample digestion with sulphuric acid and subsequent stripping of ammonia. The latter is absorbed in a solution of boric acid and titrated (e.g. according to EN 25663). Organically bound nitrogen in the form of azide, azine, azo,

hydrazone, nitrite, nitro, nitroso, oxime, semicarbazone or heterocycles is not determined quantitatively [99, CEN 1993].

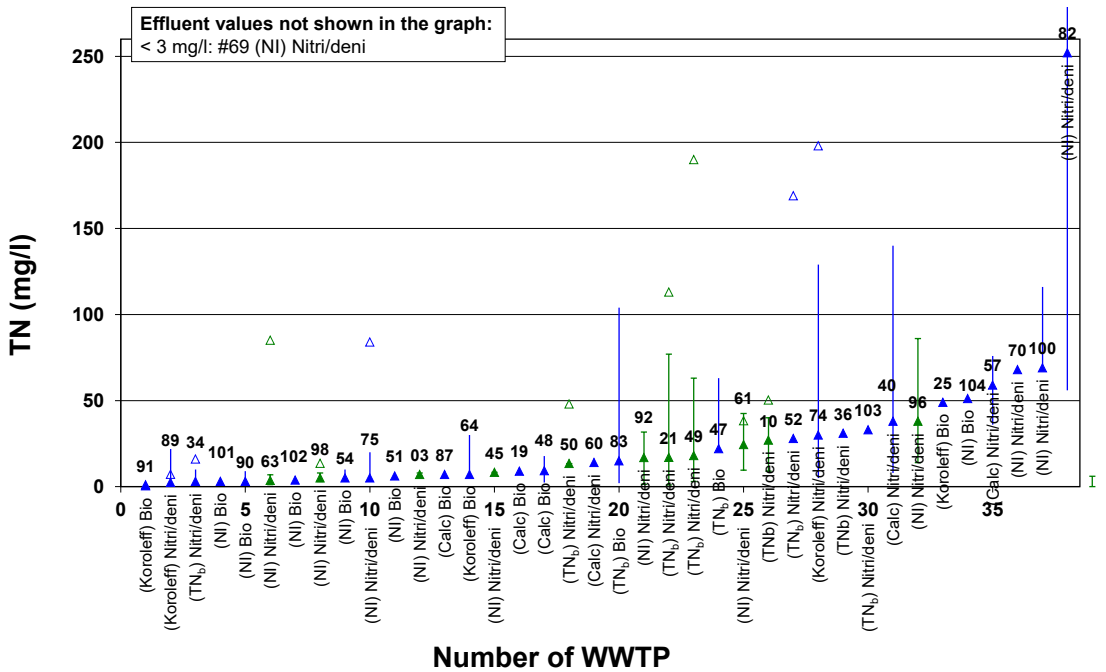
From the aforementioned definitions it is apparent that the parameters TN, N_{inorg}, and TKN are not equivalent; therefore, analytical results are non-comparable. By definition, the following applies: $TN \geq N_{inorg}$ and $TN \geq TKN$. For those WWTPs where both TN and N_{inorg} data for the effluent were reported (23 out of a total of 95 directly discharging WWTPs), TN/N_{inorg} ratios range from 0.65 to 2.68 (median 1.3). Values lower than one are theoretically impossible and caused by measurement uncertainties. The ratio becomes higher as the share of organically bound nitrogen increases. In the case of WWTP #70, it was reported that the high ratio of 2.68 is caused by the presence of refractory organic compounds originating from fermentation processes.

A study conducted for the German Federal Environment Agency (UBA DE) on different industrial sectors showed that for the chemical industry, the TN/N_{inorg} ratio was mostly in the range of 1.0–1.4 (median 1.2; 763 samples of 38 effluents) [97, Braun et al. 1999].

In the EU, some Member States use the parameter TN for setting permit conditions while others use the parameter N_{inorg}. Both parameters show advantages and disadvantages. N_{inorg} is generally more difficult to determine as three individual parameters have to be measured (i.e. NH_4-N, NO_2-N, and NO_3-N). Contrary to this, TN can be determined in a single measurement and in combination with the TOC. Compared to N_{inorg}, TN also covers organically bound nitrogen which may contribute to eutrophication. However, the eutrophication potential of organically bound nitrogen is generally considered to be lower than that of inorganic nitrogen species, and some organic nitrogen compounds are poorly biodegradable (e.g. EDTA). Therefore, TN potentially overestimates the bioavailable nitrogen, while N_{inorg} potentially underestimates it [150, Seitzinger and Sanders 1997]. In relation to the techniques used for nitrogen removal, N_{inorg} is considered a better parameter to assess the performance of nitrification/denitrification, while TN additionally reflects the performance of ammonification and any pretreatment of poorly biodegradable organic nitrogen compounds.

Overview of WWTP performance on TN

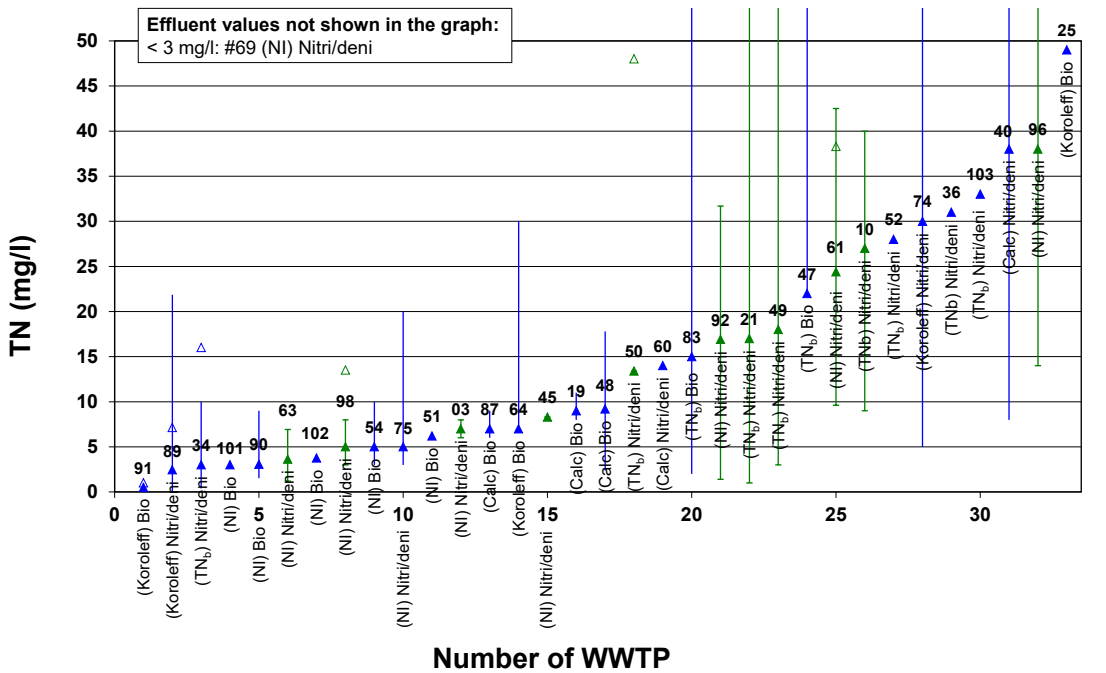
Out of a total of 63 directly discharging WWTPs with biological treatment, TN concentration values in the effluent were reported for 39 WWTPs (or 62 %), and for 21 (or 54 %) of the latter, TN values in the influent were also reported. One effluent value was given as below a certain concentration (Figure 2.26 and Figure 2.27). Often 24-hour composite samples were taken on a daily basis.



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II), the type of monitoring (in brackets) and the type of treatment. Bio = biological treatment; Calc = calculated; Koroleff = Koroleff method; Nitri/deni = nitrification/denitrification; NI = no information provided; TN_b = total nitrogen bound.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.26: Average TN concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs with biological treatment (all biological WWTPs are shown)



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II), the type of monitoring (in brackets) and the type of treatment. Bio = biological treatment; Calc = calculated; Koroleff = Koroleff method; Nitri/deni = nitrification/denitrification; NI = no information provided; TN_b = total nitrogen bound.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

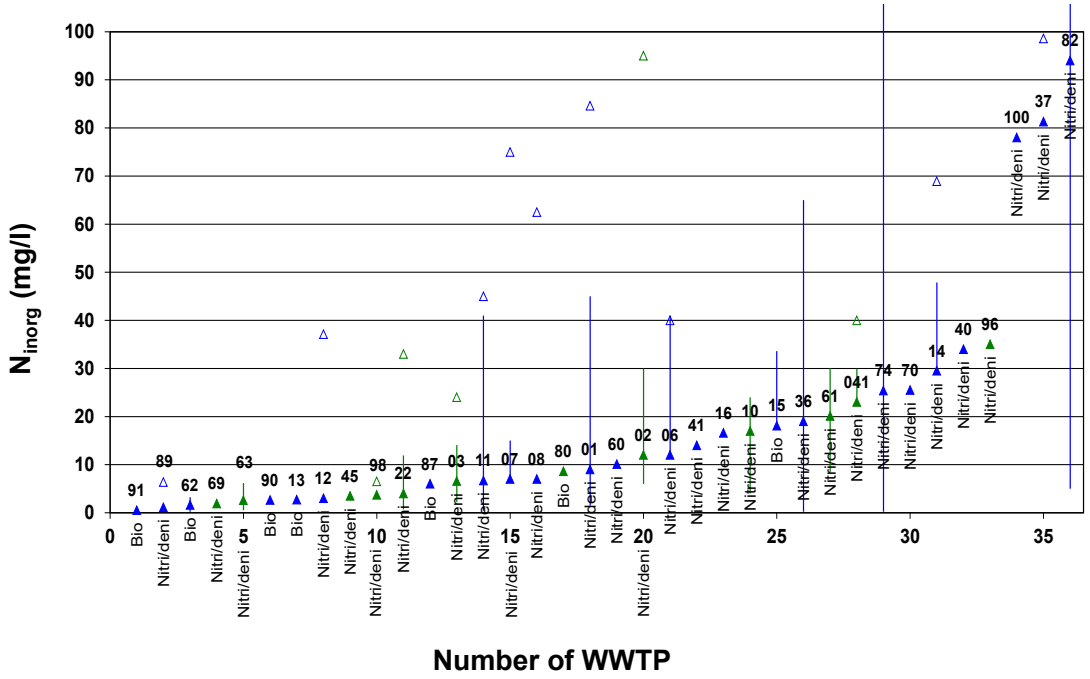
Figure 2.27: Average TN concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs with biological treatment (only biological WWTPs with effluent values ≤ 50 mg/l are shown)

Biological WWTPs showing relatively high BOD_5 and/or TSS values in the effluent (e.g. #25, #57, #70, #82, #100) tend to have higher TN emissions.

Abatement efficiencies for loads reported for 18 biological WWTPs range from 27.8 % to 95.7 %, but more generally from 43.8 % to 91.9 % (10th to 90th percentile) with a median of 78.4 %. Efficiencies reported for loads and concentrations match in the vast majority of cases. Several installations achieve abatement efficiencies higher than 70 % with average effluent concentrations below 40 mg/l.

Overview of WWTP performance on N_{inorg}

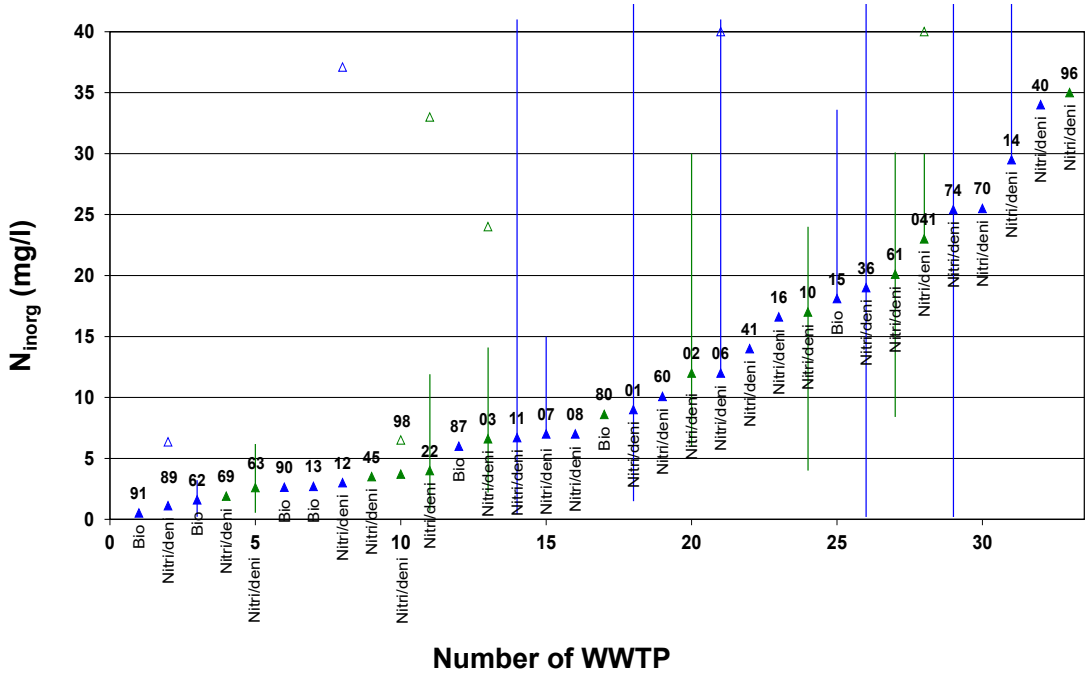
Out of a total of 63 directly discharging WWTPs with biological treatment, N_{inorg} concentration values in the effluent were reported for 36 WWTPs (or 57 %), and for 19 (or 53 %) of the latter, N_{inorg} values in the influent were also reported (Figure 2.28 and Figure 2.29). Often 24-hour composite samples were taken on a daily basis.



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; Nitri/deni = nitrification/denitrification.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.28: Average N_{inorg} concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs with biological treatment (all biological WWTPs are shown)



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; Nitri/deni = nitrification/denitrification.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.29: Average N_{inorg} concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs with biological treatment (only biological WWTPs with effluent values ≤ 40 mg/l are shown)

Biological WWTPs showing either relatively high BOD_5 and/or TSS values in the effluent (e.g. #37, #82, #100) tend to have higher N_{inorg} emissions.

Abatement efficiencies for loads reported for 16 biological WWTPs range from 25.7 % to 93.7 %, but more generally from 46.4 % to 91.3 % (10th to 90th percentile) with a median of 84.4 %. These values are very similar to those reported for TN. Efficiencies reported for loads and concentrations match in the vast majority of cases. Several installations achieve abatement efficiencies higher than 70 % with average effluent concentrations below 35 mg/l.

Techniques reported to reduce nitrogen emissions

A combination of several of the following techniques can be carried out.

- Pretreatment at the installation(s) from which the waste waters originate, e.g.:
  - oxidation with UV radiation (e.g. #02: conversion of EDTA),
  - conversion of cyanide (see Section 2.4.9),
  - stripping (e.g. #02, #15, #50, #61: ammonia),
  - steam distillation (e.g. #50: aniline, nitrobenzene),
  - recycling of nitric acid (e.g. #11, #15),
  - sedimentation (e.g. #63; #69).

Other techniques which are used to treat COD/TOC loads equally apply to organic nitrogen, e.g. wet oxidation with hydrogen peroxide, wet air oxidation, and adsorption.

- Treatments at the final WWTP:
  - nitrification/denitrification,
  - reverse osmosis, evaporation, crystallisation (i.e. #05: recovery of nitrate).

The abatement of nitrate is particularly difficult if, due to the lack of organic compounds in the waste water, no biological WWTP is operated. This situation may arise at inorganic sites (e.g. production of fertilisers: #119 and #120; production of inorganic catalysts: #05).

Fluctuations of emissions around the average (in concentration)
Maximum TN values reported for 29 WWTPs vary around the average by a factor of 1.2–8.9, but more generally by a factor of 1.3–4.3 (10th to 90th percentile). Maximum N_{inorg} values reported for 26 WWTPs vary around the average by a factor of 1.3–6.1, but more generally by a factor of 1.4–4.9 (10th to 90th percentile). TN and N_{inorg} fluctuations are slightly higher than COD and TOC fluctuations.

Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)
TN: In Flanders (Belgium), TN is considered not quantifiable below 2 mg/l. In Spain, the LOQ for TN is 10 mg/l. In Germany, the LOQ for TN is 1 mg/l based on EN 12260. EN 12260 specifies a method for quantifying TN by combustion and detection of nitrogen oxides using chemiluminescence (TN_b). Typical limits of detection are around 0.5 mg/l. EN ISO 11905–1 specifies a method using oxidative digestion with peroxodisulphate to nitrate which is then quantified. A typical limit of detection is 0.02 mg/l. The method can be used in the case of COD < 120 mg/l and TOC < 40 mg/l. Otherwise samples are diluted. ISO 29441 specifies a method for the determination of total nitrogen after in-line UV digestion and flow analysis with spectrometric detection. Mass concentrations range from 2 mg/l to 20 mg/l, but other concentration ranges are possible, e.g. 0.2 mg/l to 2 mg/l.

N_{inorg}: In Flanders (Belgium), N_{inorg} is considered not quantifiable below 2 mg/l. In Germany, the LOQ for N_{inorg} was reported to be about 1 mg/l.

NH_4-N: see Section 2.4.4.3.

NO_2-N: In Flanders (Belgium), nitrite is considered not quantifiable below 0.1 mg/l (corresponding to 0.03 mg/l of NO_2-N). EN ISO 10304–1 (ion chromatography) gives a lower limit of application of 0.05 mg/l (corresponding to 0.02 mg/l of NO_2-N).

NO_3-N: In Flanders (Belgium), nitrate is considered not quantifiable below 0.5 mg/l (corresponding to 0.1 mg/l of NO_3-N). EN ISO 10304–1 (ion chromatography) gives a lower limit of application of 0.1 mg/l (corresponding to 0.02 mg/l of NO_3-N).

TKN: In Spain, the LOQ for TKN is 10 mg/l. EN 25663 is based on selenium-catalysed mineralisation with concentrated sulphuric acid with a limit of detection of 1 mg/l.

Parameters that affect performance
Ammonification
The first step in the removal of nitrogen during biological treatment is conversion of organic nitrogen to ammonia/ammonium. For domestic sewage, where organic nitrogen consists of urea and faecal material, this already takes place to a certain extent while travelling through sewer pipes. In the case of waste waters from chemical installations, some organic N might be recalcitrant to ammonification (e.g. EDTA).

The ratio of ammonia (NH_3) versus ammonium (NH_4^+) depends on pH and temperature. At conditions typical for most biological waste water treatment plants (pH of 6 to 8.5, temperatures of 10 to 40 ºC), far more ammonium than ammonia is present.

Nitrification
Nitrification is a two-step process. Bacteria known as *Nitrosomonas* convert ammonia and ammonium to nitrite. Next, bacteria called *Nitrobacter* finish the conversion of nitrite to nitrate. The reactions are generally coupled and proceed rapidly from the nitrite to the nitrate form; therefore, nitrite levels at any given time are usually low (i.e. < 1 mg/l).

These bacteria known as 'nitrifiers' are strict 'aerobes', meaning they must have free dissolved oxygen to perform their work. Nitrification occurs only under aerobic conditions at dissolved oxygen levels of 1.0 mg/l or more. At dissolved oxygen concentrations of less than 0.5 mg/l, the growth rate is minimal. Nitrification requires a long retention time, a low food to microorganism ratio (F/M), a high mean cell residence time (measured as mean cell residence time or sludge age), and adequate buffering (alkalinity).

The nitrification process produces acid. This acid formation lowers the pH of the biological population in the aeration tank and can cause a reduction of the growth rate of nitrifying bacteria. The optimum pH for *Nitrosomonas* and *Nitrobacter* is between 7.5 and 8.5; most treatment plants are able to effectively nitrify with a pH of 6.5 to 7.0. Nitrification stops at a pH below 6.0. The nitrification reaction (that is, the conversion of ammonium to nitrate) consumes 7.1 mg/l of alkalinity as $CaCO_3$ for each mg/l of NH_4-N oxidised. An alkalinity of no less than 50–100 mg/l is required to ensure adequate buffering.

Water temperature also affects the rate of nitrification. Nitrification reaches a maximum rate at temperatures between 30 °C and 35 ºC. At temperatures of 40 ºC and higher, nitrification rates fall to nearly zero. At temperatures below 20 ºC, nitrification proceeds at a slower rate, but will continue at temperatures of 10 ºC or lower. However, if nitrification is lost, it will not resume until the temperature increases to well over 10 ºC. Some of the most toxic compounds to nitrifiers include cyanide, thiourea, phenol and metals such as silver, mercury, nickel, chromium, copper and zinc. Nitrifying bacteria can also be inhibited by nitrous acid and free ammonia.

Denitrification

The biological reduction of nitrate (NO_3^-) to nitrogen gas (N_2) by facultative heterotrophic bacteria is called denitrification. 'Heterotrophic' bacteria need a carbon source as food to live. 'Facultative' bacteria can get their oxygen by taking dissolved oxygen out of the water or by taking it from nitrate molecules.

Denitrification occurs when oxygen levels are depleted and nitrate becomes the primary oxygen source for microorganisms. The process is performed under anoxic conditions, when the dissolved oxygen concentration is less than 0.5 mg/l, ideally less than 0.2 mg/l. When bacteria break apart nitrate to gain the oxygen, the nitrate is reduced to nitrous oxide (N_2O), and, in turn, nitrogen gas (N_2). Since nitrogen gas has low water solubility, it escapes into the atmosphere as gas bubbles. Free nitrogen is the major component of air, thus its release does not cause any environmental concern.

Optimum pH values for denitrification are between 7.0 and 8.5. Denitrification is an alkalinity-producing process. Approximately 3.0 to 3.6 mg/l of alkalinity (as $CaCO_3$) is produced per mg/l of nitrate, thus partially mitigating the lowering of pH caused by nitrification in the mixed liquor.

Since denitrifying bacteria are facultative organisms, they can use either dissolved oxygen or nitrate as an oxygen source for metabolism and oxidation of organic matter. If dissolved oxygen and nitrate are present, bacteria will use the dissolved oxygen first. That is, the bacteria will not lower the nitrate concentration. Denitrification occurs only under anaerobic or anoxic conditions.

Another important aspect of denitrification is the requirement for carbon; that is, the presence of sufficient organic matter to drive the denitrification reaction. Organic matter may be in the form of raw waste water, or supplemental carbon. Conditions that affect the efficiency of denitrification include nitrate concentration, anoxic conditions, presence of organic matter, pH, temperature, alkalinity and the effects of trace metals. Denitrifying organisms are generally less sensitive to toxic chemicals than nitrifiers, and recover from toxic shock loads quicker than nitrifiers.

Temperature affects the growth rate of denitrifying organisms, with a greater growth rate at higher temperatures. Denitrification can occur between 5 °C and 40 ºC, and these rates increase with temperature and type of organic source present. The highest growth rate can be found when using methanol or acetic acid. A slightly lower rate using raw waste water will occur, and the lowest growth rates are found when relying on endogenous carbon sources at low water temperatures. Three installations report the addition of external carbon sources to ensure/improve the denitrification process (i.e. #63: methanol, #45 and #69: acetic acid).

Nitrification/denitrification is further described in Section 3.3.2.3.5.5.

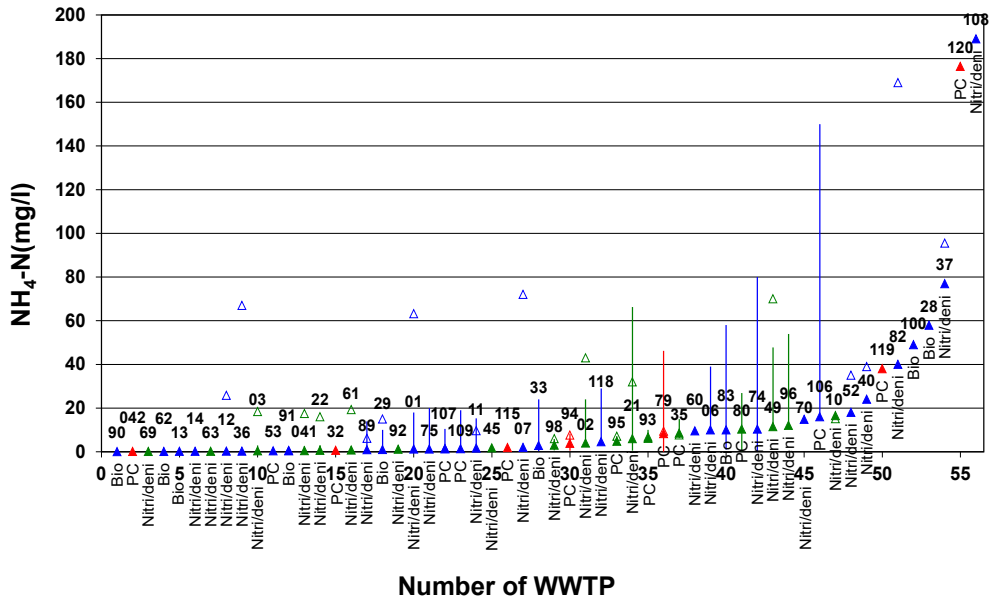
Relationship between performance and techniques used as reported in the questionnaires
The performance of nitrification/denitrification depends on a number of plant operating conditions as described above. Most of these operating conditions were not asked for in the questionnaires. Therefore, it is difficult to establish relationships with the reported performance levels.

2.4.4.3 Ammonium (as NH_4-N)

Ammonium can be present in the influent of final WWTPs. Ammonia/ammonium can also be formed as a first step in the removal of nitrogen in biological WWTPs (i.e. ammonification, see Section 2.4.4.2). Ammonium is on the one hand assimilated into bacterial cells (leading thus to net growth) and on the other hand oxidised to nitrite and nitrate (nitrification). Nitrifying organisms are present in almost all aerobic biological treatment processes, but usually their numbers are limited.

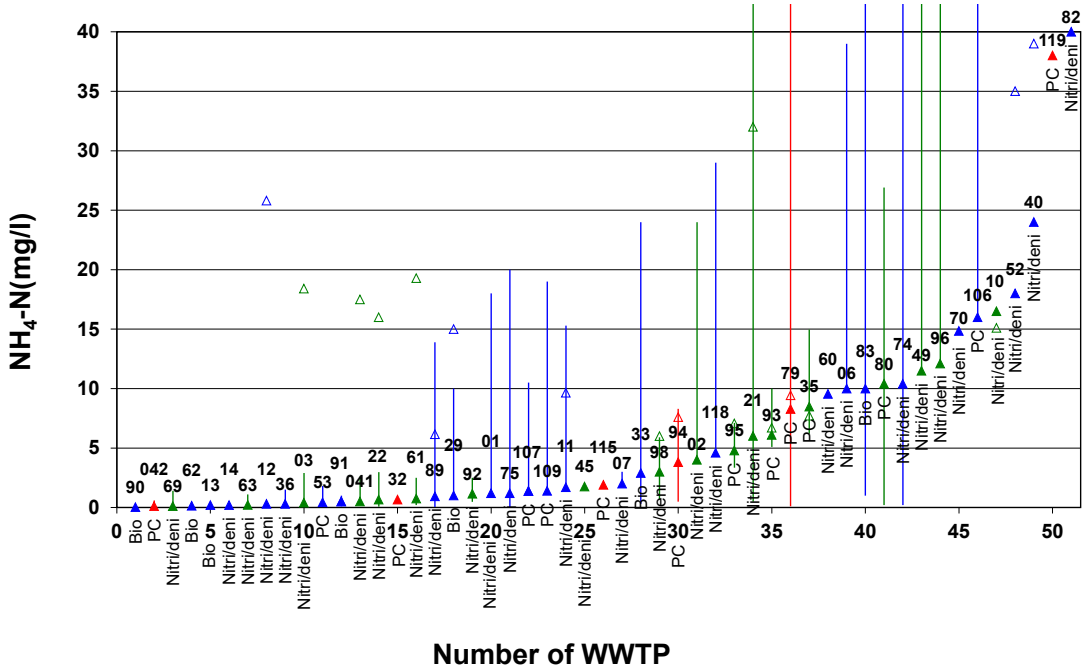
Free ammonia in concentrations above about 0.2 mg/l can cause fatalities in several species of fish [89, Sawyer et al. 2003].

Overview of WWTP performance on NH_4-N
Out of a total of 95 directly discharging WWTPs, NH_4-N concentration values in the effluent were reported for 56 WWTPs (or 59 %), and for 33 (or 59 %) of the latter, NH_4-N values in the influent were also reported (Figure 2.30 and Figure 2.31). Often 24-hour composite samples were taken on a daily basis.



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; Nitri/deni = nitrification/denitrification; PC = physico-chemical treatment only.
Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.30: Average NH_4-N concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (all WWTPs are shown)



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; Nitri/deni = nitrification/denitrification; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.31: Average NH_4-N concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (only WWTPs with effluent values ≤ 40 mg/l are shown)

Biological WWTPs showing either relatively high BOD_5 and/or TSS values in the effluent (e.g. #28, #37, #82, #100, #108) tend to have higher NH_4-N emissions.

Abatement efficiencies for loads reported for 23 WWTPs range from -9.3 % to 99.6 %, but more generally from 13.8 % to 98.1 % (10th to 90th percentile) with a median of 90.5 %. Efficiencies reported for loads and concentrations match in the vast majority of cases. At WWTP #10 (abatement efficiency -9.3 %), the NH_4-N concentration in the effluent is higher than in the influent due to ammonification and inhibition of nitrification because of high chloride levels. At the installations #119 and #120, nitrogen-containing fertilisers are produced. Due to the absence of organic compounds in the waste water, the final WWTP only applies physico-chemical treatment.

Techniques reported to reduce ammonium emissions

A combination of the following techniques can be used:

- pretreatment at the installation(s) from which the waste waters originate, e.g. stripping (e.g. #21, #61);
- treatments at the final WWTP: nitrification/denitrification.

Fluctuations of emissions around the average (in concentration)

Maximum NH_4-N values reported for 48 WWTPs vary around the average by a factor of 1.0–16.7, but more generally by a factor of 1.6–11.5 (10th to 90th percentile). NH_4-N fluctuations are significantly higher than COD and TOC fluctuations. This is due to the higher sensitivity of nitrifying bacteria to changes of temperature, seasonal effects, change of production, start-ups and shutdowns.

Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)
In Flanders (Belgium), NH_4-N is considered not quantifiable below 0.20 mg/l. In Germany, the LOQ for NH_4-N is 0.05 mg/l based on EN ISO 11732. This standard is based on flow analysis and gives an approximate lower limit of application of 0.1 mg/l. Literature reports that NH_4-N can be determined over a range of 0.02–2 mg/l by an automated phenate procedure.

Parameters that affect performance
Suspended-growth nitrification and denitrification processes are very much dependent on temperature, pH, dissolved oxygen, residence time and sludge age.

The dynamic of ammonium removal by bacteria is different to the removal of COD due to the differing nature of the bacteria involved. It is therefore important to know when changes in production can occur so as to possibly take the necessary measures to minimise ammonium emissions, if the interactions are known and the measures applicable.

Relationship between performance and techniques used as reported in the questionnaires
The sensitivity of nitrification causes large variations in emissions as can be seen in Figure 2.30 and Figure 2.31.

2.4.5 Total phosphorus (TP)

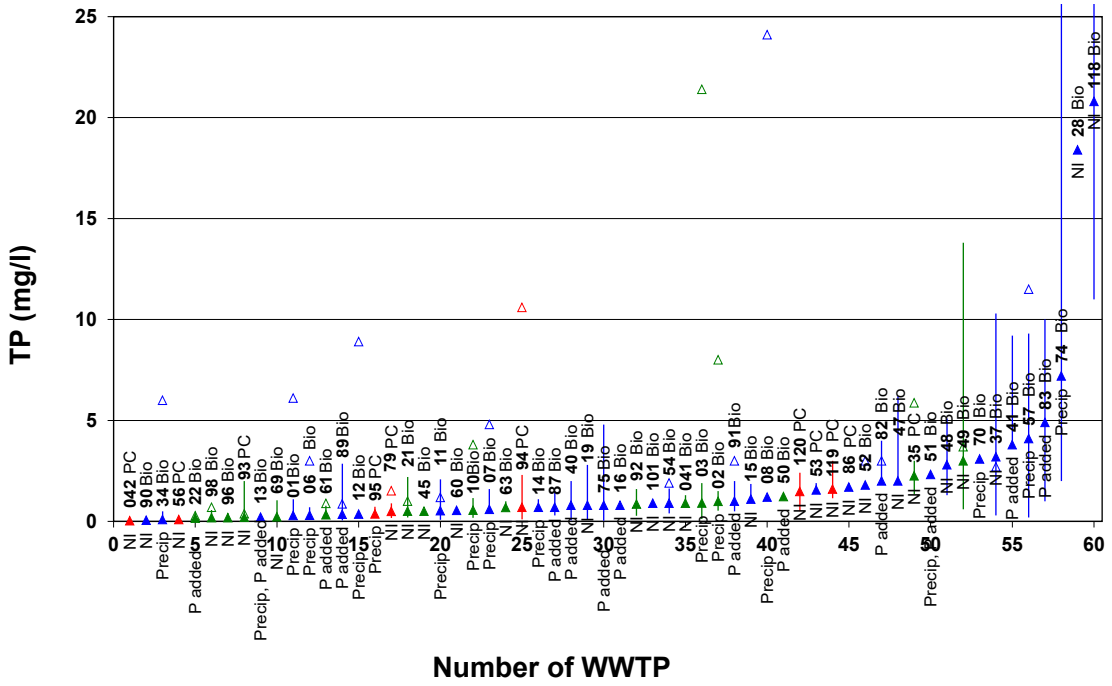
Organophosphorus compounds as well as phosphates are included in the indicative list of polluting substances in Annex II to the IED (2010/75/EU) to be taken into account for setting emission limit values [5, Directive 2010/75/EU 2010].

Phosphorus is present in waste waters in inorganic and organic forms. The inorganic forms are orthophosphates (i.e. $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$) and polyphosphates. Organically bound phosphorus is usually of minor importance. Polyphosphates can be used as a means of controlling corrosion. Phosphorus discharge has to be controlled in the same way as nitrogen discharge in order to avoid eutrophication of surface waters. It was reported that, to avoid algal blooms under summer conditions, the critical level of inorganic phosphorus is near 0.005 mg/l.

Microorganisms utilise phosphorus for cell synthesis and energy transport. As a result, 10–30 % of the influent phosphorus is removed during traditional biological treatment [1, Metcalf and Eddy 1991]. Biological phosphorus removal can be enhanced by the presence of an anaerobic tank (nitrate and oxygen are absent) prior to the aeration tank. Under these conditions a group of heterotrophic bacteria, called polyphosphate-accumulating organisms are selectively enriched in the bacterial community within the activated sludge. These bacteria accumulate large quantities of polyphosphate within their cells and the removal of phosphorus is said to be enhanced. Therefore, these bacteria not only consume phosphorus for cellular components but also accumulate large quantities of polyphosphate within their cells; up to a fraction of 5–7 % of the biomass. Enhanced biological phosphorus removal is used in a number of urban WWTPs, but very rarely in WWTPs on chemical sites.

When the industrial waste waters do not contain enough phosphorus for optimum growth of the organisms used in treatment, the addition of inorganic phosphates is carried out (e.g. #13, #16, #22, #29, #40, #41, #50, #51, #61, #75, #82, #83, #87, #89, #91, and #100; see also Section 2.4.4.1). Apart from the biological waste water treatment, sludge digestion may also require the addition of nutrients.

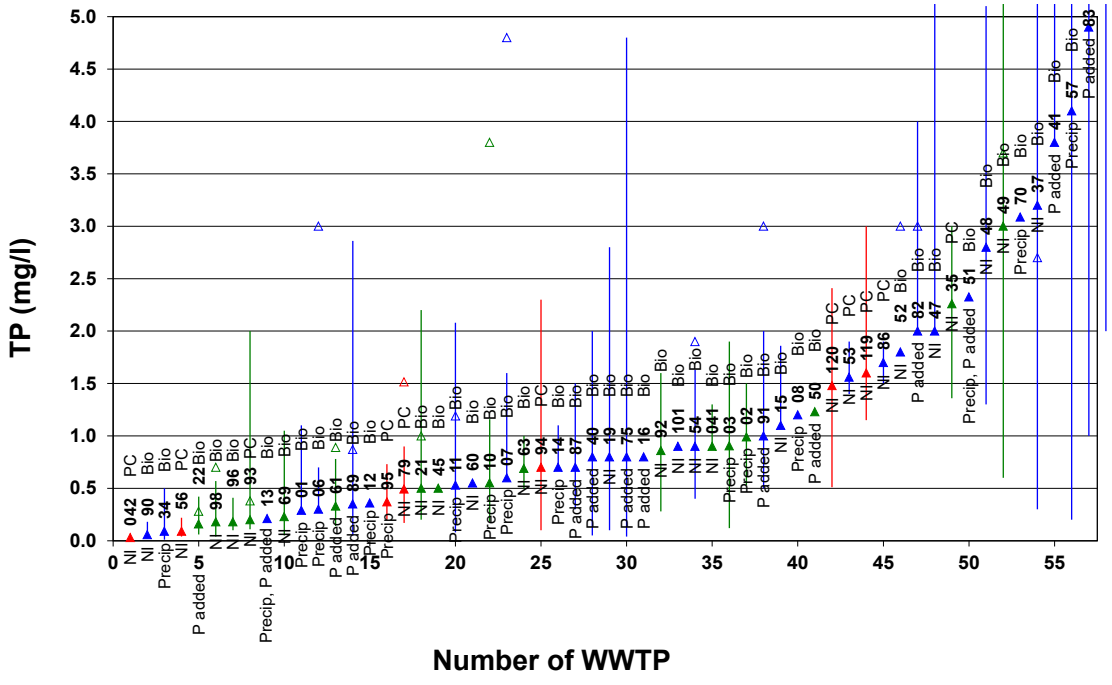
Overview of WWTP performance on TP
Out of a total of 95 directly discharging WWTPs, TP concentration values in the effluent were reported for 60 WWTPs (or 63 %), and for 31 (or 52 %) of the latter, TP values in the influent were also reported (Figure 2.32 and Figure 2.33). Often 24-hour composite samples were taken on a daily basis.



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; NI = no information provided; P added = phosphorus added to biological treatment; PC = physico-chemical treatment only; Precip = chemical phosphorus precipitation.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.32: Average TP concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (all WWTPs are shown)



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; NI = no information provided; P added = phosphorus added to biological treatment; PC = physico-chemical treatment only; Precip = chemical phosphorus precipitation.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.33: Average TP concentrations (mostly yearly averages) in the influents and effluents of directly discharging WWTPs (only WWTPs with effluent values ≤ 5 mg/l are shown)

Average TP levels in the effluents are generally ≤ 3 mg/l. Effluent concentrations > 3 mg/l were reported for the WWTPs #28, #37, #41, #48, #49, #57, #70, #74, #83, and #118. The WWTPs #28, #37, #48, #57, #70, #74, and #83 also showed high emission levels of TSS (i.e. > 35 mg/l). High TP concentrations in the influents to the final WWTP (i.e. > 50 mg/l) were reported for the WWTPs #14 (production of dyes and pigments), #70 (production of pharmaceuticals, fermentation processes), #74 (production of organophosphorus insecticides), and #95 (production of fertilisers). Many WWTPs using chemical phosphorus precipitation achieve TP values in the effluent of < 1.5 mg/l, including some WWTPs with high TP levels in the influent (i.e. #14 (biological treatment)) and #95 (physico-chemical treatment only)). Similarly, WWTPs that add phosphorus to the biological treatment generally achieve TP values in the effluent of < 1.5 mg/l.

Abatement efficiencies for loads reported for 21 WWTPs range from -13.3 % to 98.8 %, but more generally from 46.0 % to 97.7 % (10th to 90th percentile) with a median of 77.7 %. These values suggest that chemical precipitation of phosphorus is often carried out in addition to biological phosphorus removal. At WWTP #37 (abatement efficiency -13.3 %), the TP concentration in the effluent is higher than in the influent due to the addition of TP as a nutrient to the biological treatment.

Techniques reported to reduce TP emissions
A combination of several of the following techniques is used:

- pretreatment at the installation(s) from which the waste waters originate, e.g. precipitation;
- treatments at the final WWTP by one of the following techniques:
  - biological phosphorus removal (P incorporated into the cell biomass);
  - precipitation in biological WWTPs (e.g. with lime, ferric chloride or alum, e.g. #01, #02, #03, #06, #07, #08, #10, #11, #12, #13, #14, #33, #34, #36, #51, #57, #70, #74, #76), before, during or after the biological treatment;
  - precipitation in physico-chemical WWTPs (e.g. #95).

Chemical precipitation for phosphorus removal increases the volume of sludge produced (on average by 26 %, [86, Sedlak 1991]) and often results in a sludge with poor settling and dewatering characteristics. Also, precipitation with metal salts can depress the pH. If nitrification is required, additional alkalinity will be consumed and the pH will drop further. With biological phosphorus removal, the need for chemical addition is reduced or eliminated. Other benefits of biological phosphorus removal are: reduced sludge production, improved sludge settleability and dewatering characteristics, reduced oxygen requirements, and reduced process alkalinity requirements.

Fluctuations of emissions around the average (in concentration)
Maximum TP values reported for 49 WWTPs vary around the average by a factor of 1.1–74.6, but more generally by a factor of 1.5–4.8 (10th to 90th percentile).

Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)
Several standards for the determination of TP exist: EN ISO 6878 (2004) specifies methods for the determination of different types of phosphates including TP after digestion. The methods are applicable to all kinds of water. Phosphorus concentrations within the range of 0.005–0.8 mg/l may be determined. A solvent extraction procedure allows smaller phosphorus concentrations to be determined with a limit of detection of about 0.5 µg/l. EN ISO 15681–1 and –2 (2003) specify flow methods (FIA/CFA) for the determination of TP for the mass concentration range from 0.1 mg/l to 10 mg/l. Another possibility is to use ICP-OES with an approximate LOQ of 0.009 mg/l (EN ISO 11885).

Parameters that affect performance
Phosphorus emissions are very sensitive to the C/N/P ratio. In many cases, TP emissions not only reflect emissions from production but also dosing to biotreatment. In some periods, the dosing level has to be raised to ensure a stable bacterial growth.

The precipitation of phosphates is dependent on, for example, type and concentration of flocculants, pH value, mixing regime, and residence time.

At some WWTPs, chemical phosphorus precipitation alternates with phosphorus dosing, depending on the influent composition (e.g. #13, #51).

The key to enhanced biological phosphorus removal is the exposure of the microorganisms to alternating anaerobic and aerobic conditions [1, Metcalf and Eddy 1991]. Care has to be taken that phosphorus released during sludge treatment (e.g. during sludge digestion due to cell hydrolysis) does not re-enter into the waste water treatment.

Relationship between performance and techniques used as reported in the questionnaires
The performance of biological phosphorus removal and the precipitation of phosphates depends on a number of plant operating conditions as described above. Most of these operating conditions were not asked for in the questionnaires. Therefore, it is difficult to establish relationships with the reported performance levels.

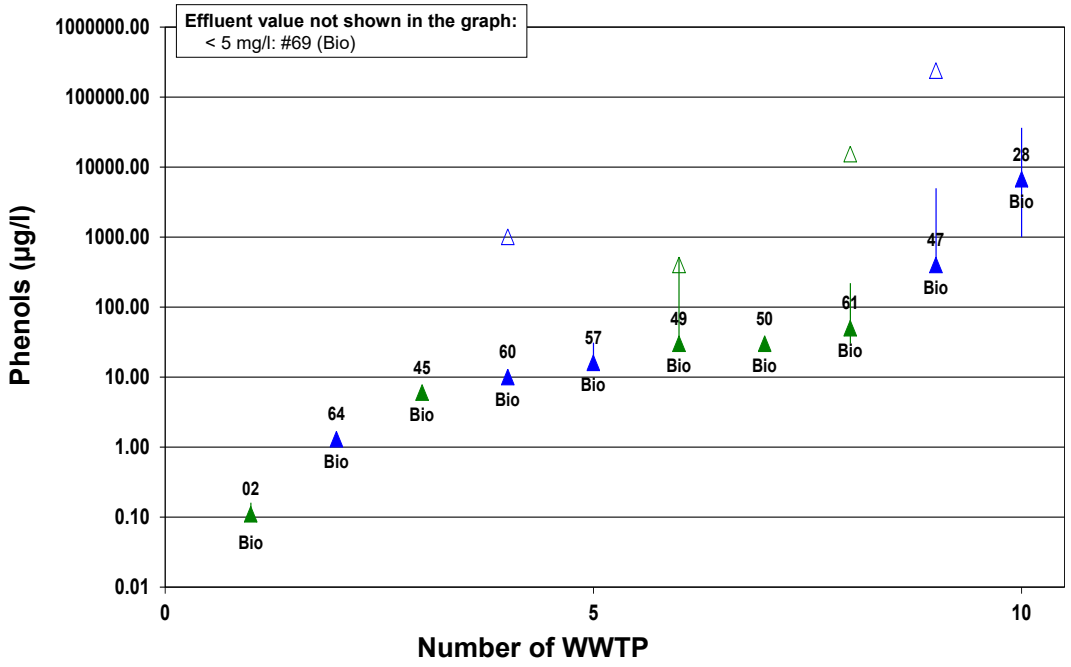
2.4.6 Phenols

Persistent hydrocarbons and persistent and bioaccumulable organic substances (some phenols present such characteristics) are included in the indicative list of polluting substances in Annex II to the IED (2010/75/EU) to be taken into account for setting emission limit values [5, Directive 2010/75/EU 2010].

Phenol itself can be quite toxic to bacteria in concentrated solutions. However, literature reports that phenol can serve as food for aerobic bacteria without serious toxic effects at levels as high as 500 mg/l.

A phenol threshold concentration of 200 mg/l was reported to have an inhibitory effect on the activated sludge process [1, Metcalf and Eddy 1991].

Overview of WWTP performance on phenols
Data on the concentration of phenols were only gathered during the first survey, but not during the second. Out of a total of 52 directly discharging WWTPs participating in the first survey, concentration values for phenols in the effluent were reported for 11 WWTPs (or 21 %), and for 3 (or 27 %) of the latter, concentration values for phenols in the influent were also reported. One effluent value was given as below a certain concentration (Figure 2.34). Many averaging periods reported were yearly.



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.34: Average concentrations of phenols in the influents and effluents of directly discharging WWTPs

The reported concentrations of phenols were determined by various methods and are therefore not comparable.

At two WWTPs, concentrations of phenols in the effluent are above 100 µg/l and even above 1 000 µg/l at one of them (i.e. #28).

High concentrations of phenols in the influent correspond to final WWTPs treating waste waters from installations where phenolic compounds are used/produced (e.g. #47, #61).

Abatement efficiencies reported for five WWTPs are in the range of 90–99.9 %. Four WWTPs reported abatement efficiencies > 99 %.

Techniques reported to reduce emissions of phenols

A combination of several of the following techniques were reported to be used:

- pretreatment at the installation(s) from which the waste waters originate, e.g.:
  - extraction (e.g. #57, #61),
  - adsorption with activated carbon (e.g. #50);
- treatments at the WWTP:
  - biological treatment using the CMAS process (e.g. #28, #47, #50, #57, #60, #61, #64).

Fluctuations of emissions around the average (in concentration)

Maximum values of phenols reported for six WWTPs vary around the average by a factor of 1.5–16.7.

Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)
In Flanders (Belgium), phenol is considered not quantifiable below 0.2 µg/l. Several international standards for determining phenols exist. The phenol index can be measured by ISO 6439 (1990) which gives procedures for drinking waters, surface waters, brines (saline waters), domestic waters and industrial waters. After a preliminary distillation, the test samples are analysed according to specific application by the direct colorimetric method (4-aminoantipyrine) and by the chloroform extraction method. Another possibility is to use flow analysis (flow injection analysis – FIA – and continuous flow analysis – CFA) according to EN ISO 14402 (1999). The phenol index is an operationally defined parameter. Therefore the results largely depend on the procedure applied.

Specific phenols can be determined by:

- ISO 81651–1 (1992) and ISO 8165–2 (1999): selected monovalent phenols;
- EN ISO 17495 (2003): nitrophenols;
- EN ISO 18857–1 (2006): alkylphenols;
- ISO 18857–2 (2009): alkylphenols, their ethoxylates and bisphenol A;
- ISO 24293 (2009): isomers of nonylphenol;
- EN 12673 (1998): chlorophenols.

Results from the different analytical methods are difficult to compare. Regarding the phenol index, the recovery of distinct phenols varies considerably. In addition, different national standards for measuring the phenol index are in use, e.g. DIN 38409–16, NF T 90–204, APAT IRSA 5070 A1/A2.

Parameters that affect performance
The removal of phenols in activated sludge processes is reported to be sensitive to temperature; a better performance is achieved in cold rather than warm weather.

Relationship between performance and techniques used as reported in the questionnaires
The conventional treatment methods adopted for the removal of phenols depend require respecting its toxic limits and adequate acclimatisation of the biomass. The trickling filter and the activated sludge process are generally in use for the treatment of phenolic waste water. The removal of phenols is effective only up to a certain level. Some discharged effluent standards are set at 0.1 mg/l. Thus, the conventional methods may not be sufficient to bring down the phenol concentration to such a low level in the treated effluent.

2.4.7 Chloride

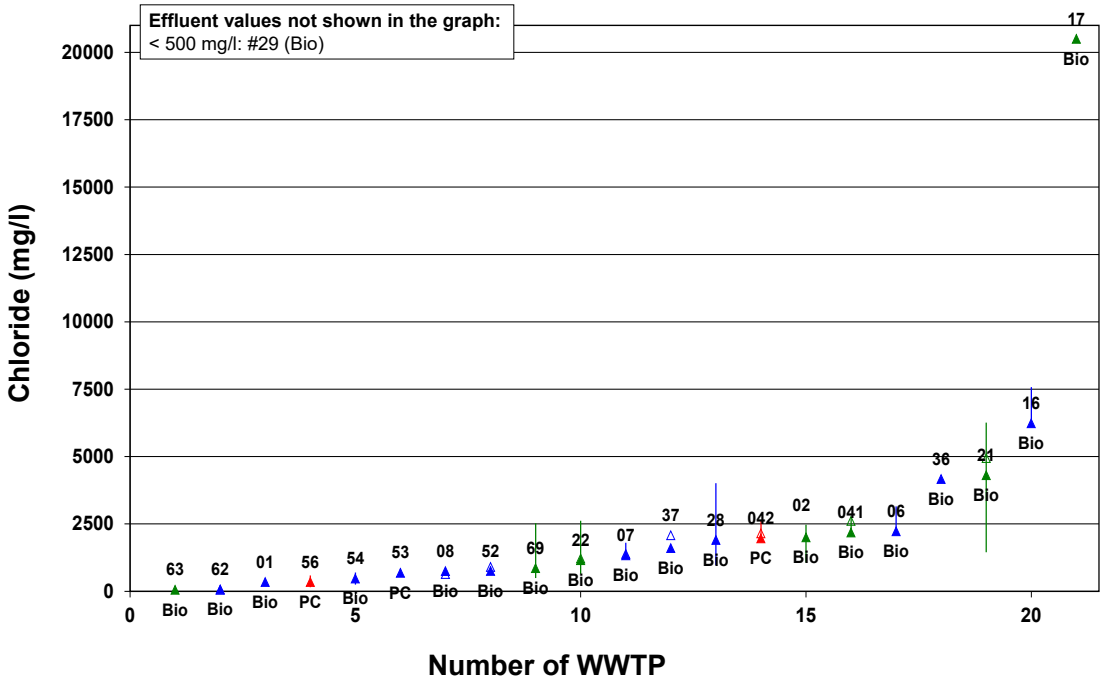
Chloride is not included in the indicative list of polluting substances in Annex II to the IED (2010/75/EU) to be taken into account for setting emission limit values [5, Directive 2010/75/EU 2010].

Chloride occurs in all natural waters in widely varying concentrations (very high in seas and oceans, on average 19 g/l). Freshwater organisms can be harmed by excessive chloride concentrations, e.g. EC_{10} (48 h) and EC_{50} (48 h) values of 3.9 g/l and 12 g/l, respectively, were reported for the standardised fish egg test with *danio rerio*.

The literature reports that chloride concentrations > 1 g/l have a negative effect on the biological removal of phosphorus in WWTPs and that chloride concentrations > 10 g/l have negative effects on the nitrification in WWTPs.

Overview of WWTP performance on chloride
Data on chloride were only gathered during the first survey, but not during the second. Out of a total of 52 directly discharging WWTPs participating in the first survey, chloride concentration values in the effluent were reported for 22 WWTPs (or 42 %), and for 9 (or 41 %) of the latter,

chloride values in the influent were also reported. One effluent value was given as below a certain concentration (Figure 2.35). Many averaging periods reported were yearly.



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.35: Average chloride concentrations in the influents and effluents of directly discharging WWTPs

Average chloride levels in the effluents are generally ≤ 5 g/l. Abatement efficiencies reported are generally low, below 30 %. Therefore, the WWTPs usually have no impact on chloride abatement.

Techniques reported to reduce chloride emissions

Waste waters loaded with chloride can be treated by nanofiltration or reverse osmosis, but this technique is not used by any of the directly discharging WWTPs.

Fluctuations of emissions around the average (in concentration)

Maximum chloride values reported for 15 WWTPs vary around the average by a factor of 1.2–3.0, but more generally by a factor of 1.2–2.2 (10th to 90th percentile).

Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)

In Flanders (Belgium), chloride is considered not quantifiable below 25 mg/l. Several international standards for measuring chloride exist. ISO 9297 (1989) uses titration with silver nitrate and chromate indicator (Mohr's method) and is applicable to concentrations between 5 mg/l and 150 mg/l. Due to many interferences, the method is not applicable to heavily polluted waters of low chloride content. EN ISO 10304–1 (2007) uses ion chromatography for the determination of chloride with a lower application limit of 0.1 mg/l.

Parameters that affect performance

Not relevant since the final WWTP is not generally used to reduce chloride.

Relationship between performance and techniques used as reported in the questionnaires
Chloride is basically not removed by biological and most physico-chemical treatments in the WWTPs. On the contrary, chloride is often added to the waste waters, either during neutralisation/acidification using hydrochloric acid or during flocculation using aluminium or iron chloride.

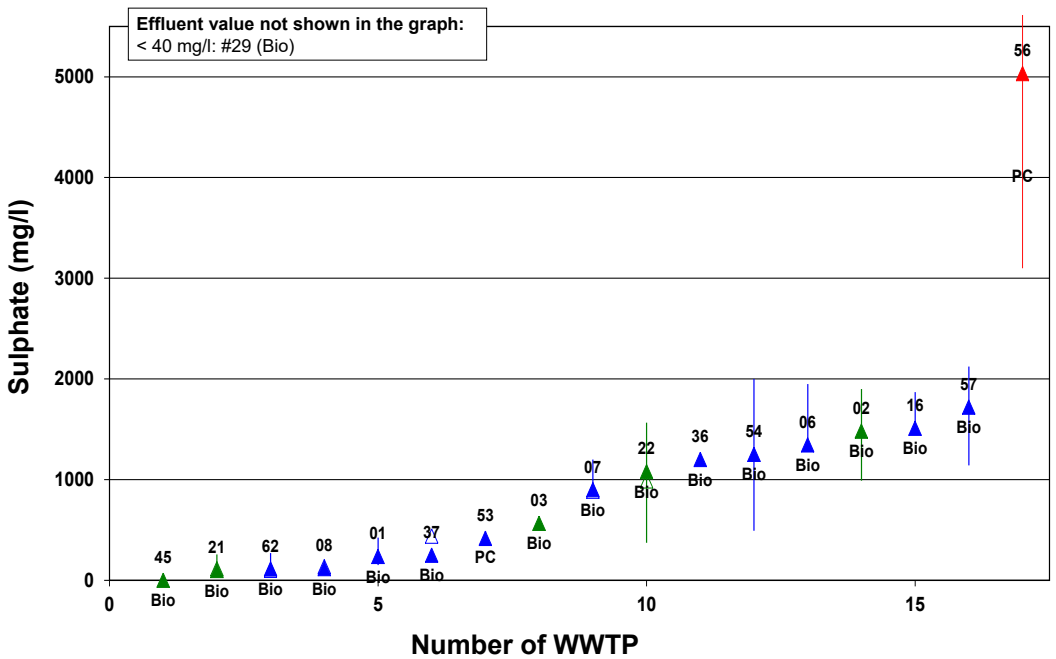
Biological WWTPs (carbon removal) work even at very high salt concentrations (< 5 %). However, high salt concentrations may hinder nitrification. Chloride is usually only considered in regard to the impact on the performance of the WWTP, e.g. sedimentation, velocity of bacterial growth, or the interference on analytics, e.g. AOX measurements and biotests.

2.4.8 Sulphate

Sulphate is not included in the indicative list of polluting substances in Annex II to the IED (2010/75/EU) to be taken into account for setting emission limit values [5, Directive 2010/75/EU 2010].

The sulphate ion is one of the major anions occurring in natural waters. It is of importance because of its cathartic effect on humans when it is present in excessive amounts. It is important to control sulphate in the influent of waste water treatment plants because of the potential to create odour (formation of hydrogen sulphide) and corrosion problems in sewers (by oxidation of hydrogen sulphide to sulphuric acid). Freshwater organisms can be harmed by excessive sulphate concentrations.

Overview of WWTP performance on sulphate
Data on sulphate were only gathered during the first survey, but not during the second. Out of a total of 52 directly discharging WWTPs participating in the first survey, sulphate concentration values in the effluent were reported for 18 WWTPs (or 35 %), and for 6 (or 33 %) of the latter, sulphate values in the influent were also reported. One effluent value was given as below a certain concentration (Figure 2.36). Many averaging periods reported were yearly.



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.36: Average sulphate concentrations in the influents and effluents of directly discharging WWTPs

Average sulphate levels in the effluents are generally ≤ 2 g/l. Abatement efficiencies reported are generally low and below 43 %. Therefore, the WWTPs usually have no impact on sulphate abatement.

Techniques reported to reduce sulphate emissions
Waste waters loaded with sulphate can be treated by nanofiltration and reverse osmosis, but this technique is not used by any of the directly discharging WWTPs.

Fluctuations of emissions around the average (in concentration)
Maximum sulphate values reported for 12 WWTPs vary around the average by a factor of 1.2–2.6, but more generally by a factor of 1.2–2.3 (10th to 90th percentile).

Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)
In Flanders (Belgium), sulphate is considered not quantifiable below 25 mg/l. Several international standards for measuring sulphate exist. EN ISO 10304–1 (2007) uses ion chromatography for the determination of sulphate with a lower application limit of 0.1 mg/l. ISO 22743 (2006) specifies a continuous flow analysis (CFA) method for the determination of sulphate in various types of water including waste water. The method is applicable to samples with a mass concentration of 30 mg/l to 300 mg/l. Other concentration ranges are applicable, provided they cover exactly one decade of concentration units (e.g. 100 mg/l to 1 000 mg/l).

Parameters that affect performance
Not relevant since the final WWTP is not generally used to reduce sulphate.

Relationship between performance and techniques used as reported in the questionnaires
Sulphate is generally not removed by biological and most physico-chemical treatments in the WWTPs, with the exception of the addition of calcium hydroxide or lime which may lead to the precipitation of calcium sulphate. On the contrary, sulphate is often added to the waste waters either during neutralisation/acidification using sulphuric acid or during flocculation using aluminium or iron sulphate.

2.4.9 Cyanides (free)

Cyanides are included in the indicative list of polluting substances in Annex II to the IED (2010/75/EU) to be taken into account for setting emission limit values [5, Directive 2010/75/EU 2010].

Cyanides can be present in water in dissolved or particulate form. They can be found as cyanide ions (CN^-), hydrogen cyanide (HCN), complex bound cyanides, organically bound cyanides, e.g. nitriles and cyanohydrins, and other inorganic forms, e.g. cyanogen chloride (chlorocyan, NCCl), cyanogen bromide (NCBr) and trimethylsilyl cyanide ($(CH_3)_3SiCN$). Free cyanide is commonly designated as CN^-, although it is actually defined as the total of CN^- and HCN.

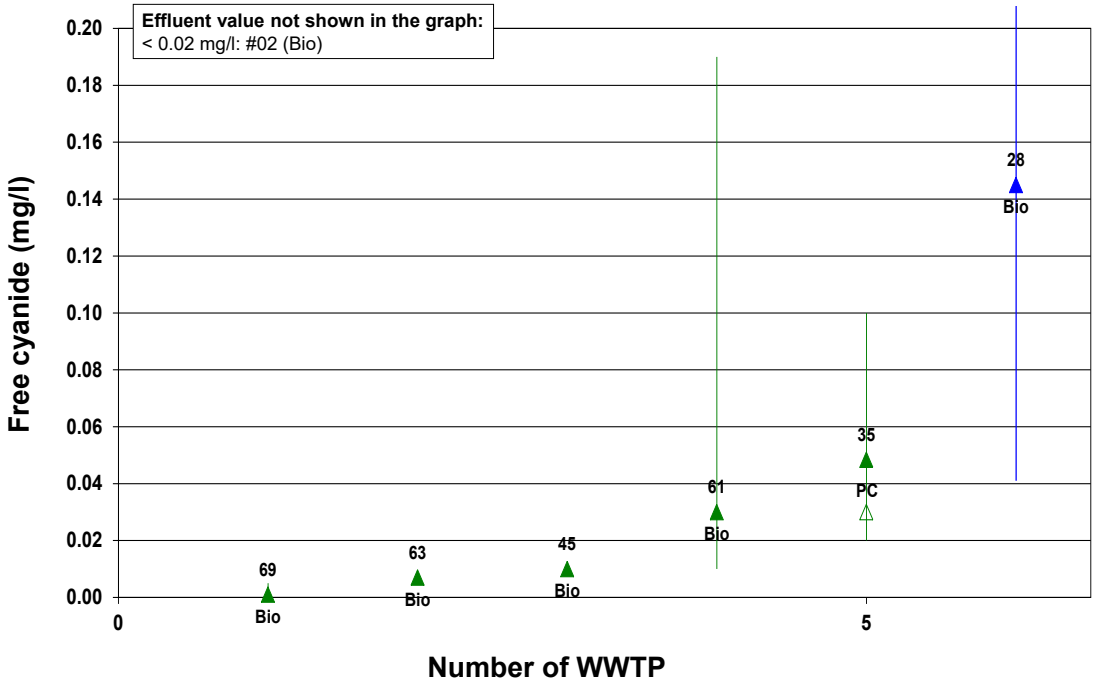
Many cyanide-containing compounds are highly toxic, but some are not. For example, organic cyanides and hexacyanoferrates (ferrocyanide and ferricyanide, where the cyanide is already tightly bound to an iron ion) have low toxicities. The most dangerous cyanides are inorganic cyanides such as hydrogen cyanide and salts derived from it, such as potassium cyanide (KCN) and sodium cyanide (NaCN), among others. Also, some compounds readily release HCN or the cyanide ion (CN^-), such as trimethylsilyl cyanide upon contact with water and cyanoacrylates upon pyrolysis. The primary concern regarding aqueous cyanide is that it could volatilise, especially when the pH is below 8.

The cyanide ion (CN^-) has a relatively short half-life because it can serve as a source of energy for aerobic bacteria, provided the concentration is kept below its toxic threshold to the aerobic bacteria. In the US, a drinking water standard sets a limit of 0.2 mg/l to protect against

industries with direct discharges to natural waters. To put this into context, EU drinking water standards set a limit of 0.05 mg/l (for total cyanide).

Overview of WWTP performance on free cyanides

Data on free cyanides were only gathered during the first survey, but not during the second. Of a total of 52 directly discharging WWTPs participating in the first survey, free cyanide concentration values in the effluent were reported for seven WWTPs (or 13 %), and for one (or 14 %) of the latter, free cyanide values in the influent were also reported. One effluent value was given as below a certain concentration (Figure 2.37). Some averaging periods reported were yearly averages.



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.37: Average free cyanide concentrations in the influents and effluents of directly discharging WWTPs

Average levels of free cyanide in the effluents are generally ≤ 0.2 mg/l.

Abatement efficiencies could not be indicated due to the lack of influent data.

Techniques reported to reduce cyanide emissions

At an adequately low level, cyanides are biodegradable in an adapted WWTP (see [105, COM 2006]). The rate of biodegradation depends on the activity and adaptation of the WWTP. When influent concentrations are high (in the range of 4–5 mg/l), there is a risk of toxicity for the bacteria of the biological treatment.

The following pretreatment techniques were reported:

- conversion to glyconitrile with formaldehyde and sodium hydroxide (e.g. #02, #28);
- oxidation with hydrogen peroxide (e.g. #35);
- complexation with iron and oxidation with ozone (e.g. #61);
- oxidation with hypochlorite (e.g. #57, #63);
- oxidation under alkaline conditions (e.g. #69).

Fluctuations of emissions around the average (in concentration)
Maximum values of free cyanide reported for four WWTPs vary around the average by a factor of 2.1–6.3.

Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ)
Cyanides are usually measured as a sum parameter. Depending on the analytical method used, more or fewer cyanide species are included. Easily released cyanide is usually understood as the sum of all cyanide compounds which release hydrogen cyanide at a pH value of 4, which includes alkaline and alkaline earth cyanides, as well as the cyanide bound in weak metal cyanide complexes (e.g. $Zn(CN)_4^{2-}$). Total cyanide usually includes all inorganic forms of cyanides including complex bound cyanides and also cyanohydrins. Nitriles, cyanates (OCN^-), thiocyanates (SCN^-), and cyanogen chloride are not included.

In Flanders (Belgium), free cyanides are considered not quantifiable below 0.01 mg/l. Several international standards for measuring cyanides exist: ISO 6703–1 (1984) describes the determination of total cyanide, ISO 6703–2 (1984) the determination of easily released cyanide, and ISO 6703–3 (1984) the determination of cyanogen chloride. ISO 6703–2 consists of three methods with different application ranges: the photometric method with pyridine/barbituric acid: 0.002 mg/l to 0.025 mg/l; the titrimetric method using the Tyndall effect: > 0.005 mg/l; and the titrimetric method using an indicator: > 0.05 mg/l. EN ISO 14403–1 and –2 (2012) describe a method for the determination of total cyanide and free cyanide by flow analysis. The methods are based on digestion with UV radiation in the case of total cyanide and spectrophotometric detection. The methods are applicable to various types of water in the range of 0.002–0.5 mg/l.

Parameters that affect performance
Not relevant since the final WWTP is not generally used to reduce cyanides.

Relationship between performance and techniques used as reported in the questionnaires
As reported in [105, COM 2006], due to their toxicity, cyanides are removed from rich and lean waste water streams, e.g. by pH adjustment and oxidative destruction with H_2O_2. Depending on the individual case, it may also be possible to enable safe degradation of cyanides in a biological WWTP. The use of NaOCl for pretreatment has the potential for the formation of AOX. Reconditioning of different cyanide-loaded streams can enable reuse and the substitution of raw materials. Cyanides occurring in waste water streams together with high COD loads can be pretreated oxidatively by techniques such as wet oxidation with O_2 under alkaline conditions. In such cases, cyanide levels of < 1 mg/l are achievable in the treated waste water stream.

2.4.10 Toxicity

2.4.10.1 General

A relatively small amount of toxicity data was submitted during the first survey. The data submitted mainly concern German installations with limited data corresponding to French (i.e. #41 and #57) and Italian installations (i.e. #69).

Fish/fish egg tests, daphnia tests, algae tests and luminescent bacteria tests are all common test methods for the toxicity assessment of complex waste water streams. They are often used to obtain additional information that can be gained from sum parameter measurements (COD, TOC, BOD, AOX, etc.). With toxicity tests it is possible to assess the possible hazardous character of waste water in an integrated manner and to assess all synergistic effects which may occur because of the presence of a lot of different individual pollutants. Apart from the possibility of using the toxicity tests to estimate potential hazardous effects on the ecosystem/surface water, these tests can help to protect or to optimise biological waste water treatment plants (see [101, COM 2016]).

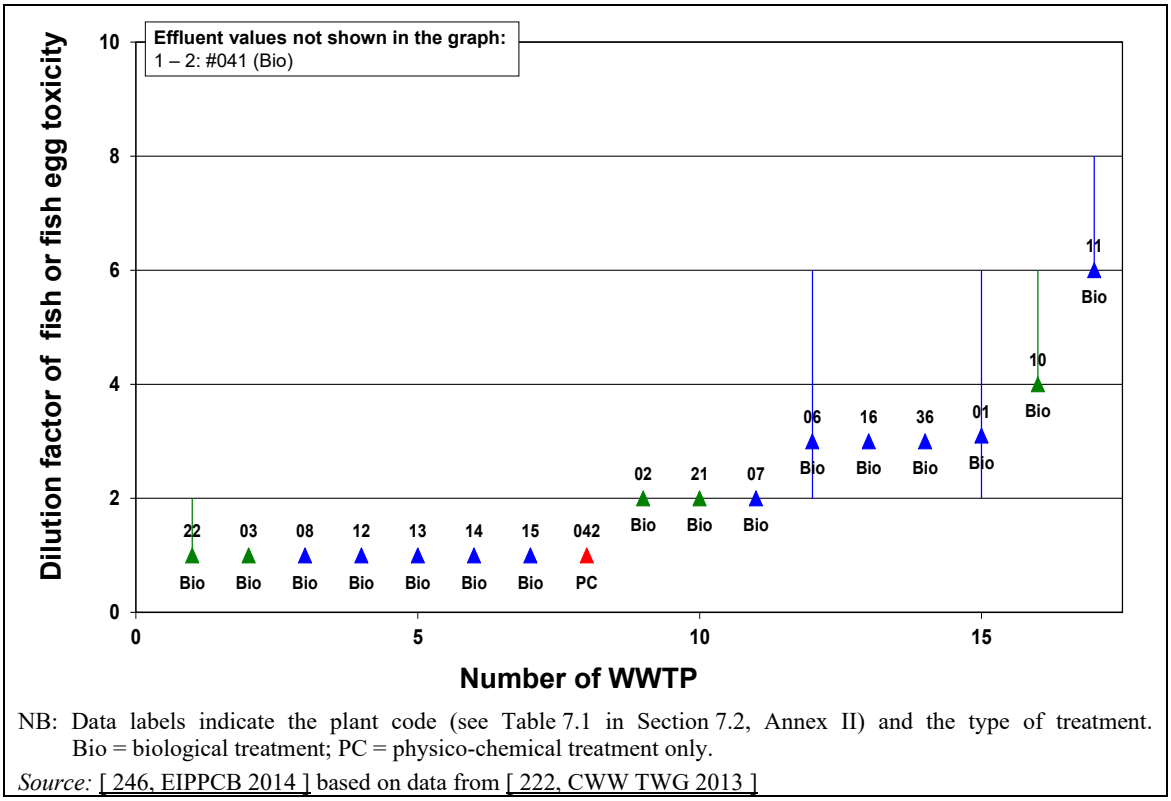
Several international standards for the measurement of toxicity in waste waters exist, e.g. EN ISO 6341 (1996) for daphnia magna, EN ISO 8692 (2004) for algae, EN ISO 113481–1 to –3 (2008) for luminescent bacteria, EN ISO 20079 (2006) for duckweed, and EN ISO 15088 (2008) for zebrafish eggs (see Section 3.2.2.2).

Toxicity tests require expertise that may not be available in all plants/regions yet and they are not amenable to be carried out very frequently.

Techniques reported to reduce toxicity
There are no specific techniques to reduce toxicity in waste waters. All treatment steps, as summarised in the sections above, which lead to the reduction of the concentration of toxic organic and inorganic compounds (e.g. metals, ammonia, cyanides, phenols, and toxic parts of COD/TOC) are applicable.

2.4.10.2 Fish or fish egg toxicity

Overview of WWTP performance on fish or fish egg toxicity
Data on toxicity were only gathered during the first survey, but not during the second. Out of a total of 52 directly discharging WWTPs participating in the first survey, fish or fish egg toxicity values in the effluent were reported for 18 WWTPs (or 35 %) (Figure 2.38). Averaging periods are generally not indicated. Average values are based on a number of measurements spanning from 5 to 21.



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; PC = physico-chemical treatment only.

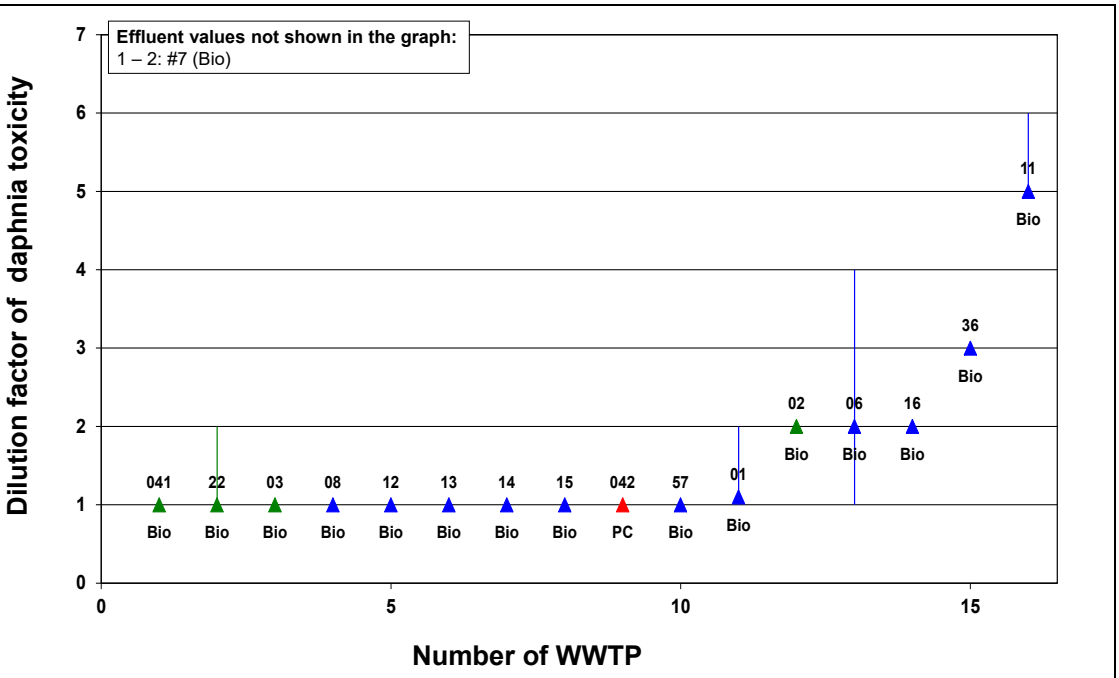
Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.38: Fish or fish egg dilution factors in the effluents of directly discharging WWTPs

2.4.10.3 Daphnia toxicity

Overview of WWTP performance on daphnia toxicity

Data on toxicity were only gathered during the first survey, but not during the second. Out of a total of 52 directly discharging WWTPs participating in the first survey, toxicity values in the effluent were reported for 17 WWTPs (or 33 %) (Figure 2.39). Averaging periods are generally not indicated (yearly averages are indicated for two sites). Average values are based on a number of measurements spanning from 5 to 20.



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; PC = physico-chemical treatment only.

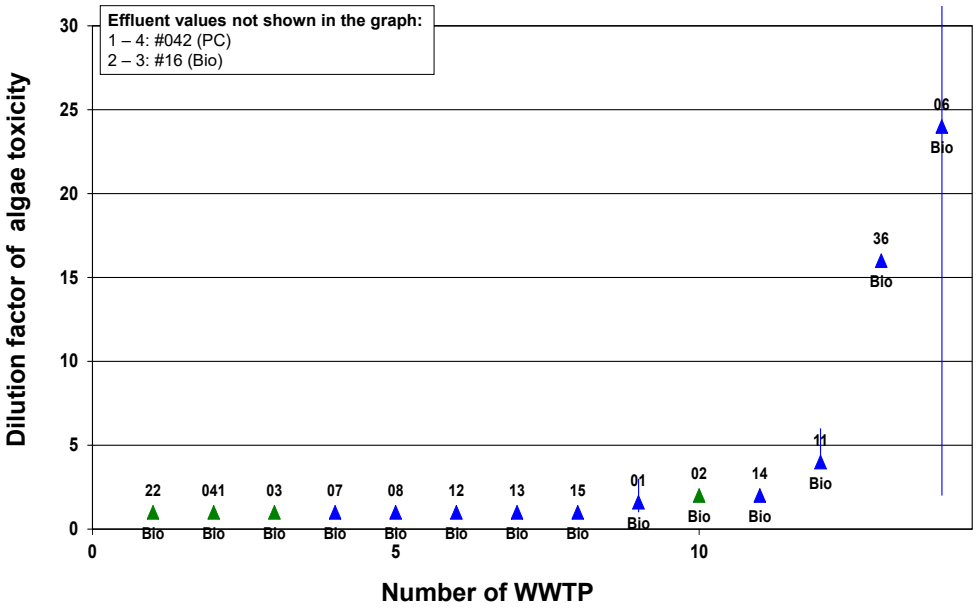
Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.39: Daphnia dilution factors in the effluents of directly discharging WWTPs

2.4.10.4 Algae toxicity

Overview of WWTP performance on algae toxicity

Data on toxicity were only gathered during the first survey, but not during the second. Out of a total of 52 directly discharging WWTPs participating in the first survey, algae toxicity values in the effluent were reported for 16 WWTPs (or 31 %) (Figure 2.40). Averaging periods are generally not indicated (yearly averages are indicated for one site). The number of measurements span from 5 to 22.



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; PC = physico-chemical treatment only.

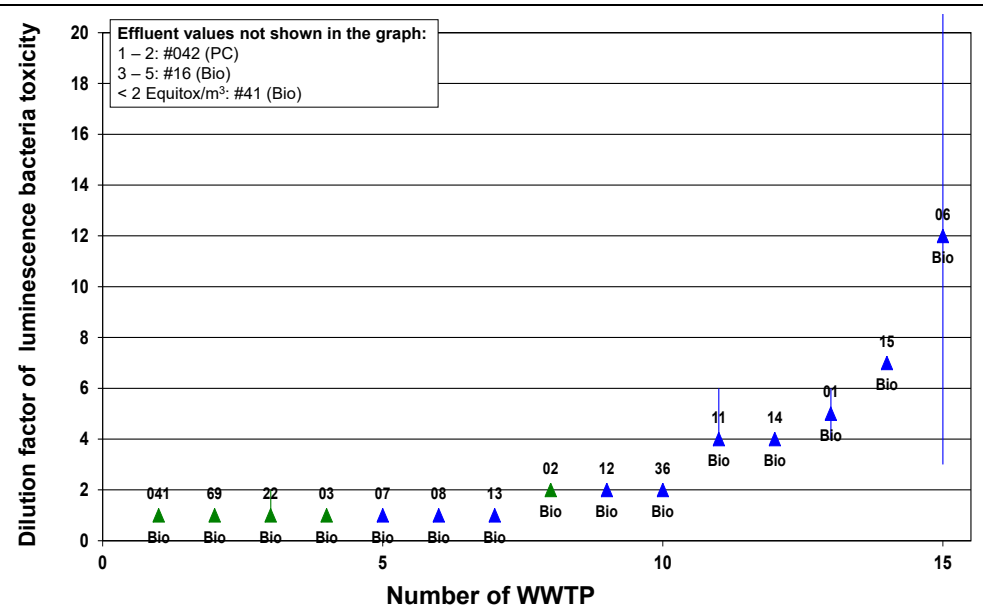
Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.40: Algae dilution factors in the effluents of directly discharging WWTPs

2.4.10.5 Luminescent bacteria toxicity

Overview of WWTP performance on luminescent bacteria toxicity

Data on toxicity were only gathered during the first survey, but not during the second. Out of a total of 52 directly discharging WWTPs participating in the first survey, luminescent bacteria toxicity values in the effluent were reported for 18 WWTPs (or 35 %) (Figure 2.41). For installation #41, toxicity values were reported in Equitox/m^3 stemming from a commercial test. Conversion to dilution factors is not straightforward. Averaging periods are generally not indicated (yearly averages are indicated for two sites). Average values are based on a number of measurements spanning from 5 to 20.



NB: Data labels indicate the plant code (see Table 7.1 in Section 7.2, Annex II) and the type of treatment. Bio = biological treatment; PC = physico-chemical treatment only.

Source: [246, EIPPCB 2014] based on data from [222, CWW TWG 2013]

Figure 2.41: Luminescent bacteria dilution factors in the effluents of directly discharging WWTPs

3 BEI DER FESTLEGUNG DER BVT ZU BERÜCKSICHTIGENDE TECHNIKEN

In diesem Kapitel werden die Techniken (oder Kombinationen von Techniken) und die dazugehörigen Überwachungsmaßnahmen beschrieben, bei denen davon ausgegangen wird, dass sie über das Potenzial verfügen, bei den Tätigkeiten im Anwendungsbereich des vorliegenden Dokuments ein hohes Maß an Umweltschutz zu erzielen. Die beschriebenen Techniken enthalten sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlagen geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt werden.

In diesem Kapitel wird das Hauptaugenmerk auf Umweltmanagementsysteme und nachgelagerte Behandlungstechniken für Abwasser und Abgase gerichtet. Zu den anderen Punkten, die hier behandelt werden, gehören die Überwachung von Emissionen, die Wassernutzung und die Abwassererzeugung, das Abfallmanagement und die Klärschlammbehandlung. Die beschriebenen Techniken behandeln auch verwendete Maßnahmen zur Verhinderung oder Einschränkung der Umweltfolgen von Unfällen und Vorfällen. Sie behandeln außerdem Maßnahmen, die unter Bedingungen ergriffen werden, die von den normalen Betriebsbedingungen abweichen (wie An- und Abfahren, unbeabsichtigtes Austreten von Stoffen, Störungen, kurzzeitiges Abfahren sowie die endgültige Stilllegung des Betriebs), um Emissionen zu verhindern oder zu reduzieren.

In Anhang III der Richtlinie ist eine Reihe von Kriterien zur Festlegung von BVT angeführt, und die Angaben in diesem Kapitel befassen sich mit diesen Erwägungen. Für die Darstellung der einzelnen Techniken wurde die Standardstruktur aus Tabelle 3.1 verwendet, um einen Vergleich der Techniken und die Bewertung der Techniken nach der Bestimmung des Begriffs „BVT“ in der Richtlinie zu ermöglichen.

Das vorliegende Kapitel enthält nicht unbedingt eine erschöpfende Liste aller Techniken, die in dem Sektor eingesetzt werden könnten. Möglicherweise gibt es auch andere Techniken oder es könnten andere Techniken entwickelt werden, die bei der Festlegung einer BVT für eine einzelne Anlage berücksichtigt werden könnten.

Tabelle 3.1: Informationen für die einzelnen Techniken

Überschriften innerhalb der Abschnitte
Beschreibung
Erzielte Umweltnutzen
Medienübergreifende Wirkungen
Betriebsdaten
Anwendbarkeit
Wirtschaftlichkeit
Anlass für die Umsetzung
Beispielanlagen
Referenzliteratur

3.1 Umweltmanagement

3.1.1 Übersicht

In Abschnitt 3.1 werden die allgemeinen Beschreibungen aus Kapitel 1 näher erläutert und vor allem die Aspekte des Abwasser- und Abgasmanagements vor dem Hintergrund der IED (2010/75/EU) beschrieben. Die Bedeutung des Managements für den Betrieb eines Chemiewerks oder einer Chemieanlage beim Erzielen eines hohen Schutzniveaus für die Umwelt als Ganzes wird betont. Nach Möglichkeit wird der gemeinsame Ansatz gegenüber wässrigen und gasförmigen Emissionen beibehalten; auf das Medium wird nur dann verwiesen, wenn medienspezifische Strategien oder Instrumente betroffen sind.

In diesem Abschnitt wird Umweltmanagement als Zusammenspiel von Managementsystemen und Managementinstrumenten beschrieben und nicht auf die Themen Abwasser und Abgas beschränkt, sondern auf die Einbindung der Anforderungen aus der IED (2010/75/EU). Andernfalls würde das Ziel eines integrierten Ansatzes nicht erreicht.

Die Umsetzung eines Umweltmanagementsystems an einem bestimmten Standort hängt von den Umweltauswirkungen der dort ausgeübten Tätigkeiten ab und muss die spezifische Umweltsituation am und um den Standort herum berücksichtigen. In diesem Kapitel werden die allgemeinen Grundzüge und die maßgeblichen Instrumente zur Umsetzung eines für Chemieanlagen gültigen Umweltmanagementsystems vorgestellt.

3.1.2 Umweltmanagementsysteme (UMS)

Beschreibung
In der Richtlinie wird der Begriff „Techniken“ (unter der Bestimmung des Begriffs „beste verfügbare Techniken“) als „sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlagen geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt werden“ bestimmt.

In dieser Hinsicht ist ein Umweltmanagementsystem (UMS) eine Technik, die es Betreibern von Anlagen ermöglicht, Umweltschutzbelange systematisch und nachweisbar zu regeln. Umweltmanagementsysteme sind am effizientesten und wirksamsten, wenn sie integraler Bestandteil des Gesamtmanagements und des Betriebs der Anlage sind.

Ein UMS lenkt die Aufmerksamkeit des Anlagenbetreibers auf die Umweltleistung der Anlage, insbesondere durch den Einsatz eindeutiger Betriebsverfahren sowohl für den Betrieb bei Normalbedingungen als auch für den Betrieb bei anderen Bedingungen als Normalbedingungen und durch die genaue Darlegung der zugehörigen Verantwortlichkeiten.

Ein wirksames UMS beinhaltet das Konzept der ständigen Verbesserung, was bedeutet, dass es sich beim Umweltmanagement um einen laufenden Prozess handelt, nicht um ein Projekt, das letztendlich einmal abgeschlossen sein wird. Es gibt zwar unterschiedliche Prozessgestaltungen, die meisten Umweltmanagementsysteme beruhen aber auf dem Zyklus „Planen-Durchführen-Bewerten-Optimieren“ (der im Zusammenhang mit sonstigem Unternehmensmanagement weithin eingesetzt wird). Bei dem Zyklus handelt es sich um ein iteratives dynamisches Modell, bei dem der Abschluss des einen Zyklus in den Beginn des folgenden Zyklus übergeht (siehe Abbildung 3.1).

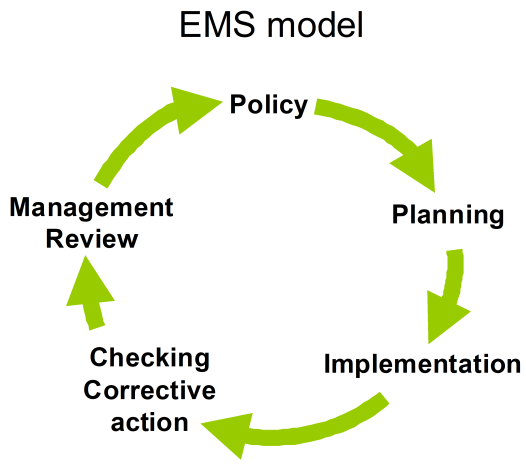


Abbildung 3.1: Kontinuierliche Verbesserung in einem UMS-Modell

Ein UMS kann die Form eines standardisierten oder nicht-standardisierten („kundenspezifisch angepassten“) Systems annehmen. Die Umsetzung und Einhaltung eines international anerkannten standardisierten Systems, wie zum Beispiel der EN ISO 14001:2015, kann dem UMS eine höhere Glaubwürdigkeit verleihen, vor allem, wenn es einer ordnungsgemäß durchgeführten externen Überprüfung unterzogen wird. Das Gemeinschaftssystem für Umweltmanagement und Umweltbetriebsprüfung „EMAS“ bietet wegen der Interaktion mit der Öffentlichkeit durch die Umwelterklärung und den Mechanismus zur Gewährleistung der Konformität mit den geltenden Umweltschutzvorschriften eine zusätzliche Glaubwürdigkeit. Nicht-standardisierte Systeme können jedoch im Prinzip ebenso wirksam sein, vorausgesetzt, sie werden ordnungsgemäß geplant und umgesetzt.

Sowohl standardisierte Systeme (EN ISO 14001:2015 oder EMAS) als auch nicht-standardisierte Systeme gelten zwar für **Organisationen** generell, im vorliegenden Dokument wird jedoch ein engerer Ansatz verfolgt, bei dem aufgrund der Tatsache, dass in der Richtlinie lediglich **Anlagen/Werke** reguliert werden, nicht alle Tätigkeiten einer Organisation (beispielsweise im Hinblick auf ihre Produkte und Dienstleistungen) einbezogen werden.

Ein UMS kann die folgenden Bestandteile enthalten:

I. Engagement der Führungskräfte, auch auf leitender Ebene;
II. Festlegung einer Umweltstrategie, die eine kontinuierliche Verbesserung der Anlage durch die Führungskräfte beinhaltet;
III. Planung und Umsetzung der erforderlichen Verfahren, Ziele und Vorgaben, einschließlich finanzieller Planung und Investitionen;
IV. Durchführung der Verfahren unter besonderer Berücksichtigung der folgenden Punkte:

   a) Struktur und Zuständigkeiten,
   b) Personalbeschaffung, Schulung, Sensibilisierung und Kompetenz,
   c) Kommunikation,
   d) Einbeziehung der Arbeitnehmer,
   e) Dokumentation,
   f) effiziente Prozessregelung,
   g) Instandhaltungsprogramme,
   h) Bereitschaftsplanung und Maßnahmen für Notfallsituationen,
   i) Gewährleistung der Einhaltung von Umweltschutzvorschriften;

V. Leistungskontrolle und Korrekturmaßnahmen unter besonderer Berücksichtigung der folgenden Punkte:

a) Überwachung und Messung (siehe auch den Referenzbericht über die Überwachung von Emissionen in Luft und Wasser aus IED-Anlagen) ([101, COM 2016]),
b) Korrekturmaßnahmen und vorbeugende Maßnahmen,
c) Führen von Aufzeichnungen,
d) (soweit praktikabel) unabhängige interne und externe Prüfung, um festzustellen, ob mit dem Umweltmanagementsystem die vorgesehenen Regelungen eingehalten werden und ob das UMS ordnungsgemäß eingeführt wurde und angewandt wird;

VI. Überprüfung des Umweltmanagementsystems und seiner fortgesetzten Eignung, Angemessenheit und Wirksamkeit durch die leitenden Führungskräfte;
VII. Vorbereitung einer regelmäßigen Umwelterklärung;
VIII. Validierung durch eine Zertifizierungsstelle oder einen externen UMS-Prüfer;
IX. kontinuierliche Entwicklung umweltverträglicherer Technologien;
X. Berücksichtigung der Umweltauswirkungen einer späteren Stilllegung der Anlage schon bei der Konzeption einer neuen Anlage sowie während der gesamten Nutzungsdauer;
XI. regelmäßige Durchführung von sektorspezifischem Benchmarking;
XII. Abfallmanagementplan (siehe Abschnitt 3.4.1).

Speziell für den Sektor der chemischen Industrie ist es auch wichtig, die folgenden potenziellen Merkmale des UMS zu berücksichtigen:

XIII. bei Anlagen/Standorten mit mehreren Betreibern die Erstellung einer Konvention, in der die Rollen, Verantwortlichkeiten und die Koordinierung der Betriebsverfahren der einzelnen Anlagenbetreiber festgelegt werden, um die Zusammenarbeit zwischen den verschiedenen Betreibern zu verbessern (siehe Abschnitt 3.1.3);
XIV. Bestandsaufnahmen von Abwasser- und Abgasströmen (siehe Abschnitt 3.1.5.2.3).

In einigen Fällen sind die folgenden Merkmale Teil des UMS:

XV. Geruchsmanagementplan (siehe Abschnitt 3.5.5.2);
XVI. Lärmschutzplan.

Erzielte Nutzen für die Umwelt
Ein UMS fördert und unterstützt die ständige Verbesserung der Umweltleistung der Anlage. Falls die Anlage bereits über eine gute Gesamtumweltleistung verfügt, hilft ein UMS dem Betreiber dabei, das hohe Leistungsniveau beizubehalten.

Betriebsdaten
Es liegen keine Informationen vor.

Medienübergreifende Wirkungen
Es liegen keine Meldungen vor. Die systematische Analyse der anfänglichen Umweltauswirkungen und Spielraum für Verbesserungen im Zusammenhang mit dem UMS legen die Grundlage für die Bewertung der besten Lösungen für alle Umweltmedien.

Anwendbarkeit
Die oben beschriebenen Bestandteile können in der Regel bei allen Anlagen im Anwendungsbereich des vorliegenden Dokuments angewendet werden. Der Anwendungsbereich (z. B. die Detailtiefe) und die Art des Umweltmanagementsystems (z. B. standardisiert oder nicht-standardisiert) hängen in der Regel mit der Art, Größe und Komplexität der Anlage sowie mit dem Ausmaß ihrer potenziellen Umweltbelastung zusammen.

Wirtschaftlichkeit
Die Kosten und die wirtschaftlichen Nutzen der Einführung und Beibehaltung eines guten Umweltmanagementsystems sind schwer abzuschätzen. Es gibt auch wirtschaftliche Vorteile,

die das Ergebnis eines Umweltmanagementsystems sind, und diese sind von Sektor zu Sektor sehr unterschiedlich.

Die externen Kosten im Zusammenhang mit der Überprüfung des Systems können anhand der Leitlinien geschätzt werden, die vom internationalen Akkreditierungsforum [170, IAF 2010] herausgegeben wurden.

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für die Einführung eines Umweltmanagementsystems besteht unter anderem in den folgenden Gründen:

- bessere Umweltleistung;
- besserer Einblick in die Umweltaspekte des Unternehmens, der zur Erfüllung der Umweltanforderungen von Kunden, Regulierungsbehörden, Banken, Versicherungsgesellschaften oder anderen Interessengruppen (beispielsweise Menschen, die in der Nähe der Anlage leben oder arbeiten) verwendet werden kann;
- bessere Grundlage zur Entscheidungsfindung;
- bessere Motivation des Personals (Führungskräfte können beispielsweise darauf vertrauen, dass Umweltauswirkungen kontrolliert werden und Mitarbeiter können das Gefühl haben, in einem umweltfreundlichen Unternehmen zu arbeiten);
- zusätzliche Gelegenheiten zur Reduzierung der Betriebskosten und zur Verbesserung der Produktqualität;
- besseres Image des Unternehmens;
- niedrigere Kosten für Haftung, Versicherung und die Nichteinhaltung von Rechtsvorschriften.

Beispielanlagen
Umweltmanagementsysteme werden in vielen Chemieanlagen in der ganzen EU eingesetzt.

Referenzliteratur
[101, COM 2016] [170, IAF 2010] [172, CEN 2015] [173, Verordnung 1221/2009]

3.1.3 Konventionen

Beschreibung
Eine „Konvention“ ist ein Vertragsdokument, das sich direkt oder indirekt mit Umwelt-, Gesundheits- und Sicherheitsrisiken befasst und zwischen zwei oder mehreren Betreibern/Eigentümern von Anlagen, die auf demselben Industriestandort betrieben werden, abgeschlossen wird. Verträge zwischen einem Unternehmen und seinen Unterauftragnehmern werden hier nicht berücksichtigt (in Europa werden diese Beziehungen im Hinblick auf die Risikoprävention durch Arbeitsschutzvorschriften abgedeckt, z. B. durch die Richtlinie 89/391/EWG über die Durchführung von Maßnahmen zur Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Arbeitnehmer bei der Arbeit [84, Richtlinie 89/391/EWG 1989]).

Konventionen zielen im Allgemeinen unter anderem auf Folgendes ab:

- Klärung der Rollen, der Verantwortlichkeiten und der Koordinierung der Betriebsverfahren der einzelnen Betreiber/Eigentümer einer Anlage am Industriestandort und anderer Parteien der Konvention in Bezug auf gemeinsam genutzte (oder miteinander verbundene) Infrastrukturen, Anlagen, Tätigkeiten und damit verbundenen Ressourcen (dazu könnten auch Grundeigentümer und Unternehmen gehören, die für frühere Verschmutzungen des Standorts verantwortlich sind), um die Zusammenarbeit zwischen den verschiedenen Betreibern zu verbessern;
- Festlegung der Regeln für die Nutzung und die Finanzierung von gemeinsam genutzten Infrastrukturen, Anlagen oder Tätigkeiten;

- Ermittlung und Minimierung der Risiken der Tätigkeiten eines Betreibers, die sich negativ auf die Mitarbeiter oder Anlagen eines anderen Betreibers auswirken könnten, sowie der Gesamtrisiken auf der Ebene des gesamten Standorts (einschließlich der Umweltrisiken);
- Festlegung gemeinsamer Regeln im Hinblick auf Umwelt, Gesundheit und Sicherheit, die auf der Ebene des gesamten Standorts gelten (z. B. interne Notfallpläne für den Umgang mit Unfällen und möglichen Dominoeffekten, Abfallmanagement, Betrieb gemeinsamer Abwasser-/Abgasbehandlungsanlagen und die Überwachung flüchtiger/diffuser Emissionen).

Eine Konvention wird oft als Garantie für einen Betreiber in Bezug auf den Weiterbetrieb gemeinsam genutzter Infrastrukturen (z.B. Rohrleitungsnetze, Kanalisation, Straßen, Zäune, Brandschutzanlagen), Einrichtungen (z.B. gemeinsame Abwasser-/Abgasaufbereitungsanlage, Kraftwerk, Industriegasversorgung, Lagerhäuser und Chemikalienlager) und Dienstleistungen (z.B. Sicherheit und Ausbildung) angesehen.
Ein effizientes Konventionssystem enthält im Allgemeinen die folgenden Elemente:

- Entscheidungsgremien (Ausschüsse), deren Verantwortlichkeiten Folgendes umfassen:
  - gemeinsam genutzte Ressourcen (z.B. kurz-/langfristige Finanzierung, Betrieb und Wartung);
  - gemeinsame Regeln im Hinblick auf Umwelt, Gesundheit und Sicherheit (z.B. Festlegung, Umsetzung, Kontrolle und Aktualisierung).

  das Gewicht eines jeden Betreibers bei der Entscheidungsfindung beruht nicht nur auf den finanziellen Aspekten und der Gehaltsliste; potenzielle Gefahren und tatsächliche Auswirkungen der Tätigkeiten (insbesondere auf die Umwelt) werden berücksichtigt. Die Entscheidungsgremien legen ihre eigenen Regeln fest, einschließlich Verfahren zur Lösung möglicher Meinungsverschiedenheiten oder Konflikte sowie Vertraulichkeits- und Eigentumsfragen.

- Einsatz eines „Infrastrukturunternehmens“ mit klar festgelegten Rollen und Befugnissen im Hinblick auf das globale Interesse des Standortes an:
  - den Betrieb und den Unterhalt gemeinsam genutzter Ressourcen (z.B. Rohrnetze, Straßen, Kanalisation, Stromversorgung);
  - die Bereitstellung gemeinsamer Dienste für die anderen Betreiber (z.B. Zugangsberechtigungen zum Standort, allgemeine Schulung von Subunternehmern, bevor diese den Standort betreten, Verkehrsregeln und Notfallverfahren für den gesamten Standort);
  - die Koordinierung der Tätigkeiten der Betreiber für Tätigkeiten im Hinblick auf Umwelt, Gesundheit und Sicherheit in Bezug auf den gesamten Standort.

- die Überprüfung von Prozessen (z.B. Audits), um zu beurteilen, wie die Betreiber die Bedingungen der Konvention einhalten. Dazu gehört auch, wie mit Verstößen gegen die Bedingungen umzugehen ist. Kontrollen oder Audits können sowohl von dem „Infrastrukturunternehmen“ als auch von Unternehmen durchgeführt werden, die völlig außerhalb des Industriestandorts angesiedelt sind.

Wenn sich die Konvention mit dem Betrieb einer gemeinsamen Kläranlage oder Abgasaufbereitungsanlage befasst, kann die Konvention insbesondere das Spektrum der Abwässer oder Abgase festlegen, die die gemeinsame Anlage unter normalen Betriebsbedingungen aufbereiten kann (z.B. für eine Kläranlage die Schadstofffracht in kg/d als Monatsdurchschnitt, die maximale Schadstofffracht in kg/d an fünf aufeinander folgenden Tagen, siehe Abschnitt 3.1.5.2.3).

Erzielte Nutzen für die Umwelt
Von einer verstärkten Zusammenarbeit zwischen den verschiedenen Betreibern eines großen Industriestandortes in Fragen zu Umwelt, Gesundheit und Sicherheit werden Vorteile für die Umwelt erwartet, wie z. B. ein geringerer Rohstoff- und Energieverbrauch, geringere Emissionen in Luft und Wasser, eine verbesserte Fähigkeit und Effizienz bei der Reaktion auf Notfälle und die Vermeidung oder Minimierung von Umweltschäden.

Medienübergreifende Wirkungen
Keine.

Betriebsdaten
Die Konventionen konzentrieren sich auf die Begriffsbestimmungen und Regeln für die Ausübung individueller und kollektiver Verantwortung.

Der Begriff „Konvention“ bezieht sich auf Betriebsunterlagen und bezieht sie nicht ein.

Die Konventionen besagen, dass die Regeln an die Anlagen und nicht an die Betreiber gebunden sind (ein neuer Betreiber, der eine bestehende Anlage auf dem Standort erwirbt, muss die Konvention unterzeichnen).

Die Konventionen legen Regeln fest, wie sie aktualisiert werden sollen. Eine Aktualisierung der Konventionen kann z.B. alle fünf Jahre erfolgen.

Anwendbarkeit
Die Konventionen gelten an Industriestandorten, an denen mehr als ein Betreiber Produktionstätigkeiten durchführt, wenn Risiken auf der Schnittstellenebene ihrer Tätigkeiten bestehen.

Wirtschaftlichkeit
Die Konventionen weisen mehrere positive wirtschaftliche Aspekte auf, die sich beispielsweise aus der effizienten Verwaltung (einschließlich des Schutzes vor Schäden) gemeinsam genutzter Infrastrukturen/Anlagen (z.B. zentrale Kläranlage) und der schnelleren und effizienteren Reaktion auf Ereignisse mit Auswirkungen auf den Standort ergeben, wodurch finanzielle Risiken begrenzt werden.

Anlass für die Umsetzung
Auf Seiten des einzelnen Betreibers wird davon ausgegangen, dass die Einrichtung einer Konvention die Effizienz des Betriebs durch folgende Maßnahmen erhöht:

- eindeutige Festlegung der Verantwortlichkeiten der einzelnen Betreiber;
- Vorhandensein von Garantien für die langfristige Verwaltung effizient gemeinsam genutzter Ressourcen;
- Austausch von Praktiken, Vokabular und einer Risikokultur mit anderen Betreibern.

Die zuständigen Behörden können den Abschluss von Konventionen fördern, um die Verantwortlichkeiten der verschiedenen Unternehmen auf großen Chemiestandorten in Bezug auf das Gesamtmanagement eines Standorts zu klären und die positiven Aspekte im Hinblick auf den Umweltschutz zu erfassen.

Beispielanlagen
- Chemiestandort Les Roches, Roussillon, Frankreich.
- Petrochemische Anlage in Lavéra, Lavéra, Frankreich.
- Chemieplattform in Villers Saint-Paul, Villers Saint-Paul, Frankreich [149, ATOFINA et al. 2003].

Referenzliteratur
[84, Richtlinie 89/391/EWG 1989] [120, Gaucher and Dolladille 2008] [149, ATOFINA et al. 2003]

3.1.4 Abwassermanagement

Beschreibung
Viele Chemiestandorte betreiben eine zentrale Kläranlage als Endbehandlungstufe. In den meisten Fällen basiert eine solche Endbehandlung auf einer biologischen Behandlung, mitunter wird jedoch nur eine physikalisch-chemische Behandlung eingesetzt.

Betriebsverfahren
Der Betrieb einer zentralen Kläranlage wird durch Betriebsverfahren geregelt, die mit den Verfahren/dem UMS (siehe Abschnitt 3.1.2) der einzelnen Anlagen/Einheiten, aus denen die Abwässer stammen, verknüpft sind. Diese Verfahren beschreiben insbesondere die notwendigen Interaktionen zwischen den Betreibern der einzelnen abwasserproduzierenden Anlagen und den zentralen Kläranlagenbetreibern. Wenn die Betreiber der einzelnen Anlagen und die Betreiber der zentralen Kläranlage zu unterschiedlichen Unternehmen gehören, werden Konventionen eingerichtet (siehe Abschnitt 3.1.3). Für den Normalbetrieb und für Stör- oder Notfallsituationen muss eine angemessene Kommunikation zwischen den Produktionsanlagen und der zentralen Kläranlage gewährleistet sein (z.B. Funk, Mobiltelefon, PC-Netzwerk).

Alle Anlagen/Einheiten oder sogar Bereiche des Chemiestandortes verfügen über örtliche Notfallverfahren, um sicherzustellen, dass mit austretenden Schadstoffen angemessen umgegangen wird; dazu gehört in der Regel die Eindämmung der Freisetzung in Auffangwannen oder Intermediate Bulk Containern (IBC) und die Benachrichtigung der Umweltabteilung, damit diese diese Abwasserströme zur Entsorgung am Standort oder außerhalb des Standorts beurteilen kann.

Steuerung von Schwankungen
Die Betreiber einer zentralen Kläranlage müssen die Schwankungen des Zulaufs zur zentralen Kläranlage so steuern, dass sie an die jahreszeitlich bedingten Schwankungen (Sommer/Winter), den An- und Abfahrvorgängen, Cleaning-In-Place (CIP), kontinuierlichen und/oder Chargenbetrieben, saisonalen Kampagnenproduktionen (z.B. Feinchemikalien) und anderen Bedingungen angepasst werden, die die Zusammensetzung des Zulaufs beeinflussen können, (siehe auch Abschnitt 3.3.2.1).
Wenn die Produktion von Chemikalien in Kampagnen organisiert ist (z.B. bei der Herstellung von organischen oder anorganischen Feinchemikalien), gibt es Verfahren zur Bewertung der Auswirkungen der Produktionsänderungen auf die Abwasserströme, die in die Kanalisation geleitet werden, um die Nutzung der zentralen Kläranlage zu optimieren und die Auswirkungen auf die Umwelt zu minimieren. Prozesswasserabflüsse werden routinemäßig aus Kampagnen analysiert, um sie auf Ähnlichkeiten zu prüfen. Änderungen an der Überwachungsstrategie/den Überwachungsverfahren/der Überwachungsausrüstung können erforderlich werden, wenn die Produktion (z. B. Prozess, Ausrüstung, Produkt) geändert wird (siehe auch Abschnitt 3.1.5.3.2).

Infolge all der möglichen betrieblichen Probleme, die die Qualität und/oder die Menge des in die zentrale Kläranlage einströmenden Abwassers beeinflussen könnten, haben die Betreiber der zentralen Kläranlage ein breites Spektrum von Emissionen für viele verschiedene Parameter zu beobachten. Um die Leistung der Kläranlage mit den sich ändernden Zulaufbedingungen zu optimieren, sind Informationen über die Auslegungsgrenzen der Kläranlage (z.B. hydraulische Kapazität, Art der Belüftung, aerobe und/oder anaerobe Behandlungsschritte), die Beeinträchtigung der Bakteriengemeinschaft/Biozönose und die örtlichen Betriebsbedingungen erforderlich.

Kenntnis der einzelnen zu behandelnden Abwasserströme

Ein effektives Abwassermanagement an einem großen Chemiestandort erfordert die Kenntnis der relevanten Parameter vor Ort, z.B. Massenströme, Konzentrationen bestimmter Einzelstoffe oder Summenparameter, Temperatur, pH-Wert, sowie Flexibilität im Umgang mit unterschiedlichen Gegebenheiten und Beziehungen zwischen verschiedenen Abwasserströmen aus den Produktionsanlagen/Einheiten. Die Bestandsaufnahme aller Fließgewässer (Fließgewässerkataster) (siehe Abschnitt 3.1.5.2.3) und die Pflege dieses Katasters ermöglicht es, die Parameter zu ermitteln, die einen Einfluss auf die Leistung der zentralen Kläranlage haben können, und alle erforderlichen Maßnahmen zu ergreifen, um ihr ordnungsgemäßes Funktionieren zu gewährleisten.

Für jedes Abwasser, das der zentralen Kläranlage zugeführt wird, arbeiten der Betreiber der zentralen Kläranlage und der Betreiber der Anlage/Einheit, aus der das Abwasser stammt, zusammen, um Abwasserspezifikationen zu erstellen, die insbesondere den Bereich jedes relevanten Parameters für das Abwasser (z.B. Durchflussmenge, pH-Wert, Temperatur, biologische Abbaubarkeit und biologische Eliminierbarkeit, Feststoffgehalt, Toxizität für Biomasse und für die Gewässer, Schwermetalle, Farbe) sowie die Art und Häufigkeit des Überwachungssystems für das Abwasser festzulegen.

Solange die Abwasserqualität innerhalb der Spezifikation liegt, kann das Abwasser in der Regel ohne weitere Kommunikation zwischen den Betreibern der Anlage/Einheit und den Betreibern der zentralen Kläranlage in die Kanalisation abgeleitet werden. Wenn das Abwasser der Spezifikation nicht entspricht und dies festgestellt wird, setzen sich die Betreiber der Anlage/Einheit, aus der das Abwasser stammt, mit den Betreibern der zentralen Kläranlage in Verbindung, um zu entscheiden, wie mit dieser neuen Situation umzugehen ist. Abwasser kann ohne jegliche Vorbehandlung in die Kanalisation geleitet werden, wenn die Behandlungskapazität der zentralen Kläranlage dies zulässt (im Hinblick auf Art und Menge des Abwassers, das in der konkreten Situation behandelt werden kann). In allen anderen Fällen wird das Abwasser in Puffertanks oder Notfallspeicherbecken zwischengespeichert. Die Notfallbecken können als Puffer dienen, um den Zulauf in die Kanalisation zu regulieren, damit die Kapazität der Kläranlage nicht überschritten wird. In den Notfallspeicherbecken kann eine Vorbehandlung durchgeführt werden.

Prüfung von Abwässern vor der Entscheidung zur Behandlung

Bevor neue Bedingungen für das Abwasser akzeptiert werden, damit es in das Kanalnetz des Standorts eingeleitet werden kann, müssen diese untersucht und/oder geprüft werden. Die Tests werden unter Aufsicht von Analyseexperten der Kläranlage und unter repräsentativen Bedingungen mit dem ursprünglichen Abwasser aus der eigentlichen zentralen Kläranlage durchgeführt. Das Abwasser wird getestet, bei Bedarf auch mit Biotests (z.B. kann ein Zahn-Wellens-Test verwendet werden). Wenn das neue Abwasser nicht akzeptabel ist, ist möglicherweise eine Vorbehandlung erforderlich oder es muss entsorgt werden.

Überwachung des Kanalnetzes des Chemiestandorts

Ein effektives Abwassermanagementsystem erfordert ein geeignetes Abwasserüberwachungssystem am Standort. Dabei geht es nicht darum, an jedem Kanalanschluss jeden Parameter zu überwachen, sondern die für ein effizientes Abwassermanagement relevanten Überwachungspunkte, Überwachungsparameter und Überwachungshäufigkeiten (z.B. kontinuierlich, Greiferprobenahme) effektiv festzulegen.

Einige Beispiele für wichtige Parameter, die überwacht werden müssen:

- der Massenstrom des Abwassers;
- die Temperatur des Abwassers;
- Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor sowie das Verhältnis zwischen diesen Parametern in der Belüftungsstufe der zentralen biologischen Kläranlage;
- pH-Wert;

- kritische (einzelne) Stoffe aus einzelnen Anlagen/Einheiten;
- Schlammaktivität (Temperatur, Zulaufkonzentration, Verweilzeit) in biologischen Kläranlagen.

Erzielte Nutzen für die Umwelt
Optimierte Leistung der zentralen Kläranlage, Vermeidung einer schlechten Umweltleistung infolge von Schwankungen in der Qualität und/oder der Menge des Zuflusses zur zentralen Kläranlage.

Medienübergreifende Effekte
Keine.

Betriebsdaten
Der Behandlungsprozess einer zentralen biologischen Kläranlage besteht aus gemischten mikrobiellen Gemeinschaften, die unter bestimmten Betriebsbedingungen in der Lage sind, die Schadstoffe abzubauen. Um die Leistung des biologischen Klärprozesses nicht zu verschlechtern, müssen die Betreiber der Kläranlage sicherstellen, dass die Betriebsanforderungen jederzeit eingehalten werden. Im Falle von Störungen der Leistung der biologischen Behandlung müssen die Betreiber die notwendigen Maßnahmen ergreifen, um die spezifische Situation effizient und rechtzeitig zu bewältigen. Als Mindestanforderung muss das C/N/P-Verhältnis bei der Zuleitung unter allen Betriebsbedingungen gewährleistet sein. Deshalb müssen die Betreiber der Kläranlagen über Informationen über die einströmenden Abwässer und über den Betrieb von Vorbehandlungsanlagen innerhalb der Chemieanlagen verfügen. Bei fehlender Kohlenstoffquelle für die Denitrifikation und/oder der Nährstoffe (N, P) sollten die Betreiber eine Zufuhr (z.B. Nebenprodukte, konzentrierter Abwasserstrom) bereitstellen, um die fehlende Menge auszugleichen. Im Hinblick auf die Aufrechterhaltung des C-Verhältnisses in der zentralen Kläranlage können verschiedene Abfälle, die eine Kohlenstoffquelle enthalten, verwendet werden, die Abbaubarkeit der Abfallstoffe in der biologischen Behandlung bestimmt daher, ob sie als Zulauf verwendet werden können oder nicht.

Um eine gute Leistung für die biologische Behandlung der biologischen Kläranlage zu gewährleisten, sollten das C/N/P-Verhältnis, das Alter des Schlamms, die Struktur der Schlammflocken, die Anpassungszeit an Schwankungen der Zuläufe, toxische und/oder hemmende Einflüsse unter Kontrolle gehalten werden.

Wenn eine Vorbehandlungsanlage (z.B. Destillationsanlage) zur Reduktion von Ammoniakstickstoff (NH_4-N) in einer chemischen Anlage/Einheit in einer Situation installiert und betrieben wird, in der die zentrale biologische Kläranlage möglicherweise TKN (C/N/P-Verhältnis) benötigt, kann der Betreiber der zentralen Kläranlage verlangen, die Vorbehandlungsanlage nicht zu betreiben und das ammoniakreiche Abwasser in die Kanalisation zu leiten. In diesem Fall braucht die zentrale Kläranlage keine zusätzlichen Nährstoffe, z.B. Harnstoff oder HNO_3 zu verwenden, der Betreiber der chemischen Anlage spart Energie für die Vorbehandlung des Abwassers, und es fällt kein Abfall an. Eine hohe Stickstoffkonzentration im einzelnen Abwasserstrom kann zugelassen werden, wenn der Massenstrom innerhalb des gesamten Abwasserzulaufs ausgeglichen und im Puffer vor der Belüftung homogenisiert wird (Kläranlage Nr. 21) [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013].

Abwässer aus der Abschlämmung geschlossener Kühlkreisläufe, die Phosphor enthalten, können aus dem gleichen Grund in die zentrale biologische Kläranlage eingeleitet werden (C/N/P-Verhältnis). Die Verwendung einer zusätzlichen Zufuhr, z.B. von H_3PO_4, kann vermieden und die direkte Einleitung von Phosphor in den Vorfluter reduziert werden (Kläranlage Nr. 21) [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013].

Umgang mit nicht routinemäßig anfallenden Abwässern
Nicht-routinemäßig anfallende Abwässer (d.h. Nebenprodukte, fehlgeschlagene Produktionsläufe usw.) werden von der Umweltabteilung auf der Grundlage von Informationen, die u.a. Folgendes beinhalten, auf ihre Einleitung in die Kanalisation hin bewertet:

- Gesundheits- und Sicherheitsdaten (zum Schutz des Betriebspersonals, insbesondere derjenigen, die in der zentralen Kläranlage und am Kanalisationsnetz arbeiten);
- Daten zur Toxizität des Abwassers;
- Daten zur biologischen Abbaubarkeit/Bioelimination für jeden Abwasserstrom;
- Geruchsschwellenwert;
- Reinigungsgrad der zentralen Kläranlage.

Abwasserströme werden nur dann in die Kanalisation eingeleitet, wenn nachgewiesen werden kann, dass die zentralen Abwasserbehandlungsprozesse des Standorts die Einleitung bewältigen können. Im Zweifelsfall werden die Abwasserströme vor der Entscheidung über die Behandlung vom Standort zur Entsorgung oder zur Überprüfung in ein Zwischenspeicherbecken geleitet.

Anwendbarkeit
Gilt für alle Chemiestandorte, die in eine zentrale Kläranlage einleiten.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Effizientes Abwassermanagement.

Beispielanlagen
Kläranlage Nr. 21 [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013].

Referenzliteratur
[222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013] [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009]

3.1.5 Managementinstrumente

3.1.5.1 Übersicht

Zur Durchführung eines UMS im Sinne der strategischen Schritte (siehe Abbildung 3.1) werden verschiedene Instrumente (Management- und ingenieurmäßige Instrumente) angewandt. Diese können grob eingeteilt werden in:

- Instrumente für die Bestandsaufnahme, die detaillierte Informationen über den Ort, die Produktion, die Umweltverhältnisse, die Emissionen usw. einer Chemieanlage liefern und so zur Ermittlung von Emissionen, die vermieden oder reduziert werden können, beitragen (siehe Abschnitt 3.1.5.2);
- betriebliche Managementinstrumente, die zu Entscheidungen bei der Planung, Auslegung, Ausführung, Betrieb und Verbesserung von Anlagen zur Vermeidung von Umweltverschmutzung und/oder zur Behandlung von Emissionen beitragen (siehe Abschnitt 3.1.5.3);
- strategische Instrumente, die sich auf die integrierte Organisation und Durchführung des Emissionsmanagements am gesamten Chemiestandort erstrecken (siehe Abschnitt 3.1.5.4);
- Sicherheits- und Notfallinstrumente, die für die Behebung von Störungen und von unvorhergesehenen Ereignissen erforderlich sind (siehe Abschnitt 3.1.5.5).

3.1.5.2 Managementinstrumente für die Bestandsaufnahme

3.1.5.2.1 Übersicht

Zum Betrieb eines Industriestandorts in Übereinstimmung mit einem guten UMS ist es unerlässlich, über detaillierte und klare Informationen zu verfügen über:

- den Standort und seine Umweltsituation;
- die Produktionsprozesse;
- die Verschmutzungscharakteristiken der einzelnen Produktionsprozesse;
- die Charakteristiken der Emissionsströme;
- örtliche Faktoren.

Ohne dieses Wissen ist die Entwicklung einer schlüssigen, wirksamen und kostengünstigen Strategie zur Vermeidung oder Reduktion der Emissionen nicht möglich. Obwohl die Quantifizierung aller der in den Emissionsströmen auftretenden Schadstoffe oft praktisch unmöglich ist, kann normalerweise ein Weg zur Reduzierung der notwendigen Parameter (z. B. Anzahl der Messungen) ohne relevanten Informationsverlust gefunden werden.

3.1.5.2.2 Bestandsaufnahme für einen Standort

Beschreibung
Eine Bestandsaufnahme für einen Standort besteht aus folgenden Informationen:

- geografische Lage der Anlage/des Standorts und der Produktionseinheiten (Landkarte und Lageplan);
- Klima, geographische Verhältnisse, Qualität des Bodens und des Grundwassers, Nachbarschaft, betroffener Vorfluter;
- Größe des Standorts (gesamte Fläche, bebaute Fläche, entwässerte Fläche, versiegelte Fläche);
- Anzahl der Beschäftigten;
- Produktionsanlagen;
- Liste der Produktionsanlagen, die folgende Daten zu jeder Anlage umfasst:
    - Klassifizierung der Produktionsanlagen entsprechend der IE-Richtlinie (2010/75/EU), Anhang I, Nr. 4. Chemische Industrie, Abschnitte 4.1–4.6 [5, Richtlinie 2010/75/EU 2010],
    - Spezifische Angaben zur Produktionsanlage;
- Informationen zu den Produktionsprozessen; für jeden Prozess sollten folgende Informationen vorhanden sein:
    - eine kurze Beschreibung,
    - vereinfachte Verfahrensschemata mit Angabe der Quellen der Abfallströme,
    - Details zu den chemischen Reaktionen (Haupt- und Nebenreaktionen) und damit zusammenhängende Vorgänge,
    - Informationen zu Hilfsstoffen, Zwischen- und Endprodukten,
    - Betriebsweise (kontinuierliche oder diskontinuierliche Prozesse oder Betrieb in Kampagnen),
    - potenziell mögliche Gefahrensituationen (unbeabsichtigte Freisetzungen, Leckagen);
- Entwässerungssystem (Kanalisation, Kläranlage, Regenwasserkanalisation).

Erzielte Nutzen für die Umwelt
Eine Bestandsaufnahme für einen Standort ist ein Instrument, das der Betriebsleitung helfen soll, effektiver und schneller auf Umweltprobleme zu reagieren. Eine Bestandsaufnahme für einen Standort hilft bei der Bestimmung und Einstufung der Bedeutung der Umweltauswirkungen des Standorts und bei der Umsetzung eines wirksamen UMS zu deren Bewältigung (siehe Abschnitt 3.1.2).

Medienübergreifende Effekte
Es gibt keine medienübergreifenden Effekte im Zusammenhang mit einer Bestandsaufnahme für einen Standort.

Betriebsdaten
Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit
Die Technik gilt für neue und bestehende Anlagen.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Die Verbesserung des Umweltmanagementsystems ist der wichtigste Anlass für die Umsetzung der Technik.

Beispielanlagen
Es liegen keine Informationen vor.

Referenzliteratur
[5, Richtlinie 2010/75/EU 2010]

3.1.5.2.3 Bestandsaufnahme der Abwasser- und Abgasströme (Kataster)

Beschreibung
Die Zusammenstellung der relevanten Basisdaten zur Zusammensetzung und Menge der Abwasser- und Abgasströme – jeder einzeln für sich – wird in Form einer Bestandsaufnahme oder eines Katasters der Abwasser- und Abgasströme (Abwasserkataster, Abgaskataster) bewerkstelligt. Die emittierten Ströme werden entsprechend ihrer Herkunft, d. h. des Produktionsprozesses, aus dem sie resultieren, aufgelistet. Dies ist ein Schlüsselelement bei der Bewertung ihres Belastungsgrads und der Art der Schadstoffe sowie der Möglichkeiten zur Reduktion der Schadstoffe an der Quelle. Die Herkunft des Abwassers ist in Abschnitt 1.4.2, aufgelistet, die des Abgases in Abschnitt 1.4.3. Bestandsaufnahmen oder Kataster der Abwasser- und Abgasströme bilden die Grundlage für Strategien zur Abwassertrennung und -vorbehandlung (siehe Abschnitte 3.1.5.3.4.2 und 3.1.5.3.5.2).

Wenn Abwässer in einer zentralen Kläranlage weiterbehandelt werden, ermöglicht die Erstellung und Pflege einer Bestandsaufnahme oder eines Katasters der Abwasser- und Abgasströme die Ermittlung der Schadstoffe/Parameter, die einen Einfluss auf die Leistung der zentralen Kläranlage haben können, so können dann alle erforderlichen Maßnahmen ergriffen werden, um den ordnungsgemäßen Betrieb der Kläranlage zu gewährleisten. In diesem Zusammenhang ist eine Bestandsaufnahme oder ein Kataster der Abwasser- und Abgasströme eine Technik, die im Rahmen von Konventionen verwendet wird (siehe Abschnitt 3.1.3).

Eine Bestandsaufnahme oder ein Kataster der Abwasser- und Abgasströme befasst sich mit den folgenden Aspekten, sofern sie für die besonderen örtlichen Bedingungen relevant sind:

- Informationen über den chemischen Produktionsprozess, wie:
  - chemische Reaktionsformeln mit den Ausgangsverbindungen, Produkten und Nebenprodukten;
  - vereinfachtes Verfahrensfließbild für die betreffende Produktionsanlage, den Reaktor, die Produktaufarbeitung und Produktisolierung und Darstellung der genauen Herkunft der verschiedenen Emissionsquellen;
  - Beschreibung der prozessintegrierten Techniken und der Abwasser-/Abgasbehandlung an der Quelle einschließlich ihrer Leistungen;

- möglichst umfassende Informationen über die Eigenschaften der Abwasser- und Abgasströme, wie:
  - Angaben zur Konzentration und Fracht der bedeutenden Inhaltsstoffe/Parameter und ihre Schwankungsbreite (einschließlich Messverfahren und Häufigkeit);
  - Massenströme und ihre Schwankungsbreite (z. B. stoßweise, kontinuierlich oder diskontinuierlich);
  - Temperatur;
  - pH-Wert (für Abwasser);
  - Leitfähigkeit (bei Abwasser);
  - Brennbarkeit (bei Abgas);
  - Explosionsgrenzen (untere Explosionsgrenze – LEL – und obere Explosionsgrenze – HEL);
  - Reaktionsfähigkeit (bei Abgas);
  - relevante Schadstoffe und/oder Parameter, wie:
    - CSB/TOC, NH_4-N, NO_3-N und NO_2-N, Phosphor, Schwermetalle, halogenierte Kohlenwasserstoffe, persistente organische Schadstoffe (POP) – falls zu erwarten – und Toxizität des Abwassers;
    - Chlor, Brom, Fluor, Chlorwasserstoff, Schwefeloxide (SO_X), Schwefelwasserstoff, Mercaptane, Kohlenmonoxid, Stickoxide (NO_X), Staub, Schwermetalle und ihre Verbindungen, flüchtige organische Stoffe (VOC) im Abgas;
  - Angaben zur biologischen Abbaubarkeit (bei Abwasser), wie:
    - BSB-Konzentrationen;
    - Ergebnisse aus dem modifizierten Zahn-Wellens-Test;
    - refraktäre CSB/TOC-Frachten;
    - Potenzial der Denitrifikationshemmung;
  - Auftreten anderer Stoffe (bei Abgas), die einen Einfluss auf das Behandlungssystem oder auf die Sicherheitsaspekte, wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf und/oder Staub, haben können.

Der Zweck einer Bestandsaufnahme der Abwasser- und Abgasströme ist die Feststellung der wichtigsten Emissionsquellen (für jedes Medium, Abwasser und Abgas) und die Möglichkeit der Priorisierung der zu ergreifenden Maßnahmen zur Verminderung der Emissionen. Im Allgemeinen handelt es sich um ein Vorgehen in vier Schritten:

- Auflistung der Emissionsquellen;
- Untersuchung der Ursachen der Emissionen für jede Quelle;
- Quantifizierung der Emissionsmengen für jede Quelle;
- Validierung der Ergebnisse über Massenbilanz(en), deren Umfang von mehreren Faktoren (z.B. Art des Schadstoffs, Häufigkeit der Emissionen) abhängt.

Eine geeignete Rangliste der einzelnen definierten Teilströme (d. h. die einzelnen Abwasser- und Abgasteilströme) in Verbindung mit ihren Charakteristiken und ihren Schadstofffrachten ist der entscheidende Teil der Bestandsaufnahme und eine zielführende Grundlage für die

Ermittlung des weiteren Potenzials zur Reduzierung der Emissionen. Die entsprechenden Ströme oben auf der Rangliste sind die wichtigsten Kandidaten für die wirksamsten Maßnahmen zur Emissionsreduktion.

Bei Chemiestandorten können Maßnahmen zur Emissionsreduktion am besten für solche chemischen Prozesse umgesetzt werden, bei denen ein optimales Verhältnis von Umweltnutzen und Kosten erreicht wird. Bei bestehenden Anlagen könnten nicht optimale Eliminationsraten für untergeordnete Emissionsströme mit unbedeutenden Frachten toleriert werden, wenn dafür die Anstrengungen auf diejenigen Ströme konzentriert werden, die bedeutende Frachten aufweisen. Dadurch werden die Emissionen und die Umweltauswirkung insgesamt reduziert.

Erzielte Nutzen für die Umwelt
Zu den erzielten Nutzen für die Umwelt gehört die Verringerung der Emissionen in Wasser und/oder Luft. Die Ermittlung relevanter Abwasser-/Abgasströme ist eine Voraussetzung für ein effizientes Abwasser-/Abgasmanagement und für die Reduzierung von Emissionen durch technische Maßnahmen und Managementmaßnahmen.

Medienübergreifende Effekte
Mit dieser Technik sind keine medienübergreifenden Effekte verbunden.

Betriebsdaten
An einem großen Chemiestandort in Deutschland (ca. 30 verschiedene Unternehmen und 100 Produktionsanlagen) enthält das Abwasserkataster eine Bewertung aller relevanten Punktquellen an den verschiedenen Prozessstufen. Da der organische Gehalt am Auslass der Endbehandlung an diesem Beispielstandort relativ gering ist (CSB < 75 mg/l) und der Abwasserablauf keine Toxizitätsprobleme aufweist, ist das Abwasserkataster weniger detailliert und enthält je nach der Vielfalt der anfallenden Abwässer 1-15 Abwasserströme pro Produktionseinheit. Die Behörden erhalten alle drei Jahre aktualisierte Daten oder wenn größere Änderungen umgesetzt werden. [134, LANUV NRW 2008].

Das Abwasserkataster beinhaltet eine Bewertung des Abwasservolumens und der Schadstoffkonzentrationen/-frachten an den verschiedenen Quellen. Es enthält für das jeweilige Jahr Durchschnittsdaten über die Abwassermenge und -fracht und die Konzentrationen von TOC, AOX sowie der häufigsten Schwermetalle (d.h. Hg, Cd, Cu, Ni, Pb, Cr, Sn, Zn) und der wichtigsten Verbindungen, von denen bekannt ist, dass sie im Abwasser vorhanden sind (z.B. BTEX, organische Produkte, Salze, Stickstoffverbindungen als Gesamtstickstoff), die aus den verschiedenen Quellen stammen. Ein weiterer Punkt sind prioritäre Schadstoffe. Die Ergebnisse der Beispielanlage werden diskutiert in [134, LANUV NRW 2008].

Das Kataster enthält auch die Ergebnisse einer systematischen Bewertung der Durchführbarkeit potenzieller produktionsintegrierter Maßnahmen zur Abwasservermeidung und/oder zur Reduzierung von Schadstofffrachten (siehe Abschnitt 3.3).

Ein Beispiel für die Grunddaten über die Zusammensetzung und Menge der Abwässer aus einer Mehrzweckanlage finden Sie im BVT-Merkblatt [105, COM 2006] für OFC.

Anwendbarkeit
Die Technik ist allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Bestandsaufnahmen/Kataster können zur Bewertung der Umsetzung der BVT verwendet werden und können grundlegende Informationen für die Behörden darstellen, um Emissionsgrenzwerte für die Gesamtfrachten auf der Grundlage von Ausgleichsmodellen festzusetzen. [134, LANUV NRW 2008].

Beispielanlagen
Chemiepark Marl, Nordrhein-Westfalen, Deutschland [134, LANUV NRW 2008].

Referenzliteratur
[105, COM 2006] [134, LANUV NRW 2008]

3.1.5.2.4 Massenbilanzen

Beschreibung
Massenbilanzen sind eine Grundlage für das Verständnis der Prozesse an einem Standort und für die Entwicklung von Verbesserungsstrategien. Für eine vollständige Massenbilanz muss der Input dem Output entsprechen. Tabelle 3.2 zeigt die typischen Elemente einer Massenbilanz. Nicht jeder Ausgabepfad ist in jedem Fall relevant (z.B. können Schwermetalle nicht zerstört werden).

Tabelle 3.2: Typische Elemente einer Massenbilanz

Input	Output
- Entnahme aus dem Lager - Einkäufe - Produktion - Recycling/Wiederverwendung aus anderen Prozessen	- Einlagerung - Verbrauch - Vernichtung - Recycling/Wiederverwendung für andere Prozesse - Verluste an Luft - Verluste an Wasser - Entsorgung

Eine Lösungsmittelbilanz gemäß Teil 7 von Anhang VII der IED (2010/75/EU) stellt ein Beispiel für eine Massenbilanz dar [5, Richtlinie 2010/75/EU 2010].

Erzielte Umweltnutzen
Massenbilanzen sind für das Verständnis der Prozesse vor Ort und die Entwicklung von Verbesserungsstrategien unerlässlich.

Medienübergreifende Effekte
Es gibt keine medienübergreifende Wirkungen.

Betriebsdaten
Ein Beispiel für eine Wasserbilanz für die Düngemittelproduktion ist im BVT-Merkblatt [102, COM 2007] für die Herstellung anorganischer Grundchemikalien: Ammoniak, Säuren und Düngemittel (Large Volume Inorganic Chemicals. Ammonia, Acids and Fertilisers = LVIC-AAF) enthalten.

Quecksilberbilanzen sind ein häufig verwendetes Instrument in Chloralkalianlagen mit Quecksilberzellen [110, COM 2014] [124, Euro Chlor 2010].

Anwendbarkeit
Diese Technik kann in einigen Fällen nützliche Einsichten in einen Prozess liefern. Massenbilanzen sind sehr zeitaufwändig, und dies ist eine Einschränkung ihrer Verwendung. Massenbilanzen sind im Allgemeinen nicht genau genug, um die Emissionen einer chemischen Anlage zu quantifizieren.

Wirtschaftlichkeit
Es sind zusätzliche Messungen (und somit Kosten) erforderlich und daher wird zusätzliches Personal benötigt.

Anlass für die Umsetzung
Der wichtigste Anlass für die Umsetzung der Technik sind die von den Behörden auferlegten Berichtspflichten sowie die Entwicklung von Verbesserungsstrategien zur Verringerung der Umweltverschmutzung.

Beispielanlagen
Quecksilberzellen-Chloralkalianlagen.

Referenzliteratur
[5, Richtlinie 2010/75/EU 2010] [102, COM 2007] [110, COM 2014] [124, Euro Chlor 2010]

3.1.5.3 Betriebliche Managementinstrumente

3.1.5.3.1 Übersicht

Während die Managementinstrumente für die Bestandserhebung (siehe Abschnitt 3.1.5.2) alle notwendigen Informationen liefern, ohne die keine Entscheidungen über die wirtschaftliche Vermeidung von Rückständen, die Minimierung und/oder Behandlung vorstellbar sind, stellen die betrieblichen Managementinstrumente eine Grundlage zur Verfügung, diese Entscheidungen in die Tat umzusetzen.

3.1.5.3.2 Verwaltung von Änderungen, die Prozess- und/oder Anlagenänderungen beinhalten

Beschreibung
Änderungen, die Prozess- und/oder Anlagenänderungen beinhalten, sind in der chemischen Industrie relativ häufig, z.B. zur Verbesserung der Leistung/Effizienz der Produktion, zur Erhöhung der Sicherheit, zur Ermöglichung der Herstellung neuer oder modifizierter Produkte, zur Senkung der Wartungs- oder Betriebskosten und zur Verbesserung des Umweltschutzes. Darüber hinaus werden Änderungen durchgeführt, um Marktstrategien gerecht zu werden, die Änderungen der Produktqualität und/oder die Neuzuweisung der Produktion und folglich die Verlagerung von Prozessen auf andere Anlagen beinhalten können. Änderungen werden auch im Rahmen der Stilllegung der Anlage durchgeführt.

Modifikationen können als geringfügig oder groß, oder als wesentlich oder nicht wesentlich eingestuft werden, im Allgemeinen auf der Grundlage der folgenden Kriterien:

- die voraussichtlichen Auswirkungen der Änderungen auf die Sicherheit der Anlage, einschließlich der Prozesse als auch der Fragen der Sicherheit am Arbeitsplatz;
- die wahrscheinlichen Auswirkungen der Veränderungen auf die Umwelt (Luft, Wasser, Abfall, Energie- und Rohstoffverbrauch);
- das Ausmaß und die Komplexität der Änderungen.

Gemäß der IE-Richtlinie (2010/75/EU) unterliegen wesentliche Änderungen innerhalb einer IED-Anlage oder eines IED-Werks der vorherigen Genehmigung durch die zuständige Behörde [5, Richtlinie 2010/75/EU 2010].

Anlagenänderungen werden mit dem Ziel geplant und durchgeführt, die Anlagen in Übereinstimmung mit Gesetzen, Rechtsvorschriften und Normen (sowohl interne Normen als auch Industrienormen) zu erhalten, die Umwelt zu schützen und ein angemessenes Maß an Zuverlässigkeit und Sicherheit beim Betrieb der Anlage zu gewährleisten.

Die Gesamtabwasserbewertung (GAB, siehe Abschnitt 3.2.2.3) ist ein Instrument, das in einigen Mitgliedstaaten (z.B. Schweden) im Genehmigungsverfahren eingesetzt wird, um zu überprüfen, ob die Umsetzung von Prozessänderungen die Umwelt beeinträchtigt oder nicht.

Managementverfahren für Anlagenänderungen sind als Teil des UMS zur Verwaltung von Anlagenänderungen vorhanden (siehe Abschnitt 3.1.2, Punkt „c“). Ein effektives Management von Änderungen wird im Allgemeinen durch die Umsetzung und Weiterverfolgung geeigneter Verfahren zur Überprüfung und Kontrolle der geplanten Änderungen bereits in der sehr frühen Phase der Investitionsplanung erreicht.

Bei Änderungen, die Verfahrens- und/oder Anlagenmodifikationen beinhalten, werden sowohl organisatorische Aspekte als auch Aspekte des menschlichen Faktors berücksichtigt, insbesondere wenn die Änderungen aufgrund der oben genannten Kriterien als wesentlich eingestuft werden.

Ein Beispiel für einen Arbeitsablauf für die Verwaltung von Änderungen finden Sie in Abbildung 3.2.

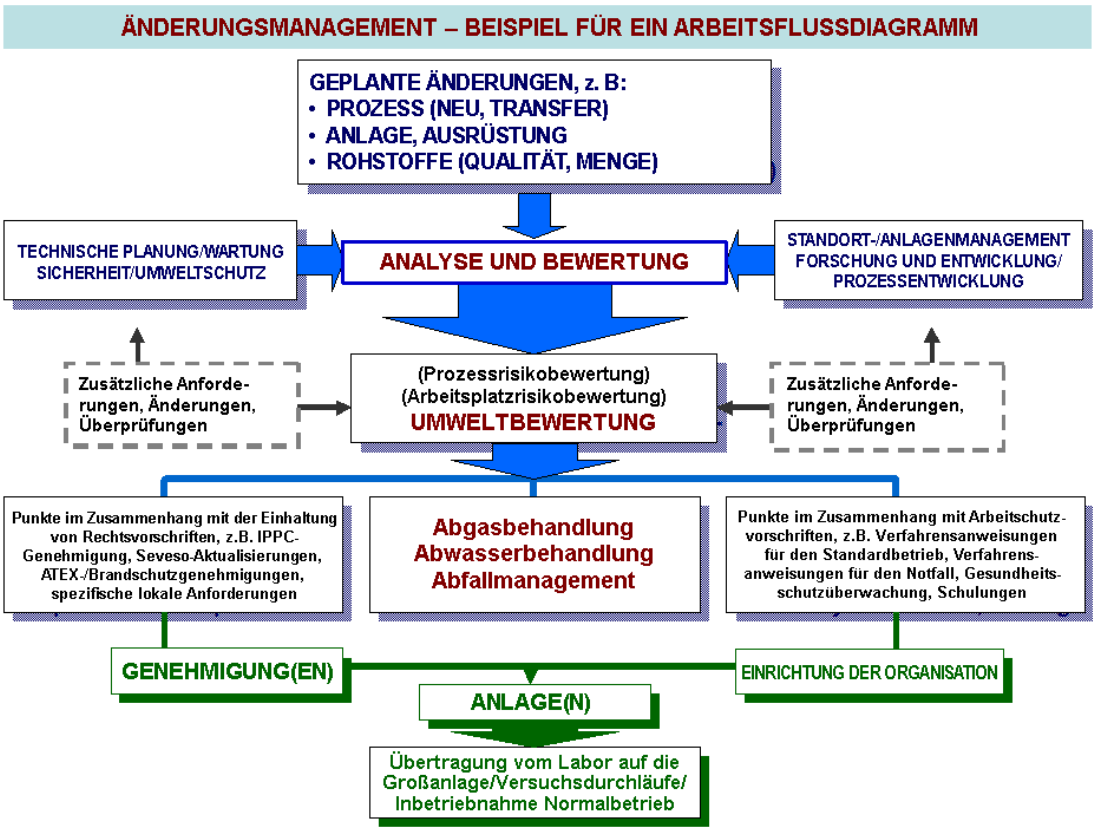


Abbildung 3.2: Beispiel-Arbeitsablauf für die Verwaltung von Änderungen

Erzielte Nutzen für die Umwelt

Eine angemessene Verwaltung der Änderungen minimiert die Umweltauswirkungen bei Durchführung von Anlagenänderungen.

Medienübergreifende Effekte

Es werden keine medienübergreifenden Effekte für wahrscheinlich gehalten.

Betriebsdaten

Beispiele für Anlagenmodifikationen oder Anlagenänderungen sind in der folgenden Liste aufgeführt (die Liste ist nicht erschöpfend):

- die Installation/Stilllegung von Maschinen/Anlagen (z.B. Pumpe, Wärmetauscher, Filter, Ventil, Instrumentierung, Speichertank, Behälter);
- die Änderung von Verbindungen zwischen Anlagen/Prozessen/Systemen/Komponenten;
- die Änderung von Einstellparametern der Prozesssicherheits-Steuerungseinrichtungen (z.B. Einstelldruck von Sicherheitsventilen, Berstscheiben, Druck-, Temperatur- und Pegelstandmesseinrichtungen);
- die Modifikation von Logikkreisen (Interventionsmodus der Instrumentierung);
- das Ersetzen von Maschinen/Anlagen durch andere Alternativen;
- die Reparatur von Maschinen/Ausrüstung, wenn der Eingriff zu maßgeblichen Änderungen der Merkmale und/oder Leistungen führt (z.B. Reparatur eines Rührwerks mit Änderung der Typologie, Reparatur einer Pumpe, die zu deutlich anderen Leistungsmerkmalen führt).

Beispiele für Änderungen, die im Allgemeinen nicht als maßgebliche Änderungen angesehen werden, werden nachstehend aufgeführt:

- das Ersetzen von Maschinen/Anlagen durch identische oder solche mit den gleichen Merkmalen;
- die Reparatur von Maschinen/Anlagen, die die gleichen Leistungsmerkmale aufweisen;
- die Durchführung der ordentlichen, außerordentlichen, programmierten und vorbeugenden Instandhaltungsarbeiten ohne Änderung der ursprünglichen Merkmale der zu instandzuhaltenden Maschinen/Anlagen.

Anwendbarkeit
Die Verwaltung von Änderungen gilt für alle Anlagen. Das Ausmaß, in dem Managementverfahren für den Umgang mit Anlagenänderungen ausgereift sind, hängt vor allem von Größe und Art des Betriebs ab (d.h., die in großen Seveso-Anlagen eingesetzten Verfahren sollten ausgereifter sein als die Verfahren in kleinen Nicht-Seveso-Anlagen).

Wirtschaftlichkeit
Es werden keine relevanten Zusatzkosten erwartet. Es werden Kosteneinsparungen erwartet.

Anlass für die Umsetzung
Zu den Anlässen für die Umsetzung gehören die Minimierung der Umweltauswirkungen und die Einhaltung der Rechtsvorschriften.

Beispielanlagen
Mehrere IED-Anlagen, insbesondere Seveso-Anlagen.

Referenzliteratur
[5, Richtlinie 2010/75/EU 2010] [156, Grandi 2008]

3.1.5.3.3 Festlegung und regelmäßige Überprüfung von internen Zielsetzungen oder Programmen

Beschreibung
Ein UMS (siehe Abschnitt 3.1.2) erfordert die Erstellung eines Umweltprogramms, das globale, langfristige und interne, standortspezifische Ziele festlegt. Die globalen und langfristigen Ziele sind Teil der Firmenpolitik und sind deshalb in diesem BVT-Referenzdokument nicht enthalten, aber es wird betont, dass eine solche Politik ein notwendiges Element ist.

Die Parameter für die internen Zielsetzungen sollten entsprechend ihrer Bedeutung ausgewählt werden. Zur Begrenzung der Anzahl der Parameter sollte der Zweck der Festlegung von Zielen

im Blick behalten werden, d. h. es sollte ein optimaler Betrieb der Produktion und der Techniken zur Emissionsverminderung sichergestellt werden, bei gleichzeitiger Minimierung der Umweltauswirkung als Ganzes. Normalerweise ist die Festlegung von Zielniveaus für jegliche in Frage kommende Parameter nicht notwendig, sondern die Verwendung von Leitparametern zur Charakterisierung der Emissionen. Die messbaren Zielwerte sollen in solch einer Art und Weise festgelegt werden, dass die Grenzwerte an der Emissionsstelle sowie die spezifischen örtlichen Bedingungen sicher eingehalten werden können.

Der dynamische Prozess zur Festlegung von Zielwerten, bei dem die chemische Industrie und die zugrunde gelegten Produktionsbedingungen Gegenstand kontinuierlicher Entwicklung und permanenter Änderungen sind, beinhaltet eine regelmäßige Überprüfung, ungeachtet der Einführung neuer gesetzlicher Anforderungen. Deshalb ist die Festlegung eines Programms zur Bewerkstelligung dieser Änderungen erforderlich. Das Ziel der regelmäßigen Überprüfung ist die kontinuierliche Verbesserung der Umweltleistung eines Chemiestandorts als Ganzes. Zur Erreichung dieses permanenten Ziels sollte ein Reduktionsprogramm aufgestellt werden, das folgende Elemente enthält:

- Eine wiederkehrende Beurteilung der Umweltmanagementpraxis in Verbindung mit der Betriebsweise und der Anlagenausrüstung unter Berücksichtigung von:
  - Umweltauswirkungen,
  - geänderte rechtliche Anforderungen,
  - öffentliche Bedenken,
  - Einführung eines ständigen Verbesserungsprozesses;
- Anreize für die Einführung wirtschaftlicher Maßnahmen und Ermittlung bedeutender Beiträge zur Emissionsreduzierung, wie:
  - Umlage der Kosten für die Abwasser- und Abgasbehandlung durch Einführung eines Abrechnungssystems, z. B. die Einführung eines internen „Verursacher (der Verschmutzung)-Zahlt-Prinzips“ für die Ableitung aus einzelnen Produktionseinheiten, die intern mit den Kosten für die Behandlungsanlagen entsprechend ihrem Verschmutzungsanteil verrechnet werden; dies ist ein geeigneter Anreiz zur Minimierung der Emissionen und auch zur Reduktion der anteiligen Behandlungskosten für die Produktionseinheit;
  - interne Belohnungen (Bonuszahlung) für betriebliche Verbesserungsvorschläge durch die Beschäftigen;
  - interner Wettbewerb für die Verminderung von Betriebsstörungen und -unfällen;
- Einbeziehung von Zielsetzungen für die Vermeidung von Emissionen bei der Auslegung von neuen oder modifizierten Anlagen und Prozessen, wie:
  - Einführung des Recyclings von Ausgangsstoffen oder Produkten, wenn Anlagenänderungen vorgesehen sind;
  - Einführung von Wassersparmaßnahmen unter den gleichen, oben genannten Bedingungen;
- vorbeugende Wartung und geeignete Überwachungstechnik zur Minimierung von Emissionen und Verlusten;
- Einführung von konstruktiven und betrieblichen Überwachungen und Vorgehensweisen mit Verfahrensvorgaben zur verstärkten Vermeidung, zur frühzeitigen Erkennung und Erfassung von unbeabsichtigten Leckagen/Freisetzungen entweder durch:
  - messtechnische Überwachung oder
  - organisatorische Maßnahmen mit Personaleinsatz, wie regelmäßige Kontrollgänge oder durch Einbau von Auffangsystemen mit ausreichendem Auffangvolumen;

- Untersuchung und Abschätzung eingetretener unbeabsichtigter Leckagen/Freisetzungen zur Ermittlung korrigierender Maßnahmen, mit denen ihr Wiederauftreten verhindert wird;

- Unterrichtung der Beschäftigen und der Öffentlichkeit mit Informationen über Emissionen, erzielte Fortschritte bei der Reduktion von Emissionen und Zukunftspläne, die einen klar strukturierten Dialog zu den Anliegen und Ideen, sowohl der Beschäftigten als auch der Öffentlichkeit beinhalten sollten.

Die Überprüfung soll zu Entscheidungen zur Änderung oder gar zur Anpassung der Zielsetzungen oder der Umweltpolitik führen.

Erzielte Nutzen für die Umwelt
Diese Technik soll der Betriebsleitung helfen, effektiver und schneller auf Umweltprobleme zu reagieren und somit die Auswirkungen des Betriebs der Anlage auf die Umwelt insgesamt zu minimieren.

Medienübergreifende Effekte
Mit dieser Technik sind keine medienübergreifenden Effekte verbunden.

Betriebsdaten
Es gibt verschiedene Arten von Zielsetzungen, von denen eine Art die allgemeinen Anforderungen und eine andere die standortspezifischen Standards angibt. Beispiele für allgemeine Normen sind:

- Anforderungen der Umweltqualitätsziele (EQO) oder der Umweltqualitätsstandards (EQS) sowie der Technologiestandards und der „guten Produktionspraxis (GMP)“;
- allgemeine Anforderungen an die Flussgebietsqualität (Wasserrahmenrichtlinie [28, Richtlinie 2000/60/EG 2000] oder nationale Regelungen zur Wasserqualität);
- allgemeine Anforderungen für Emissionen in die Luft, internationale oder nationale Programme;
- Anforderungen durch firmeninterne Standards für alle Standorte, unabhängig von den örtlichen Genehmigungsanforderungen.

Beispiele für standortspezifische Standards sind:

- Anforderungen durch Genehmigungsbedingungen (z. B. Sicherstellung der permanenten Einhaltung der Emissionsgrenzwerte);
- spezifische Begrenzungen des ökotoxikologischen Gehalts jeglicher Emissionen in die Umwelt gemäß den für die Umweltmedien (Oberflächenwasser, Luft) festgelegten Grenzwerte, z. B. sind in Deutschland die erreichbaren Werte für die in Gewässer eingeleiteten Abwässer:

  - Fischtest: LID = 2;
  - Daphnientest: LID = 4;
  - Algentest LID = 8;
  - Leuchtbakterientest: LID = 16;
  - Mutagenität: LID = 1,5.

  Die Toxizität wird als „Verdünnungsfaktoren“ angegeben. LID= 2 bedeutet, dass zum Überleben der Testorganismen die Originalkonzentration auf die Hälfte verdünnt wird. Siehe auch Abschnitt 3.2.2.2.

Als langfristiges Ziel für die Zukunft beabsichtigt die deutsche chemische Industrie (entsprechend der VCI-Erklärung vom Mai 2000 [93, VCI 2000]) die weitere Reduktion der toxischen Auswirkungen ihrer eingeleiteten Abwässer und berücksichtigt dafür:

- die akute Toxizität für Fische, Daphnien und Bakterien;
- die chronische Algentoxizität;
- Mutagenität.

Sie strebt dabei an, dass ihre in die Gewässer eingeleiteten Abwässer einen Verdünnungsfaktor von LID = 2 (für Mutagenität: LID = 1,5) nicht überschreiten; salzbedingte Toxizitäten werden dabei nicht berücksichtigt.

Wenn Ziele festgelegt sind, sollte auch ein Maßnahmenplan für den Fall der Überschreitung eines Zielwerts während eines bestimmten Zeitraums für einen oder mehrere Teilströme oder für die Emission in die Umwelt ausgearbeitet werden. Diese Maßnahmen müssen klar festgelegt und die Verantwortlichen und die Zuständigkeit dafür bestimmt werden.

Beispiele für interne Ziele sind:

- kontinuierliche Reduktion der Schmutzfrachten;
- Einhaltung der Genehmigungsanforderungen;
- Reduktion der ökotoxikologischen Auswirkungen (siehe Abschnitt 3.2.2.2).

Die Rolle der Überwachung bei der Zielsetzung ist in Abschnitt 3.2.2.1 dargelegt.

Anwendbarkeit
Die Technik ist allgemein auf neue und bestehende Anlagen anwendbar.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Die Verbesserung des Umweltmanagementsystems ist der wichtigste Anlass für die Umsetzung der Technik.

Beispielanlagen
Es liegen keine Informationen vor.

Referenzliteratur
[28, Richtlinie 2000/60/EG 2000] [93, VCI 2000]

3.1.5.3.4 Wahl der Behandlungsmöglichkeiten

3.1.5.3.4.1 Übersicht

Mit den notwendigen Informationen über die von einem Chemiestandort ausgehenden Emissionen und den festgelegten Umweltzielen und –anforderungen besteht der nächste Schritt in der Auswahl von geeigneten Behandlungsmöglichkeiten. Das übliche Ziel besteht in der Ermittlung eines wirtschaftlichen Behandlungsverfahrens, das ein Höchstmaß an Umweltleistung bietet. Eine zweckdienliche Auswahl erfordert normalerweise Behandelbarkeits- und/oder Pilotstudien.

Die verfügbaren Behandlungsmaßnahmen werden im Allgemeinen nach folgenden Gesichtspunkten beurteilt und ausgewählt:

- die Charakteristiken des Emissionsmassenstroms, z. B.:
  - Volumenstrom,
  - Konzentration und Eigenschaften der Schadstoffe,
  - Auftreten von Verunreinigungen (z.B. Dampf, Öl),

  - Temperatur,
  - Druck,
- die Menge des Anteils, der eine Behandlung erfordert;
- die zu erreichenden Ziele, wobei die Rückgewinnung von Schadstoffen Vorrang hat;
- rechtliche Anforderungen;
- die für einen bestimmten Fall zur Verfügung stehenden Behandlungsmöglichkeiten.

Der Beurteilungs- und Auswahlprozess – die benötigten Daten stammen aus der Bestandsaufnahme/Kataster der Abwasser- und Abgasströme (siehe Abschnitt 3.1.5.2.3) – führt stets zu zusätzlichen, standortspezifischen Schlussfolgerungen, die zu berücksichtigen sind, deren Schlüsselfaktoren von Standort zu Standort unterschiedlich sind, z. B.:

- örtliche Lage der Anlage;
- Größe und räumliches Konzept des Standorts;
- gegenwärtige umweltseitige und wirtschaftliche Leistungsfähigkeit der betreffenden Anlagen, ihr Alter, Konstruktion und voraussichtliche Lebensdauer;
- Potenzial und Ausmaß der Verfahrensintegration innerhalb einer Anlage oder zwischen Anlagen;
- Art und Güte des betroffenen Umweltmediums;
- Umweltauswirkung in Folge von bestehenden oder beabsichtigten Emissionen;
- verbleibende Lebensdauer und die Leistungsfähigkeit einer bestehenden Emissionsminderungsanlage;
- Verfügbarkeit von Betriebsmitteln;
- Sicherheit;
- Begrenzungen und Einschränkungen einer Anlage durch andere rechtliche Vorgaben;
- Ergebnisse der Analyse von Verlagerungseffekten (Wasserverbrauch, Abfallanfall, Energieverbrauch);
- Investitions- und Betriebskosten.

Bei abschließenden oder zentralen Behandlungsanlagen sollten Reduktionsmaßnahmen an der Quelle in Betracht gezogen werden. Als Ergebnis der vorgenommenen Betrachtungen wird ein geeignetes Behandlungssystem unter Berücksichtigung folgender Ansätze ausgewählt:

- Reduktionsmaßnahmen an der Quelle;
- Sammel-(Kanalisations-)System;
- Behandlungsverfahren.

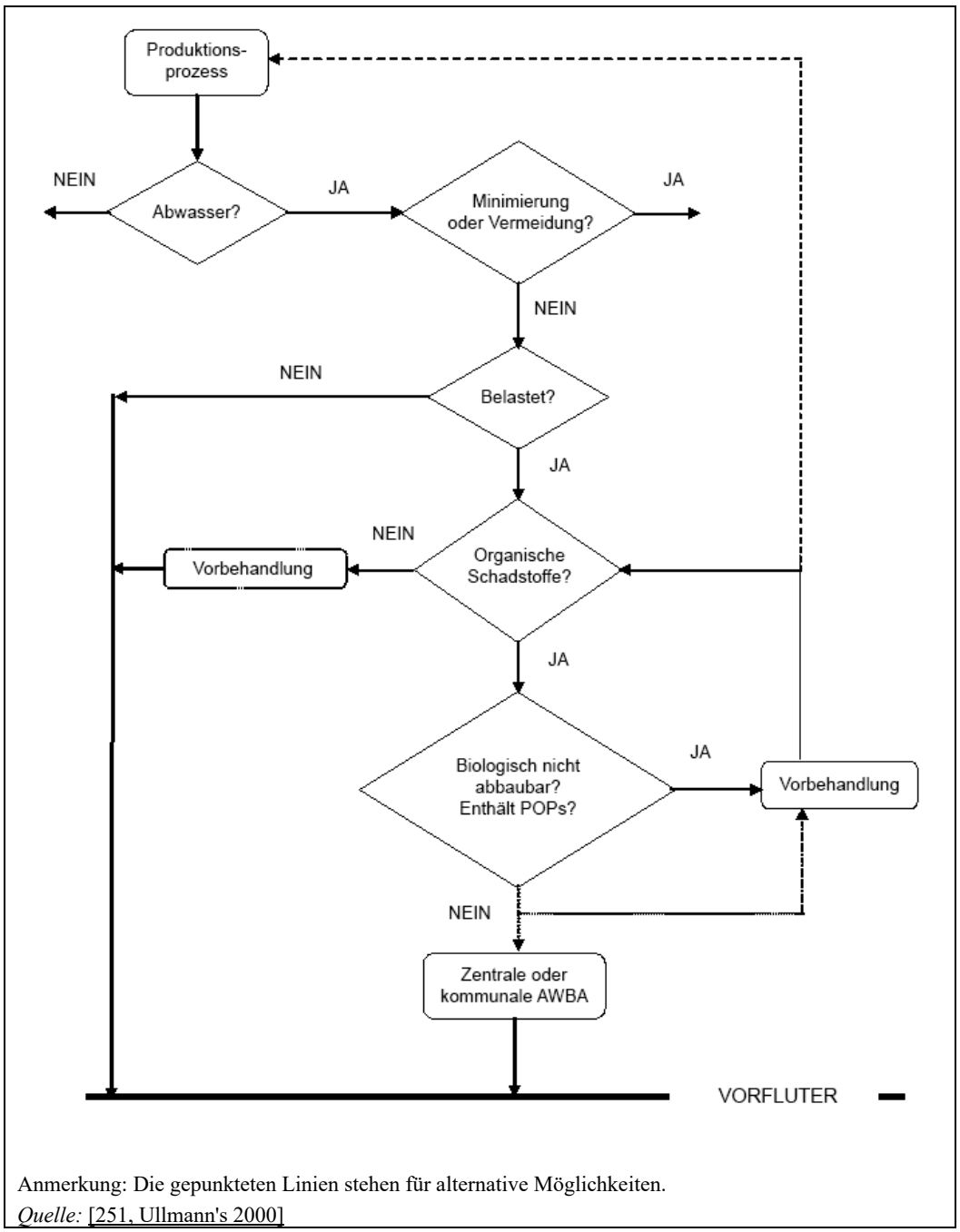
Spezielle Abwasser- und Abfallprobleme werden in den Abschnitten 3.1.5.3.4.2 und 3.1.5.3.4.3 behandelt.

3.1.5.3.4.2 Wahl des Abwasserbehandlungssystems

Abbildung 3.3 gibt einen Entscheidungsbaum für die Identifizierung eines geeigneten Abwasserbehandlungssystems für einzelne Abwasserteilströme wieder.

Den nachfolgenden Fragen, die die wichtigsten Zielsetzungen der IE-Richtlinie (2010/75/EU) enthalten – Vermeidung, Minimierung und Eindämmung der Umweltverschmutzung – sollte für jede Abwasserart nachgegangen werden:

- Kann das Ausmaß und das Niveau der Verschmutzung durch prozessintegrierte Maßnahmen oder mit anderen Mitteln reduziert oder eliminiert werden?
- Ist eine Behandlung des gesamten Abwasserstroms erforderlich oder könnte auch ein Trennsystem sinnvoll sein?
- Ist der Abwasserstrom für eine biologische Behandlung geeignet oder sollte er einer dezentralen Vorbehandlung zugeführt werden?



Anmerkung: Die gepunkteten Linien stehen für alternative Möglichkeiten.
Quelle: [251, Ullmann's 2000]

Abbildung 3.3: Entscheidungsdiagramm für die Wahl eines geeigneten Abwasserbehandlungssystems

Als Beispiel für ein Kriterium zur Priorisierung wurde in Teilen Deutschlands eine sorgfältige Untersuchung der Teilströme auf refraktäre TOC-Frachten bis in die Größenordnung von 20 – 50 kg/d vorgenommen. Andere relevante Parameter in diesem Zusammenhang sind Schwermetalle, halogenorganische Verbindungen und die Toxizität.

Das Vorgehen bei der Auswahl folgt den in Abschnitt 3.1.5.3.4 dargelegten Schritten.

Behandlung an der Quelle
Zunächst sollten die Möglichkeiten zur Reduzierung der Abwasserbelastung an der Quelle in Erwägung gezogen werden. In vielen Fällen ergibt sich dies aus den Betrachtungen der Verfahren, die in den jeweiligen chemischen BVT-Referenzdokumenten dargelegt sind.

Für häufig auftretende Belastungsursachen werden nachstehend die folgenden Vorschläge beschrieben, unterteilt in Zwischenüberschriften.

Der Prozesswasserverbrauch hängt vom Herstellungsprozess ab. Sein Verschmutzungsgrad hängt hauptsächlich von der Löslichkeit des Prozessstroms im Wasser ab. Folgende Vorschläge sollten in Betracht gezogen werden:

- die Trennung von Prozess- und Regenwasser und anderen Abwässern für die Bewerkstelligung einer Wiederverwendung oder eines Recyclings sowie die Minimierung der zu behandelnden Wassermenge, die Überdachung bestimmter Produktionsflächen und Belade- und Entladebereiche usw. sind in Betracht zu ziehen;
- Kreislaufführung des Prozessabwassers mit einer maximalen Kreislaufrate vor seiner Ableitung, soweit es wirtschaftlich zumutbar ist;
- Vermeidung von Direktkühlsystemen, wo immer möglich;
- eine kritische Überprüfung des Bedarfs an wässrigen Abgaswaschsystemen oder, wenn sie im Einsatz sind, Untersuchung des Potenzials der Wasseraufbereitung und Wiederverwendung (siehe Abschnitt 3.3.1);
- die Minimierung des Wasserbedarfs für Spül- und Dichtungssysteme, die häufig aus Sicherheitsgründen erforderlich sind. Der Wassereinsatz dafür sollte nicht ohne Bewachung oder Begrenzungsmaßnahmen erfolgen;
- Entfernung von freiem Öl in einem Ölabscheider vor Einleitung in die Kanalisation;
- vor der Einleitung in die Kanalisation sollte, soweit praktisch möglich, eine wirksame Trennung von Wasser und Kohlenwasserstoffen innerhalb der Anlage erfolgen;
- wenn machbar, sollte zur Minimierung der von Vakuumsystemen ausgehenden Verschmutzungen in Venturi-Jetanlagen eine Flüssigkeit anstelle von Dampf oder eine Flüssigkeitsringvakuumpumpe, bei der vorzugsweise eine Sperrflüssigkeit als Prozessflüssigkeit verwendet wird (siehe Abschnitt 3.3.1.7), oder eine Trockenvakuumpumpe zur Minimierung der durch Vakuumanlagen verursachten Belastung zum Einsatz kommen;
- soweit möglich sollten die Emissionen von Sicherheitsventilen, thermischen Ablassventilen, Ablässen aus der “Double Block“-Isolierung oder aus Doppeldichtungsventilen erfasst werden, da ihre Ableitung in Bereiche, in denen sauberes Regenwasser gesammelt wird, nicht empfehlenswert ist;
- Sammlung der Laborabwässer in einem Schmutzwassertank.

Unbeabsichtigte betriebliche Einleitungen in die Kanalisation können im Allgemeinen durch erhöhte Sorgfalt des Betriebspersonals vermieden werden. Zusätzliche Messtechnik oder die Schmutzwassersammlung kann oft die sorgfältige Wahrnehmung der Betreiberaufgaben unterstützen. Immer dann, wenn häufig Emissionen flüchtiger Kohlenwasserstoffe auftreten, sind Einrichtungen zur Schmutzwassersammlung empfehlenswert. Zur Reduktion von unbeabsichtigten Freisetzungen während des Betriebs sollten folgende Vorschläge in Betracht gezogen werden:

- Anschluss oder Verschluss von Entlüftungen und Abzügen, die nicht in Gebrauch sind;
- das Sammeln von Spülwässern in einem Schmutzwassersystem ist der Ableitung in die Kanalisation vorzuziehen, möglichst unter Verwendung von geschlossenen Zyklusprobenahmesystemen oder Probenahmehähnen, die keine Spülung erfordern (z. B. kolbenartige Probenahmehähne); die Größe der Probenahmeflaschen ist so zu bemessen, dass ein Überfüllen vermieden wird und die Probenahmehäufigkeit auf das erforderliche Minimum beschränkt wird;
- Vermeidung des Überfüllens von Behältern oder Tanks durch Einbau einer hinreichenden Messtechnik oder durch geeignete Verfahrensweisen;
- Minimierung des Einsatzes von Schläuchen;
- Einrichtungen zur Sammlung von Tropfverlusten aus Schläuchen in Erwägung ziehen;
- Überdachung von Beladebühnen in Erwägung ziehen;
- Errichtung von Aufkantungen, um Auffangraum im Falle von Leckagen sicher zu stellen;
- geeignete Messtechnik zur Vorbeugung der Überfüllung von Tanklastzügen;
- Vermeidung von Produktverlusten im Laufe des Wasserabzugs vom Tankboden;

- den Einbau verlässlicher Messinstrumente zur Detektierung (d.h. zur Ermittlung der Position einer Flüssigkeit/Flüssigkeit- oder Flüssigkeit/Dampf-Schnittstelle an einem fern gelegenen unzugänglichen Ort) in Erwägung ziehen;
- den Einsatz von Molchen für Leitungen an Stelle des Spülens und Ablassens, wann immer anwendbar, in Erwägung ziehen;
- wann immer möglich ist das Aufsaugen von Leckagen dem Abspritzen oder Dampfstrahlen mit Ableitung in die Kanalisation vorzuziehen;
- Wasserschläuche sollten nur unter Aufsicht verwendet werden, was guter Management-/Produktionspraxis entspricht.

Die Wassereinsparungen durch prozessintegrierte oder andere Maßnahmen führt jedoch zu höher konzentrierten Wasserströmen, die wirtschaftlich recycelt oder für höhere Produktionsausbeuten genutzt oder mit höherer Effizienz behandelt werden können. Auf diese Weise kann jegliche Maßnahme zur Reduzierung des Wasserverbrauchs unmittelbar zu einer Reduktion der Menge an Schadstoffen führen, die über die Kanalisation abgeleitet wird.

Anlagenabstellung zur umfassenden Wartung und Instandsetzung und andere Wartungsarbeiten führen oft zu beträchtlichen Wasserbelastungen. Um dies zu minimieren, ist eine sorgfältige Planung im Vorfeld erforderlich wie:

- Festlegung einer bestimmten Stelle für die Reinigung von technischen Einrichtungen, die mit geeigneten Techniken zur Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen und festem Abfall ausgerüstet sind; an dieser Stelle ist die Reinigung der technischen Einrichtungen soweit wie möglich zwingend durchzuführen (z. B. Reinigung von Rohrbündelwärmetauschern);
- sorgfältige Planung des Entleerens von technischen Einrichtungen zur Vermeidung von unerwünschten Emissionen in die Kanalisation;
- sorgfältige Beurteilung der Notwendigkeit und der Verfahren zur Reinigung von technischen Einrichtungen;
- Festlegung eines Entsorgungsweges für alle Reinigungsflüssigkeiten.

Emissionen durch Betriebsstörungen sind naturgemäß nicht vorhersehbar. Die vorbeugende Instandhaltung der technischen Einrichtungen und die Einführung eines Überwachungsprogramms stellen Wege dar, die Minimierung solcher Emissionen sicher zu stellen, z. B.:

- soweit wie möglich Vermeidung von defekten Pumpendichtungen;
- den Einbau von dichtungslosen Pumpen, einer Erschütterungsüberwachung oder Warneinrichtungen für Pumpenleckagen in Erwägung ziehen;
- die Feststellung von Leckagen ins Kühlwasser, die durch schadhafte Wärmetauscher auftreten, durch Kontrolle des Kohlenwasserstoffgehalts, des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit im zurückgeführten Kühlwasser;
- Reparatur festgestellter Leckagen sobald wie möglich;
- häufige Überprüfung von Systemen, in denen Leckagen auftreten, zur Identifizierung der geeignetsten technischen Einrichtung, Dichtung, Dichtflansch usw.

Die Verunreinigung durch undichte Kanalsysteme kann minimiert werden, z. B. durch:

- regelmäßige Überprüfung der Kanalschächte auf das Vorhandensein von z. B. Kohlenwasserstoffen in Phase, um diese abzusaugen und, falls erforderlich, dem Schmutzwasser zuzuführen;
- Reinigung verschmutzter Kanäle, die möglicherweise eine beträchtliche Verunreinigung verursachen;
- Wahl des Kanalisationssystems (siehe Abschnitt 3.1.5.3.5.2);
- Installation von Pufferkapazität; für den Fall einer Betriebsstörung ist die Installation von Pufferkapazität für bestimmte Abwasserströme aus Produktionsanlagen, sowie für

erfasste Abwasserströme, bevor diese die zentrale Kläranlage erreichen, nützlich. (Weitere Einzelheiten enthält Abschnitt 3.3.2.2);

- Behandlungsmethoden. Zu betrachtende Behandlungsmöglichkeiten sind:
  - Vorbehandlung eines einzelnen Abwasserteilstroms zur Reduktion der Schadstoffe an der Quelle mit nachfolgender zentraler Behandlung, z. B. eines Teilstroms der Schwermetalle oder refraktären CSB enthält, wodurch eine unerwünschte Verdünnung und Vermischung von Schadstoffen vermieden wird, die ansonsten unbemerkt und unbehandelt in einen Vorfluter gelangen können;
  - Endbehandlung eines einzelnen Abwasserteilstroms mit Direkteinleitung in das Gewässer;
  - Vorbehandlung oder Endbehandlung von Abwasserteilströmen;
  - zentrale Behandlung des Abwassers eines ganzen Standorts, z. B. eine mechanisch-biologische Behandlungsanlage (zentrale biologische Kläranlage), Anlage zur Fällung/Flockung/Sedimentation oder eine Behandlungsanlage für belastetes Regenwasser;
  - keine Behandlung für niedrig belastete Abwasserteilströme oder nicht belastetes Regenwasser.

Die verschiedenen Behandlungstechniken sind in Abschnitt 3.3 beschrieben.

Die zentrale Behandlung kann am Standort oder extern und potenziell zusammen mit Abwasser aus anderen Quellen (z.B. andere Industrieanlagen, Gemeindeabwässer) durchgeführt werden. Der Anschluss an eine zentrale (industrielle oder kommunale) Kläranlage kann nur in solchen Fällen ins Auge gefasst werden, in denen Kanalisations- und Kläranlage die Beförderung und Behandlung der industriellen Einleitungen unter angemessenen Bedingungen bewerkstelligen können. In der Praxis wird zwischen Betreiber(n) der die Einleitungen erzeugenden Anlage(n) und dem Betreiber der zentralen Kläranlage oftmals eine Konvention abgeschlossen (siehe Abschnitt 3.1.3).

3.1.5.3.4.3 Selection of waste gas control system

Description

The selection procedure follows the sequence mentioned in Section 3.1.5.3.4. When planning the modifications entailed by either source reduction or end-of-pipe treatment, it should always be kept in mind that all changes can have significant safety implications, particularly when dealing with flammable substances. Therefore, it is absolutely essential to thoroughly assess the effect of any change on the safety of the installation (see Section 3.1.5.3.2).

Source reduction

Controlling emissions requires, firstly, investigation of source reduction opportunities. Careful planning is needed to optimise the pollutant recovery and, consequently, the related investment and operating costs.

Investigation can reveal further opportunities for reduction of emissions at source. In most cases the related investment is lower than for an end-of-pipe treatment. A thorough investigation of the source reduction possibilities is therefore highly recommended. It should be based on the causes of emissions. Therefore, a good knowledge of the relative importance of each cause will be essential for prioritisation purposes. Once all feasible source reduction possibilities have been exhausted, an end-of-pipe treatment may still be required.

Treatment technology selection

End-of-pipe treatment devices can handle only ducted emissions. Therefore, if uncaptured emissions have to be abated by means other than source reduction, collection hoods and a ventilation system (including the necessary safety facilities) are required upstream of the end-of-pipe abatement system. Installation costs for these ventilation systems can be significant.

Individual treatment systems are dealt with in Section 3.3.

Achieved environmental benefits
The appropriate selection of a waste gas control system allows for optimising the consumption of materials and energy to achieve the lowest emissions to the environment.

Cross-media effects
None considered of importance.

Operational data
The key design issues for waste gas treatment systems are the flow rate of the gas stream, its temperature, its contaminant concentrations and, in addition to the maximum values, their degree of variability. The nature – or 'chemistry' – of the contaminants is of primary importance since all treatment systems have limitations in this respect, for example:

- only flammable vapours are suitable for incineration;
- contaminants which contain halogens and/or sulphur may require flue-gas treatment downstream of thermal and catalytic oxidation;
- the efficiency of condensation depends on the vapour pressure of the contaminants at condensation temperature; therefore substances with higher vapour pressure are less suited to condensation;
- only compounds of small molecular size can be effectively adsorbed and desorbed;
- biofiltration of non-biodegradable compounds will not be effective;
- membranes work better on specific compounds;
- the efficiency of wet scrubbing depends on the solubility and vapour pressure of the contaminants.

The value of emitted product will determine the incentive to recover it from the off-gas, so the more valuable the product, the more the use of techniques allowing recovery (e.g. adsorption, condensation, membranes) will be preferred to destruction (abatement) techniques (e.g. thermal and catalytic oxidation, and biofiltration).

The presence of impurities in the off-gas affects the design of the system. Sometimes these impurities have to be removed in a pretreatment step. Impurities that may have to be removed depending on the waste gas control system used include:

- water vapour, which affects the adsorption efficiency, condensation systems, particularly refrigerated or cryogenic systems, or filter systems;
- dust, which causes trouble for adsorption, absorption or catalytic oxidation where dust particulates plug the packing or adsorbent bed;
- catalyst poisons, which destroy the efficiency of a catalytic oxidiser or a catalytic filter;
- acids, which affect the biofilter/bioscrubber activity.

The targeted concentration needs to be considered. Most technologies are limited in removal efficiency and condensation, absorption and biofiltration in particular achieve far below 100 % removal efficiency. This is an advantage of thermal or catalytic oxidation systems, which reach very high destruction efficiencies of about 99 %; but on the other hand the additional consumption of energy and fuel as well as the discharge of flue-gas have to be considered. Adsorption systems are also very efficient, as long as care is taken to avoid saturating the adsorbent.

Safety issues are particularly important for thermal and catalytic oxidation systems. Most VOC-air mixtures are flammable at VOC concentrations above 40 g/m^3 at 20 ºC and at atmospheric pressure. In order to avoid flashback, i.e. propagation of a flame in the inlet ducts to an

incinerator/oxidiser, one has to ensure that the inlet concentration is always well below the LEL. The opposite option – VOC concentration well above the HEL – should ensure that the VOC concentration does not, under any circumstance, fall below this higher limit. A detonation arrestor or a seal drum can be provided to prevent the risk of flashback for unexpectedly high concentrations. Besides this, the incinerator/oxidiser has to be installed at a location where there is no risk of the presence of flammable vapours, and a detailed analysis is required to ensure the safety of the installation. Also, systems using other technologies should be subject to a detailed safety review. Many systems (e.g. adsorption, membranes) will result in more concentrated streams, possibly producing concentrations within the flammable range. For adsorption systems, bed overheating risks have to be evaluated. Many systems include compressors or blowers which may have safety implications. Generally, a detailed safety review of each installation is required and it may have a significant impact on the selection of the system. Thus, safety issues are important for electrostatic precipitators (dedusting of flammable gases should be avoided) and fabric filters (ignition possible because of hot gases, pyrophoric powders and sparks).

Layout constraints may play an important role. Incineration systems have to be located outside locations where flammable vapours could be present. The installation of a system within a hazardous area will require designing the electrical and instrumentation systems accordingly, which may affect the cost of the unit significantly. Access requirements to the unit should be considered as well.

Applicability
Applicable to new and existing installations.

Availability of utilities is yet another key aspect in the selection of the most appropriate abatement technology. Availability of a suitable fuel is required for an incineration system, and the fuel costs may have a big impact on the operating costs. Fixed-bed adsorption systems normally use steam for desorption; however, if steam is not available in sufficient quantity, the design has to be adapted accordingly. Sufficient power supply is required for condensation systems and sufficient water for water scrubbing systems.

Economics
The investment required for a waste gas treatment system is obviously of primary importance. When evaluating the required investment, care should be taken to include the costs of all the required facilities. In particular, utility supply, vent collection ducting to the abatement unit and requirements for ancillary equipment (e.g. a seal drum for an incinerator/oxidiser, water treatment unit for a condenser) may have a significant cost impact.

Although the initial investment is important, the operating costs may be even more important. These include utility consumption, replacement of catalysts, adsorption media or membranes, costs of chemicals, operations and maintenance, disposal of production residues, pretreatment and post-treatment, etc. When evaluating these, care should be taken to quantify the costs associated with each stage of the operations (normal operation, regeneration, and idling). As an example, thermal oxidisers are normally fitted with refractory lining. This refractory is sensitive to humidity and therefore has to be kept warm at all times. The amount of fuel required to keep it warm during idling times is an important consideration for systems not operating 24 hours per day 7 days per week. Keeping a regenerative or a flameless system at this temperature requires a fraction of the fuel needed for a simple thermal oxidiser.

The investment required for the end-of-pipe treatment itself will generally be a function of the total gas flow rate to be treated; therefore, efforts to minimise this flow rate will pay off. Finally, selecting a suitable treatment technology will have a significant impact on the required investment and operating costs.

Driving force for implementation
The driving forces for implementing the technique include ensuring the cost-effectiveness of the choices made and reducing the overall environmental impact of the installation.

Example plants
All plants choose their own waste gas control system.

Reference literature
No reference literature provided.

3.1.5.3.5 Wahl des Sammelsystems

3.1.5.3.5.1 Übersicht

Die Wahl eines geeigneten Sammelsystems wird durch die Auswahl der Behandlungssysteme beeinflusst und hängt deshalb von der Aufgabenstellung und der Zielsetzung der Abwasser- und Abgasbehandlung ab. Die Methodik der Systemwahl wird in den folgenden Abschnitten für Abwasserkanäle (siehe Abschnitt 3.1.5.3.5.2) und Abgasleitungen (siehe Abschnitt 3.1.5.3.5.3) beschrieben.

3.1.5.3.5.2 Wahl des Abwassersammel- und Abwassertrennsystems

Beschreibung
Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Bestandsaufnahme/ des Katasters der Abwasserströme (siehe Abschnitt 3.1.5.2.3) stellt die Wahl eines geeigneten Abwassersammelsystems die optimale Einleitung von Abwasser mit den geringsten möglichen Umweltauswirkungen sicher. In Abhängigkeit von den nachgeschalteten Behandlungstechniken sollte ein Kanalisationssystem so installiert werden, dass es folgende Anforderungen erfüllt:

- Regenwasserkanäle;
- Kühlwasserkanäle entsprechend dem Verschmutzungsgrad;
- Abwasserkanäle, die eine Direkteinleitung ohne jegliche Behandlung erlauben;
- Kanäle für häusliches Abwasser;
- Kanäle für Prozessabwasser entsprechend seiner Herkunft;
- Kanäle für dezentrale oder zentrale (am Standort oder extern) Behandlungsanlagen;
- getrennte Kanäle für organisch belastetes Abwasser und für anorganisch belastetes Abwasser ohne nennenswerte organische Belastung, um so eine Verdünnung dieser Abwasserarten und eine dadurch verminderte Reinigungsleistung zu vermeiden.

Diese Voraussetzungen sowie wirtschaftliche Faktoren erfordern die Einrichtung und die Wartung von Abwassertrennsystemen. Nicht behandlungsbedürftiges Abwasser – z. B. unbelastetes Kühlwasser oder unbelastetes Regenwasser – wird vom behandlungsbedürftigen Abwasser getrennt gehalten, um so die hydraulische Belastung der Kanalisation und des Behandlungssystems zu reduzieren

Die Trennung von Abwasserströmen wird auch zu folgenden Zwecken umgesetzt:

- Vorbehandlung von Verbindungen, die die endgültige Kläranlage negativ beeinflussen (z.B. Schutz einer biologischen Behandlungsanlage vor hemmenden oder toxischen Verbindungen);
- Vorbehandlung von Verbindungen, die bei der Endbehandlung unzureichend gemindert werden (z.B. toxische Verbindungen, organische Verbindungen, die schlecht/gar nicht biologisch abgebaut werden können, organische Verbindungen, die in hohen Konzentrationen enthalten sind oder Metalle, bei biologischer Behandlung);

- Vorbehandlung von Verbindungen, die andernfalls aus der Sammelanlage oder bei der Endbehandlung an die Luft freigesetzt werden (z.B. flüchtige halogenorganische Verbindungen, Benzol);
- Vorbehandlung von Verbindungen, die andere negative Wirkungen aufweisen (z.B. Korrosion der Ausrüstung; unerwünschte Reaktion mit anderen Stoffen; Kontamination des Abwasserschlamms);
- Ermöglichen von Recycling.

Abwasserteilströme, die die erforderlichen Vorgaben für die zentrale Endbehandlung nicht erfüllen, müssen speziellen Vorbehandlungsverfahren unterzogen werden. Deshalb sollte für jeden Abwasserteilstrom der in Abbildung 3.4 dargestellte Entscheidungsablauf durchgeführt werden und das geeignete Kanalisationssystem sollte entsprechend konzipiert werden.

Das Abwasser kann entweder in unterirdischen oder oberirdischen Kanälen oder Entwässerungssystemen gesammelt werden. Bestehende Anlagen sind oft mit unterirdischen Systemen versehen, da sie im freien Gefälle betrieben werden können, was Pumpenergie spart und bei Anlageninstallationen die Leitungen so nicht im Weg sind. Oberirdische Leitungen haben den Vorteil, leicht Leckagen oder Brüche feststellen zu können, bevor großer Schaden am Grundwasserreservoir entstanden ist. Wenn an einem Industriestandort der Grundwasserspiegel nahezu an der Oberfläche steht, wie es bei Standorten in der Nähe von Deichen, Flussmündungen oder Küstengebieten der Fall ist, gibt es normalerweise keine andere Möglichkeit als die oberirdische Verlegung der Abwasserleitungen. Fortschrittliche Technologien sehen oberirdische Abwasserleitungen vor, da Wartung, Nachrüstung und Reparatur einfacher durchgeführt werden können und der Betrieb deshalb kostengünstig ist. Ein Nachteil besteht in der Notwendigkeit von Druckleitungen und dem Risiko der Emulsionsbildung durch den Pumpvorgang. Klimatische Bedingungen können jedoch für oberirdische Leitungen ein Problem darstellen (z. B. Gebiete mit langen Frostperioden).

Erzielte Nutzen für die Umwelt
Zu den wichtigsten Nutzen der Technik gehört die Senkung des Abwasservolumens, das behandelt werden muss, wodurch die Schadstofffracht erhöht und eine effizientere Behandlung sowie die Wiederverwendung/das Recycling von Stoffen ermöglicht wird.

Medienübergreifende Effekte
Es liegen keine als wichtig angesehenen Effekte vor.

Betriebsdaten
Die getrennte Ableitung wird empfohlen, um im Hinblick auf das behandelte Abwasser einen Verdünnungseffekt zu vermeiden. Je konzentrierter die Abwasserströme sind, die sich aus der Abtrennung ergeben, desto effektiver ist ihre nachgelagerte Behandlung.

Anwendbarkeit
Gilt für neue Anlagen. Bei bestehenden Anlagen könnte es technische und wirtschaftliche Schwierigkeiten im Zusammenhang mit der Installation einer Abwassertrennanlage geben (siehe Wirtschaftlichkeit unten).

Wirtschaftlichkeit
Bei bestehenden Anlagen können im Zusammenhang mit der Abwassertrennung erhebliche Nachrüstungskosten anfallen. In Neuanlagen können Abwassertrennanlagen effizient installiert werden. Durch Reduzierung der am Standort erforderlichen Wasserspeicherfähigkeit können Einsparungen erzielt werden.

Anlass für die Umsetzung
Zu den Anlässen für die Umsetzung der Technik gehört die Sicherstellung der Kostenwirksamkeit der getroffenen Entscheidungen, wodurch die Stoffwiedergewinnung ermöglicht und die Gesamtumweltauswirkungen der Anlage reduziert werden.

In einigen Ländern ist das Mischen von nicht kontaminiertem Regenwasser mit anderen Einleitungen nicht erlaubt.

Beispielanlagen
Alle Anlagen wählen ihr eigenes System zum Sammeln und Trennen von Abwasser aus.

Referenzliteratur
[148, Degrémont SUEZ 2007]

3.1.5.3.5.3 Selection of waste gas collection systems

Description
Waste gas collection systems are often far less extensive than waste water collection systems. They are installed mainly:

- as vent collection systems, routing several vents to a central treatment system;
- to capture diffuse and/or fugitive emissions (see Section 3.5.4) by extraction hoods and duct them to a treatment unit (less frequently used);
- as flaring systems, which are primarily installed to allow safe disposal of off-gas in emergency situations (see Section 3.5.1.6).

In order to minimise the airflow rate to the control unit, it is recommendable to encase the emission sources as much as possible by means of partitions separating the sources of emission from their surroundings. This, however, presents concerns related to operability (access to equipment), safety (avoiding concentrations too close to the LEL) and hygiene (where operator access is required inside the enclosure). The enclosure needs to be designed in such a way that vapours are prevented from escaping by ensuring sufficient air velocity through the openings (0.5 m/s minimum recommended). The total flow rate should be sufficient to ensure dilution of vapours to a value well below the LEL. Where this concentration is likely to be exceeded, the installation of an LEL detector inside the enclosure is required, including appropriate control equipment.

In most cases, the emission treatment system will be installed on existing ducted emission points or vent collection systems. A critical review of these existing systems is warranted before determining the total flow rate of the treatment system. This review is required for two basic reasons:

- Actual flow rates delivered by blowers may be significantly different from the blower design flow rate, because of pressure drops upstream and downstream. Actual flow rates at less than 50 % of the blower design capacity are not infrequent. Therefore, basing the treatment system flow rate on the sum of design blower flow rates delivering to the control unit may lead to a significantly oversized end-of-pipe treatment. Measurement of the actual flow rates is therefore recommended. Allowance has to be made in the final system design to account for a change in flow rates (increases or decreases) which may be caused by the installation of the treatment unit. In the case of a decrease in flow rate, the safety implications must be checked as well.
- The existing vents or fume extraction systems may not have been designed with flow rate minimisation in mind. Small adjustments to the design may lead to significant reductions in flow rate and consequently significant savings on the end-of-pipe treatment cost.

For VOC collection systems, the most important issues are personnel safety and hygiene. Devices that can be installed to prevent the ignition of flammable gas-oxygen mixtures or minimise its effect by preventing explosions include:

- detonation arrestors;
- seal drums;
- water seals.

The concentration in VOC collection systems must be kept well below or above the explosive range, which means that the correct mixture of waste gases is crucial.

Achieved environmental benefits
The main benefits of the technique include lowering the volume of waste gas to be treated, increasing the concentration of pollutants thus enabling a more efficient treatment as well as allowing material recycling/reuse.

Cross-media effects
The choice of a waste gas collection system may present health and safety concerns that may be under the scope of the ATEX Directives [126, EU 2014] [131, EC 1999].

Operational data
All plants choose their own waste gas collection system.

Applicability
Applicable to new and existing plants.

Economics
No information provided.

Driving force for implementation
Driving forces for implementing the technique include ensuring the cost-effectiveness of the choices made, enabling material recovery and reducing the overall environmental impact of the installation.

Example plants
All plants choose their own waste gas collection system.

Reference literature
[126, EU 2014] [131, EC 1999]

3.1.5.3.6 Ausführung der gewählten Maßnahmen zur Emissionsminderung

Beschreibung
Sobald Maßnahmen zur Emissionsminimierung ausgewählt sind, muss ihre Ausführung, organisatorischer oder anlagentechnischer Art, im Detail geplant werden. Sofern unerwartete Probleme im Zuge der Detailplanung und/oder der Überprüfung festgestellt werden, kann eine Überarbeitung der Auswahl der Möglichkeiten zur Emissionsminderung erforderlich werden. Es ist völlig klar, dass eine erfolgreiche Ausführung von Minderungstechniken eine sorgfältige Planung erfordert. Ansonsten würde die Minderungstechnik einen niedrigen Wirkungsgrad und ein schlechtes Kosten-Nutzen-Verhältnis hinsichtlich der Umweltinvestition aufweisen.

Erzielte Nutzen für die Umwelt
Die richtige Umsetzung der gewählten Maßnahmen zur Emissionsminderung ermöglicht die optimale Umweltleistung der Systeme.

Medienübergreifende Effekte
Es liegen keine als wichtig angesehene Effekte vor.

Betriebsdaten
Die erforderliche Zeit für die Ausführung der Emissionsminderungsmaßnahmen hängt sehr von der Art der Maßnahme und der Anlagenart ab, in die sie einzubauen sind. Nachstehend werden einige Beispiele für solche Maßnahmen angeführt.

- Organisatorische Maßnahmen, z. B. die Überwachung von Betriebsweisen oder des praktischen Ablaufs können gewöhnlich relativ schnell umgesetzt werden.
- Überwachungsmaßnahmen, z. B. die Optimierung der Computersteuerung, können mehrere Monate (oder sogar Jahre) zur Entwicklung und zum Testen unter Praxisbedingungen in Anspruch nehmen.
- Maßnahmen bei der Anlagentechnik, z. B. Einführung von Minderungstechniken oder Prozessänderungen zur Reduktion an der Quelle können einige Monate bis zu einigen Jahren erfordern. Dies hängt vom Projektumfang und den Möglichkeiten des Einbaus der Technik in einer laufenden Anlage ab. Diese Zeitspanne beinhaltet die Auslegung der technischen Einrichtungen, das Genehmigungsverfahren, das Detailengineering, die Anlagenbeschaffung, den Einbau und die Inbetriebnahme. In vielen Fällen ist für die Umsetzung der Anlagenänderungen das komplette Herunterfahren (Anlagenabstellung zur umfassenden Wartung und Instandsetzung) erforderlich und in großen chemischen oder petrochemischen Betrieben kann dies nur einmal alle paar Jahre erfolgen.

Anwendbarkeit
Gilt für neue und bestehende Anlagen.

Wirtschaftlichkeit
Von der richtigen Umsetzung der Systeme zur Emissionsminderung werden aufgrund der Reduzierung oder Vermeidung von Instandhaltungsarbeiten Kosteneinsparungen erwartet.

Anlass für die Umsetzung
Die wichtigsten Anlässe für die Umsetzung sind die Reduzierung der Umweltauswirkungen, und die Reduzierung der Instandhaltungskosten.

Beispielanlagen
Alle Anlagen wählen ihre Abgasbehandlungssysteme unter Berücksichtigung einer Reihe von Faktoren angemessen aus.

Referenzliteratur
Es liegt keine Referenzliteratur vor.

3.1.5.3.7 Qualitätssicherungsverfahren

Beschreibung
Qualitätssicherungsverfahren sind Instrumente, die als „Trouble Shooter“ eingesetzt werden, wenn ein bestimmtes Behandlungsverfahren außer Kontrolle gerät oder die Genehmigungsanforderungen nicht erfüllen kann. Die Emissionen einer Behandlungsanlage hängen von der Rohgascharakteristik und vom Wirkungsgrad der Behandlungstechnik ab. Zur Überprüfung des Erfolgs eines Behandlungsverfahrens muss die Qualität des Outputs mit den vorgegebenen Grenzwerten verglichen werden. Werden diese Grenzwerte nicht eingehalten, ist eine umgehende Wiederherstellung des Betriebs mit Einhaltung der Grenzwerte erforderlich durch [64, Hartung 1993]:

- Feststellung der Änderung
- Identifizierung der Ursache für die Änderung;
- Ergreifen von Abhilfemaßnahmen, mit denen das System wieder in den bestimmungsgemäßen Betrieb gebracht wird.

Für die Problemlösung und die Verbesserung des Systems ist die Betrachtung der gesamten Anlage erforderlich und für Abhilfemaßnahmen ist die Zusammenarbeit verschiedener

Abteilungen notwendig. Im Folgenden werden diese Verfahren für die Abwasserbehandlung dargestellt. Für die Abgasbehandlung gelten die gleichen Verfahren.

Erzielte Nutzen für die Umwelt
Qualitätssicherungsmaßnahmen ermöglichen die rechtzeitige Erkennung und Umsetzung von Korrekturmaßnahmen und stellen so die optimale Funktionsfähigkeit der Emissionsbehandlungsanlagen sicher.

Medienübergreifende Effekte
Es liegen keine als wichtig angesehene Effekte vor.

Betriebsdaten
Durchführung von Kontrollen [64, Hartung 1993]
Einige Einflussfaktoren können vom Betreiber einer Kläranlage überwacht werden, wie der Schlammabzug eines Sedimentationsbeckens, der Sauerstoffgehalt und der stoffliche Zulauf, die bei Bedarf angepasst werden können. Andere Einflussfaktoren unterliegen nicht der Kontrolle des Betreibers, z. B. die Menge des Abwassers und seine Charakteristik. Diese sich ändernden Parameter können große Auswirkungen auf den Betrieb der Kläranlage und letztlich auf die Qualität des eingeleiteten Abwassers haben. Eine gute Kommunikation zwischen dem Betreiber der Anlage, die Abwasser erzeugt und dem Betreiber der Kläranlage ist außerdem von entscheidender Bedeutung, um die bestmögliche Qualität des in den Vorfluter eingeleiteten Abwasserstroms sicherzustellen. Konventionen sind Instrumente, die diesbezüglich helfen können (siehe Abschnitt 3.1.3).

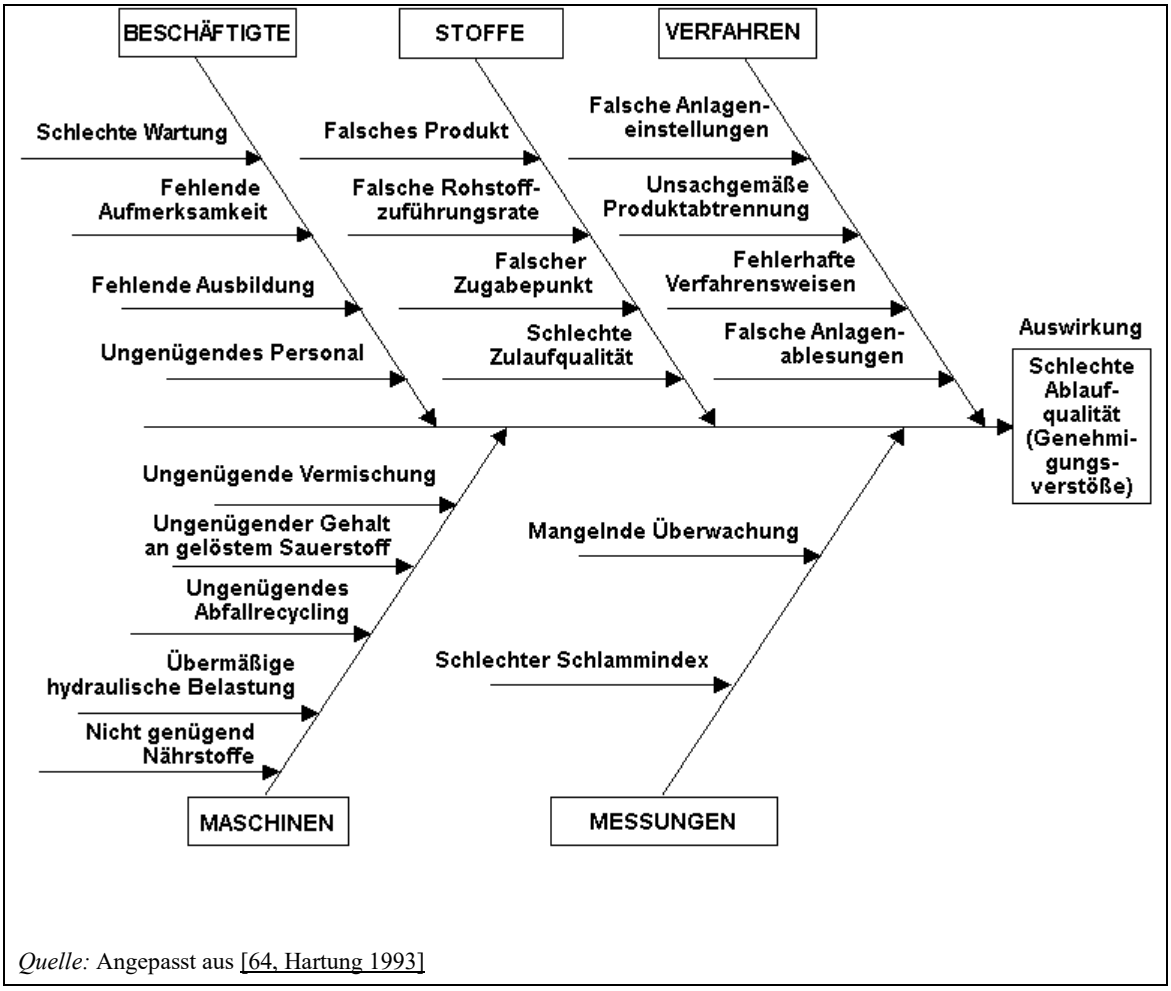
Die überwachbaren Parameter werden alle als Reaktion auf eine Veränderung des Systems geregelt. Die Regelung in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen stellt eine Rückkopplung dar, mit der versucht wird, eine konstante Ablaufqualität bei schwankendem Zulauf zu erreichen. Mit den nicht überwachbaren Einflussfaktoren wird in vorausschauender Art oder mittels „Feed forward“ (Vorkopplung) umgegangen. Online Test- und Messverfahren geben der Kläranlage Vorwarnungen über Änderungen, die im Zulauf auftreten.

Überwachung/Verbesserung [64, Hartung 1993]
Die übliche Art der Überwachung einer Kläranlage ist die Prozessüberwachung. Es werden nur diejenigen Prozesse überwacht, die für die Einhaltung der Grenzwerte und zum Betrieb innerhalb der vorgegebenen Abwasserqualität erforderlich sind, wodurch ein Teil der Systemüberwachung verloren geht. Die zu ergreifenden Schritte bei Verlust der Prozesskontrolle sind wohl bekannt, wie Feststellung der Ursache, Maßnahmen zur Identifizierung und Abhilfe (siehe oben). Die einfache Möglichkeit, nichts zu unternehmen, ist in den meisten Fällen nicht akzeptabel.
Im Sinne der Qualitätssicherung bedeutet „unter Kontrolle“, dass das System mit Schwankungen so gut wie möglich umgeht, aber der Prozess selbst nicht in der Lage ist, die festgelegten Abwassergrenzwerte statistisch einzuhalten, entweder weil es neue Grenzwerte gibt, oder weil sich der Zulauf geändert hat. Neue Grenzwerte erfordern Verbesserungen, die sich aus einer Reihe von Abhilfemaßnahmen zum Erreichen eines neuen Regelungsbereiches ergeben, der innerhalb der neuen Grenzwerte liegt.

Instrumente zur Qualitätsverbesserung [64, Hartung 1993]
Das Ziel der Qualitätsverbesserung ist das Verwerfen üblicher Standards und das Erzielen eines bis dahin nie erreichten Leistungsniveaus, um so den Lösungsbereich auszubauen, der oberhalb der Verbesserung von offensichtlichen Problemen liegt. Während es durchaus wichtig ist, ein System zum Laufen zu bringen, dürften die Überprüfung des gesamten Systems und die Identifizierung potenzieller Verbesserungsmöglichkeiten wichtiger sein. Der Weg dazu besteht aus einem dreistufigen Vorgehen:

- Ermittlung der Gründe potenzieller Probleme,
- Beschaffung der Daten und Analysen,
- statistische Prozessüberwachung.

Der erste Schritt zur Problemlösung und zur Qualitätsverbesserung besteht in der Konzentration auf eine begrenzte Anzahl potenzieller Probleme und im Versuch, ihre Ursachen herauszufinden. Ein **Ursache-Wirkungs-Diagramm** in Form eines Ishikawa-Fishbone-Diagramms, wie es in Abbildung 3.4 dargestellt ist, bietet einen effektiven Weg, die verschiedenen Ideen den möglichen Ursachen zuzuordnen und darzulegen.



Quelle: Angepasst aus [64, Hartung 1993]

Abbildung 3.4: Ursache-Wirkungs-Diagramm (Ishikawa-FishboneDiagramm) zur Problemlösung und Qualitätsverbesserung bei schlechter Abwasserqualität

Ein anderes Instrument ist die **Pareto-Analyse**, die aus einem abgestuften Vergleich von Faktoren eines Problems besteht. Es ist eine graphische Möglichkeit, die entscheidenden Faktoren eines Problems zu identifizieren und sich auf diese zu konzentrieren.

Ein **Fließdiagramm** stellt die erforderlichen Schritte zur Entwicklung der gewünschten Ergebnisse dar und kann zur Klarstellung der eingesetzten Verfahrensweisen angewendet werden sowie ein einfaches Verständnis des Gesamtprozesses liefern.

Der zweite Schritt der Problemlösung und zur Qualitätsverbesserung besteht in der Beschaffung von genauen und verlässlichen Daten und ihrer Analyse. Dazu werden die erforderlichen Informationen gesammelt und die Daten für eine bessere Verwendungsmöglichkeit aufbereitet, z. B. in Form von Histogrammen und/oder Entwicklungskurven. Dies ermöglicht die Veranschaulichung des Ausmaßes der Prozessschwankung und die Identifizierung spezieller Probleme.

Der dritte Schritt auf dem Weg zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Kläranlage ist der Einsatz der **statistischen Prozessüberwachung (SPC)**. Bei der SPC werden statistische

Methoden zur Untersuchung, Analyse und Überwachung der Schwankungen eines Prozesses angewandt. Es ist ein Mittel, aussagekräftige Informationen über einen Prozess zu gewinnen, sodass gegebenenfalls erforderliche Verbesserungsmaßnahmen durchgeführt werden können. Die SPC wird zur Quantifizierung von streuenden Daten und zur mathematischen Bestimmung, ob ein Prozess stabil oder instabil verläuft, voraussagbar oder unbeständig ist, verwendet. Ein SPC-Diagramm ist ein Werkzeug, das auf folgende Fragen Antworten geben kann:

- liefert die Kläranlage stets die gleichen Ergebnisse?
- liegt sie im Rahmen der statistischen Überwachung oder liegen spezifische Ursachen für die Nichtübereinstimmung auf der Hand?
- liegt ihr Betrieb im zu erwartenden Bereich, soweit es die technischen Rahmenbedingungen zulassen?
- wann genau sind Abhilfemaßnahmen erforderlich und wann sollte das System ohne Aufsicht bleiben?
- sollten bei Änderungen des Prozesses oder der Verfahrensweisen Abhilfemaßnahmen ergriffen werden?

Bei der Erstellung eines SPC-Diagramms werden aus den Daten die oberen und unteren statistischen Grenzen berechnet. Diese Grenzen sind durch den Prozess bedingt und ergeben sich aufgrund der bisherigen Betriebsweise. Sie sollten nicht mit den betrieblichen Überwachungsgrenzwerten verwechselt werden, z.B. Den Grenzwerten für den Betrieb der Kläranlage oder der Genehmigung. Die betrieblichen Überwachungsgrenzwerte müssen innerhalb der statistischen Grenzen (obere und untere) liegen.

Eine sofortige Reaktion oder Maßnahme ist erforderlich, wenn:

- die Daten außerhalb der statistischen Grenze liegen und deshalb von einer speziellen Ursache der Schwankung auszugehen ist, z. B. die Art der Probenahme, eine unkontrollierte Mutterlaugenableitung oder Messinstrumente, die eine Kalibrierung benötigen;
- die statistischen Grenzen zu weit auseinander liegen und die aktuellen Werte eventuell außerhalb des Überwachungsbereichs oder der Genehmigungsgrenzwerte liegen.

Sofern die durch den Prozess festgelegten statistischen Grenzen außerhalb der betrieblichen Vorgaben oder Anforderungen liegen, reagiert der Betreiber auf die festgestellten Prozessänderungen möglicherweise richtig. Er müht sich mit einem System ab, dessen Betrieb innerhalb eines Bereichs erfolgen soll, innerhalb dessen ein Betrieb aber nicht beständig möglich ist. Die Daten zeigen an, dass es für einen stabilen Betrieb der Kläranlage zu große Schwankungen gibt und Systemänderungen erforderlich sind, um die Anlage in den Griff zu bekommen.

Anwendbarkeit
Gilt für neue und bestehende Anlagen.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Die Qualitätssicherungsverfahren werden als Bestandteil des Umweltmanagementsystems umgesetzt.

Beispielanlagen
Es liegen keine Informationen vor.

Referenzliteratur
[64, Hartung 1993]

3.1.5.4 Strategische Managementinstrumente

3.1.5.4.1 Übersicht

Strategische Managementinstrumente werden für den Fall ihrer Anwendung auf die Organisation und den Umgang mit Emissionen beschrieben. Ihre Anwendung für das Prozessmanagement dürfte zum Geltungsbereich der entsprechenden anderen chemischen BVT-Referenzdokumente oder zum BVT-Referenzdokument zu ökonomischen und medienübergreifenden Effekten (ECM) [112, COM 2006] gehören. Solche Instrumente zur Beurteilung von umweltbezogenen oder wirtschaftlichen Möglichkeiten sind:

- Risikobewertung;
- Benchmarking.

3.1.5.4.2 Risikobewertung

Beschreibung
Die Risikobewertung ist ein gebräuchliches Verfahren zur Berechnung von Risiken für Mensch und Umwelt, die sich aus Vorgängen der Produktionsprozesse ergeben. Sie berücksichtigt kontinuierliche und diskontinuierliche Emissionen, Leckageverluste und Emissionen in Folge von Unfällen. Sie ist ein stufenweiser, sich wiederholender Prozess, der zumindest aus dem ersten von fünf Schritten besteht [67, Ullmann's 2000]:

- Gefahrenermittlung, d. h. Ermittlung des Potenzials eines Stoffs, nachteilige Auswirkungen zu verursachen;
- Bewertung der Konzentrations-Wirkungs-Beziehung, d. h. Abschätzung der Beziehung zwischen dem Expositionsniveau eines Stoffs und dem Auftreten sowie dem Ausmaß von Wirkungen;
- Expositionsbewertung, d. h. Abschätzung der Konzentrationen oder Dosen, denen Umweltkompartimente (einschließlich der menschlichen Bevölkerung) ausgesetzt sind;
- Risikocharakterisierung, d. h. Abschätzung des Auftretens und des Ausmaßes von möglicherweise auftretenden nachteiligen Wirkungen;
- Risikoabschätzung, d. h. Quantifizierung der abgeschätzten Wahrscheinlichkeit im Rahmen einer Risikocharakterisierung.

Sofern im Rahmen des ersten Schritts überhaupt keine Gefahr durch einen Emissionsstrom festgestellt wird, ist die Anwendung eines stufenweisen Verfahrens hinfällig.

Das oben erwähnte stufenweise Verfahren charakterisiert das Risiko und stellt fest, wer oder was ein Risiko darstellt sowie die Niveaus, Quellen und die Pfade der Exposition. Der nächste Schritt – als ein Ergebnis des Risikobewertungsprozesses – besteht in der Reduktion des Risikos und den Auswirkungen eines Schadereignisses [67, Ullmann's 2000]. Auf diese Weise kann die Risikobewertung nützliche Empfehlungen zur Verbesserung der Behandlungsanlagen sowie für die Entwicklung von Vermeidungs- und Verminderungsmaßnahmen liefern. Mit der Risikobewertung könnte herausgefunden werden, dass z. B.:

- ein emittierter Strom toxische Eigenschaften aufweist, die seine Emission in die Umwelt überhaupt nicht zulassen. Als Konsequenz wird eine vollständige Verminderung oder Recycling erforderlich;
- die Installation eines Prozesses nicht möglich sein könnte, da das betroffene Medium bereits zu einem solchen Ausmaß vorbelastet ist, dass eine zusätzliche Belastung zu einer gefährlichen Expositionssituation führen würde;
- eine andere Art der Behandlung im Vergleich zu herkömmlicheren Techniken von Vorteil sein könnte;
- eine Änderung des Produktionsprozesses zur Erfüllung von Umweltqualitätsanforderungen erforderlich sein könnte.

Der Entscheidungsprozess für geeignete Maßnahmen fällt nicht in den Bereich der Risikobewertung. Sozioökonomische und politische Erwägungen können diese Entscheidungen beeinflussen. Es ist deshalb wichtig, die rein auf technischen Daten basierende Risikobewertung von diesem politischen Prozess zu trennen [67, Ullmann's 2000], der normalerweise Risiko-Nutzen-Betrachtungen einschließlich der damit verbundenen Kosten beinhaltet und oft subjektive Beurteilungen zur Folge hat. Diese Überlegungen werden im BVT-Referenzdokument zu ökonomischen und medienübergreifenden Effekten (ECM) berücksichtigt [112, COM 2006].

Es gibt Computerprogramme für die Anwendung von Risikobewertungsverfahren [24, InfoMil 2000].

Erzielte Umweltnutzen
Risikobewertungsinstrumente helfen der Betriebsleitung, Risiken für Störfälle zu reduzieren und die Folgen zu mindern.

Medienübergreifende Effekte
Es liegen keine als wichtig angesehene Effekte vor.

Betriebsdaten
Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit
Gilt für neue und bestehende Anlagen.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Zu den Anlässen für die Umsetzung gehören die Sicherheit für die Beschäftigten und der Schutz der Produktionsanlage vor Störfällen.

Beispielanlagen
Es liegen keine Informationen vor.

Referenzliteratur
[24, InfoMil 2000] [67, Ullmann's 2000], [112, COM 2006]

3.1.5.4.3 Benchmarking

Beschreibung
Benchmarking ist ein Verfahren zum Vergleich der erreichten Leistungen einer Anlage oder eines Standorts mit denen anderer Anlagen beziehungsweise Standorte. Für den Betreiber ist es ein Instrument zur Beurteilung seiner Leistungsfähigkeit, z. B. seiner Art des Abwasser- und Abgasmanagements oder Behandlung im Vergleich zu ähnlichen Fällen anderenorts. Die zentralen Elemente sind das Berechnungsverfahren für die Rangliste und die Verifizierung der vorliegenden Leistungsdaten. Das Benchmarking kann ein Instrument zur Verbesserung der Umweltverhältnisse an einem Standort sein.

Erzielte Nutzen für die Umwelt
Benchmarking kann zu Verbesserungen führen, die im Hinblick auf die Gesamtumweltleistung der Anlage nützlich sind.

Medienübergreifende Effekte
Mit Benchmarking sind keine medienübergreifenden Effekte verbunden.

Betriebsdaten
Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit
Gilt für neue und bestehende Anlagen.

Wirtschaftlichkeit
Die Erfassung und Analyse der für ein Benchmarking erforderlichen Daten ist mit einigen Kosten verbunden. Diese sind in Abhängigkeit zu dem für das Benchmarking berücksichtigen Industriesektor oder Teilsektor stark unterschiedlich.

Anlass für die Umsetzung
Der wichtigste Anlass für die Umsetzung ist die Optimierung des Anlagenbetriebs, einschließlich ihrer Umweltleistung.

Beispielanlagen
Es liegen keine Informationen vor.

Referenzliteratur
Es liegt keine Referenzliteratur vor.

3.1.5.5 Sicherheits- und Notfallinstrumente

3.1.5.5.1 Übersicht

Da an allen Chemiestandorten das Potenzial für beträchtliche Schädigungen der Umwelt und die Bedrohung der Wasserversorgung und der öffentlichen Gesundheit besteht, müssen Maßnahmen zur weitestgehenden Vermeidung der Risiken ergriffen und auf Unfälle so reagiert werden, dass die Auswirkungen minimiert werden. Es bestehen spezielle Rechtsvorschriften (insbesondere die Seveso-III-Richtlinie [145, EU 2012]), um das Eintreten größerer Unfallgefahren mit Gefahrstoffen von vornherein zu verhindern und – sollten sie dennoch eintreten – ihre Folgen einzugrenzen.

Unbeabsichtigte Freisetzungen von Chemikalien und Öl stellen bei Chemiestandorten offensichtliche Bedrohungen dar. Allerdings können auch Stoffe, die für den Menschen nicht gefährlich sind, schwerwiegende Umweltprobleme verursachen, wie z. B. das bei einem Brandereignis anfallende Löschwasser. Der Umweltschaden kann lange andauern, im Falle von Grundwasser kann er Jahrzehnte oder gar länger anhalten. Flüsse, Kanäle, unterirdische Leitungen, Entwässerungen, Wasserverteilungssysteme und andere Versorgungs-/Entsorgungssysteme sind vorhandene Wege für den Schadstofftransport in die Umwelt und die Auswirkungen einer Einleitung können in einiger Entfernung vom Standort auftreten. In vielen Fällen können große Umweltschadensfälle durch vorhandene oder unmittelbar verfügbare und geeignete Vermeidungsmaßnahmen vermieden werden. Der Gefahrenabwehrplan ist der Schlüssel zum Erfolg und sowohl Vermeidungsmaßnahmen als auch Strategien zur Beherrschung von Störfällen müssen als Managementinstrument sorgfältig ausgearbeitet werden [74, Environmental Alliance (UK) 2000].

Schadstoffe können von einem Standort über eine Reihe von Wegen in die aquatische Umwelt gelangen, wie [74, Environmental Alliance (UK) 2000]:

- über die Oberflächenwasserentnahmesysteme des Standorts, entweder direkt oder über externe Oberflächenwasserkanalisationen;
- direkter Abfluss in nahe Wasserläufe oder auf den Boden mit dem potenziellen Risiko der Grundwasserkontamination;

- über ein undichtes Entwässerungssystem mit Schadstoffen, die die Kläranlage entweder unverändert durchlaufen oder ihre Leistungsfähigkeit beeinträchtigen, was zu weiteren Umweltschäden führt;
- über atmosphärische Deposition, wie Dampfschwaden.

Durch Betriebsstörungen bedingte Freisetzungen von Gas in die Umwelt sind durch geeignete Sicherheitseinrichtungen und sorgfältigen Betrieb der Anlagen zu vermeiden, da in den meisten Fällen gasförmige Emissionen nicht erfasst werden können. Ausnahmen bestehen bei leicht wasserlöslichen Gasen wie Säuren oder Ammoniak, die mit einem Wasservorhang niedergeschlagen werden können und so zu einem Gegenstand der Abwasserbehandlung werden kann.

3.1.5.5.2 Management von Löschwasser und von bedeutenden unbeabsichtigten Freisetzungen

Beschreibung
Das Hauptaugenmerk beim Management von Löschwasser und unbeabsichtigten Freisetzungen gilt den Auffangraumstrategien und den Einrichtungen zur Bewältigung dieser Freisetzungen. Es sollten jedoch auch andere Managementinstrumente wie betriebliche und strategische Instrumente in Betracht gezogen und durch Gefahren- oder Schadensfallabwehrpläne unterstützt werden (siehe Abschnitt 3.1.5.5.3), um die Auswirkung jeglichen unvorhergesehenen Ereignisses [74, Environmental Alliance (UK) 2000] zu reduzieren.

Der erste Schritt besteht jedoch in den Brandbekämpfungsstrategien und in möglichen Verfahren zur Reduzierung der anfallenden Löschwassermenge, z. B. durch Einsatz von Sprühnebel anstelle von Wasserstrahlen, durch die Kontrolle des Brands und möglicherweise durch Recycling des Löschwassers, wo dies sicher und praktikabel ist [74, Environmental Alliance (UK) 2000].

Auffangsysteme
Bei Chemiestandorten kann es eine oder sogar mehrere Ebenen eines Auffangsystems geben. Für die Entscheidung über das geeignete Anforderungsniveau eines Auffangsystems ist eine Risikobewertung hilfreich (siehe Abschnitt 3.1.5.4.2). Der Betreiber sollte dazu die am Standort vorhandenen gefährlichen Stoffe, die Risiken durch Unfälle, Feuer, Überschwemmungen und mutwillige Zerstörung, das mögliche Versagen der primären Auffangsysteme (d. h. der Tank oder Behälter, in dem der Stoff gelagert wird), die Empfindlichkeit der betreffenden Umweltverhältnisse und die Bedeutung der Vermeidung jeglicher resultierender Emissionen in die Umwelt in Betracht ziehen.

In vielen Fällen verhindert das primäre und anlagenbezogene Auffangsystem (Tanktassen) die von einem Ereignis potenziell ausgehende Umweltverschmutzung. Allerdings können dort, wo ein anlagenbezogenes Auffangsystem nicht zur Verfügung steht oder die Risikobewertung die Erfordernis zusätzlicher Sicherheitsmaßnahmen ergibt, z. B. zum Auffangen von abfließendem Löschwasser in einer Menge von bis zu mehreren tausend Kubikmetern, zentrale Auffangsysteme zum Einsatz kommen. Diese können unabhängig oder in Kombination mit den anlagenbezogenen Auffangsystemen eingesetzt werden. Dies gilt für jegliche Freisetzungen von einer kleinen Fläche, für einen Teil des Standorts bis hin zu einer Reihe von großen einzelnen Anlagen. Sie können zum Schutz sowohl von Oberflächenwasser- als auch von Abwasserkanalisationssystemen erforderlich sein [74, Environmental Alliance (UK) 2000].

Bei der Bewässerung eines zentralen Auffangsystems muss Folgendes berücksichtigt werden:

- die potenzielle Schadwirkung des verunreinigten Löschwassers (Bewertungsverfahren auf der Grundlage der R-Sätze nach der Festlegung in Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen [66, Verordnung EG/1272/2008] können angewendet werden sowie Systeme wie das deutsche

VCI-Konzept für die Löschwasser-Auffangkapazität, wenn die entsprechende Gefährdungsklasse gegeben ist) ;
- die anlagenbezogene Kapazität (d. h. die Kapazität des Behälters, in dem die Lagerung oder der Umgang des Stoffes erfolgt);
- die potenzielle Regenwassermenge im Laufe eines unvorgesehenen Ereignisses;
- Lösch- und Kühlwasser;
- Schaum (als Brandbekämpfungsmittel);
- dynamische Vorgänge, wie anfängliche flüssigkeits- oder windbedingte Wellen.

Zentrale Auffangsysteme können bestehen aus:

- Auffangteichen (oder Erdbecken), wenn die Topographie des Standorts und die Untergrund- und Bodenverhältnisse dafür geeignet sind und die Teiche nachhaltig undurchlässig sind;
- für diesen Zweck errichtete Tanks; ihre gegebene Größe, Bemessungsnormen und Schutzausrüstungen werden durch die Risikobeurteilung des Standorts, die Aufenthaltsdauer und durch Menge und Art des gespeicherten Mediums beeinflusst;
- Verschlussventile und Wehre, die manuell betrieben oder mittels automatischen Sensoren angesteuert werden, um einen Teil des Gesamtstandorts abzutrennen;
- Ölabscheider (siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.8).

Obwohl bei vielen Standorten ständig verfügbare Auffangeinrichtungen vorhanden sein sollten, können Umstände auftreten, durch die eine unbeabsichtigte Freisetzung von Stoffen mit solchen Einrichtungen nicht beherrscht werden kann, z. B. wenn sie außerhalb eines Auffangbereichs auftritt. In anderen Fällen, besonders bei kleineren Standorten, können Löschwasser-auffangeinrichtungen aus Kosten- und Platzgründen undurchführbar sein. In diesen Fällen sollen vorübergehende Auffangsysteme oder Materialien zur Verminderung der Verschmutzung in Betracht gezogen werden [74, Environmental Alliance (UK) 2000].

Beispiele für Auffangmaßnahmen in Notfällen beinhalten [74, Environmental Alliance (UK) 2000]:

- Flächen, die geopfert werden und so bemessen sind, dass eine Infiltration möglich und ein Abfluss vermieden wird; sie sind zur Vermeidung der Schadstoffausbreitung in andere Bodenschichten oder in Grundwasser mit einem undurchlässigen Dichtungsbahnsystem ausgerüstet;
- Aufkantung von Parkflächen und anderen befestigten Abstellflächen;
- Gruben und Gräben, die mit einer Dichtungsbahn ausgestattet sind, besonders in Gebieten, in denen leicht eine Grundwasserbeeinträchtigung eintreten kann;
- mobile Tanks, überzählige Fässer und Tankfahrzeuge.

Notfallmaterialien und –ausrüstung

Bei Notfällen ist eine Vielzahl von Produkten zur Beherrschung von unbeabsichtigten Freisetzungen oder zum Auffangen von Freisetzungen in Auffangbereichen verfügbar. Jegliche verwendete Materialien oder Ausrüstung müssen sorgsam gewartet und strategisch an zugänglichen Stellen angeordnet sein, die mit Angaben zur Erklärung des Einsatzzwecks deutlich ausgewiesen sind. Der Umweltschadensfall-Abwehrplan (siehe Abschnitt 3.1.5.5.3) sollte Einrichtungen zur Vermeidung von Umweltverschmutzung sowie Materialien mit deren örtlicher Lage festlegen. Solche Materialien oder Einrichtungen sind [74, Environmental Alliance (UK) 2000]:

- Sand und Erde zum Aufsaugen von ausgelaufenem Öl und Chemikalien und Einsatz von Sandsäcken;
- beschaffte Absorptionsmittel;
- Einrichtungen und Stoffe zur Abdichtung von beschädigten Tanks;

- Kanalabdichtungen;
- Sperren.

Es sollten Maßnahmen zur schnellstmöglichen Entsorgung jeglicher unbeabsichtigter Freisetzungen, verunreinigtem Material oder Löschwasser vorgesehen werden. Wenn eine Wiederverwendung möglich ist, sollte das unbeabsichtigt freigesetzte Material in eine am Standort verfügbare Lagereinrichtung zurückgeführt werden. Sofern eine externe Entsorgung erforderlich ist, kann dies erfolgen durch [74, Environmental Alliance (UK) 2000]:

- einen gewöhnlichen Abfalltransporteur;
- Einleitung in den Schmutzwasserkanal mit Zustimmung des Kläranlagenbetreibers;
- Behandlung von mit Kohlenwasserstoff belastetem Wasser mittels Ölabscheider vor Ort.

Bei der Behandlung/Entsorgung sind persistente und/oder toxische Schadstoffe zu berücksichtigen, die auch aus Löschschaummitteln stammen können (z.B. A3F-Löschschaum mit perfluorinierten chemischen Verbindungen [82, Seow 2013]). Als Vorsichtsmaßnahme sind Löschmaterialien zu bewerten, um diejenigen auszuwählen, die sich am besten eignen und die geringste Auswirkung auf die Umwelt aufweisen.

Erzielte Umweltnutzen
Der Umweltnutzen der Technik besteht darin, die Umweltauswirkung von Löschwasser und Leckagen zu minimieren.

Medienübergreifende Effekte
Es liegen keine als wichtig angesehene Effekte vor.

Betriebsdaten
Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit
Gilt für neue und bestehende Anlagen.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Das Management von Löschwasser und Leckagen ist erforderlich, um die Umweltauswirkungen von Störfällen/Unfällen zu reduzieren.

Beispielanlagen
Zu den Beispielanlagen gehören Seveso-Anlagen (hoher Schwellenwert).

Referenzliteratur
[66, Verordnung EG/1272/2008] [74, Environmental Alliance (UK) 2000] [82, Seow 2013]

3.1.5.5.3 Umweltschadensfall-Abwehrplan

Beschreibung
Ein Umweltschadensfall-Abwehrplan, wie er mehrmals in Abschnitt 3.1.5.5.2 erwähnt wird, besteht hauptsächlich aus einer Strategie zur Weitergabe aller erforderlichen Informationen auf wirksamste Art und Weise an all jene, die zuständig sein könnten. Der allgemeine Weg zur Einführung eines solchen Plans besteht aus [75, Environmental Alliance (UK) 2000]:

- Bereitstellung von Details über den Standort an jene, für die der Plan von Bedeutung ist;
- Auflistung der wichtigsten Telefonnummern, wie Notfalldienste, zuständige Vertreter der Umweltbehörde, örtliche Wasserversorgung und Kläranlagenbetreiber, Zuständige für

Gesundheit, Sicherheit und Umwelt, Schließdienst und Ansprechpartner, Fachberater usw.;
- Vorliegen eines Kanalisationsplans für den Standort, der eine übersichtliche Darstellung des Standorts enthält und der das Layout mit zugehörigen Details, die externen Einleitungsstellen für Oberflächenwasser und behandeltem Abwasser usw. zeigt;
- Bereitstellung einer Öl-, Chemikalien- und Produktbestandsaufnahme für alle Stoffe, die am Standort gelagert werden mit Angabe der zu erwartenden maximalen Lagermenge einschließlich zugehöriger Datenblätter;
- Details zur Verfahrensweise in Notfällen, die den Umfang der entsprechenden Aktivitäten und internen Zuständigkeiten sowie das Vorgehen beim Umgang mit Ereignissen wie der unbeabsichtigten Freisetzung von Stoffen oder undichten Tanks festlegt;
- Festlegung von Regeln für die Ausbildung der Beschäftigten und für regelmäßig durchzuführende Übungen.

Die Belegschaft und Fremdarbeiter des Standorts sollten diesen Plan ebenso gut kennen wie ihre Rolle bei Eintritt eines Schadensfalls.

Die beispielhafte Ausgestaltung eines solchen Umweltschadensfall-Abwehrplans ist in Abschnitt 7.4, Anhang IV wiedergegeben.

Die Frage der Notfallabwehrplanung muss häufig auf Stanortebene koordiniert werden. Die gemeinsame Nutzung von Ressourcen (z.B. Eindämmungssysteme, Notfallmaterialien und –ausrüstung, Löschmannschaften) und die Festlegung gemeinsam genutzter Notfallverfahren bieten wichtige Vorteile. Zwischen den Betreibern eines Standorts abgeschlossene Konventionen (siehe Abschnitt 3.1.3) sind eine Möglichkeit, diesbezügliche Rollen und Zuständigkeiten zu klären.

Erzielte Nutzen für die Umwelt
Minderung der Umweltauswirkungen von Störfällen/Unfällen.

Medienübergreifende Effekte
Mit dieser Technik sind keine medienübergreifenden Effekte verbunden.

Betriebsdaten
Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit
Gilt für alle Anlagen.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Die Technik ist für Anlagen mit einem hohen Umweltverschmutzungspotenzial gesetzlich vorgeschrieben.

Referenzliteratur
[75, Environmental Alliance (UK) 2000]

3.2 Überwachung

3.2.1 Übersicht

Die Überwachung bildet eine Verbindung zwischen den Instrumenten der Bestandsaufnahme/Kataster und des Betriebs (siehe Abschnitte 3.1.5.2 und 3.1.5.3), ist zudem aber mit strategischen und Sicherheitsinstrumenten (siehe Abschnitte 3.1.5.4 und 3.1.5.5) verknüpft. Die sich durch die Instrumente der Bestandsaufnahme ergebende Menge an Informationen, z. B. das Kataster für die einzelnen Ströme (siehe Abschnitt 3.1.5.2.3), werden mit Hilfe von Überwachungssystemen und –programmen erfasst. Möglicherweise ist die wichtigste Aufgabe die Überwachung des bestimmungsgemäßen Betriebs der Produktions- und Behandlungsprozesse, um die Einhaltung der festgelegten Umweltziele zu überprüfen und um Unfälle (Ereignisse) zu identifizieren oder zurück zu verfolgen.

Für die Bestimmung der Wirksamkeit eines UMS sind reale Daten über die genauen Auswirkungen der Maßnahmen auf die Umwelt sowie auf die Menschen am Industriestandort erforderlich. Deshalb ist die Erstellung eines geplanten, regelmäßigen Probenahme- und Überwachungsprogramms notwendig. Die zu überwachenden Parameter sollten Folgendes beinhalten [252, Ullmann's 2012]:

- Punktquellen, diffuse und flüchtige Emissionen in die Luft, in das Wasser oder in die Kanalisation;
- Abfälle, besonders gefährliche Abfälle;
- Verunreinigung des Bodens, des Wassers und der Luft;
- Einsatz von Wasser, Brennstoffen, Energie, Sauerstoff, Stickstoff und anderen Gasen (z. B. Argon);
- Emissionen von thermischer Energie, Lärm, Geruch und Staub;
- Auswirkungen auf bestimmte Teile der Umwelt und der Ökosysteme (siehe z. B. Abschnitt 3.2.2.3);
- Unfälle am Standort und Beinahe-Unfälle;
- Verletzungen von Beschäftigten;
- Transportunfälle;
- Nachbarschaftsbeschwerden.

Die Überwachung ist nicht auf analytische Messungen beschränkt. Sie beinhaltet auch regelmäßige Wartungen, visuelle Prüfungen und Sicherheitsprüfungen.

Parallel zu diesem Dokument wird an einem BVT-Referenzdokument über die Überwachung der Emissionen in die Luft und in das Wasser aus IED-Anlagen (ROM) gearbeitet, auf das der Leser für weiterführende Informationen verwiesen wird [101, COM 2016]. Weiterhin wird die Überwachung in Bezug auf Abwasser und Abgas in Abschnitt 3.3 behandelt.

3.2.2 Überwachung der Emissionen ins Wasser

3.2.2.1 Überwachung der Abwassereinleitungen und -ableitungen einer Kläranlage

Beschreibung
Der ordnungsgemäße Betrieb einer Kläranlage erfordert die Überwachung und gezielte Anpassung verschiedener Prozessparameter in den Zu- und Ableitungen der Kläranlage. Die Überwachung der relevanten Parameter kann durch Online-Messungen (die ein schnelles Eingreifen und eine schnelle Steuerung erleichtern) oder durch Ergebnisse der Untersuchungen von Abwasserstichproben erfolgen [251, Ullmann's 2000]. Die zu überwachenden Parameter und die Häufigkeit der Überwachung hängen von der Charakteristik des zu behandelnden Abwassers, dem Medium des endgültig abgeleiteten Abwasserstroms und den in der Kläranlage eingesetzten Abwasserbehandlungstechniken ab.

Wichtige Parameter werden auch auf Ebene der einzelnen Abwasserbehandlungstechniken überwacht, aus denen die Kläranlage besteht. So wird der ordnungsgemäße Betrieb der Techniken und der nachgelagerten Behandlungsschritte sichergestellt. Diese spezifische Überwachung wird in diesem Abschnitt nicht beschrieben, wird jedoch, falls relevant, in den Abschnitten behandelt, die sich mit den einzelnen Behandlungstechniken befassen (siehe Abschnitt 3.3.2.3).

Tabelle 3.3 fasst die aus den Fragebögen gesammelten Informationen über Parameter zusammen, die im Zu- und Abfluss der Kläranlagen überwacht werden. Die Datenerfassung war auf einen Satz allgemeiner Parameter beschränkt und beinhaltete beispielsweise nicht die übliche chromatographische Detektion standortspezifischer organischer Verbindungen. Wenn Daten über die Konzentrationen von Zuflüssen oder Abflüssen zur Verfügung gestellt wurden, waren diesen Daten in der Regel einige Informationen über die Überwachung beigefügt. Beispielsweise wurden die AFS-Werte in den Abwasserströmen von 76 von 95 direkt einleitenden Kläranlagen gemeldet, und für 65 (oder 86 %) dieser Kläranlagen wurden einige Angaben zur Überwachung mitgeliefert. Diese Informationen (z.B. zur Häufigkeit, zum Probenahmeverfahren oder zur verwendeten Analysemethode) waren jedoch oft unvollständig.

Die überwachten Parameter wurden in zwei Kategorien eingeteilt: routinemäßig überwachte Parameter und nicht routinemäßig überwachte Parameter. Routinemäßig überwachte Parameter sind diejenigen, für die in mehr als 50 % der 95 analysierten Fragebögen Daten gemeldet wurden. Nicht-routinemäßig überwachte Parameter sind diejenigen, für die in weniger als 50 % der 95 analysierten Fragebögen Daten gemeldet wurden. Die Überwachungshäufigkeiten der Parameter wurden ebenfalls den Fragebögen entnommen, wie in Tabelle 3.3 dargestellt. Die Häufigkeit der Messungen wurde jedoch nicht in allen Fragebögen gemeldet. Die Häufigkeit der Überwachung der einzelnen Parameter hängt von vielen Faktoren ab, wie z.B. dem Ursprung des Abwassers und der Art der Verunreinigung (wenn das eingeleitete Abwasser beispielsweise einen hohen AOX-Gehalt aufweist, kann die Häufigkeit der AOX-Messungen höher sein), der Schadstofffracht des eingeleiteten Abwassers (z.B. hohe Schwermetallkonzentrationen), der Art des Vorfluters (die Frage, ob es sich um einen Bach oder um ein Meer handelt, beeinflusst die Häufigkeit der Überwachung eines bestimmten Parameters), der Abwasserdurchflussmenge im Vergleich zur Durchflussmenge des Wasserkörpers und die von den Mitgliedstaaten festgelegten Überwachungsanforderungen (siehe auch den Referenzbericht über die Überwachung von Emissionen in Luft und Wasser aus IED-Anlagen (ROM) [101, COM 2016]).

Die Überwachung der Emissionen ist im Einklang mit EN-Normen oder – falls keine EN-Normen vorliegen – im Einklang mit ISO-Normen, nationalen oder anderen internationalen Normen durchzuführen, die die Bereitstellung von Daten einer gleichwertigen wissenschaftlichen Qualität sicherstellen.

Tabelle 3.3: Für Kläranlagen gemeldete Überwachungssysteme

	Parameter	Häufigkeit
Einleitung in die Kläranlage	**Routinemäßig überwacht**	
	Abwasserdurchfluss	Kontinuierlich
	pH-Wert	Kontinuierlich
	Temperatur	Kontinuierlich
	CSB	Kontinuierlich Täglich/wöchentlich/monatlich
	Nicht routinemäßig überwacht	
	TOC	Kontinuierlich Täglich/wöchentlich/monatlich
	BSB_5	Täglich/wöchentlich/monatlich
	AFS (= abfiltrierbare Stoffe (im Abwasser))	Täglich oder anders
	Gesamtstickstoff (TN) ([1])	Kontinuierlich Täglich/wöchentlich/monatlich
	Gesamter anorganischer Stickstoff (N_{inorg}) ([1])	Täglich/wöchentlich oder anders
	Ammoniak (NH_4-N)	Täglich/wöchentlich oder anders
	Nitrit (NO_2-N)	Täglich/wöchentlich oder anders
	Nitrat (NO_3-N)	Täglich/wöchentlich oder anders
	Gesamt Phosphor (TP)	Kontinuierlich Täglich/wöchentlich/monatlich oder anders
	Orthophosphat (PO_4-P) ([2])	Täglich/wöchentlich
	AOX	Täglich/wöchentlich/monatlich
	Schwermetalle ([3])	Täglich/wöchentlich/monatlich oder anders
	Bakterientoxizität ([2])	Täglich/monatlich
	Phenole ([2])	Täglich/wöchentlich oder anders
	Chlorid ([2])	Täglich/wöchentlich oder anders
	Sulfat ([2])	Täglich/wöchentlich/monatlich
	Zyanid (freies) ([2])	Es liegen keine Informationen vor
	Sonstige ([4])	Standortspezifisch
Abfluss von der Kläranlage	**Routinemäßig überwacht**	
	Abwasserdurchfluss	Kontinuierlich
	pH-Wert	Kontinuierlich Täglich oder anders
	Temperatur	Kontinuierlich
	CSB	Täglich/wöchentlich/monatlich oder anders
	BSB_5	Täglich/wöchentlich/monatlich oder anders
	AFS (= abfiltrierbare Stoffe (im Abwasser))	Kontinuierlich Täglich/wöchentlich/monatlich oder anders
	Gesamtstickstoff (TN) ([1])	Täglich/wöchentlich oder anders
	Gesamter anorganischer Stickstoff (N_{inorg}) ([1])	Täglich/wöchentlich oder anders
	Ammoniak (NH_4-N)	Täglich/wöchentlich oder anders
	Nitrit (NO_2-N)	Täglich/wöchentlich oder anders
	Nitrat (NO_3-N)	Täglich/wöchentlich oder anders
	Gesamt Phosphor (TP)	Täglich/wöchentlich/monatlich oder anders
	Orthophosphat (PO_4-P) ([2])	Täglich/wöchentlich
	Schwermetalle ([3])	Täglich/wöchentlich/monatlich oder anders
	Chlorid ([2])	Täglich/wöchentlich/monatlich oder anders
	Nicht routinemäßig überwacht	
	TOC	Täglich oder anders
	AOX ([2])	Täglich/wöchentlich/monatlich oder anders
	Toxizität (z.B. Fischtest oder Fischlaichtest, Daphnien-, Algen-, Leuchtbakterientest) ([2])	Monatlich oder anders
	Sulfat ([2])	Täglich/wöchentlich/monatlich oder anders
	Phenole ([2])	Täglich/wöchentlich/monatlich oder anders
	Zyanid (freies) ([2])	Monatlich oder anders
	Sonstige (Kohlenwasserstoffe, Fluorid usw.) ([4])	Standortspezifisch

([1]) Bezieht sich nur auf biologische Kläranlagen.
([2]) Entsprechende Daten wurden nur bei der ersten Umfrage erfasst.
([3]) Die folgenden Schwermetalle wurden in beiden Umfragen abgefragt: Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn. Die überwachten Schwermetalle stützen sich standortspezifisch auf die Charakteristik des zu behandelnden Abwassers und auf das Medium des endgültig abgeleiteten Abwasserstroms.
([4]) Weitere Parameter (z.B. Kohlenwasserstoffe, Fluorid) können in das Überwachungssystem je nach Charakteristik des zu behandelnden Abwassers, der Art der eingesetzten Behandlungstechniken und dem Medium des endgültig abgeleiteten Abwasserstroms aufgenommen werden.

Quelle: [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013].

Erzielte Umweltnutzen
Die Überwachung des zu- und abfließenden Abwassers einer Kläranlage trägt dazu bei, den ordnungsgemäßen Betrieb der Kläranlage aufrechtzuerhalten und unbeabsichtigte Freisetzungen zu erkennen, und trägt so dazu bei, mögliche negative Umweltauswirkungen bei der Einleitung von Abwässern zu verhindern.

Medienübergreifende Effekte
Für die Durchführung der Überwachung werden entsprechende Ausrüstung, Chemikalien und Energie benötigt. Die CSB-Messung beruht auf der Verwendung von sehr toxischen Verbindungen (d.h. Quecksilber und Chromat).

Betriebsdaten
Die zu überwachenden Parameter im Zu- und Ablauf der Kläranlage und die Häufigkeit der Überwachung hängen von den Eigenschaften des Abwassers, dem Medium des endgültig abgeleiteten Abwasserstroms und der Art der eingesetzten Behandlungstechniken ab.

In Tabelle 3.4 ist das Überwachungssystem einer Kläranlage aus Deutschland angegeben (Kläranlage Nr. 06).

Tabelle 3.4: Überwachungssystem einer Beispielkläranlage

Parameter	Zufluss	Abfluss
Abwasserdurchfluss	Kontinuierlich	Kontinuierlich
pH-Wert	Kontinuierlich	Kontinuierlich
Temperatur	Kontinuierlich	Kontinuierlich
TOC	Monatlich Mischprobe	24-Std. Mischprobe, täglich
BSB_5	24-Std. Mischprobe, wöchentlich	24-Std. Mischprobe, wöchentlich
CSB	Monatlich Mischprobe	Monatlich Mischprobe
AFS	NÜ	Kontinuierlich, als Trübung
AOX	Monatlich Mischprobe	24-Std. Mischprobe, wöchentlich + monatlich Mischprobe
Gesamt Chrom	Monatlich Mischprobe	Monatlich Mischprobe
Gesamt Kupfer	Monatlich Mischprobe	24-Std. Mischprobe, wöchentlich + monatlich Mischprobe
TN (als N)	Monatlich Mischprobe	Gesamt anorganischer N
Ammoniak (NH_4-N)	NM	24-Std. Mischprobe, täglich
Nitrit (NO_2-N)	NM	24-Std. Mischprobe, täglich
Nitrat (NO_3-N)	NÜ	24-Std. Mischprobe, täglich
TP	Monatlich Mischprobe	24-Std. Mischprobe, wöchentlich + monatlich Mischprobe
Chlorid	NÜ	24-Std. Mischprobe, täglich
Sulfat	NÜ	24-Std. Mischprobe, täglich + monatlich Mischprobe
Anmerkung: NÜ = nicht überwacht. *Quelle:* [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013].		

Das in Tabelle 3.4 angegebene Überwachungssystem ist spezifisch für die betreffende Kläranlage und kann nicht auf andere Kläranlagen generalisiert werden.

Anwendbarkeit
Gilt allgemein für alle Kläranlagen.

Wirtschaftlichkeit
Die Kosten, die mit der Überwachung des Zu- und Abflusses einer Kläranlage verbunden sind, beziehen sich auf Personal und Ausrüstung für die Probenahme und Messung.

Anlass für die Umsetzung
Die Anlässe für die Umsetzung dieser Technik bestehen darin, den ordnungsgemäßen Betrieb der Kläranlage zu gewährleisten und sicherzustellen, dass die geforderte Qualität des abfließenden Abwassers aus der Kläranlage eingehalten wird und mit den Kriterien für die Abwassereinleitung übereinstimmt.

Beispielanlagen
Alle Kläranlagen verfügen über ein spezifisches Überwachungssystem, das von der Charakteristik des Rohabwassers, den eingesetzten Behandlungstechniken und dem Medium des endgültigen Abwasserstroms abhängt [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013].

Referenzliteratur
[101, COM 2016] [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013] [251, Ullmann's 2000]

3.2.2.2 Toxizitätstests

Beschreibung
Toxizitätstests bestehen darin, Testorganismen einer Umgebung (hier einer Original-Abwasserstichprobe oder einer verdünnten Stichprobe) auszusetzen, um die Wirkungen auf die physiologischen Eigenschaften, die Überlebenseigenschaften, das Wachstum oder die Reproduktion zu bestimmen. Es werden verschiedene Organismen verwendet, die unterschiedliche trophische Ebenen repräsentieren, darunter Algen, Bakterien, Pflanzen, wirbellose Tiere, Fische und Fischeier. Toxizitätstests werden in Laboratorien durchgeführt (auch Labor-Bioassays genannt), wo Testorganismen (hauptsächlich aus standardisierten Kulturen) Abwässern ausgesetzt werden, die in das Labor geleitet wurden.

Tabelle 3.5 stellt Beispiele für verfügbare Standardverfahren vor, die zur Durchführung von Toxizitätstests verwendet werden können.

Tabelle 3.5: Beispiel für Standardverfahren, die zur Durchführung von Toxizitätstests verwendet werden können

Testorganismen	Normen
Algen	**EN ISO 8692:2012**; Wasserbeschaffenheit - Süßwasseralgen-Wachstumshemmtest mit einzelligen Grünalgen. **EN ISO 10253:2006**; Wasserbeschaffenheit - Wachstumshemmtest mit marinen Algen *Skeletonema costatum* und *Phaeodactylum tricornutum* **EN ISO 10710:2013**; Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Wachstumshemmung auf die marine und ästuarine Makroalge *Ceramium tenuicorne*
Bakterien	**EN ISO 11348–1–3:2008**; Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission von *Vibrio fischeri* ((Leuchtbakterientest) - Teil 1: Verfahren mit frisch gezüchteten Bakterien, Teil 2: Verfahren mit flüssig getrockneten Bakterien, Teil 3: Verfahren mit gefriergetrockneten Bakterien. **EN ISO 10712:1995**; Wasserbeschaffenheit – *Pseudomonas putida* Wachstumshemmtest (*Pseudomonas* Zellvermehrungshemmtest) **ISO 11350:2012**; Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Gentoxizität von Wasser und Abwasser – Verfahren mittels *Salmonella/Microsomen* - Fluktuationstest (Ames-Fluktuationstest) **ISO 15522:1999**; Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Hemmwirkung von Wasserinhaltsstoffen auf das Wachstum von Belebtschlamm-Mikroorganismen **ISO 13829:2000**; Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des erbgutverändernden Potentials in Wasser und Abwasser mittels umu-Test
Pflanzen	**EN ISO 20079:2006**; Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der toxischen Wirkung von Wasserinhaltsstoffen und Abwasser gegenüber Wasserlinsen (*Lemna minor*) – Wasserlinsen-Wachstumshemmtest
Rädertierchen	**ISO 20666:2008**; Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der chronischen toxischen Wirkung nach 48 Stunden gegenüber *Brachionus calyciflorus*
Krustentiere	**EN ISO 6341:2012**; Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Hemmung der Beweglichkeit von Daphnia magna Straus (*Cladocera, Crustacea*) – Akuter Toxizitäts-Test **ISO 10706:2000**; Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Langzeit-Toxizität von Stoffen gegenüber Daphnia magna Straus (*Cladocera, Crustacea*) **ISO 20665:2008**; Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der chronischen toxischen Wirkung gegenüber Ceriodaphnia dubia **ISO 14669:1999**; Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der akuten lethalen Toxizität gegenüber marinen Copepoden (Copepoda, Crustacea)
Fische und Fischeier	**EN ISO 7346–1:1997**; Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der akuten letalen Toxizität von Substanzen gegenüber einem Süßwasserfisch [Brachydanio rerio Hamilton-Buchanan (*Teleostei, Cyprinidae*) – Teil 1: Statisches Verfahren, Teil 2: Semistatisches Verfahren, Teil 3: Durchflussverfahren. **EN ISO 15088:2008**; Wasserbeschaffenheit. Bestimmung der akuten Toxizität von Abwasser auf Zebrafisch-Eier (Danio rerio)

In Fließgewässer-Bioassays werden lebende Organismen (z.B. Fische) dem zu untersuchenden Fließgewässer ausgesetzt (beispielsweise in Käfigen vor und nach einer Abwassereinleitung). Fließgewässer-Bioassays befinden sich in einem Versuchsstadium.

Der Einsatz von Toxizitätstests ist weniger umfassend als die Bewertung des ganzen Abflusses (GAB, siehe Abschnitt 3.2.2.3), die auch Persistenz und Bioakkumulation umfasst.

Erzielte Umweltnutzen

Toxizitätstests ermöglichen die ergänzende Bewertung der Eigenschaften einer Abwasserprobe (einschließlich Synergieeffekte/antagonistischer Effekte), die durch die Analyse einzelner Stoffe oder anderer chemischer Summenparameter nicht erreicht werden kann. Sie liefern die

Grundlage für Maßnahmen zur Eindämmung der Verschmutzung und zur Minimierung der ökotoxischen Auswirkung von Abwasserabflüssen.

Medienübergreifende Effekte
Für die Durchführung der Toxizitätstests werden entsprechende Ausrüstung, Chemikalien und Energie benötigt. Einige Toxizitätstests beeinträchtigen das Wohlergehen von Tieren (z.B. Toxizitätstests mit Fischen).

Betriebsdaten
Es liegt sehr viel Erfahrung zu akuten Toxizitätsmessungen vor und es bestehen zwei Verfahrensweisen, die üblicherweise zur Beurteilung von Toxizitätsdaten eingesetzt werden:

- **Wirkung-Konzentration**. Beim EC_X/LC_X-Ansatz (Wirkung/tödliche Konzentration) wird eine statistische Analyse der Daten eingesetzt, wobei mindestens fünf Datenpaare für die Konzentration/Wirkung zwischen 0 und 100 % Wirkung benötigt werden. Typische Ergebnisse sind EC_{50}, EC_{20} oder EC_{10}: Die Konzentration, die eine besondere Wirkung auf 50 %, 20 % oder 10 % der Population ausübt. Die EC_X/LC_X-Methodik wird normalerweise bei einzelnen Stoffen angewandt. Verdünnungswerte für eine Wasserprobe, die ein bestimmtes Wirkungsniveau repräsentieren, können jedoch im Prinzip auch aus dem LID-Ansatz (siehe unten) gewonnen werden, wie in ISO TS 20281 [100, ISO 2006] beschrieben.
- **Schwellenkonzentration**. Die Konzentration, die keine statistisch signifikante schädliche Wirkung hat, ist die Konzentration, bei der keine schädliche Wirkung beobachtet wurde (engl: No Observed Adverse Effect Concentration, NOAEC). Im Falle von Abwasser ist die Konzentration der Substanz(en) im Allgemeinen nicht bekannt. Der LID-Ansatz (kleinste Verdünnung ohne Effekt) verwendet daher Verdünnungen des Original-Abwasserstroms mit festgelegten Verhältnissen zwischen der Stichprobe und dem Verdünnungswasser bis zu einem Verdünnungsgrad, bei dem keine Effekte mehr beobachtet werden. Eine statistische Auswertung der Konzentrations-/Wirkungsbeziehung ist nicht erforderlich, da eine Ja/Nein-Entscheidung hinsichtlich des in der jeweiligen Norm beschriebenen festgelegten Wirkungsniveaus getroffen wird (in der Regel 10 % oder 20 % Wirkung im Vergleich zur Testkontrolle). Dies erleichtert die Versuchsplanung bezüglich der Testkonzentrationen. Statistische Anforderungen für die Berechnung von Wirkung-Konzentrations-Werten werden bei mäßig toxischen Proben oft nicht erfüllt. LID-Werte werden zur Überwachung der Gesamtabwasserabflüsse vieler deutscher Chemiestandorte verwendet [105, COM 2006].

Toxizitätsdaten können auch in Toxischen Einheiten (TU) angegeben werden, wobei eine akute toxische Einheit TU_a $100/EC_{50}$ und eine chronische toxische Einheit TU_c 100/NOAEC oder $100/EC_{10}$ entspricht.

Chronische Toxizitätstests sind weniger verbreitet als akute Toxizitätstests, und kurzfristige chronische Toxizitätstests sind zu bevorzugen, um eine mögliche Veränderung der Charakteristik des Abflusses während des Tests zu vermeiden [146, TOTAL 2009].

Toxizitätstests werden im Allgemeinen in mindestens fünf EU-Mitgliedstaaten zur Festlegung von Emissionsgrenzwerten (EGW) verwendet [139, COHIBA 2010]:

- Deutschland: Fünf verschiedene Toxizitätstests werden in Kombination für alle chemischen Standorte verwendet (Fischei, Daphnien, Algen, Leuchtbakterien, Genotoxizität). Diese Tests sind seit 1999 in Gebrauch. Toxizitätstests mit Fischen wurden bereits seit Ende der 1980er Jahre durchgeführt [65, OSPAR 2000] [105, COM 2006] [135, LANUV NRW 2009].
- In Irland sind EGW in Form von Toxizitätseinheiten für direkte Einleitungen aus IED-Anlagen zwingend vorgeschrieben. Toxizitätstests können auch für indirekte Einleitungen erforderlich sein.

- In Österreich sind EGW für Toxizität für mehrere Teilsektoren der chemischen Industrie vorgeschrieben. Es werden bis zu vier Toxizitätstests in Kombination verwendet (Fische, Daphnien, Algen und Leuchtbakterien).
- In Litauen müssen Abflüsse, die in Oberflächengewässer eingeleitet werden, akute Daphnien-Tests bestehen.
- In Italien sind akute Toxizitätstests (z.B. mit Daphnien, Algen oder Leuchtbakterien) obligatorisch. Die rechtlichen Folgen der Überschreitung eines Emissionsgrenzwertes sind jedoch weniger streng als bei anderen Parametern.

Darüber hinaus verwenden andere EU-Mitgliedstaaten manchmal Toxizitätstests in Genehmigungen: Flandern (Belgien), Dänemark, Finnland und Schweden.

Im Laufe der letzten zwanzig Jahre hat das Biomonitoring in Deutschland zu Tausenden von Biotestdaten aus der chemischen Industrie geführt. Jüngste Ergebnisse sind angeführt in [135, LANUV NRW 2009]. Frühere Statistiken sind angeführt im BVT-Merkblatt für die Herstellung organischer Grundchemikalien (LVOC)[104, COM 2003].

Die Erfahrung einiger Jahre zeigt Folgendes [105, COM 2006]:

- im Allgemeinen ergänzen sich die Daten aus der Verwendung verschiedener Testspezies (Algen, Daphnien, Bakterien, Fischeier);
- selbst an einem größeren komplexen Produktionsstandort ist es in der Regel technisch möglich, die Ursache der verbleibenden akuten Toxizität zu identifizieren und die Auswirkungen zu minimieren;
- die Häufigkeit der Probenahme sollte der Häufigkeit von Änderungen im Produktionsspektrum entsprechen (im angeführten Beispiel [105, COM 2006]wurden 20 Proben pro Jahr getestet).

Anwendbarkeit
Toxizitätstests sind vor allem dann anwendbar, wenn andere Parameter auf Schwankungen in der Leistung der biologischen Kläranlage hinweisen oder wenn die Toxizität aufgrund des Produktionsspektrums (z.B. biologisch aktive Inhaltsstoffe) bereits als Hauptproblem erkannt wird.

Diese Technik ist allgemein anwendbar, um Situationen zu identifizieren, in denen ein Produktionsstandort ein inhärentes Toxizitätsproblem hat, das durch die Beobachtung anderer Parameter nicht leicht zu erkennen ist.

Die Überwachungshäufigkeit für Toxizitätstests kann nach einer ersten Charakterisierung auf einer Risikobewertung beruhen.

Toxizitätstests werden selten online durchgeführt. Die Zeit, die benötigt wird, um die Ergebnisse zu erhalten – in der Regel zwischen 24 und 96 Stunden – erlaubt es nicht, die Abwasserbehandlung direkt zu steuern.

Wirtschaftlichkeit
Zu den wirtschaftlichen Faktoren gehören:

- Kosten für Probenahme und Messungen;
- hoher Wert der erhaltenen Informationen.

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für die Umsetzung besteht in der Reduzierung der verbleibenden akuten Toxizität in Abwässern.

Beispielanlagen
Toxizitätstests von Abwasserabflüssen werden an chemischen Standorten in einer Reihe von EU-Mitgliedstaaten durchgeführt.

Referenzliteratur
[65, OSPAR 2000] [100, ISO 2006] [104, COM 2003] [105, COM 2006] [135, LANUV NRW 2009] [139, COHIBA 2010] [146, TOTAL 2009]

3.2.2.3 Gesamtabwasserbewertung (GAB)

Beschreibung
Hinsichtlich des Gewässerschutzes geben Chemikalien, die persistent (P), bioakkumulativ (B) und/oder toxisch (T) sind, zu besonderer Besorgnis Anlass. Die Gesamtabwasserbewertung (GAB) zielt darauf ab, das Potenzial persistenter, bioakkumulativer und toxischer Stoffe im Abwasser als Ganzem abzuschätzen. Im Gegensatz dazu konzentriert sich der chemisch orientierte Ansatz auf die Messung von gefährlichen Stoffen, die anhand der PBT-Kriterien ausgewählt und priorisiert wurden.

Das Ziel der GAB besteht darin, den möglichen gefährlichen Charakter von Abwässern zu bewerten, die unzureichend überwacht wären, wenn man sich nur auf die chemischen Hinweise durch die herkömmlichen Umweltvariablen (z.B. TOC, CSB) oder auf die für individuelle Chemikalien festgelegten Grenzwerte verlässt.

Die Vorteile der Verwendung der GAB sind:

- Es werden alle Verbindungen im Abwasser unabhängig von ihrem Ursprung erfasst. Die Verbindungen müssen nicht notwendigerweise identifizierbar sein. Nebenprodukte und Metabolite werden ebenfalls mitbewertet.
- Toxische Effekte auf aquatische Organismen werden direkt erfasst; Wechselwirkungen unter den Verbindungen werden ebenfalls berücksichtigt.
- Die Quellen gefährlicher Abwässer (Produktionsschritte oder besonders relevante Stellen) innerhalb des Industriestandorts können in vielen Fällen ermittelt werden (Zurückverfolgung).

Die GAB kann grundsätzlich als Instrument im Rahmen eines UMS eingesetzt werden (siehe Abschnitt 3.1.2). Die GAB kann eine der angewandten Maßnahmen in einem Abwasserkataster darstellen, wie es in Abschnitt 3.1.5.2.3 beschrieben ist.

Erzielte Nutzen für die Umwelt
Die Gesamtabwasserbewertung bietet eine Möglichkeit zur Überwachung von komplexen und variablen Abwasserströmen, einschließlich möglicher Synergieeffekte von Chemikalien.

Medienübergreifende Effekte
Für die Durchführung der GAB werden entsprechende Ausrüstung, Chemikalien und Energie benötigt. Einige Toxizitätstests beeinträchtigen das Wohlergehen von Tieren (z.B. Toxizitätstests mit Fischen).

Betriebsdaten
Testverfahren und Testabfolgen
Die Methodik der GAB zielt auf die Bestimmung möglicher schädlicher Effekte von Abwässern ab und benutzt im Grunde die gleichen Wirkungsmessungen (PBT), die beim stoffbezogenen Ansatz Verwendung finden.

Die Persistenz wird in der Regel in 28-tägigen Tests zur biologischen Abbaubarkeit untersucht, die Informationen darüber liefern, ob die bereits vorhandene biologische Behandlung angemessen ist oder ob eine solche Behandlung für unbehandeltes Abwasser in Erwägung

gezogen werden sollte. Sie wird häufig durch Messungen des gelösten organischen Kohlenstoffs (Dissolved Organic Carbon, DOC) quantifiziert, eine Alternative ist jedoch die Entwicklung von CO_2 und es gibt weitere Alternativen (siehe ISO/TR 15462:1997 Wasserbeschaffenheit - Auswahl von Verfahren zur Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit). Darüber hinaus kann sie einen Hinweis auf das Potenzial für die Reduzierung der Toxizität geben, wenn anschließend Toxizitätstests durchgeführt werden.

Die Anfälligkeit für Bioakkumulation wird häufig (sowohl vor als auch nach dem biologischen Abbau) durch chemische Analysen gemessen, die eine Trennung eines Stichprobenextrakts in Wasser und eine weniger polare Phase (Flüssig-/Flüssig-Extraktion (LLE)) zeigen, alternativ wird die Probe mit einem Festphasenpolymer direkt extrahiert (Festphasen-Mikroextraktion (SPME)). Die Quantifizierung erfolgt durch Gas- oder Flüssig-Chromatografie.

Toxizitätstests sind in Abschnitt 3.2.2.2 beschrieben. Der Vorteil des Einsatzes von Toxizitätstests gegenüber chemischen Analysen einzelner Stoffe besteht darin, dass die gefährlichen Eigenschaften der Wasserproben integriert bestimmt werden und Wechselwirkungen/Synergieeffekte, die bei Anwesenheit mehrerer Schadstoffe auftreten können, direkt berücksichtigt werden. In einigen Fällen könnten Toxizitätstests schneller und billiger sein als eine umfassende chemische Charakterisierung im Zusammenhang mit ökotoxikologischen Merkmalen und dadurch die Regulierung vereinfachen.

Die Anwendung der GAB stellt eine Herausforderung an die Wissenschaft dar. Sie beinhaltet:

- einen permanenten Schwerpunkt hinsichtlich toxischer PBT-Stoffe in Verbindung mit einem Mangel an standardisierten Tests zur Bestimmung der Bioakkumulation und Persistenz.
- Der Schutz von Sedimenten wird in einer GAB dank der PB-Stoffe berücksichtigt, die auf Sedimenten wahrscheinlich adsorbiert werden; die Eintragspfade in die Nahrungskette werden in Bioakkumulationstests berücksichtigt. Einige Methoden zur Bewertung schädlicher Auswirkungen auf den Boden sind bei der ISO in der Normung (z.B. Bestimmung der chronischen Toxizität von Süßwasser-Sediment auf *Heterocypris incongruens*; Bestimmung der toxischen Wirkung von Sediment- und Bodenproben auf Wachstum, Fruchtbarkeit und Reproduktion von *Caenorhabditis elegans*; Bestimmung der toxischen Wirkung von Sediment und Boden auf das Wachstumsverhalten von *Myriophyllum aquaticum*).
- Suche nach Labors, die kompetent sind, GAB-Tests routinemäßig durchzuführen. Die Verfügbarkeit des Labors ist ein Problem, da die für 24 Stunden gekühlten Abwasserproben getestet werden müssen, sobald sie im Labor ankommen; die Auswirkungen des Einfrierens auf die Bioakkumulation, die Persistenz sowie die akute und chronische Toxizität des Abwassers können nicht außer Acht gelassen werden [146, TOTAL 2009]. Eine gute Planung und Koordination zwischen dem Betreiber der Anlage und dem Labor ist der Schlüssel für die erfolgreiche Anwendung der GAB-Tests.

Es ist daher wichtig, die Ergebnisse der GAB-Tests mit einer angemessenen Darstellung der Abwasserprobenahme, der angewandten Testmethoden und der auf die Daten angewandten statistischen Analysen mitzuteilen. In den letzten zehn Jahren wurde in diesen Fragen eine weitere Einigung erzielt, doch insbesondere in Bezug auf Methoden der Bioakkumulation und Abbaubarkeit sind noch weitere Arbeiten erforderlich.

Anwendbarkeit
Nachfolgend findet der Leser die potenziellen Anwendungen der GAB, unterteilt in Abschnitte mit einer kurzen Beschreibung der einzelnen Bereiche.

Regelungen oder Leitfäden zur Abwassertoxizität
Einige Gesetzgeber haben für die Ökotoxizität in Einleitungsgenehmigungen Zahlenwerte festgelegt, während andere die Ökotoxizitätsdaten als Planungs- und Bewertungsinstrument einsetzen (siehe Abschnitt 3.2.2.2). Die Einführung von Ökotoxizitätskriterien stellt die

beständige Bewertung von Abwässern sicher: Vollzug oder Managementmaßnahmen erfolgen normalerweise nur dann, wenn das Abwasser wiederholt den Ökotoxizitätskriterien nicht genügt. Durch die Ergänzung herkömmlicher chemischer Abwasserdaten können weniger umständliche Ansätze, unter Berücksichtigung der Ökotoxizität, die Unsicherheiten bezüglich der Risiken von Abwassereinleitungen reduzieren. Zusätzlich zu den Ökotoxizitätsdaten kann die Untersuchung der Persistenz und der Bioakkumulation in gleicher Weise genutzt werden [35, De Maagd 2000].

Dem Umweltrisiko von Einleitungen in Gewässer eine Rangfolge geben
Die GAB kann zur Abschätzung relativer Risiken durch mehrere Einleiter mit dem Ziel angewandt werden, die Vorsorgemaßnahmen gegebenenfalls zu priorisieren.

Identifizierung der Toxizität/Bewertung von Minderungsmaßnahmen
Die Identifizierung der Toxizität/Bewertung von Reduzierungsmaßnahmen wird zur Feststellung der Ursache der Toxizität eines Abwassers und zur Identifizierung der Maßnahmen zu ihrer Verminderung auf ein akzeptables Niveau benutzt. Die Bewertung der Maßnahme zur Reduzierung der Toxizität kann als standortspezifische Untersuchung definiert werden, die als stufenweises Vorgehen folgende Schritte vorsieht [27, US EPA 1991]:

- Ermittlung des Stoffs, der die Abwassertoxizität verursacht;
- Isolierung der Toxizitätsquelle;
- Abschätzung der Wirksamkeit der Maßnahmen zur Verringerung der Toxizität und
- Bestätigung der Reduktion der Abwassertoxizität.

Die Identifizierung der Toxizität ist als ein Bündel von Vorgehensweisen zur Ermittlung spezifischer Verbindungen zu verstehen (und kann Teil der für die Reduktion der Toxizität angewandten Instrumente sein). Die Reduktion der Toxizität auf ein akzeptables Niveau kann durch die Identifizierung und Verminderung der Toxizitätsquelle bewerkstelligt werden oder durch die Ermittlung und Einführung einer Behandlungsstrategie zur Reduktion der Toxizität auf ein akzeptables Niveau Der Ansatz der Identifizierung der Toxizität/Bewertung von Reduzierungsmaßnahmen kann von sehr einfachen bis zur sehr komplexen Maßnahmen reichen. Sie liefern dem Betreiber ein logisches Verfahren, bedeutende Toxizitätsprobleme in Angriff zu nehmen. Die Bewertung der Maßnahmen zur Reduktion der Toxizität kann eine Anleitung für Anstrengungen von Ingenieuren, die die Abwasserbehandlung konzipieren, sein, sich auf die Minimierung der Kosten für die Maßnahmen zur Verbesserung des Abwassers zu konzentrieren. Definitionsgemäß wird mit der Identifizierung der Toxizität/Bewertung von Reduzierungsmaßnahmen die „Toxizität“ untersucht, aber auch die Merkmale Persistenz und Bioakkumulation können dabei mitberücksichtigt werden (z.B. Identifizierung der Persistenz/Bewertung von Reduzierungsmaßnahmen oder Identifizierung der Bioakkumulation/Bewertung von Reduzierungsmaßnahmen).

Priorisierung von Abwasserbehandlungsmaßnahmen
Ansätze zur Identifizierung/Reduktion (wie oben beschrieben) können zur Vorhersage der Wirksamkeit verschiedener Abwasserbehandlungsmaßnahmen verwendet und diese entsprechend ihrem Beitrag zur Reduktion der Gefährdung des Abwassers in eine Reihenfolge gebracht werden. Beispielsweise können Toxizitätstestdaten zu einer integrierten Maßnahme für die vorgeschlagene Verbesserung der Abwasserbehandlung führen (z. B. Toxizitätsuntersuchungen von Abwässern aus Pilot-Abwasserbehandlungsanlagen). Diese Art Information ist für die Entscheidungsträger hilfreich, das Optimum hinsichtlich der Investition in die Abwasserbehandlung herauszufinden.

Beurteilung der Wirksamkeit von Maßnahmen zur Verbesserung der Behandlung
Sobald in einer Anlage das Abwasserbehandlungssystem nachgerüstet wurde, können die Toxizität und andere Untersuchungen des Abwassers für eine gewisse Betriebsdauer zur Beurteilung der sich mit der Zeit einstellenden Verbesserungen der Behandlung eingesetzt werden.

Zurückverfolgen der Auswirkungen der betroffenen Umweltkompartimente
Wenn der Zustand eines betroffenen Umweltkompartiments negative Einflüsse zeigt, kann die GAB (oft innerhalb eines Konzentrationsbereichs, der der Verdünnung im betroffenen Umweltkompartiment entspricht) eingesetzt werden, um den Versuch zu unternehmen, Ursache und Wirkung herauszufinden. Beispielsweise könnte die Hypothese, dass der schlechte Zustand der benthischen Lebensgemeinschaft durch eine Abwassereinleitung verursacht wurde, durch eine sorgfältig konzipierte GAB überprüft werden. Außerdem können Verfahren zur Abwasserbewertung für die Beurteilung der Qualität des betroffenen Umweltkompartiments genutzt werden, was einen direkten Vergleich der beiden Systeme erlaubt. In einigen Ländern ist dies die empfohlene Vorgehensweise.

Standortspezfische Gefahren-/Risikobewertung
Wie in den vorgenannten Beispielen dargestellt, könnte die GAB für Entscheidungen über BVT auf verschiedene praktische Art und Weise herangezogen werden. Die zuständigen Stellen können darüber entscheiden, welche Anwendungskombination am besten ihrer Politik und Praxis der Abwasserüberwachung entspricht. Die GAB unterstützt die meisten Ansätze eines Abwassereinleitungsmanagements, ganz gleich, ob ein solches streng emissionsorientiert oder mit einem Gewässergüte-orientierten Ansatz verknüpft ist.

Die GAB wird sowohl innerhalb als auch außerhalb der EU angewandt. Einer der wichtigsten Unterschiede zwischen den von jedem Land angewandten Ansätzen ist die Kombination und die Art der eingesetzten Testmethoden (Toxizität/Genotoxizität, Persistenz und/oder Bioakkumulation). In der EU befindet sich die Einführung der GAB im rechtlichen Zusammenhang größtenteils auf der Forschungs- und Entwicklungsebene und konzentriert sich größtenteils auf Toxizitätstests (siehe Abschnitt 3.2.2.2).

In Schweden wird die Charakterisierung von Abwässern (einschließlich der GAB) zur Bewertung der Eignung der Abwasserbehandlung in einem bestimmten Fall eingesetzt. Dies wird üblicherweise in Form einer Überprüfung neuer Produktionsanlagen (betriebsinterne und end-of-pipe-Anlagen) als Teil des Genehmigungsverfahrens durchgeführt. Dieser Ansatz kann jedoch jederzeit zur Feststellung der Notwendigkeit weiterer Anlagen eingesetzt werden.

OSPAR (Oslo- und Paris-Übereinkommen zum Schutz der Meeresumwelt und des Nordostatlantiks) hat sich 1994 durch die Arbeitsgruppe für Punktquellen und diffuse Quellen (PDS) in einem breit angelegten europäischen Rahmen des Problems der ökotoxikologischen Bewertung von Abwasser angenommen. Im November 1999 hat das deutsche Umweltbundesamt ein Hintergrundpapier zur Anwendung der GAB für die Abwasserbeurteilung verfasst [65, OSPAR 2000]. Anschließend wurde eine Unter-Expertengruppe (IEG) speziell für die Entwicklung der GAB im Rahmen der OSPAR-Strategie für gefährliche Stoffe eingesetzt [129, OSPAR 2007].

Die Verfügbarkeit von Laboren für die Durchführung von Tests im Rahmen von Gesamtabwasserbewertungen kann eine Einschränkung der Verwendung dieser Technik darstellen.

Wirtschaftlichkeit
Bei einem komplexen Abwasser dürfte die GAB kostengünstiger sein als umfassende chemische und ökotoxikologische Analysen der im Abwasser enthaltenen Stoffe.

Die stoffbezogene Analyse wird oft für Prozesse mit wenigen Stoffen oder dort, wo keine chemische Reaktion stattfindet (typischerweise Mischen, wie z.B. Farbenherstellung), bevorzugt, während die GAB normalerweise die erste Wahl für chemische Prozesse ist. Sie kann durchaus durch die Analyse spezifischer bekannter Stoffe, insbesondere gefährlicher Stoffe, ergänzt werden. Hinweise zu kostengünstigen Verwendungsmöglichkeiten der GAB sind in [130, OSPAR 2007] angeführt.

Anlass für die Umsetzung
Die GAB bietet ein zusätzliches und direkteres Mittel zur Bewertung der potenziellen Auswirkungen von Abwässern auf die aquatische Umwelt und spielt eine zunehmende Rolle bei der Regulierung von Einleitungen, indem sie die üblichen Messungen der Abwasserqualität bei der Umweltüberwachung und Risikobewertung ergänzt oder manchmal ersetzt. In Deutschland werden Toxizitätstests (d.h. LID-Ansatz siehe oben sowie Abschnitt 3.2.2.2) routinemäßig für die Überwachung der Gesamtabwassereinleitungen [135, LANUV NRW 2009] [105, COM 2006] eingesetzt.

Mit den GAB-Testmethoden kann ein Hinweis auf die Umweltrelevanz eines komplexen Abflusses ermittelt werden. Das ist in der Regel schneller und billiger als eine umfassende chemische Charakterisierung und vereinfacht dadurch die Regulierung.

Beispielanlagen
- Chemische Produktionsstätte für pharmazeutische Inhaltsstoffe, Deutschland [132,CEFIC 2009] und mehrere weitere Chemieanlagen (z.B. OFC-Anlagen) in Deutschland [135, LANUV NRW 2009] [105, COM 2006].
- Chemieanlage zur Herstellung von Zwischenprodukten für die pharmazeutische Industrie in den Niederlanden [133, ECETOC 2004].
- Konglomerat aus vielen petrochemischen und rohstoffproduzierenden Anlagen in den Niederlanden [133, ECETOC 2004].

Referenzliteratur
[27, US EPA 1991] [35, De Maagd 2000] [65, OSPAR 2000] [105, COM 2006] [128, Unden 2009] [129, OSPAR 2007] [130, OSPAR 2007] [132, CEFIC 2009] [133, ECETOC 2004] [135, LANUV NRW 2009] [146, TOTAL 2009]

3.2.3 Monitoring of emissions to air

3.2.3.1 Waste gas emission quantification

Description
The waste gas emissions from some sources may have different causes, and therefore the emissions resulting from each cause may need to be evaluated separately to quantify the aggregate emissions through this source. Furthermore, source reduction will mean concentrating on the cause of emissions rather than on the source through which they are emitted.

Emission quantification by source
To prepare a waste gas inventory/register, emissions from all potential sources have to be quantified. This can be done either by estimation, calculation or measurement according to the type of emission and its relative importance to total waste gas emissions. Some emissions are best estimated by output source, others by cause of emission. In particular, uncaptured (or diffuse) emissions are very difficult to measure (see Section 3.5.4). They require quantification by contributing cause.

The examples below are offered by way of illustration.

- The emission from a product (normally VOCs) can be estimated, when the gaseous content of the product is known. The amount of solvent contained in the product, for example, is well-defined, and quantities sold or recovered are also known (see the OFC BREF for an example [105, COM 2006]).

- If gaseous substances are contained in waste, their content needs to be measured, or otherwise be defined to calculate the quantity that could be emitted. This will also depend on the method used for the disposal of the waste.

- Ducted emissions to the atmosphere can be quantified by adequately measuring the airflow rate and waste gas concentration (preferably at different stages of the process). This measurement can, however, be relatively expensive and can be complicated by access difficulties, presence of water vapour or particulate matter, or other circumstances, and may represent only a snapshot of a situation which often varies over time. A calculation method is therefore usually preferred where measurement is not feasible. This possibility depends on the cause of the emission. For example, if a ducted emission is produced by the evaporation of a solvent in a drying operation (VOC emission), it is normally easier to calculate the quantity of solvent evaporated by measuring the solvent content in the product before drying, whereas pollutants in flue-gases (NO_X, SO_X, etc.) or hazardous pollutants require measurement in the stack.

- Quantities not abated in an abatement system can be calculated if the quantities sent to the abatement system are known and the abatement efficiency is known (however, because abatement efficiencies may vary, regular checks by measurements might be needed).

- Uncaptured emissions are, by nature, difficult and often expensive to measure and frequently need to be evaluated by considering the causes of the emissions and the related evaluation methods detailed below. Nevertheless, before abandoning the possibility of measuring, an evaluation of its feasibility should be made.

Emission quantification by cause

A quantification of the emissions based on their cause might often prove to be the only practical solution, particularly for uncaptured emissions, but often also for ducted emissions. Several methods exist to perform these calculations. All calculation methods provide estimates, which in some cases indicate only the order of magnitude.

Process emissions quantification needs to be based on a detailed understanding of the process that is taking place. In many cases this provides a fairly accurate evaluation of the emitted quantity, which may sometimes need to be confirmed by measurements. In performing these calculations and measurements, care should be taken to account for the variability that may be inherent in the process. This may be a time variability: in batch processes, the amount emitted typically varies as the batch processing progresses; or a grade variability: different grades of products emit different quantities. Calculations need to reflect these, and when measurements are performed, the operating conditions during each measurement have to be recorded carefully, and also measurements have to be made in sufficient number to account for the full range of variability. A yearly material balance needs to take the actual yearly production into account to properly reflect the grade effect.

Examples of quantification of emissions are given below:

- Storage tank emission calculations can be based on the methodology developed by the United States Environmental Protection Agency (US EPA) [29, US EPA 1995]. The calculations are cumbersome and require knowledge of some meteorological data that can be obtained from the local meteorological institute. Significant storage emissions can be generated from aboveground atmospheric tanks. However, breathing losses from underground tanks or tanks with a pressure set higher than atmospheric are significantly reduced. Working losses depend on the number of turnovers per year (i.e. how many times the volume of the tank is filled/emptied during the year) and are low for low turnover. If vapour balancing is applied during tank filling, the working losses are eliminated. Therefore, in many facilities, the storage emissions are low compared to the other emissions. If detailed calculations are required, the 'AP 42 Compilation of Air Pollutant Emission Factors' or the TANKS computer tool [30, US EPA 1999] developed by the US EPA, which is a computerised version of the US EPA calculation method, can be used. Further techniques to calculate emissions from storage tanks are described in the EFS BREF [113, COM 2006].

- Emissions from handling can be calculated assuming a vapour content of the air exhausted from the container which is loaded depending on the vapour pressure of the product being loaded at the loading temperature, multiplied by a saturation factor. The saturation factor depends on the method of loading, and represents the degree of saturation achieved on average in the vapour space during the loading. Saturation factors for road tankers of BLCs are [13, CEFIC 1999]:
  - submerged loading in a clean cargo tank: 0.5;
  - submerged loading in a wet cargo tank (dedicated service): 0.6;
  - splash loading: 1.45;
  - a factor greater than 1 represents over-saturation caused by liquid droplets being expelled with the vapour.

- Equipment leak emission calculations rely on methods developed by the US EPA and vary from simple (based on counts of leak points and average emissions per point) to complex (based on correlations between a measured ppm concentration at the leak interface and a leak rate specific to the type of equipment considered). An additional description is provided in the US EPA-453 Protocol [79, US EPA 1995], which is also detailed within the IMPEL project entitled 'Diffuse VOC Emissions' [81, IMPEL 2000]. These calculation methods provide rough estimates of actual emissions, and usually a more sophisticated calculation method will yield lower results. Calculations based on equipment counts are the only ones not requiring measurements with an organic vapour analyser at each potential leak point. For small plants or plants handling low amounts of VOCs, such calculations can be used to provide a first indication of the order of magnitude of the fugitive emission. If these calculations show that emissions are indeed low and the benefit of LDAR would be small, no further action is required. If the equipment leak emissions become significant, a monitoring and maintenance programme (also called leak detection and repair or LDAR (see Section 3.5.4.4)) should be implemented, entailing the measurement of each potential leak point and the opportunity for repair of any leaks discovered. This work requires skill in performing the measurements and recording them in a database.

- Emissions caused by start-up, shutdown and maintenance operations need to be taken into account. These depend heavily on the operating procedures. No widely accepted method exists to estimate these emissions. They can, however, become significant in batch operations with frequent opening/closing of vessels. In these cases, a possible approach is to set up a measurement campaign to quantify the emissions linked to each operating step. However, because measurements can prove difficult to carry out for batch operations (because emissions might not be constant) calculations might be performed using methodologies such as the one contained in [229, US EPA 2007].

- Accidental emissions should not occur. Since they do happen, however, the related material (e.g. solvent) losses should be reflected in a material balance (see also Section 3.1.5.2.4). It is recommended that these incidents be tracked and a record kept of the estimated quantity emitted during each event.

Achieved environmental benefits
Waste gas emission quantification is used to derive strategies to tackle emissions to air in a more efficient way and finally achieve reductions in overall emissions to air.

Cross-media effects
No cross-media effects are considered to be of importance.

Operational data
No information provided.

Applicability
The technique is generally applicable.

Economics
No information provided.

Driving force for implementation
Reducing the environmental footprint of the installation as well as recovering valuable material are the main driving forces for the implementation of the technique.

Example plants
No information provided.

Reference literature
[13, CEFIC 1999] [29, US EPA 1995] [30, US EPA 1999] [79, US EPA 1995] [81, IMPEL 2000] [105, COM 2006] [113, COM 2006] [229, US EPA 2007]

3.2.3.2 Diffuse VOC emissions

The monitoring of diffuse VOC emissions is described in Sections 3.2.3.1, 3.5.4.4 and 3.5.4.5.

3.2.3.3 Odour emissions

The monitoring of odour emissions is described in Section 3.5.5.3.

3.3 Emissionen ins Wasser

3.3.1 Wasserverbrauch und Abwassererzeugung

3.3.1.1 Übersicht

Beschreibung
Nachstehend werden einige wichtige - und normalerweise leicht nachrüstbare - produktionsintegrierte abwasserrelevante Maßnahmen beschrieben. Ihre Einführung, z.B. als wassersparende Maßnahmen, muss jedoch sorgfältig geprüft werden. Obwohl ihr Einfluss in der Regel ökologisch vorteilhaft ist, könnten sie unter bestimmten Umständen zu negativen Auswirkungen auf andere Umweltkompartimente führen, die die Vorteile der Wassereinsparung oder Schadstoffreduzierung überschatten könnten.

Unter anderem sind die folgenden Punkte zu berücksichtigen:

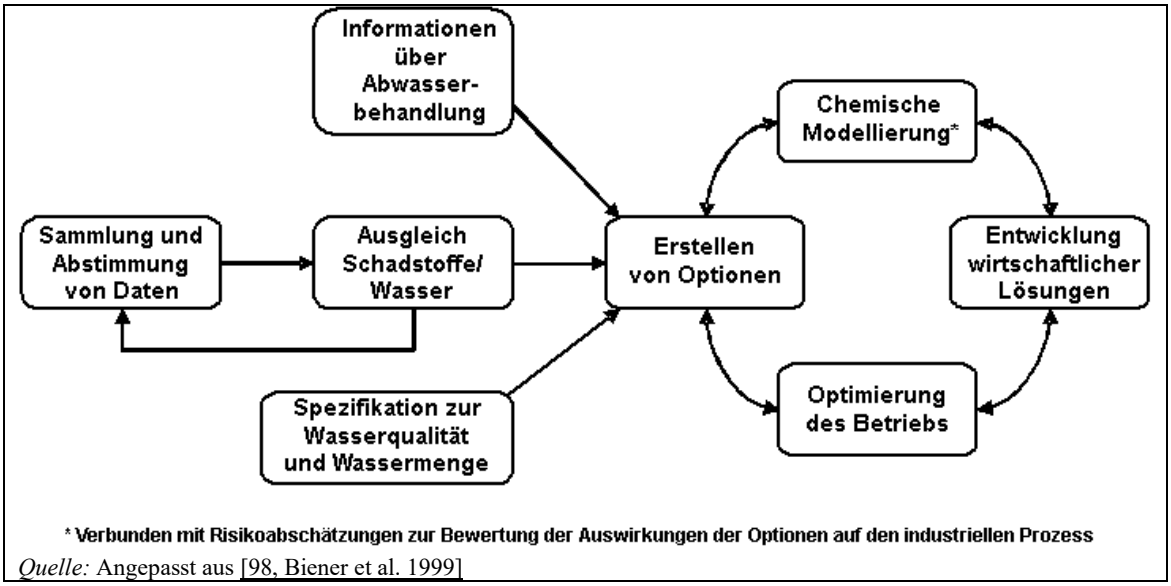
- die Kenntnis und Kontrolle des Wasserverbrauchs, zum Beispiel durch den Einsatz von Wasserzählern;
- die Trennung von Abwasserströmen (siehe Abschnitt 3.1.5.3.5.2);
- die Entwicklung von Strategien zur Minimierung des (Frisch-)Wasserverbrauchs und des Abwasseranfalls in Produktionsprozessen [98, Biener et al. 1999], wie z.B.:
  - Prozessänderung, die zu einer Verringerung des Wasserbedarfs führen kann, z.B. Ersetzen der Wasserkühlung durch Luftkühlung;
  - direktes Abwasserrecycling, d.h. Wiederverwendung von leicht verschmutztem Abwasser in anderen Prozessen, die nicht von diesen Schadstoffen beeinflusst werden, was zu einer Reduzierung des Frisch- und Abwassers führt, ohne die Schadstofffracht zu verändern;
  - Vorbehandlung des Abwassers und anschließende Wiederverwendung (im gleichen oder in einem anderen Prozess), was zu einer Reduzierung des Frischwassers, des Abwassers und der Schadstofffracht führt;
  - Waschen mit hohem Druck und niedriger Durchflussrate;
  - Einführung von Mehrfachnutzungs- und Rezirkulationsvorgängen (siehe Abschnitt 3.3.1.4);
  - Verwendung indirekter Kühlung der Dampfphasen (siehe Abschnitt 3.3.1.5);
  - Verwendung wasserfreier Vakuumerzeugung (siehe Abschnitt 3.3.1.6);
  - Verwendung von Lösungsmitteln als Ringmedium in Vakuumpumpen (siehe Abschnitt 3.3.1.7);
  - Flüssigkeitsringpumpen mit geschlossenem Kreislauf (siehe Abschnitt 3.3.1.8);
  - Produktwäsche im Gegenstrom (siehe Abschnitt 3.3.1.12);
  - Verwendung ortsgebundener Reinigungssysteme (Cleaning-In-Place, CIP)-Systeme;
- die Herausforderung von Abgasreinigungstechniken (z.B. Nasswäscher, Biowäscher, Kühlschränke mit Wasserkühlung, Nasszyklone, Nasselektrofilter) hinsichtlich ihres Frischwasserverbrauchs und, wenn möglich, ihre Vermeidung, wenn die Verfügbarkeit von Frischwasser ein begrenzender Faktor ist oder wenn der Vorfluter empfindlich auf Störungen reagiert (siehe Abschnitt 3.3.1.9).

Das Verfahren zur Reduzierung von Wasserverbrauch und Abwasser folgt im Allgemeinen dem in Abbildung 3.5 dargestellten Weg.

In einem ersten Schritt wird eine Bilanz des Wassers und der wichtigsten Schadstoffe erstellt, die seine direkte Wiederverwendung verhindern könnten (siehe Abschnitt 3.1.5.2.4). Einige spezifische, leicht kontaminierte Prozesswässer können wiederverwendet werden, z.B. kann Spülwasser aus Ionenaustauschern (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.11) in Abgaswäschern eingesetzt werden (siehe Abschnitt 3.5.1.2.4). Wenn die Datenerhebung aus der Bestandsaufnahme/Kataster der Abwässer (siehe Abschnitt 3.1.5.2.3) keine konsistenten Daten

geliefert hat, ist ein nachträglicher Datenabgleich erforderlich, kombiniert mit zusätzlich ausgearbeiteten Messungen.

Auf der Grundlage der stationären Massenbilanzen können verschiedene Optionen zur Minimierung des Wasserverbrauchs entwickelt und auf ihre Funktionsfähigkeit hin bewertet werden. Um die Abwassermenge zu minimieren, könnte es sinnvoll sein, die Abwasserströme aus mehreren verschiedenen Produktionsprozessen zu sammeln und zu mischen und die gesamte Mischung zu recyceln (ein Beispiel ist in Abschnitt 7.3, Anhang III angeführt).
Es darf jedoch nicht übersehen werden, dass die Anreicherung von Schadstoffen, die nicht durch interne Vermeidungs- oder Reinigungstechniken entfernt werden können, die Wiederverwendung von Wasser in Wasserkreisläufen einschränken kann.



Quelle: Angepasst aus [98, Biener et al. 1999]

Abbildung 3.5: Allgemeines Verfahren zur Reduzierung des Wasserverbrauchs und des Abwassers

Erzielte Umweltnutzen
Zu den erzielten Nutzen für die Umwelt gehören unter anderem:

- Reduzierung des Wasserverbrauchs;
- Reduzierung der in das Wasser eingeleitete Schadstoffe;
- durch die Konzentration der Schadstoffe im Abwasser wird die Effizienz der Behandlung gesteigert.

Medienübergreifende Effekte
Je nach den konkret ergriffenen Maßnahmen zur Reduzierung des Wasserverbrauchs (z.B. Verwendung von Lösemitteln, Energieverbrauch) kann es zu einigen medienübergreifenden Effekten kommen.

Recyclingprozesse schaffen häufig Risiken für die Qualität des recycelten Wassers (z.B. Erhöhung der Schadstoffkonzentration). Eine Störung in einem Abwasserbehandlungsverfahren, das vor dem Recycling eingesetzt wird, kann die vorübergehende Verwendung einer anderen Wasserquelle erforderlich machen.

Betriebsdaten
Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit
Die Reduzierung des Wasserverbrauchs und der Abwassereinleitungen ist allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Der wichtigste Anlass für die Umsetzung der Technik besteht in der Reduzierung des ökologischen Fußabdrucks der Anlage sowie in der Senkung der Kosten.

Beispielanlagen
Es liegen keine Informationen vor.

Referenzliteratur
[98, Biener et al. 1999]

3.3.1.2 Gegenstromextraktion

Beschreibung
Herkömmliche Verfahren zur Produktwäsche stellen Mehrfachextraktionen dar, bei denen das Produkt diskontinuierlich mit Wasser zur Entfernung von Salzen oder anderen löslichen, in niedrigen Konzentrationen vorliegenden Komponenten behandelt wird. Die eingesetzte Wassermenge beträgt im Allgemeinen ein Vielfaches der zu waschenden Produktmenge. Bei jedem einzelnen Extraktionsschritt treten wegen seiner Löslichkeit, der Emulsionsbildung und der Bildung von festen Phasen an der Phasengrenze usw. unvermeidbare Verluste auf.

Durch die Optimierung des Extraktionsprozesses und/oder durch die Einführung von fortschrittlichen Extraktionsverfahren, wie der Gegenstromextraktion, kann eine beträchtliche Reduktion der Abwassermenge (und des Abfalls) erreicht werden. Die gleichzeitige Erhöhung der Schadstoffkonzentration könnte eine leichtere und/oder effizientere Behandlung ermöglichen, oder, unter bestimmten Umständen, ein stoffliches Recycling.

Erzielte Nutzen für die Umwelt
Die Gegenstromextraktion weist die folgenden erzielten Umweltvorteile auf:

- Reduzierung des Frischwasserverbrauchs;
- Reduzierung der Menge des behandelten Abwassers;
- effizientere Behandlung von Schadstoffen und möglicherweise Wiederverwendung/Recycling von Stoffen.

Medienübergreifende Effekte
Einige Rohstoffe und Energie werden für die zusätzliche Ausrüstung und für das Pumpen größerer Mengen im Vergleich zur einfachen chargenweisen Extraktion verbraucht.

Betriebsdaten
Das Ausmaß und die Art der Optimierung hängen von der Produktionskapazität und von der regelmäßigen Durchführung der Chargenproduktion ab.

Anwendbarkeit
Die Gegenstromextraktion kann auf einen bestimmten Produktionsprozess zugeschnitten werden. Bei Anlagen mit geringen Produktmengen, Produktionen im Pilotmaßstab und bei selten durchgeführten Kampagnenproduktionen sind andere Verfahren besser geeignet.

Wirtschaftlichkeit
Die Gegenstromextraktion ist besonders bei Anlagen mit hoher Produktion oder bei Anlagen, die hochwertige Produkte herstellen, kostengünstig.

Anlass für die Umsetzung
Kostenvorteile und Reduzierung des Wasserverbrauchs.

Beispielanlagen
Beispielanlagen, die Gegenstromextraktion einsetzen, finden sich im OFC-Sektor [105, COM 2006].

Referenzliteratur
[105, COM 2006]

3.3.1.3 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 kann beispielsweise ein tertiäres Amin sein. 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 Nutzen für die Umwelt
Zu den erzielten Nutzen für die Umwelt gehören unter anderem:

- die Rückgewinnung von wertvollem Edukt oder Produkt;
- die Reduktion der organischen Fracht im Abwasser.

Medienübergreifende Effekte
Es werden keine medienübergreifenden Effekte für wahrscheinlich gehalten.

Betriebsdaten
Die Betriebsdaten sind abhängig vom Trennproblem.

Anwendbarkeit
Die Technik ist allgemein für organische Säuren anwendbar.

Zu weiteren Anwendungen gehören

- Phenole und Bisphenole mit 5 % Trioktylamin in Shellsol AB;
- Mercaptobenzothiazol mit 20 % Trioktylamin in Shellsol AB;
- Metallkationen mit klassischen Komplexierungs-/Chelatisierungsmittel.

Wirtschaftlichkeit
Die Technik ist lukrativ/wirtschaftlich attraktiv, falls das zurückgewonnene Edukt oder Produkt rein genug für die Weiterverarbeitung ist; die Kosten für die Abwasserbehandlung werden reduziert.

Anlass für die Umsetzung
Zu den Anlässen für die Umsetzung gehören:

- die Rückgewinnung von Edukten oder Produkten;
- die Senkung der Kosten für die Abwasserbehandlung;
- die Reduktion von Abwasserabgaben.

Beispielanlagen
Es liegen keine Informationen vor.

Referenzliteratur
[105, COM 2006].

3.3.1.4 Mehrfachverwendung und Recyclingverfahren

Beschreibung
Es ist zu unterscheiden zwischen Abwasser, das direkt in der Produktion anfällt (z. B. Reaktionswasser, Destillate, Waschwasser, Filtrate) und Abwasser, das bei der Reinigung der Anlage oder Anlagenteilen anfällt (z. B. im Laufe von Wartungsarbeiten, bei Spülvorgängen von Verstopfungen oder Produktverbackungen, bei der Reinigung von Mehrzweckanlagen aufgrund Kampagnenproduktion oder bei Produktwechsel).

Zusätzlich zur Reduktion der Abwasserbelastung hat die Wiederverwendung von Wasch- und Spülwasser sowie von Wasser aus der Anlagenreinigung den Vorteil der Produktrückgewinnung und der Ausbeuteerhöhung, soweit das Wasser unmittelbar in den Produktionsprozess rückgeführt wird. Dies erfordert Einrichtungen zur Erfassung, zum Ausgleich oder zur Speicherung von Abwasser, was ein begrenzender Faktor sein kann.

Es gibt andere Möglichkeiten, die Abflüsse in den Prozess zurückzuführen, anstatt sie einzuleiten:

- Regenwasser kann gesammelt und z.B. für die Beschickung von Wäschern verwendet werden;
- Rückführung von Kondensaten.

Erzielte Umweltnutzen
Die Technik weist die folgenden erzielten Umweltvorteile auf:

- Reduzierung des Frischwasserverbrauchs;
- Reduzierung der Menge des behandelten Abwassers;
- Wiederverwendung/Recycling von Materialien.

Medienübergreifende Effekte
Wo eine Behandlung des Abwasserstroms für die Rückleitung erforderlich ist, führt dies zu zusätzlichem Energie- und Materialverbrauch (und Kosten), die groß genug sein könnten, um die Vorteile einer eventuellen Rückleitung zunichte zu machen. Eine solche Beurteilung wird stark von den örtlichen detaillierten Umständen abhängen.

Betriebsdaten
Spezifische Behandlungsschritte zur Entfernung störender Bestandteile können die Effizienz eines Rückleitungsvorgangs verbessern. So kann z.B. durch Neutralisation (siehe Abschnitt 3.3.2.3.2), Strippen (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.17) oder Filtration (3.3.2.3.3.6) von Prozesswasserströmen eine Wiederverwendung des Wassers, z.B. als Roh- oder Brauchwasser, ermöglicht werden.

Anwendbarkeit
Die Anwendbarkeit der Technik hängt weitestgehend von den spezifischen Produktionsprozessen und den Produktspezifikationen ab.

Die Wiederverwendung von Prozesswasser (Zusatzwasser, Mutterlaugen) ist möglich, wenn Bestandteile wie Nebenprodukte oder Salze die Qualität der nachgeschalteten Produktionen nicht negativ beeinflussen. Tatsächlich können bei einer mehrstufigen Produktwäsche Waschwasserströme häufig als Zusatzwasser oder als Eingangswasser für einen vorhergehenden Waschschritt verwendet werden.

Mehrfachverwendung und Rückleitung sind normalerweise viel einfacher, wenn das Wasser nicht in direktem Kontakt mit den Produkten steht.

Wirtschaftlichkeit
Die Kosten werden steigen, wenn eine Zwischenbehandlung des Abwassers erforderlich ist. Kosteneinsparungen ergeben sich aus einem geringeren Frischwasserverbrauch.

Anlass für die Umsetzung
Zu den besonderen Anlässen für die Umsetzung gehören:

- mangelnde Verfügbarkeit von Abwasserableitungen, z.B. eingeschränkt durch Gesetzgebung oder örtliche Gegebenheiten;
- trockene Klimaregionen, in denen die Wasserversorgung eingeschränkt sein kann;
- wirtschaftliche Aspekte (z.B. aufgrund niedrigerer Abgaben/Gebühren für die Frischwassernutzung oder aufgrund von Produktrückgewinnung und Erhöhung der Produktausbeute).

Beispielanlagen
Recycling von Abwasser nach biologischer Behandlung und Membranfiltration in einer deutschen Anlage zur Herstellung von Polymeren [106, COM 2007].

Referenzliteratur
[106, COM 2007]

3.3.1.5 Indirekte Kühlung von Dämpfen

Beschreibung
Zur Kühlung oder Kondensation von Dämpfen wird das Eindüsen von Wasser in die Gasphase praktiziert. Allerdings fallen durch den direkten Kontakt von Wasser und Dampf große Abwassermengen an, die mit den in der Dampfphase enthaltenen Verunreinigungen belastet sind. Durch die Einführung von Oberflächen-Wärmetauschern anstelle solcher Kondensatoren/Kühlern mit Wassereindüsung wird der Anfall belasteter Kühlwasserströme vermieden, da die Schadstoffe im Kondensat verbleiben. Auf diese Weise führt die indirekte Kühlung/Kondensation zu Wassereinsparungen. Um einen Anhaltspunkt für das Einsparpotenzial zu geben sei angeführt, dass zur Kühlung von einer Tonne Dampf auf 35°C (diese Temperatur wird im Allgemeinen als maximale Einleitungstemperatur akzeptiert) ungefähr 27 m^3 Wasser erforderlich sind. Bei der indirekten Kühlung wird diese Menge in einem Kühlwasserkreislauf geführt [22, BMU/LAWA 2000], wobei nur die Verdampfungsverluste ergänzt werden.

Erzielte Umweltnutzen
Die Technik weist die folgenden erzielten Umweltvorteile auf:

- Reduzierung der Menge des zur Behandlung geleiteten Abwassers;
- Reduzierung des Frischwasserverbrauchs.

Medienübergreifende Effekte
Zu den medienübergreifenden Effekten gehören der Energieverbrauch und der Ersatz von durch Verdunstung verloren gegangenem Wasser.

Betriebsdaten
Die Wassereinsparung kann durch verschleppte Partikel, sublimierte Stoffe, Kristalle oder Verbackungen Beläge auf den Wärmetauscheroberflächen bilden oder die Zwischenräume zwischen den Wärmetauscherflächen verstopfen, sodass eine regelmäßige Wartung erforderlich ist.

Anwendbarkeit
Es gibt allerdings auch Prozesse, bei denen eine Umstellung auf Indirektkühlung nicht geeignet ist [22, BMU/LAWA 2000], wie zum Beispiel bei den nachstehend aufgeführten Fällen.

- Für die Kristallisation kann es erforderlich sein, eine flüssige organische Phase intensiv mit warmem oder heißem Wasser intensiv zu verrühren, um anschließend die Mischung durch Zugabe von Eis oder kaltem Wasser sehr schnell unterhalb der Erstarrungstemperatur abzukühlen (‚Temperaturschock'). Das Ziel dieser Vorgehensweise ist es, eine filtrierbare Suspension ohne Klümpchen oder Klumpen zu erhalten.
- Ein anderes Beispiel ist die Diazotierung von Aminen. Bei diesem Prozess wird die Temperatur durch Zugabe von Eis auf einem konstant niedrigen Niveau gehalten, um die thermische Zersetzung der Diazoniumverbindung oder ihre Ablagerung auf Anlagenteilen zu vermeiden, was sonst ein beträchtliches Explosionsrisiko bedeuten würde.
- Ein weiteres Beispiel ist das Quenchen von heißen Abgasströmen. Dabei wird in das Abgas kaltes Wasser eingedüst, um dessen Temperatur so wirksam und schnell zu senken, dass Reaktionen von Abgasinhaltsstoffen vermieden werden (z. B. Rekombinationsreaktionen im Rauchgas aus Verbrennungsprozessen, die zur Bildung von PCDD oder PCDF führen) und gleichzeitig Schadstoffe (z. B. HCl) reduziert werden.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Der Einsatz von indirekter Kühlung ermöglicht die Einsparung von Wasser und die Reduzierung der Abwassermenge.

Beispielanlagen
Es liegen keine Informationen vor.

Referenzliteratur
[22, BMU/LAWA 2000]

3.3.1.6 Abwasserfreie Verfahren der Vakuumerzeugung

Beschreibung
Die abwasserfreie Vakuumerzeugung kann durch den Einsatz von mechanischen Pumpensystemen mit Betrieb im geschlossenen Kreislauf durch Ableitung von kleinen Abwassermengen im Zuge der Abschlämmung oder mittels trocken laufender Pumpen bewerkstelligt werden. Die Abwassermenge beträgt weniger als 5 % der Abwassermenge eines Durchlaufsystems [22, BMU/LAWA 2000]. In einigen Fällen kann die abwasserfreie Vakuumerzeugung durch den Einsatz des Produkts als Sperrflüssigkeit in einer mechanischen Vakuumpumpe oder durch den Einsatz eines Gasstroms aus dem Produktionsprozess erreicht werden.

Erzielte Umweltnutzen
Zu den erzielten Umweltnutzen der wasserfreien Vakuumerzeugung gehört die Vermeidung von Abwasserbelastungen bei der Vakuumerzeugung.

Medienübergreifende Effekte
Bei der Auswahl des geeigneten Verfahrens zur wasserfreien Vakuumerzeugung müssen die potenziellen Probleme berücksichtigt werden, insbesondere im Hinblick auf Korrosion, Neigung zu Anbackungen, Explosionsgefahr, Anlagensicherheit und Betriebssicherheit.

Betriebsdaten
Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit
Die Einsatzmöglichkeit der abwasserfreien Vakuumerzeugung muss in jedem Einzelfall ermittelt werden. Entsprechende Anwendungsbeschränkungen sind zu berücksichtigen,

besonders im Falle von mechanischen Vakuumpumpen mit geschlossenem Kreislauf, wie Flüssigkeitsringpumpen, Drehschieber- oder Membranvakuumpumpen. In diesen Fällen können z. B. die Dämpfe die Schmierfähigkeit des Öls vermindern.

Soweit eine Gaskondensation in der Pumpe vermieden wird, z. B. durch hohe Gastemperatur auf der Auslassseite, können trocken laufende Pumpen eine attraktive Möglichkeit darstellen, wenn Lösungsmittel zurück gewonnen werden sollen oder ein hohes Vakuum erforderlich ist. Diese Pumpen können nicht eingesetzt werden, wenn der Gasstrom große Mengen kondensierbarer (z. B. Wasserdampf), Staub bildender oder Belag bildender Stoffe enthält. Der Einsatz trocken laufender Pumpen ist eingeschränkt, wenn der Gasstrom korrosive Stoffe enthält, und er ist zudem normalerweise auf einige Temperaturklassen beschränkt.

Wirtschaftlichkeit
Die Investition in eine trockene Vakuumpumpe ist viel höher als die Investition in eine Wasserring-Vakuumpumpe, aber langfristig können die Gesamtkosten aufgrund der Kosten für die Behandlung des flüssigen Ringwassers ausgeglichen werden.

So wurden beispielsweise in einer OFC-Anlage drei Wasserringpumpen durch zwei neue, trocken laufende Vakuumpumpen ersetzt. Die Betriebskosten der alten und der neuen Anlage sind im BVT-Merkblatt für OFC dargelegt. Die Investitionen in die neue Vakuumerzeugungstechnik einschließlich Sicherheitsausrüstung und Installation beliefen sich auf netto 89 500 EUR (175 000 DEM im Jahr 1999; fester Wechselkurs ab Januar 1999: EUR/DEM = 1,956). Die Amortisationszeit beträgt somit ein Jahr [105, COM 2006].

Anlass für die Umsetzung
Reduzierung der Abwasserfrachten und Kosteneinsparungen sind der Anlass für die Umsetzung dieser Technik.

Beispielanlagen
OFC-Anlage [105, COM 2006].

Referenzliteratur
[22, BMU/LAWA 2000] [105, COM 2006]

3.3.1.7 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 in Kombination mit einem Lösemittelrückgewinnungssystem eingesetzt werden. Neben der Vermeidung einer möglichen Abwasserbelastung weist die Verwendung von Lösemitteln als Ringmedium noch weitere 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.

Erzielte Nutzen für die Umwelt
Vermeidung von Abwasserbelastungen bei der Vakuumerzeugung.

Medienübergreifende Effekte
Es werden keine medienübergreifenden Effekte für wahrscheinlich gehalten.

Betriebsdaten
Die Verwendung von Toluol als Ringflüssigkeit und die Behandlung der Abgase aus den Kondensatoren in einer thermischen Nachverbrennung wurden für eine OFC-Anlage gemeldet [105, COM 2006].

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

Anwendbarkeit
Die Technik ist allgemein anwendbar. Bei der Herstellung von pharmazeutischen Wirksubstanzen und von Sprengstoffen kann die Wiederverwendbarkeit von Lösemitteln eingeschränkt sein.

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

Als Faustregel gilt, dass der Einsatz einer Stripperkolonne nur ab 1 000 kg Lösemittel pro Tag wirtschaftlich machbar ist.

Wirtschaftlichkeit
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.

Anlass für die Umsetzung
Reduktion der Abwasserbelastung und wirtschaftliche Aspekte sind der Anlass für die Umsetzung dieser Technik.

Beispielanlagen
OFC-Anlage [105, COM 2006].

Referenzliteratur
[105, COM 2006]

3.3.1.8 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 prozessseitigen Dichtungen sind aus PTFE.

Erzielte Nutzen für die Umwelt
Die Technik weist die folgenden erzielten Umweltvorteile auf:

- 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
Es werden keine medienübergreifenden Effekte für wahrscheinlich gehalten.

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

Anwendbarkeit
Die Technik ist weithin anwendbar.

Bei der Herstellung von pharmazeutischen Wirksubstanzen kann die Wiederverwendbarkeit von Lösemitteln eingeschränkt sein; aus Sicherheitsgründen nicht anwendbar bei der Herstellung von Sprengstoffen.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Reduktion der Abwasserbelastung und wirtschaftliche Aspekte sind der Anlass für die Umsetzung dieser Technik.

Beispielanlagen
OFC-Anlagen [105, COM 2006].

Referenzliteratur
[105, COM 2006]

3.3.1.9 Abwasserfreie Verfahren der Abgasreinigung

Beschreibung
Bei etwa einem Drittel der Abgasreinigungssysteme in der chemischen Industrie werden wässrige oder alkalische (Natronlauge) Waschprozesse eingesetzt. Damit werden insbesondere anorganische Stoffe, wie Chlorwasserstoff, Schwefeldioxid und wasserlösliche organische Stoffe entfernt.

Beispiele für abwasserfreie Techniken der Abgasreinigung sind:

- Erfassung und anschließende thermische oder katalytische Oxidation von energiehaltigen Abgasströmen, vorzugsweise in Verbindung mit einer Wärmerückgewinnung (siehe Abschnitte 3.5.1.3.5 und 3.5.1.3.6);
- Einsatz von geeigneten trockenen Entstaubungsanlagen (z. B. Tröpfchenabscheider, Zyklone, Elektrofilter, Gewebefilter) zur Abscheidung von Partikeln und Aerosolen (siehe Abschnitt 3.5.1.4);
- Einsatz von trockenen/semi-trockenen Abgasreinigungstechniken (z. B. Aktivkohleadsorption, siehe Abschnitt 3.5.1.2.3, Eindüsen von Kalk/Natriumhydrogencarbonat, siehe Abschnitt 3.5.1.5.2) bei Abgasströmen, die mit organischen oder anorganischen gasförmigen Verunreinigungen belastet sind;
- Einsatz von wieder aufarbeitbaren organischen Lösungsmitteln (oder Ölen) anstelle von Wasser als Waschflüssigkeit bei bestimmten gasförmigen Verunreinigungen.

Erzielte Nutzen für die Umwelt
Die Vermeidung oder Reduzierung der Abwassermenge, die der Behandlung zugeleitet wird, und die Verringerung der mit der Abwasserbehandlung verbundenen Verbräuche sind die Umweltvorteile dieser Technik.

Medienübergreifende Effekte
Verwendung von Stoffen (z.B. Lösungsmittel, Aktivkohle) in Abhängigkeit von der spezifisch verwendeten wasserfreien Technik. Einige der wasserfreien Techniken könnten energieintensiver sein und zur Erzeugung von mehr festem Abfall führen.

Betriebsdaten
Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit
Wasserfreie Techniken zur Abgasreinigung kommen insbesondere dann zum Einsatz, wenn gefährliche Stoffe oder biologisch nicht abbaubare organische Stoffe sonst in eine biologische Kläranlage gelangen würden, wo sie Störungen verursachen oder unbehandelt in den Vorfluter eingeleitet werden könnten.

Wirtschaftlichkeit
Wenn die Kosten für die Entsorgung fester Abfälle hoch sind, kann die Einführung einer nassen Rauchgasbehandlung aufgrund des geringeren Abfallaufkommens Vorteile bringen.

Anlass für die Umsetzung
Anlass für die Umsetzung ist die Reduzierung der Abwasserfrachten. Die mangelnde Verfügbarkeit eines Wasserabflusses ist ein wesentlicher Faktor.

Beispielanlagen
Abflussfreie Rauchgasreinigungssysteme sind in ganz Europa weit verbreitet, z.B. in der chemischen Industrie und bei Verbrennungsanlagen.

Referenzliteratur
Es liegt keine Referenzliteratur vor.

3.3.1.10 Rückgewinnung von Stoffen aus aufgefangenen Mutterlaugen oder durch optimierte Prozesse

Beschreibung
Die Rückgewinnung von Abwasserinhaltsstoffen ist mit vernünftigem Aufwand normalerweise nur aus konzentrierten Abwasserströmen machbar. Deshalb ist sie üblicherweise auf Mutterlaugen beschränkt. In Abhängigkeit von den Syntheseverfahren fallen die Mutterlaugen im Allgemeinen nach der Produktabtrennung oder der Produktwäsche als wässrige Lösungen an. Die Rückgewinnung kann zum Beispiel bestehen aus:

- Abtrennung wieder verwendbarer Einzelstoffe, wie Ausgangsverbindungen, Lösungsmittel oder Katalysatoren;
- Stoffumwandlung mit anschließender Rückgewinnung des Stoffes, z. B. thermische oder katalytische Oxidation mit Chlorrückgewinnung (aus organischen Chlorverbindungen) in Form von Salzsäure.

Die Rückgewinnung von Stoffen ist bei hohen Konzentrationen im Abwasser wirtschaftlich (z. B. 10 g/l oder höher). Bei Anwesenheit von leicht abtrennbaren Stoffen, z. B. flüchtige, feste, fällbare oder extrahierbare Verbindungen, können die Rückgewinnungsverfahren sogar schon bei niedrigeren Konzentrationen wirtschaftlich sein.

Die Rückhaltung von Stoffen mittels optimierter Verfahren umfasst die Modifizierung von Verfahrensschritten sowie zusätzliche Maßnahmen, wie die Verbesserung der Mutterlaugenaufarbeitung.

Die Rückhaltung von Stoffen kann auch – neben der Vermeidung von Schadstoffen durch die Modifikation der Formulierung oder durch die Verbesserung der Verfahrensausbeute – durch Schadstoffabtrennung, z. B. mittels Adsorption oder Extraktion, oder durch Umwandlung, z. B. durch Oxidation oder Verbrennung, erreicht werden.

Erzielte Nutzen für die Umwelt
Die Technik weist die folgenden erzielten Umweltvorteile auf:

- Reduzierung der Menge des behandelten Abwassers;
- Wiederverwendung/Recycling von Materialien.

Medienübergreifende Effekte
Keine.

Betriebsdaten
Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit
Allgemein anwendbar.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Die Stoffrückgewinnung ist sowohl öknomisch nützlich als auch ökologisch wünschenswert.

Beispielanlagen
Es liegen keine Informationen vor.

Referenzliteratur
Es liegt keine Referenzliteratur vor.

3.3.1.11 Einsatz von Rohstoffen und Hilfsmitteln mit niedrigen Schadstoffgehalten

Beschreibung
Mit verunreinigten Rohstoffen und/oder Hilfsmitteln können Schadstoffe in die Produktionskette und so ins Abwassersystem gelangen. Beispiele sind:

- Metalle aus pflanzlichen Rohfetten;
- Chlororganische Verbindungen (AOX/EOX) und andere Verunreinigungen in technischer Salzsäure;
- Quecksilber in der Natronlauge aus Chloralkalielektrolysen nach dem Amalgamverfahren;
- Schadstoffe insbesondere in Zwischenprodukten und in extern zugekauften Vorstufen.

Die Möglichkeiten des Betreibers zur Beeinflussung dieser Situation sind begrenzt durch:

- unzureichende Information durch die Lieferanten;
- erhöhte Einschleusung von Schadstoffen durch rückgeführte Stoffe;
- Verlagerung von Emissionsproblemen auf andere Stellen durch die Aufarbeitung von Rohstoffen.

Die Reinigung der Rohstoffe kann durch Hersteller durchgeführt werden, die für die Reduzierung und für die Entsorgung der zu entfernenden Schadstoffe über technische Einrichtungen verfügen, wie Harze für Salzsäure oder Filtration/Adsorption für rohe Natronlauge.

Erzielte Nutzen für die Umwelt
Der Austausch von oder der Verzicht auf einige der bei der Herstellung von Chemikalien verwendeten Rohstoffe kann zu einer Kombination der folgenden Nutzen führen:

- einer Verringerung der anfallenden Abfallmenge;
- einer Verringerung der Emissionen in die Luft;
- einer Verringerung der Emissionen in den Vorfluter.

Medienübergreifende Effekte
Die Verwendung von Energie und Materialien zur Reinigung der Rohstoffe (falls erforderlich) sind die medienübergreifenden Effekte. Es sollte von Fall zu Fall beurteilt werden, ob die Verringerung/Beseitigung von Nebenprodukten/Verunreinigungen auf Hersteller- oder Anwenderseite wünschenswerter ist.

Betriebsdaten
Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit
Die Anwendbarkeit hängt insbesondere von den Kosten für die als Ersatz eingekauften Rohstoffe oder von den Kosten für die Reinigungsausrüstung ab, die in der Anlage zur Reinigung des Ausgangsmaterials benötigt wird.

Der Austausch von Rohstoffen ist unter Umständen nicht möglich, dies gilt vor allem bei der Herstellung von Sprengstoffen und Düngemitteln auf der Basis von Ammoniumnitrat, da bekannte Verunreinigungen von größter Bedeutung sein können, um das gewünschte Produkt unter allen Sicherheitsbedingungen zu erhalten (z.B. Auswirkungen auf Form und Größe der Kristalle).

Wirtschaftlichkeit
Zu den wirtschaftlichen Faktoren gehören die Kosten für die Installation und den Betrieb der Reinigungsanlagen am Standort (falls Reinigungsanlagen erforderlich sind). Die Verwendung von Rohmaterial mit geringeren Verunreinigungen kann in Abhängigkeit zu den Marktbedingungen teurer sein.

Kosteneinsparungen bei der Abfallbehandlung können sich aus dem Austausch von oder dem Verzicht auf einige der verwendeten Rohstoffe ergeben. Diese Einsparungen können jedoch durch die höheren Kosten für einen reineren Rohstoff mehr als ausgeglichen werden.

Anlass für die Umsetzung
Die Verwendung von leicht kontaminierten Roh- und Hilfsstoffen ist eine wichtige Technik zur Vermeidung von Emissionen.

Beispielanlagen
Viele Anlagen verschiedener Industriezweige nutzen diese Technik.

Referenzliteratur
[107, COM 2007]

3.3.1.12 Produktwäsche im Gegenstrom

Beschreibung
Bei der Aufarbeitung werden chemische 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 was auch mit anderen Reinigungsschritten kombiniert werden kann. Der erreichbare Optimierungsgrad des Waschprozesses hängt jedoch von der Größe und der Gleichmäßigkeit der Produktion ab.

Erzielte Nutzen für die Umwelt
Zu den erzielten Nutzen für die Umwelt gehören unter anderem:

- niedrigerer Wasserverbrauch;
- es wird weniger Abwasser erzeugt;
- Recycling oder individuelle Behandlung von Abwasserteilströmen mit besonderen Schadstoffgehalten oder -konzentrationen.

Medienübergreifende Effekte
Es werden keine medienübergreifenden Effekte für wahrscheinlich gehalten.

Betriebsdaten
Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit
Die Technik ist weithin anwendbar. Sie ist in Großanlagen besonders wirtschaftlich, weil sie auf einen bestimmten Produktionsprozess maßgeschneidert werden kann. Diese Prozesse können nicht für kleine Mengen, Produktionstestläufe und kurze oder seltene Produktionskampagnen eingesetzt werden.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Die Anlässe für die Umsetzung bestehen in Kostenvorteilen und in der Reduzierung des Wasserverbrauchs.

Beispielanlagen
OFC-Anlage [105, COM 2006].

Referenzliteratur
[105, COM 2006]

3.3.2 Einzelne Abwasserbehandlungstechniken

3.3.2.1 Mengen- und Konzentrationsausgleich

Beschreibung
Im Allgemeinen können Kläranlagen am effektivsten bei möglichst konstanten Bedingungen bestimmter Parameter, vor allem pH-Wert, hydraulische Belastung (oder Durchflussmenge) und Schadstofffracht/-konzentrationen betrieben werden.

Zum Ausgleich von kurzzeitigen (z. B. täglichen) und längerfristigen (z. B. wöchentlichen) Schwankungen werden Puffereinrichtungen installiert, entweder dezentral bei den verschiedenen Produktionsanlagen oder zentral auf oder in der Nähe der endgültigen Kläranlage.

Die zusätzliche zentralisierte Rückhaltekapazität könnte darüber hinaus auch als Kontrolleinrichtung für ungewöhnliche Zulaufereignisse zur Kläranlage aufgrund von Betriebsstörungen eingesetzt werden. Solche ungewöhnlichen Ereignisse müssen rechtzeitig erkannt werden. Die Puffer- und Rückhaltevolumen ermöglichen den Betreibern außerdem, die Kompatibilität der Abwassereinleitung mit der anschließenden Behandlung zu prüfen. Der Ausgleich der Durchflussmenge/Konzentration wird auch als Mengen- und Konzentrationsausgleich, Pufferung oder Homogenisierung bezeichnet.

Obwohl der Mengen- und Konzentrationsausgleich häufig durch den Einsatz zentraler oder dezentraler Tanks erzielt wird, kann er (teilweise) auch durch andere Managementtechniken erzielt werden (z.B. durch Planung der Produktionstätigkeiten).

Erzielte Umweltnutzen
Die Technik ermöglicht eine effizientere Nutzung der nachfolgenden Abwasserbehandlungen (z.B. Kläranlage) und senkt dadurch Emissionen in den Vorfluter.

Das Ergebnis der Pufferung und des Mengenausgleichs besteht z. B. in:

- Mengen- und Konzentrationsausgleich der Frachten, wie der:
  - organischen Fracht;
  - Salzkonzentrationen, vor allem, wenn die Salzkonzentrationen über 10 g/l liegen;
  - Stickstofffracht, was beispielsweise zusammen mit der TOC-Fracht eine Voraussetzung für eine optimale Denitrifikation darstellt;
- Einstellung des erforderlichen C : N : P-Verhältnisses;
- Neutralisation von sauren und alkalischen Abwasserströmen (siehe Abschnitt 3.3.2.3.2);
- Mengen- und Konzentrationsausgleich der Abwasserdurchflussmenge.

Medienübergreifende Effekte
Keine.

Betriebsdaten
Die angemessene Kapazität des Mengen- und Konzentrationsausgleichtanks ist von den voraussichtlichen Schwankungen abhängig [251, Ullmann's 2000].

Der Ausgleich der Durchflussmenge und der Frachten könnte auch als Kontrolleinrichtung für ungewöhnliche Zulaufereignisse zur Kläranlage eingesetzt werden. Aus diesem Grund könnte die Kapazität des Pufferbehälters nicht nur, wie oben erwähnt, durch die Schwankungen, sondern auch durch die Größe des Gefahrenpotenzials bestimmt werden.

In der Praxis können jedoch sowohl die Durchflussmenge als auch die Schmutzfracht/Konzentrationen aufgrund folgender Einflussfaktoren beträchtlich schwanken:

- Prozessbedingungen;
- Betriebsstörungen;
- Einsatz von Wasser für Waschzwecke;
- Ballastwasserbehandlung;
- Instandhaltungsvorgänge;
- Regen.

Der Pufferbehälter kann in Reihe oder im Nebenschluss angeordnet sein. Dem Behälter im Nebenschluss kann das Abwasser in Zeiten von Spitzenbelastungen oder bei Produktionsstörungen zugeführt werden, um es bei normalen Abflussbedingungen in gesteuerter Art und Weise wieder abzuführen. Für Prozesswässer, die in die Umwelt gelangen können, werden zu diesem Zweck Tanks eingesetzt, während für die Oberflächenentwässerung offene Teiche oder Rückhalte-Erdbecken Verwendung finden (siehe Abschnitt 3.3.2.3.6.2). Bei langer Rückhaltung im Mengen- und Konzentrationsausgleichstank können im Abwasser einige Reaktionen stattfinden, die zu Geruchsproblemen, Schaumerzeugung und Fällung von Feststoffen führen können.

In Tabelle 3.6 sind Beispiele für Pufferkapazitäten dargestellt, die an einigen Chemiestandorten in Deutschland installiert sind.

Tabelle 3.6: Beispiele für Pufferkapazitäten an einigen Chemiestandorten in Deutschland

Kläranlage Nr.	Durchflussmenge von Einleitung in Kläranlage	Kapazität zum Mischen und Ausgleichen des Inputs in die chemisch-mechanische Stufe	Pufferungskapazität zwischen chemisch-mechanischer Stufe und biologischer Stufe	Rückhaltekapazität für Betriebsstörungen
Kläranlage 1	8 000 m^3/d	80 m^3	20 000 m^3	10 000 m^3 (+ 900 m^3)
Kläranlage 2	10 000 m^3/d	300 m^3	2 × 4 800 m^3	2 × 3 000 + 390 m^3
Kläranlage 3	6 000 m^3/d	KI	KI	23 000 m^3
Kläranlage 4	8 500 m^3/d	KI	3 000 m^3	12 000 m^3
Kläranlage 5	10 000 m^3/d	1 500 m^3	4 000 m^3	9 500 m^3
Kläranlage 6	65 000 m^3/d	KI	40 000 m^3	28 000 m^3
Kläranlage 6	45 000 m^3/d	KI	15 000 m^3	47 500 m^3
Kläranlage 7	315 000 m^3/d	KI	KI	60 000 m^3
Kläranlage 8	3 800 m^3/d	KI	18 000 m^3	11 500 m^3
Kläranlage 9	34 000 m^3/d	KI	2 400 m^3	11 600 m^3

Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.
Quelle: [217, RP Freiburg 2009]

Die Umgehung von Mengen- und Konzentrationsausgleichseinrichtungen, wie in gezeigt, etwa zu Instandhaltungszwecken oder falls in den Tanks Verschmutzungen festgestellt wurden, ist möglich. Das bedeutet, dass die Behandlungskette ohne Mengen- und Konzentrationsausgleichskapazität oder – falls mehrere Kapazitäten vorhanden sind – mit reduzierten Mengen- und Konzentrationsausgleichskapazitäten betrieben werden kann.

Anwendbarkeit
Die Technik ist allgemein anwendbar. Sie ist vor allem dann anwendbar, wenn der Produktionsausstoß unregelmäßig ist, z.B. wenn Industrien von bestimmten Kampagnen beherrscht werden (z.B. Produktion von Spezial- oder Feinchemikalien).

Wirtschaftlichkeit
Die Kosten für die Pufferung werden in erster Linie von der Größe des Tanks, der Aufstellung und den verwendeten Materialien bestimmt. Im Allgemeinen sollte man Kosten in Höhe von 100 EUR/m^3 für einen Betontank, ohne Zubehör und Aufstellung, in Betracht ziehen. Pufferbehälter aus anderen Materialien sind in der Regel teurer, z.B. kostet ein geschlossener 100 m^3 Polyester-Pufferbehälter mit Rührwerk 50 000 EUR [63, VITO 2010].

Anlass für die Umsetzung
Anlass für die Umsetzung ist die Einhaltung der gesetzlichen Bestimmungen zur Begrenzung der Verschmutzung der Vorfluter.

Beispielanlagen
So gut wie alle Kläranlagen. Beispiele für Chemiestandorte, die die Technik anwenden, sind unter den Betriebsdaten oben erwähnt.

Referenzliteratur
[63, VITO 2010] [217, RP Freiburg 2009] [251, Ullmann's 2000]

3.3.2.2 Speicher- oder Puffereinrichtungen für Abwasser, das unter nicht normalen Betriebsbedingungen anfällt

Beschreibung
Durch Betriebsstörungen, Leckagen bei technischen Einrichtungen, unbeabsichtigter Verunreinigung von Kühlwasser, oder durch andere Störungen in den Produktionsanlagen oder in Lageranlagen kann es entweder zur erhöhten Einleitung von Schadstoffen über die Kläranlage in den Vorfluter oder zu Störungen der Kläranlage kommen. Das Risiko für das Auftreten solcher Ereignisse kann zentrale oder dezentrale Auffangeinrichtungen (oder Puffer) erforderlich machen. Für den Betrieb eines Absperr- oder Puffersystems ist die rechtzeitige Feststellung einer Betriebsstörung entscheidend. Diese Feststellung kann sowohl auf analytischem oder auf organisatorischem Wege sichergestellt werden [251, Ullmann's 2000].

Erzielte Umweltnutzen
Die Technik ermöglicht geringere Emissionen in den Vorfluter.

Medienübergreifende Effekte
Mit dieser Technik sind keine medienübergreifenden Effekte verbunden.

Betriebsdaten
Es sind mehrere Puffereinrichtungen im Einsatz. Ihre Kapazität muss für die Speicherung von Abwasser, möglicherweise einschließlich des während einer Produktionsstörung anfallenden Regenwassers ausreichend sein. Sie können mit Tanks für den Mengen- und Frachtenausgleich kombiniert werden (siehe Abschnitt 3.3.2.1).

Die angemessene Pufferspeicherkapazität stützt sich in der Regel auf eine Risikobewertung (unter Berücksichtigung beispielsweise der Schadstoffart, der Auswirkungen auf die weitere Behandlung und auf die Umwelt, in die das Abwasser eingeleitet wird).

Eine Variante eines Puffersystems (siehe Abbildung 3.6), der in sich geschlossene Puffer, besteht aus zwei Puffertanks, denen der Abwasserstrom wechselweise zugeführt wird. Während der eine Behälter gefüllt wird, wird der Inhalt des anderen überprüft und anschließend in Abhängigkeit von den Überprüfungsergebnissen über die Einleitungsstelle oder nach der Kläranlage eingeleitet oder als Abfall entsorgt. Die Speicherkapazität jedes Behälters muss für die Aufnahme der gesamten Abwassermenge ausreichend sein, die während der Analyse und der Leerung eines Tanks anfällt. Bei komplexen und großen Chemiestandorten mit großen Abwassermengen ist dies oft eine Möglichkeit für ausgewählte Abwasserströme, da ansonsten gewaltige Tankvolumen erforderlich sind. Je größer der Tank desto länger ist die Zeit für die Entleerung und umgekehrt, was eine nicht lösbare Situation bedingen kann.

Eine andere technische Variante ist der in Reihe geschaltete Pufferbehälter, der entweder diskontinuierlich (siehe Abbildung 3.7) oder kontinuierlich (siehe Abbildung 3.8) gefüllt wird. Der diskontinuierlich betriebene Pufferbehälter wird abgehängt, wenn er nicht gebraucht wird, d. h. wenn durch das Überwachungs- und Alarmsystem keine Betriebsstörung gemeldet wird. Bei Normalbetrieb wird das Puffersystem hinsichtlich des Abwassers umfahren und nur, wenn das Kontrollsystem einen ungewöhnlichen Vorgang meldet, wird der Puffertank gefüllt. Die erforderliche Speicherkapazität ergibt sich aus der Abwassermenge, die im Laufe einer Störung anfällt. Diese technische Einrichtung wird bei einzelnen Produktionsanlagen zur Erfassung ausgewählter Abwasserströme sowie für die gesamte Abwassermenge eingesetzt. Das erforderliche Volumen ist normalerweise viel geringer im Vergleich zu den vorerwähnten wechselweise befüllten Pufferbehältern.

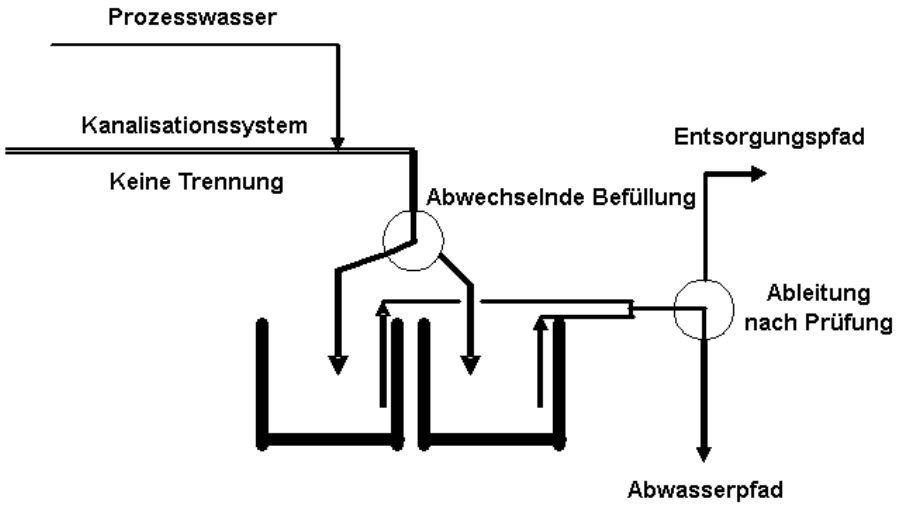


Abbildung 3.6: In sich geschlossener, wechselweise befüllter Pufferbehälter

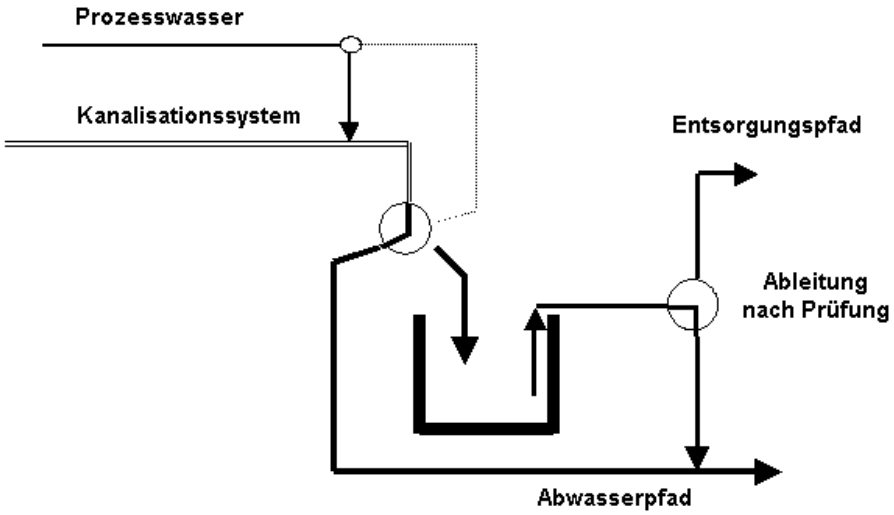


Abbildung 3.7: In Reihe geschalteter Pufferbehälter, der diskontinuierlich befüllt wird

Der kontinuierlich befüllte, in Reihe geschaltete Pufferbehälter kann auch als Tank zum Mengen- und Konzentrationsausgleich eingesetzt werden (siehe Abschnitt 3.3.2.1). Ein Kontroll- und Alarmsystem muss sicherstellen, dass der Ablauf der Kläranlage im Falle eines ungewöhnlichen Ereignisses sofort geschlossen wird. Die Speicherkapazität des Tanks muss für die Aufnahme des gesamten zulaufenden Abwassers bis zur Behebung der Störung ausreichend sein, weshalb dieses System nur für Abwasserteilströme zu empfehlen wäre. Vor dem Weiterbetrieb mit dem üblichen Abwasser muss der Tankinhalt entleert werden.

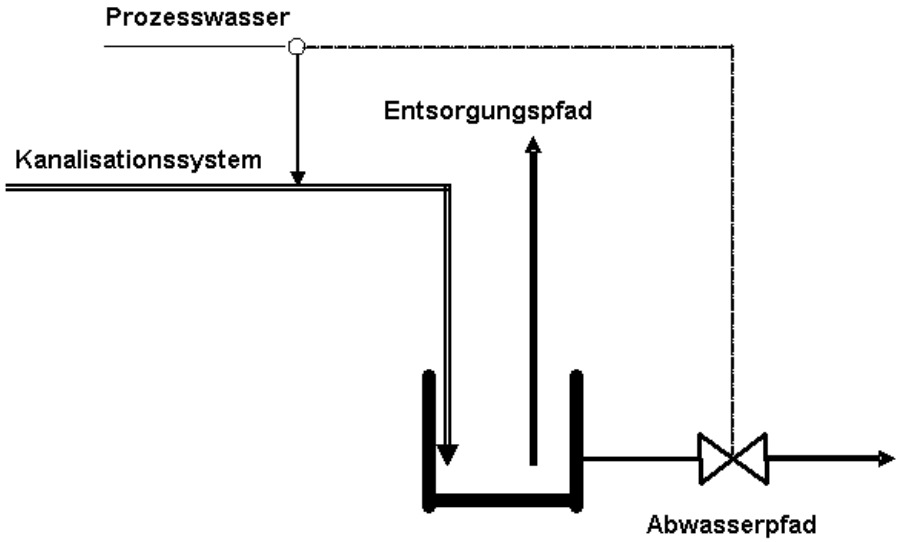


Abbildung 3.8: In Reihe geschalteter Pufferbehälter, der kontinuierlich befüllt wird

Ein weiteres System (siehe Abbildung 3.9) ist für das Auffangen und die Pufferung von Leckageverlusten bei getrennter Erfassung der Leckagen in einem separaten Kanal geeignet. Ein solcher Kanal wird als Drainagesystem für potenziell verschmutzte Außenbereiche, z. B. Produktionsanlagen oder Tankfelder eingesetzt. Die Speicherkapazität des Tanks deckt den größtmöglichen Leckageverlust und die zu erwartende Regenwassermenge ab. Dieses Puffersystem ist bei Anlagen mit getrennten Kanälen für Prozesswasser und Drainagewasser aus gefährdeten Bereichen einsetzbar. Vorkommnisse, die den Prozessabwasserstrom beeinflussen können, können nicht gesteuert werden. Der Vorteil dieses Systems liegt in der Möglichkeit, die Leckageverluste in konzentrierter Form mit der Option des Recyclings zu erfassen.

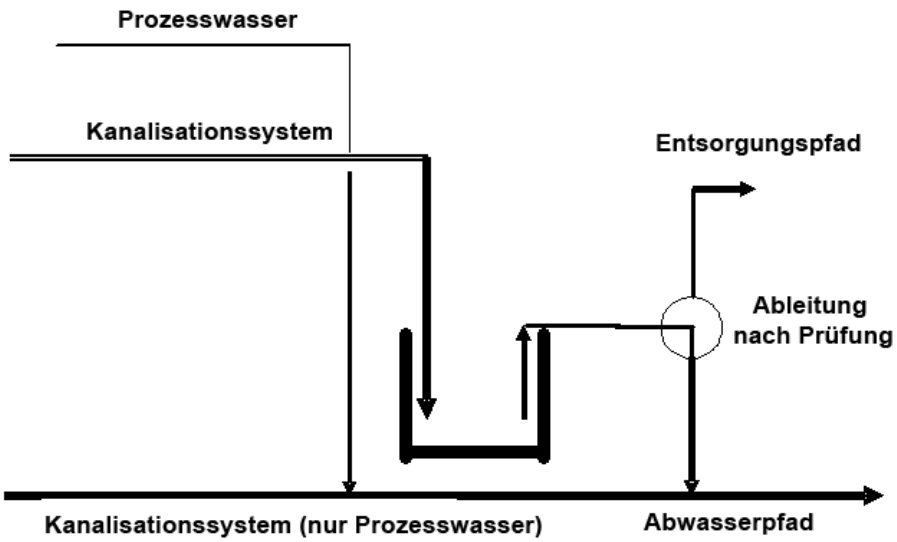


Abbildung 3.9: Puffersystem für Leckagen

Anwendbarkeit

Die Zwischenspeicherung kontaminierten Regenwassers erfordert Abtrennung, die bei bestehenden Abwassersammelanlagen möglicherweise nicht angewandt werden kann.

Wirtschaftlichkeit
Die Kosten für die Pufferung werden in erster Linie von der Größe des Tanks, der Aufstellung und den verwendeten Materialien bestimmt. Im Allgemeinen sollte man Kosten in Höhe von 100 EUR/m^3 für einen Betontank, ohne Zubehör und Aufstellung, in Betracht ziehen. Pufferbehälter aus anderen Materialien sind in der Regel teurer, z.B. kostet ein geschlossener 100 m^3 Polyester-Pufferbehälter mit Rührwerk 50 000 EUR [63, VITO 2010].

Anlass für die Umsetzung
Anlass für die Umsetzung der Technik ist die Einhaltung der gesetzlichen Bestimmungen zur Begrenzung der Verschmutzung der Vorfluter.

Beispielanlagen
So gut wie alle Kläranlagen wenden die Technik an. Beispiele für Chemiestandorte, die die Technik anwenden, sind in erwähnt.

Referenzliteratur
[63, VITO 2010] [217, RP Freiburg 2009] [251, Ullmann's 2000]

3.3.2.3 End-of-Pipe Techniken

3.3.2.3.1 Übersicht

Um die Beschreibung der Behandlungstechniken in eine logische Reihenfolge zu bringen, wird, wie in Abschnitt 1.6.3.2 gezeigt und in Abbildung 3.10 dargestellt, die Beziehung zwischen Schadstoff und der jeweiligen typischen Behandlungstechnologie herangezogen. In Table 1.1 sind die wichtigsten nachgelagerten Abwasserbehandlungstechniken sowie die Schadstoffe angeführt, auf deren Minderung die einzelnen Techniken abzielen. Die Angaben zur Anwendbarkeit der einzelnen Techniken finden sich jeweils in den spezifischen Abschnitten, wie in Table 1.1 angegeben.

Der erste – und häufig auch letzte – Behandlungsschritt für Abwasser und Regenwasser besteht in der Abtrennung von Feststoffen und nicht (mit Wasser) mischbarer Flüssigkeiten aus dem Hauptabwasserstrom. Trenn- oder Klärtechniken sind:

- Schwerkrafttrennung (Sandabtrennung – siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.2, Sedimentation – siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.4, Öl-Wasser-Trennung – siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.8);
- Entspannungsflotation (siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.5);
- Filtration (Filtration – siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.6, Membranfiltration – siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.7).

Diese Trenntechniken werden hauptsächlich, entweder als erste oder abschließende Reinigungsstufe, in Kombination mit anderen Verfahren eingesetzt. Als erste Stufe eingesetzt, schützen sie zum Beispiel andere Behandlungsanlagen vor Schäden, Verstopfungen oder Verschmutzung durch Feststoffe. Als letzte Stufe dienen sie der Entfernung von bei den vorangehenden Behandlungsverfahren gebildeten Feststoffen oder der Entfernung von Öl vor der weiteren biologischen Behandlung. Sie werden häufig nachfolgend auf Behandlungstechniken eingesetzt, mit denen lösliche Schadstoffe behandelt und dabei in Feststoffe umwandelt werden. Beispiele sind später in diesem Kapitel aufgeführt.

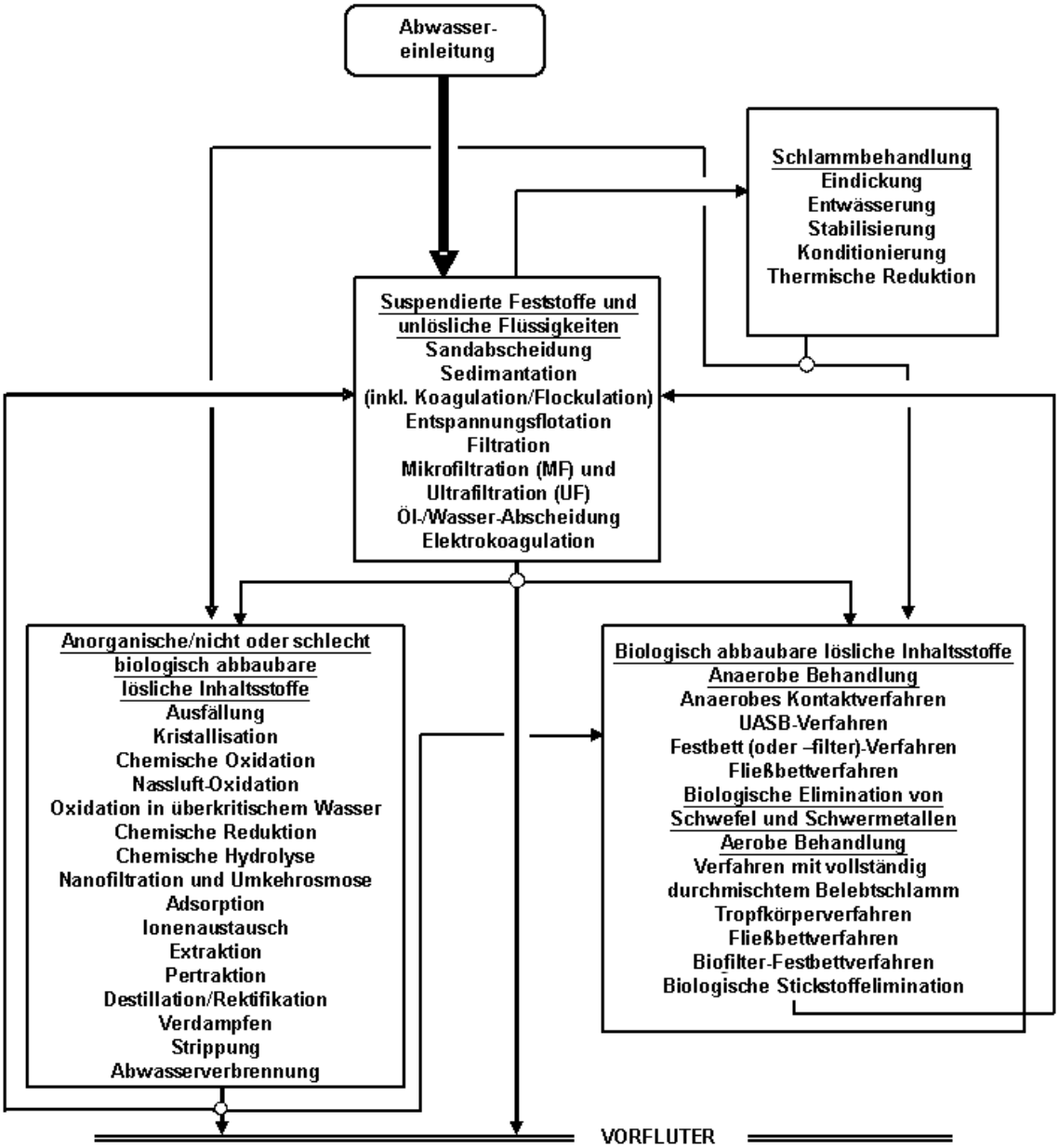


Abbildung 3.10: Auswahl von Abwasserbehandlungstechniken in Abhängigkeit von der Art der Verunreinigungen

Feststofffreies Abwasser kann entweder in einen biologisch abbaubaren und einen biologisch nicht abbaubaren Teil getrennt oder die für die mangelnde biologische Abbaubarkeit verantwortlichen Verunreinigungen können vor der weiteren Behandlung abgetrennt werden. Biologisch abbaubare Verbindungen sind Verbindungen, die durch eine biologische Aktivität abgebaut werden. Refraktäre CSB/TOC und Schwermetalle sind Beispiele für biologisch nicht abbaubare Verbindungen.

Die Behandlungstechniken für den biologisch nicht abbaubaren Teil des Abwassers beruhen auf physikalischen und/oder chemischen Verfahren, wie:

- Fällung / Sedimentation / Filtration (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.2);
- Kristallisation (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.3);
- Chemische Reaktionen (Chemische Oxidation – siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.4, Nassluftoxidation – siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.4.3, überkritische Oxidation von Abwasser

– siehe Abschnitt 5.1.4, chemische Reduktion – siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.5 und chemische Hydrolyse – siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.6);
- Membrane „filtration“ (Nanofiltration und Umkehrosmose, siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.7);
- Adsorption (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.10);
- Ionenaustausch (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.11);
- Extraktion (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.12);
- Destillation / Rektifikation (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.14);
- Eindampfung (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.15);
- Strippung (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.17);
- Verbrennung (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.18).

Nach einer geeigneten Behandlung kann der Abwasserstrom entweder in einen Vorfluter, eine nachfolgende zentrale biologische Kläranlage oder eine kommunale Kläranlage eingeleitet werden.

Die folgenden Stoffe/Stoffgruppen sind in der Praxis als Beispiele für unzureichende Entsorgung in zentralen biologischen Kläranlagen auf Chemiestandorten relevant:

- Komplexbildner wie EDTA und DTPA;
- zyklische Ether, vor allem Dioxane;
- Oligomere in Abwasserströmen aus der Produktion von Polyacrylonitril;
- Oligomere in Abwasserströmen aus der Produktion von Methylzellulose;
- Diglyme;
- Zwischenprodukte aus der Produktion von optischen Aufhellern, z.B. Dinitrosalicylsäure;
- Nebenprodukte und Produkte aus der Produktion von optischen Aufhellern (z.B. Triazinderivative);
- iodiertes Röntgenkontrastmittel, wie zum Beispiel Amidotrizoesäure, Iopamidol;
- einige organische Farbstoffe;
- PFOS und andere perfluorierte Verbindungen;
- MTBE.

(Viele) Nebenprodukte und Hilfsprodukte im Abwasserstrom sind in den meisten Fällen und im Gegensatz zu Produkten (Einzelstoffen) Anlass zur Sorge.

Das biologisch abbaubare Abwasser oder der nach Beseitigung der Ursache der mangelnden biologischen Abbaubarkeit verbleibende Teil des Abwassers wird für gewöhnlich zentralen oder dezentralen, auf biologischen Verfahren beruhenden, Behandlungstechniken unterzogen, wie:

- anaerober Abbau (anaerobes Kontaktverfahren, UASB-Verfahren, Festbettverfahren, Fließbettverfahren – siehe Abschnitt 3.3.2.3.5.2 – und biologische Eliminatiom von Schwefelverbindungen und Schwermetallen – siehe Abschnitt 3.3.2.3.5.3);
- aerobe Behandlung, (Belebungsverfahren mit vollständiger Durchmischung, Biomembranverfahren, Tropfkörperverfahren, Fließbettverfahren, Biofilter-Festbettverfahren – siehe Abschnitte 3.3.2.3.5.4, 3.3.3.1 und 3.3.3.2);
- Nitrifikation / Denitrifikation (siehe Abschnitt 3.3.2.3.5.5).

Das biologisch abgebaute Abwasser verlässt die biologische Behandlungsanlage und wird einer Nachklärung zugeleitet.

Viele Abwasserbehandlungstechniken erfordern Behandlungshilfen oder setzen diese optional ein. In den meisten Fällen handelt es sich dabei um Chemikalien. Auch die notwendige Regeneration von Behandlungshilfen / Einrichtungen kann zur Freisetzung von Chemikalien führen. Diese Hilfsstoffe oder Verfahrensstufen können, im Allgemeinen abhängig von den örtlichen Umständen, Verunreinigungen verursachen, die beim Einsatz einer Behandlungstechnik berücksichtigt werden muss. In bestimmten Situationen kann deshalb eine

Bewertung der Behandlungshilfen, der aus Regenerationsanlagen freigesetzten Chemikalien sowie deren Verbleib während des gesamten Verfahrens notwendig sein.

Nahezu alle Abwasserbehandlungstechniken haben eines gemeinsam: die Entstehung von Feststoffen, wie Überschussbelebtschlamm oder filtrierte oder abgesetzte Rückstände aus Filtrations- oder Sedimentationsverfahren. Damit ist die Abtrennung des Schadstoffs vom wässrigen Medium möglich. Falls der Schlamm nicht zurückgeführt wird, muss er durch externe Behandlung und Ablagerung entsorgt oder am Standort behandelt werden.

Schlammbehandlungstechniken sind z. B.:

- Eindickung (siehe Abschnitt 3.4.2.2);
- Entwässerung (siehe Abschnitt 3.4.2.2);
- Stabilisierung (siehe Abschnitt 3.4.2.3);
- Konditionierung (siehe Abschnitt 3.4.2.3).

3.3.2.3.2 Neutralisation

Beschreibung
Die Neutralisation ist der Prozess, bei dem der pH-Wert des einlaufenden Abwassers durch Zugabe von Chemikalien auf den neutralen pH-Wert (etwa 7) eingestellt wird, um es in den Kläranlagen biologisch behandelbar zu machen und außerdem die Einleitnormen einzuhalten. Im Prinzip können alle Arten von Abwasser neutralisiert werden, aber die Menge der für den Neutralisationsprozess benötigten Chemikalien kann aufgrund der Pufferkapazität des Abwassers stark variieren. Die Pufferkapazität spiegelt den Widerstand des Abwassers gegen eine pH-Änderung wider und wird durch die Anwesenheit von (Wasserstoff-)Karbonat, (Wasserstoff-)Phosphaten, (Wasserstoff-)Sulfid und Silikaten verursacht. Zur Neutralisation von Abwässern wird im Allgemeinen Natriumhydroxid (NaOH) oder Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) zur Erhöhung des pH-Werts verwendet, während Schwefelsäure (H_2SO_4), Salzsäure (HCl) oder Kohlendioxid (CO_2) zur Senkung des pH-Werts eingesetzt werden.

Erzielte Umweltnutzen
Die Emissionen von Säuren und Laugen in Wasser werden reduziert. Darüber hinaus wird die biologische Reinigungseffizienz und damit die Ablaufqualität erhöht, da die biologischen Prozesse durch extreme pH-Werte und Schwankungen beeinträchtigt werden.

Medienübergreifende Effekte
Säuren oder Laugen werden verbraucht. Die Neutralisation führt zu erhöhten Salzkonzentrationen im behandelten Abwasser (z.B. Chlorid, Sulfat). Der Verbrauch von Chemikalien und die Erzeugung von Salzen kann durch Mischen von sauren und alkalischen Abwasserströmen vor der zentralen Neutralisation (d.h. Mengen- und Konzentrationsausgleich, siehe Abschnitt 3.3.2.1) reduziert werden.

Abwässer, die bestimmte Arten von Salzen enthalten, können bei Zugabe von Neutralisationschemikalien giftige Gase freisetzen, die ein Risiko für Gesundheit und Umwelt darstellen können.

Betriebsdaten
Die Neutralisation kann in einer oder zwei Stufen durchgeführt werden. Eine zweistufige Neutralisation zu Beginn der Kläranlage wurde für die Kläranlage Nr. 16 gemeldet, die erste Stufe mit der Zugabe von Salzsäure und die zweite Stufe mit Kalk [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013].

Anwendbarkeit
Die Neutralisation gilt für Abwässer, die aus fast allen Arten von Industrietätigkeiten stammen. In bestimmten Fällen kann die Neutralisation jedoch die Zusammensetzung des Abwassers

drastisch verändern. Im Allgemeinen werden anorganische Säuren/Basen zur Neutralisation verwendet, was zur Bildung potenziell unlöslicher Salze führen kann. Auch die Wahl der zur Neutralisation verwendeten Chemikalien (Säuren/Laugen) muss mit dem gewünschten Ergebnis vereinbar sein.

Wirtschaftlichkeit
Die Investitionskosten für die Installation eines Neutralisationsprozesses sind im Vergleich zu den Gesamtinvestitionskosten für die Kläranlage sehr gering. Die Ausrüstung besteht aus Lagertanks, Reaktionsbehältern, Dosier- und Mischanlagen. Die Betriebskosten hängen von den Eigenschaften des Abwassers (pH-Wert, Pufferkapazität) ab, da sie sich auf die Menge der zur Neutralisation verwendeten Chemikalien auswirken.

Anlass für die Umsetzung
Gesetzliche Anforderungen. Verbesserung der biologischen Behandelbarkeit des Abwassers in der Kläranlage.

Beispielanlagen
Die Neutralisation ist eine der am häufigsten verwendeten Behandlungstechniken, über die in den Fragebögen berichtet wird (siehe Abschnitt 2.2).

Referenzliteratur
[63, VITO 2010] [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013]

3.3.2.3.3 Unlösliche Verunreinigungen /Mechanische Abtrennung

3.3.2.3.3.1 Übersicht

Unlösliche Inhaltsstoffe im Abwasser der chemischen Industrie können aus inerten Stoffen bestehen, wie Staub aus der Regenwasserkanalisation oder Sand (als Ballast in Rohstoffen, wie Kalk). Sie können aber auch aus gefährlichen Stoffen bestehen, wie Schwermetallen und ihren Verbindungen. Diese fallen bei den Fällungsverfahren vorangehender Behandlungsverfahren oder bei Produktionsprozessen an, bei denen Katalysatoren eingesetzt werden. Sogar Dioxine können an feste Inhaltsstoffe adsorbiert werden (z. B. der Katalysator aus der Herstellung von Vinylchlorid mittels Oxychlorierung). Auf der anderen Seite muss es sich bei unlöslichen Verunreinigungen nicht unbedingt um Feststoffe handeln. Mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten, wie Öle, Stoffe mit öliger Konsistenz, Fette und Kolloide gehören ebenfalls zu dieser Kategorie. Abwasser, das unlösliche Verunreinigungen enthält, muss für gewöhnlich durch die unten beschriebenen Trennverfahren davon befreit werden.

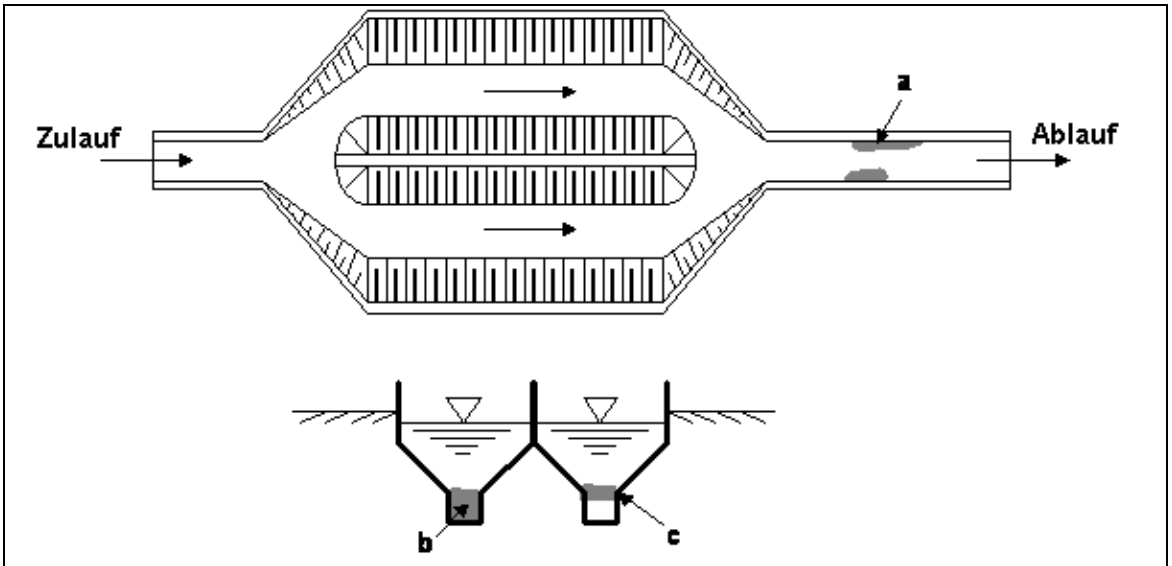
3.3.2.3.3.2 Sandfanganlage

Beschreibung
Sandabscheidung besteht in der Entfernung von Sand und Kies aus dem Regenwasser. Zu diesem Zweck werden Sandfänge eingesetzt, da sich sonst der Sand an unerwünschten Stellen ablagern würde und damit die Behandlungsverfahren stören und zu einem raschen Verschleiß der Pumpen führen würde [251, Ullmann's 2000].

Sandfänge sind Bestandteil der Kläranlage und befinden sich für gewöhnlich unmittelbar hinter der Rechenanlage als Schutz vor groben und fasrigen Materialien. Sie sind so ausgelegt, dass sie die erforderliche Fließgeschwindigkeit (etwa 0,3 m/s) einhalten können. Dadurch wird nur Sand abgetrennt, während die leichteren Feststoffe im Abwasserstrom verbleiben.

Es gibt drei unterschiedliche Arten von Sandfängen [251, Ullmann's 2000]:

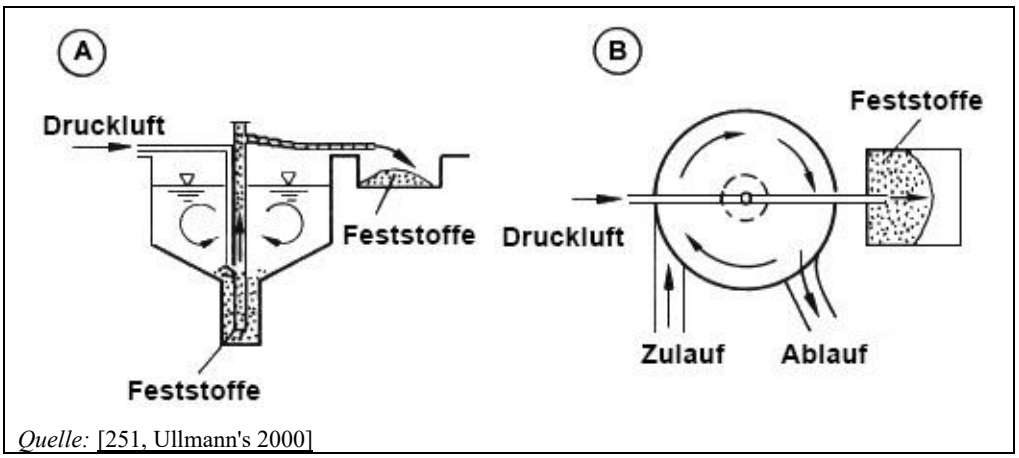
- der kanalförmige, horizontal durchflossene Langsandfang, bei dem die erforderliche Fließgeschwindigkeit durch Zusammenwirken mit einem Venturi-Gerinne aufrecht erhalten wird, geeignet für stark schwankende Abwasserströme (siehe Abbildung 3.11);



Quelle: [251, Ullmann's 2000]

Abbildung 3.11: Kanalförmiger, horizontal durchflossener Landsandfang

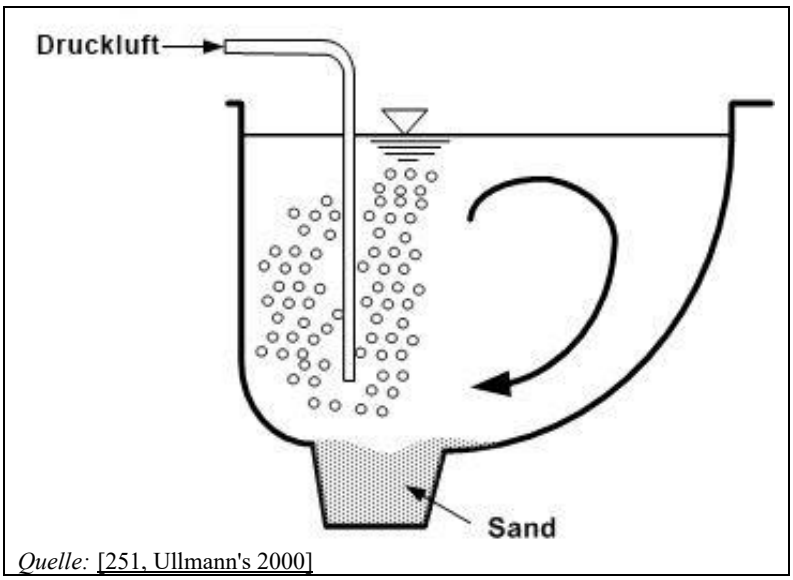
- der Rundsandfang, bei dem das Wasser tangential zugeleitet wird, was dazu führt, dass der Wasserkörper in Rotation versetzt und der Sand in die Mitte gespült wird, um dort mit einem Druckluftheber entfernt zu werden. Für stark schwankende Zuflussmengen ist dieser Sandfangtyp weniger geeignet (siehe Abbildung 3.12);



Quelle: [251, Ullmann's 2000]

Abbildung 3.12: Rundsandfang

- der belüftete Sandfang, bei dem die Rotation des Wasserkörpers durch Einblasen von Luft erreicht wird, so dass die erforderliche Fließgeschwindigkeit am Boden des Sandfangs erreicht wird. Bei diesem Typ gibt es keine Probleme bei schwankenden Zuflussmengen (siehe Abbildung 3.13) [251, Ullmann's 2000].



Quelle: [251, Ullmann's 2000]

Abbildung 3.13: Belüfteter Sandfang

Für den abgetrennten Sand sind bis zu seinem Austrag Speicherräume erforderlich.

Erzielte Umweltnutzen
Sandfänge werden nicht aus Umweltschutzgründen, sondern zum Schutz der nachgeschalteten Anlagen vor Verschleiß und vor Verstopfungen eingebaut.

Medienübergreifende Effekte
Das abgetrennte Sandfanggut muss entsorgt oder, abhängig von den Verunreinigungen, anderweitig verwendet werden.

Für die Abwasserpumpen und den Luftstrahl wird Strom verbraucht.

Abhängig von der behandelten Abwasserart trägt der Sandfang als Teil der Kläranlage zu den Emissionen von Lärm und Gerüchen der Gesamtanlage bei. Eine Kapselung der Anlage kann erforderlich sein.

Betriebsdaten
Überwachung
Die erforderliche Fließgeschwindigkeit des Abwassers von 0,3 m/s muss überwacht werden.

Anwendbarkeit
Sandfänge werden eingesetzt, wenn in der Kläranlage auch Regenwasser mit zu behandeln ist, das normalerweise viel Sand mit sich führt [251, Ullmann's 2000]. Die Sandabscheidung von Feststoffen ist für den Schutz nachgeschalteter Anlagen von wesentlicher Bedeutung.

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.7 angegeben.

Tabelle 3.7: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen bei der Sandabscheidung von Feststoffen

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
Fließgeschwindigkeit	Fließgeschwindigkeit von etwa 0,3 m/s erforderlich, um sicherzustellen, dass nur Sand abgetrennt wird
Schwankung der Fließgeschwindigkeit	Beschränkungen der Zuflussmenge, abhängig vom Sandfangtyp

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für die Umsetzung der Technik besteht im Schutz der nachgeschalteten Abwasserbehandlungsanlagen.

Beispielanlagen
Fast alle Kläranlagen nutzen die Technik.

Referenzliteratur
[251, Ullmann's 2000]

3.3.2.3.3.3 Koagulation und Flockung

Beschreibung
Koagulation und Flockung erfolgen in aufeinander folgenden Schritten, die die Kräfte überwinden sollen, die die suspendierten Teilchen stabilisieren, wodurch die Kollision der Teilchen und Flockenwachstum ermöglicht werden.

Die **Koagulation** ist der erste Schritt. Sie zielt darauf ab, die Ladung der Teilchen zu destabilisieren, indem ihre elektrische Oberflächenladung neutralisiert wird. Dies wird durch Beimengen von Flockungsmitteln durchgeführt, deren Ladungen den Ladungen der suspendierten Feststoffe entgegengesetzt sind. Dadurch können die Teilchen zusammenkleben und ein wenig größere Teilchen bilden. Zu den üblicherweise verwendeten Flockungsmitteln gehören unter anderem Aluminiumsulfate (Alaun), Eisensulfat, Eisenchlorid, Aluminiumchlorid, Polyaluminiumchlorid und Natriumaluminat. Die ersten vier senken die Alkalität und den pH-Wert der Lösung, während Natriumaluminat die Alkalität und den pH-Wert erhöht. Neben den herkömmlichen anorganischen Flockungsmitteln werden in zunehmenden Maße auch anionische oder kationische Polymere eingesetzt.

Bei der Koagulation von Feststoffen ist ein energiereiches, schnelles Mischen erforderlich, um das Koagulationsmittel gut zu verteilen und die Partikelkollisionen zu fördern, die notwendig sind, um eine gute Koagulation zu erreichen. Übermischen beeinträchtigt die Koagulation nicht, doch unzureichendes Mischen verhindert den Abschluss dieses Schritts. Wenn es zu unzureichendem Mischen kommt, sollten Koagulationsmittel zugegeben werden. Die richtige Kontaktzeit in der Schnellmischkammer beträgt in der Regel ein bis drei Minuten. Falls Flüssigkeiten koaguliert werden, ist eine Hochenergiemischung nicht notwendig, solange die Kontaktzeit ausreicht, um ein gutes Dispersionsmischen sicherzustellen. Für Flüssigkeiten kann dies auch in einem Vorlauf anstatt in einem Becken erzielt werden.

Die **Flockung** ist eine milde Mischstufe, die darauf abzielt, die Teilchengröße zu vergrößern. Kollisionen von Mikroflockenpartikeln führen dazu, dass sie sich zu größeren Flocken verbinden. Dies geschieht in Gegenwart von anorganischen (durch das Koagulationsmittel gebildeten) oder zugegebenen organischen Polymeren. Die Kontaktzeiten für die Flockung reichen von 15 oder 20 Minuten bis zu einer Stunde oder mehr.

Sobald die Flocke die optimale Größe und Stärke erreicht hat, kann das Abwasser zur Sedimentation gebracht werden (siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.4).

Die Flockung erfordert die sorgfältige Beachtung der Mischgeschwindigkeit und der Menge der Mischenergie. Um ein Auseinanderreißen oder Abscheren der Flocke zu verhindern, werden die Mischgeschwindigkeit und der Energieeintrag mit zunehmender Größe der Flocke in der Regel zurückgenommen. Wenn Flocken einmal auseinandergerissen sind, ist es schwierig, sie wieder

zu ihrer optimalen Größe und Stärke zurückzuformen. Das Ausmaß der Bedienersteuerung, das bei der Flockung möglich ist, hängt stark von Art und Ausführung der Anlage ab. Wenn Flüssigkeiten koaguliert werden, kann für die Durchführung der Mischung auch durch die Verwendung eines Vorlaufs anstelle eines Beckens verhindert werden, dass die Flocke auseinanderreißt oder abgeschert wird.

Erzielte Umweltnutzen
Koagulation und Flockung werden eingesetzt, um gelöste Feststoffe aus dem Abwasser zu trennen.

Medienübergreifende Effekte
Der Verbrauch von Hilfsstoffen (z.B. Koagulationshilfsmittel) und der Einsatz von Energie zum Mischen sind die wichtigsten medienübergreifenden Effekte, die mit dem Einsatz der Technik verbunden sind.

Betriebsdaten
Die Wirksamkeit der Koagulation und Flockung und die Auswahl der Koagulationshilfsmittel hängen vom Verständnis der Wechselwirkung zwischen Ladung, Größe, Form und Dichte der abzutrennenden Partikel ab. Die endgültige Auswahl des Koagulationshilfsmittels sollte nach gründlichen Behältertests und einer Bewertung auf Anlagenebene erfolgen. Zu berücksichtigen sind die erforderliche Abwasserqualität, die Auswirkungen auf die Leistung, die Kosten und die Methode des nachgeschalteten Behandlungsprozesses und die Kosten der Schlammbehandlung und -entsorgung sowie die Gesamtnettokosten bei der für eine wirksame Behandlung erforderlichen Dosis.

Anwendbarkeit
Die Technik ist im Allgemeinen auf mit Schwebstoffen belastete Abwässer anwendbar.

Wirtschaftlichkeit
Die Betriebskosten eines Koagulations- und Flockungsprozesses sind hauptsächlich auf den Einsatz von Chemikalien zurückzuführen. Die Wahl der Chemikalien und die erforderliche Dosierung hängen stark von dem zu behandelnden Abwasser ab. Die Kosten für Chemikalien liegen Meldungen zufolge im Bereich von 0,15-5 EUR pro kg (die Dosierung der Chemikalien liegt normalerweise im Bereich von 0,5-100 mg/l). Die Kosten für die Entfernung des Schlamms liegen bei etwa 500 EUR pro Tonne Trockensubstanz. Zu den sonstigen Betriebskosten gehören Kosten für Energie, Instandhaltung und Personal [63, VITO 2010].

Anlass für die Umsetzung
Der wichtigste Anlass für die Umsetzung des Verfahrens besteht darin, ein effizientes Absetzen und Entfernen von Feststoffen in einer nachfolgenden Sedimentationsbehandlung zu ermöglichen (siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.4).

Beispielanlagen
Zu den Sektoren, in denen Koagulation/Flockung eingesetzt wird, gehören: die chemische Industrie, die Textilindustrie, die Lebensmittelindustrie, Schlachthöfe und die Oberflächenbehandlung von Metallen.

Referenzliteratur
[1, Metcalf and Eddy 1991] [63, VITO 2010]

3.3.2.3.3.4 Sedimentation

Beschreibung
Bei der Sedimentation – oder Klärung – werden suspendierte Teilchen und Leichtstoffe durch Absetzen mit Hilfe der Schwerkraft entfernt. Die abgesetzten Feststoffe werden als Schlamm am Boden abgezogen, während die Leichtstoffe von der Wasseroberfläche abgeschöpft werden. Wenn die Teilchen nicht durch einfache Schwerkraft getrennt werden können, z. B. weil sie zu

klein sind, ihre Dichte zu nahe an der des Wassers liegt oder sie Kolloide bilden, werden spezielle Chemikalien zugefügt, um ein Absetzen der Feststoffe zu bewirken, z. B.:

- Aluminiumsulfate (Alaun);
- Eisensulfat;
- Eisenchlorid;
- Kalk;
- Polyaluminiumchlorid;
- Polyaluminiumsulfat;
- kationische organische Polymere.

Diese Chemikalien bewirken die Destabilisierung kolloidaler und kleiner suspendierter Teilchen (z. B. Ton, Kieselerde, Eisen, Schwermetalle, Farbstoffe, gelöste organische Feststoffe und Öl in Abwasser) und von Emulsionen mit eingeschlossenen Feststoffen (Koagulation) und/oder die Agglomeration dieser Teilchen zu Flocken, die groß genug sind, um sich abzusetzen (Flockung). Bei der Flockung werden auch anionische und nicht-ionische Polymere eingesetzt.

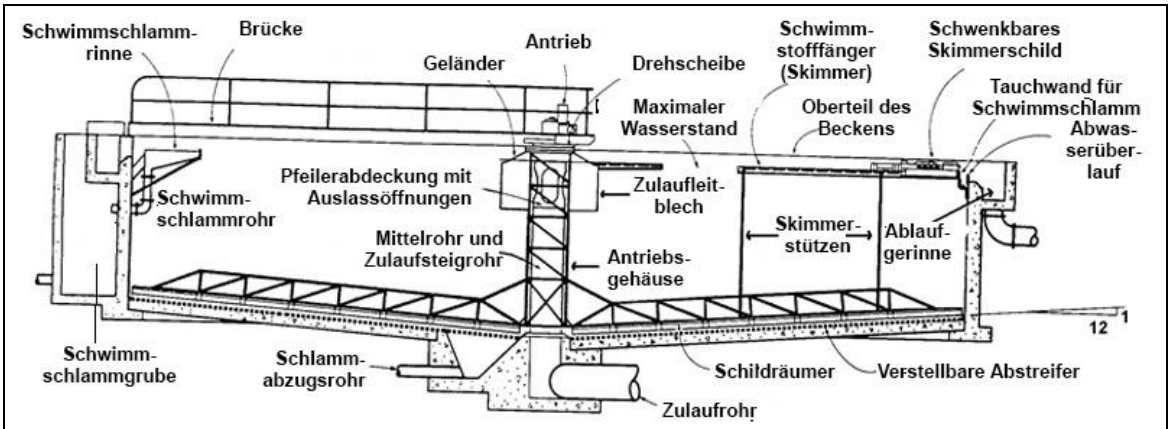
Der Einfluss der Koagulation wird beispielhaft in Tabelle 3.8 gezeigt. Die Eliminationsraten dieser Tabelle sollten jedoch nicht mit erreichbaren Wirkungsgraden von Behandlungstechniken verwechselt werden.

Tabelle 3.8: Elimination von Schadstoffen im Abwasser mittels Koagulation

Schadstoff	Eliminationsrate ([1]) (%)
Anorganisches Quecksilber	70
Cadmium und Verbindungen	98
DDT [1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(*p*-chlorphenyl)ethan]	75-80
HCB (Hexachlorbenzol)	59
Aldrin	100
Dieldrin	50
Endrin	43
PCBs (Polychlorierte Biphenyle)	30-40
Tributylzinnverbindungen	> 90
Trichlorethen	36
Perchloroethen	30
([1]) Die angegebenen Eliminationsraten sind Richtwerte und hängen von den konkreten Betriebsbedingungen (z.B. pH-Wert, Art und Dosis des eingesetzten Koagulationsmittels) und von der Zuleitungskonzentration der Schadstoffe ab. *Quelle:* [3, Environment Agency (England und Wales) 1997]	

Für gewöhnlich werden folgende Sedimentatoren (oder Absetzbecken) betrieben:

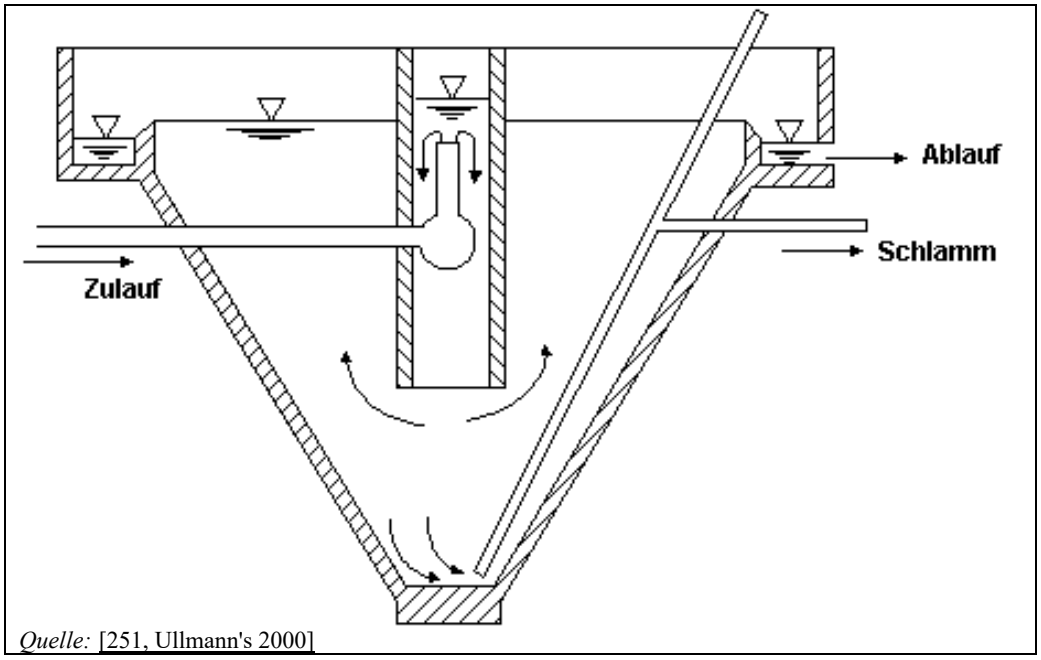
- Sedimentationsbecken oder Flachbecken, entweder rechteckig oder rund, beide ausgerüstet mit einem geeigneten Räumer und in einer die notwendige Verweilzeit von etwa 1,5 bis 2,5 Stunden gewährleisteten Größe (siehe Abbildung 3.14 als Beispiel für ein Rundbecken);



Quelle: [1, Metcalf and Eddy 1991]

Abbildung 3.14: Rundes Sedimentations- oder Absetzbecken

- vertikal durchflossenes Trichterbecken, für gewöhnlich nicht mit einer mechanischen Schlammabzugsvorrichtung ausgerüstet (siehe Abbildung 3.15);



Quelle: [251, Ullmann's 2000]

Abbildung 3.15: Trichterbecken

- Lamellen- oder Schrägklärer, bei denen zur Vergrößerung der Sedimentationsoberfläche Platten eingebaut werden (siehe).

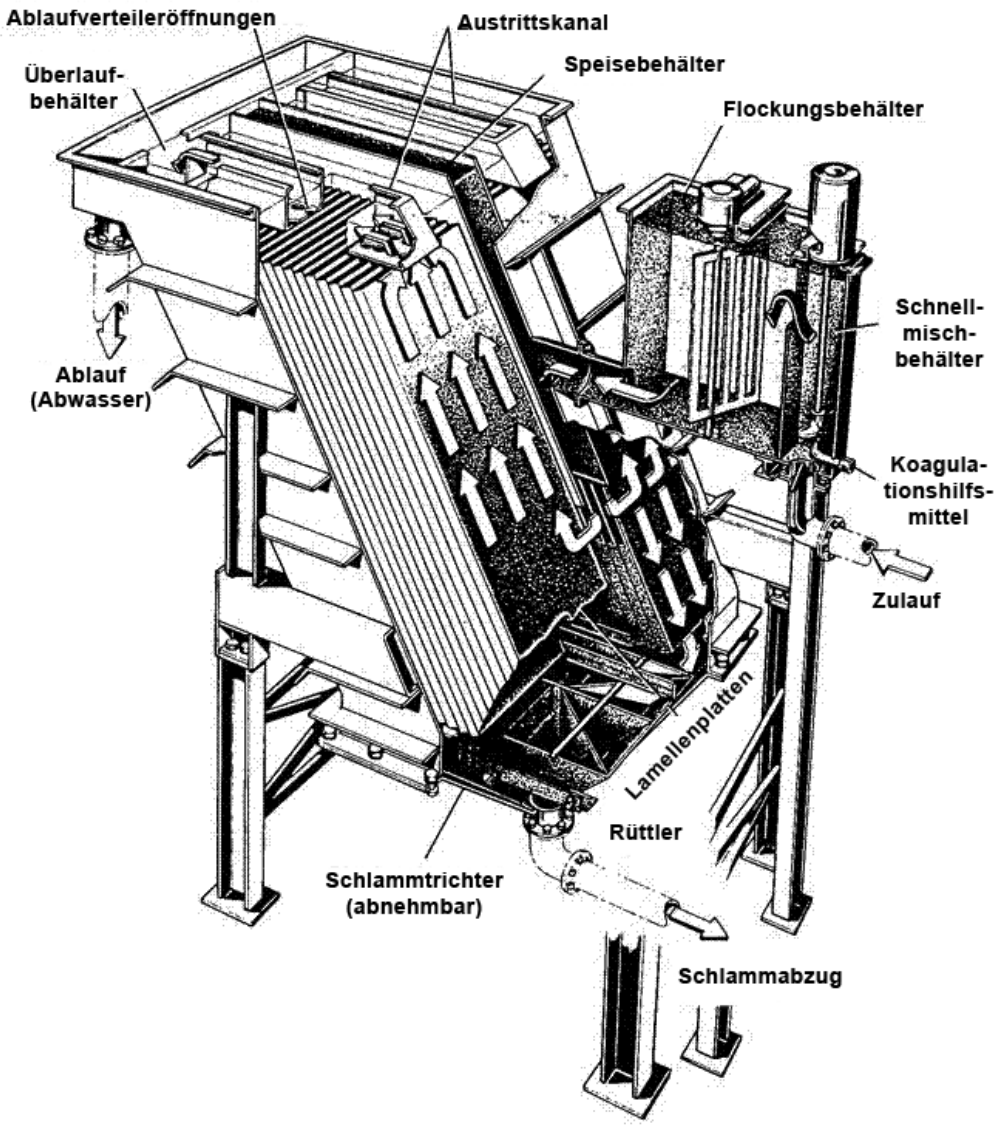
Die Vorrichtungen für Koagulation und/oder Flockung sind als Bestandteil in das Becken integriert. Die bei der Koagulation notwendige schnelle Vermischung wird sichergestellt durch:

- simultane Zugabe der Flockungshilfsmittel über mehrere Einspritzpunkte;
- wenn anwendbar, Bevorzugung von Systemen mit Pfropfenströmung;
- Schnellmischer oder Mischen an der Stelle, wo das Flockungshilfsmittel zugefügt wird, z. B. vor dem Schnellmischer, dem statischen Mischer oder den Düsen.

Bei der Flockung kommt ein Mischbecken hinzu. Um eine hydraulische Vermischung der durch das Becken strömenden Flüssigkeit zu erreichen, werden Vertikalschnellmischer oder langsam laufende Mischer eingesetzt. Eine teilweise Rückführung des Flockulats in den Flockungssreaktor kann zu einer besseren Struktur des Flockulats und einer optimalen Ausnutzung des Flockungshilfsmittels führen.

Zur Entfernung störender Stoffe werden für gewöhnlich vorgeschaltete Ölabtrennung oder Emulsionsspaltung usw. eingebaut. Damit wird ein optimaler Absetzvorgang sichergestellt.

Die Sedimentationsvorrichtungen müssen so ausgerüstet sein, dass kein Abwasser in den Boden eindringen kann, zumindest wenn das Becken grundwassergefährdende Stoffe enthalten kann. Die Lagerbehälter für das Koagulations-/ Flockungshilfsmittel und den sedimentierten Schlamm müssen den Schlammeigenschaften entsprechend ausgerüstet sein.



Quelle: [31, Kemmer 1988]

Abbildung 3.16: Lamellen- oder Schrägklärer

Erzielte Umweltnutzen
Wird die Sedimentation vor nachfolgenden Behandlungsschritten eingesetzt, dient sie dem Zweck, nachgeschaltete Anlagenteile zu schützen. Der Eliminationsgrad muss deshalb so hoch sein, dass dies erreicht wird. Wird sie als Endbehandlung eingesetzt, hängt ihr Wirkungsgrad von den Eigenschaften der zu entfernenden Teilchen ab.

Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Sedimentation von Feststoffen sind angegeben in Tabelle 3.9.

Tabelle 3.9: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Sedimentation von Feststoffen

Schadstoff	Eliminationsrate (%)	Emissionswert (mg/l)	Bemerkungen
AFS	60–90 ([1])	5-35 ([2])	nach Nachklärung einer Kläranlage
absetzbare Feststoffe	90-95 ([1])	KI	—
Schwermetalle	KI	KI	in dispergierter Form, siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.2

([1]) [247, COM 2003].
([2]) Als jährlicher Durchschnitt von 24-Stunden-Mischproben[222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013].
Anmerkung: KI = Es liegen keine Informationen vor.

AFS können auch dispergierte organische Stoffe enthalten. Damit vermindert die Sedimentation auch den TOC/CSB, soweit dieser feststoffgebunden vorliegt. Der Eliminationsgrad hängt jedoch davon ab, wie groß der Anteil dieses TOC am gesamten TOC ist.

Medienübergreifende Effekte
Sedimentierter Schlamm und Schwimmschlamm muss, falls nicht für eine Rückführung oder anderweitigen Einsatz geeignet, als Abfall entsorgt werden. Dieser Abfall kann, abhängig von der Abwasseranfallstelle, gefährliche Verbindungen enthalten, die eine entsprechende Behandlung erforderlich machen. Diese Verbindungen können Karbonate, Fluoride, Sulfide oder Hydroxide (oder Oxide) von Schwermetallen, öliger Schwimmschlamm, usw., und, unter bestimmten Umständen, sogar Dioxine sein.

Lärmquellen sind die Pumpen und die Schlammräumvorrichtungen. Die Pumpen können gekapselt werden.

Enthält das Abwasser geruchsintensive Stoffe, kann es notwendig sein, das Sedimentationsbecken – oder wenigstens die Koagulations- oder Flockungsanlage – abzudecken und das anfallende Abgas, falls notwendig, einem Behandlungssystem zuzuführen (siehe insbesondere Abschnitt 3.5.5.4). Die notwendige Vorrichtungen – Leitungen und Entlüftungen – müssen mit einem zur Vermeidung von Explosionsrisiken geeigneten Sicherheitssystem ausgerüstet werden, z. B. mit einem unter Druck stehenden System zur Überlagerung mit Stickstoff.

Verbrauchsmaterialien und ihre Mengen hinsichtlich der Wirkungen auf die Sedimentation von Feststoffen sind in Tabelle 3.10 angegeben.

Tabelle 3.10: Medienübergreifende Effekte im Zusammenhang mit der Sedimentation von Feststoffen

Verbrauchsmaterial	Menge
Chemikalien (Flockungs-/Koagulationshilfsmittel) ([1])	53–93 (kg/t Öl, Feststoff) ([2])
	0,5–100 (g/m³ Abwasser) ([3])
Strom (kWh) ([4])	0,5-1,5
Stickstoff für inerte Atmosphäre	KI
([1]) Organisches Polymer. ([2]) [36, NOREC 2000]. ([3]) [63, VITO 2010]. ([4]) Für Beckendurchmesser von 25–35 m. Anmerkung: KI = Es liegen keine Informationen vor.	

Betriebsdaten

Überwachung

Das abfließende Abwasser muss regelmäßig auf feste Inhaltsstoffe überwacht werden, d. h. suspendierte Feststoffe, absetzbare Stoffe oder Trübung. Wenn zur Verbesserung des Absetzvorgangs Chemikalien (z. B. Koagulationshilfsmittel, Flockungshilfsmittel) eingesetzt werden, muss als wichtigster Betriebsparameter der pH-Wert kontrolliert werden.

Anwendbarkeit

Die Sedimentation ist eine für viele Zwecke und für gewöhnlich nicht allein eingesetzte Trenntechnik. Die wichtigsten Beispiele sind:

- gesammeltes Regenwasser in einem Sedimentationsbecken von festen Inhaltsstoffen, wie Sand oder Staub, zu befreien;
- Prozessabwasser von inerten Inhaltsstoffen wie Sand oder vergleichbaren Teilchen zu befreien;
- Prozessabwasser von Stoffen aus der Reaktion, wie z. B. emulgierten Metallverbindungen, Polymeren und ihren Monomeren zu befreien, unterstützt durch Zugabe geeigneter Chemikalien;
- Abtrennung von Schwermetallen oder anderen gelösten Verbindungen nach vorangegangener Fällung (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.2) häufig chemisch unterstützt, am Ende gefolgt von Filtrationsverfahren (siehe Abschnitte 3.3.2.3.3.6 und 3.3.2.3.3.7);
- Entfernung von Belebtschlamm in einem Vor- oder Nachklärbecken einer biologischen Kläranlage (siehe Abschnitt 3.3.3.1), häufig chemisch unterstützt.

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.11 angegeben.

Tabelle 3.11: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der Sedimentation von Feststoffen

Punkt	Grenzwert/Beschränkungen
Teilchengröße	Teilchen müssen groß genug sein, damit sie sich absetzen, ansonsten müssen Koagulations- und/oder Flockungshilfsmittel eingesetzt werden
Anwesenheit flüchtiger Stoffe	Flüchtige Stoffe müssen wegen der langen Verweilzeit im Becken (und auch dem Mischvorgang bei Einsatz von Koagulation und/oder Flockung) und potentiellen VOC-Freisetzungen vermieden werden
Feststoffkonzentration	Keine Grenzen, vorausgesetzt, die wässrige Phase ist noch abtrennbar
pH-Wert (im Falle von Koagulation/Flockuung)	Kontrolle des pH-Bereiches während des Verfahrens notwendig, ansonsten schlechte Reinigungsergebnisse
Emulsionen	Stabile Emulsionen können nicht durch Koagulation / Flockung

Punkt	Grenzwert/Beschränkungen
Teilchengröße	Teilchen müssen groß genug sein, damit sie sich absetzen, ansonsten müssen Koagulations- und/oder Flockungshilfsmittel eingesetzt werden
Anwesenheit flüchtiger Stoffe	Flüchtige Stoffe müssen wegen der langen Verweilzeit im Becken (und auch dem Mischvorgang bei Einsatz von Koagulation und/oder Flockung) und potentiellen VOC-Freisetzungen vermieden werden
Feststoffkonzentration	Keine Grenzen, vorausgesetzt, die wässrige Phase ist noch abtrennbar
pH-Wert (im Falle von Koagulation/Flockuung)	Kontrolle des pH-Bereiches während des Verfahrens notwendig, ansonsten schlechte Reinigungsergebnisse
	getrennt oder gebrochen werden, vorangeschaltete Emulsionsspaltung erforderlich

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.12 angeführt.

Tabelle 3.12: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Sedimentation von Feststoffen

Vorteile	Nachteile
• Einfachheit der Anlage, deshalb keine Neigung zu Fehlfunktion • Kann durch Zugabe von Koagulations- und/oder Flockungschemikalien verbessert werden	• Ungeeignet für Feinstoffe und stabile Emulsionen, selbst mit Koagulations- und Flockungshilfsmitteln • Die Flocke kann andere Verunreinigungen einschließen, welche Probleme bei der Entsorgung des Schlamms bereiten können

Wirtschaftlichkeit

Ökonomische Daten im Zusammenhang mit der Sedimentation von Feststoffen sind angegeben in Tabelle 3.13.

Tabelle 3.13: Ökonomische Daten im Zusammenhang mit der Sedimentation von Feststoffen

Ausrüstung	Investitionskosten(in Millionen)	Betriebs- und Wartungskosten
Sedimentationsbecken	1,2 EUR (1)	KI
	0,2 - 0,3 EUR/m³ (2)	
	0,25 EUR (3)	
Lamellen- oder Schrägklärer	0,15 EUR (4)	Bis zu 2,5 EUR pro m³ (6)
	0,02 EUR (5)	

(1) Pro 1 000 m³ Beckenvolumen.
(2) Kosten pro 1 000 m³ Betonbeckenvolumen. Die Kosten können höher sein, wenn der Boden des Sedimentationsbeckens abgeschrägt ist[63, VITO 2010].
(3) Abstreifschild mit einem maximalen Durchmesser von 5 Metern [63, VITO 2010].
(4) Kapazität von 240 m³/h [63, VITO 2010].
(5) Kapazität von 20 m³/h[63, VITO 2010].
(6) Der Einsatz des Flockungsprozesses kann zu Kostensteigerungen führen, da Flockungshilfsmittel gekauft werden müssen. In diesem Fall würden die Kosten in Abhängigkeit zu den Matrixinhalten variieren [216, Viavattene et al. 2010].

Anmerkung: KI = Es liegen keine Informationen vor.

Die Investitionskosten sind eng mit der Größe (Oberfläche) der Anlage verbunden, die für die Behandlung des Abwasservolumens eingesetzt wird. Größeneffekte sind offensichtlich. Große Becken können in dicht bebauten Stadtgebieten nicht problemlos gebaut werden und die Grundstückskosten könnten die Gesamtkosten beeinträchtigen [216, Viavattene et al. 2010].

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für die Umsetzung besteht im Schutz der nachgeschalteten Behandlungseinrichtungen, wenn die Technik vor einer Behandlungsanlage eingesetzt wird, und in der Einhaltung von gesetzlichen Einleitungsvorschriften durch Entfernung der suspendierten Feststoffe und dazugehörigen organischen Stoffe, wenn die Technik als Endbehandlung eingesetzt wird.

Beispielanlagen
Viele Anlagen in Europa setzen die Sedimentation von Feststoffen ein [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013].

Referenzliteratur
[1, Metcalf and Eddy 1991] [3, Environment Agency (England und Wales) 1997] [31, Kemmer 1988] [36, NOREC 2000] [63, VITO 2010] [216, Viavattene et al. 2010] [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013] [247, COM 2003] [251, Ullmann's 2000]

3.3.2.3.3.5 Flotation

Beschreibung
Bei der Flotation werden feste oder flüssige Teilchen oder dispergierte Stoffe von der Abwasserphase abgetrennt, indem sie sich an kleine Bläschen, in der Regel Luftbläschen, anlagern (in der Ölindustrie ist der Einsatz von Stickstoff oder Heizgas weit verbreitet). Die aufschwimmenden Teilchen sammeln sich an der Wasseroberfläche und werden mit Skimmern abgeschöpft [1, Metcalf and Eddy 1991].

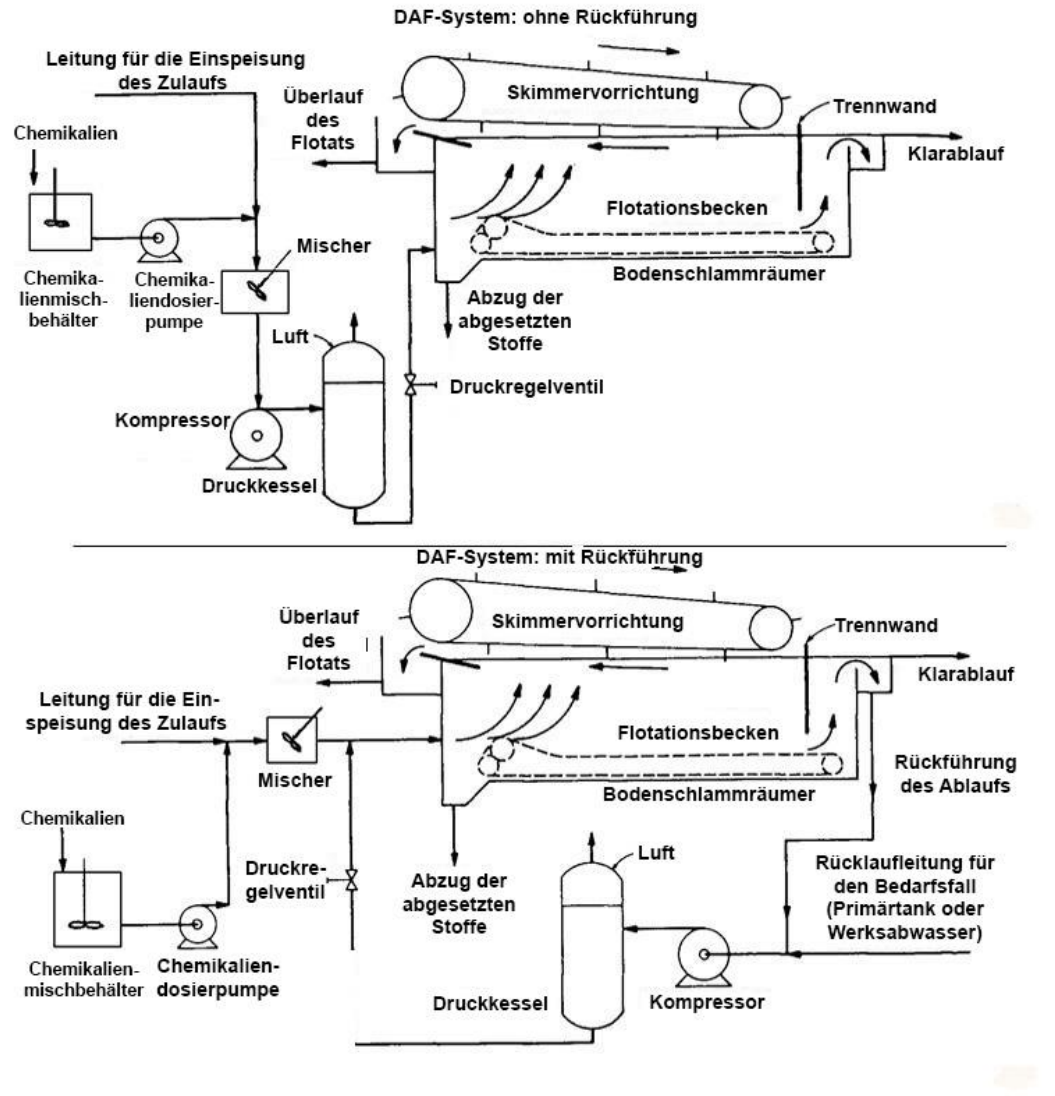
Zur Unterstützung der Flotationsverfahren werden gewöhnlich Flockungshilfsmittel, wie Aluminium- und Eisensalze, aktivierte Kieselerde und verschiedene organische Polymere eingesetzt. Neben Koagulation und Flockung haben sie die Aufgabe, eine Oberfläche oder eine Struktur zu schaffen, die in der Lage ist, die Luftbläschen zu adsorbieren oder einzuschließen.

Es gibt drei Flotationsmethoden, die sich durch die Art der Gaszufuhr (in der Regel Luft) unterscheiden:

- Vakuumflotation, bei der Gas bei Atmosphärendruck gelöst wird, gefolgt von einem Druckabfall, um Bläschen zu erzeugen;
- Induzierte Gasflotation (IGF)/Ansaugentspannungsflotation (IAF), bei der feine Bläschen durch ein Ansauggerät, wie ein Venturi-Rohr oder eine Drosselblende in das Abwasser gesaugt werden;
- Begasungsflotation (DGF)/Druckentspannungsflotation (DAF), wobei zunächst ein druckbeaufschlagtes Gas (z.B. Druckluft bei 0,4–0,8 MPa oder 1,0–1,2 MPa für Aluminiumverbindungen) im Abwasser oder in einem Teil des Gesamtabwassers gelöst und danach in Form kleiner Bläschen freigesetzt wird.

Eine typische DAF-Anlage ist in Abbildung 3.17 dargestellt.

Abhängig von den Abwasserinhaltsstoffen kann es notwendig sein, das Flotationsbecken abzudecken und die Abluft einer Abgasbehandlungsanlage zuzuführen. Für die Lagerung der Flockungs-/Koagulationshilfsmittel und der abgeskimmten Stoffe sind entsprechende Einrichtungen nötig.



Quelle: [1, Metcalf and Eddy 1991]

Abbildung 3.17: DAF-System mit und ohne Rückführung

Erzielte Umweltnutzen

Flotation wird eingesetzt, wenn dispergierte Stoffe, Öle und Fette und CSB entfernt werden müssen. Organische Verbindungen werden in dem Maße entfernt, in dem sie als Feststoffe oder als Tröpfchensuspension vorhanden sind.

Eliminationsrate und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Flotation sind in Tabelle 3.14 angegeben.

Tabelle 3.14: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Flotation

Schadstoff	Eliminationsrate (%)	Emissionswert (mg/l)	Bemerkungen
AFS	90-98		Siehe
	85-96 ([1])	5–30 ([2])	–
Öl (sowohl bei IGF/IAF als auch bei DGF/DAF)	KI	5-15 ([3])	Je nach Wirksamkeit der Chemikalien, die zur Unterstützung der Flotation eingesetzt werden und nach

			Ölkonzentration in der Zuleitung
	KI	2–10 (4)	Chemische Produktion, nach mehreren API-Abscheidern

(1) [96, Neumann et al. 1999].
(2) Als jährlicher Durchschnitt von 24-Stunden-Mischproben[222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013].
(3) [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009].
(4) [33, ETBPP 1997].
Anmerkung: KI = Es liegen keine Informationen vor.

Medienübergreifende Effekte
Die abgetrennten Stoffe werden, soweit nicht recyclingfähig, als Abfall entsorgt. Die Menge hängt von den zu entfernenden Stoffen und der Menge der Koagulations- und Flockungschemikalien ab. Diese können, entsprechend der jeweils eingesetzten Flotationsanwendung sehr unterschiedlich sein.

Verbrauchsmaterialien und Behandlungsmengen sind angegeben in Tabelle 3.15.

Tabelle 3.15: Medienübergreifende Effekte im Zusammenhang mit Flotation

Verbrauchsmaterial		DAF-Behandlung von Belebtschlamm
Druckluft (1)		0,53-0,55
Dosierung Flockungsmittel	mg/l (2)	0,6-1,2
	kg/t (3)	2,4-4,7
Energie (kWh/1 000 m^3)		20,6

(1) dargestellt als Druckluft im Verhältnis zum druckbeaufschlagten Wasser (m^3/m^3).
(2) Konzentration des Flockungsmittels im Abwasser.
(3) Menge des Flockungsmittels im Verhältnis zur Menge suspendierter Feststoffe im Abwasser.
Quelle: [96, Neumann et al. 1999]

Lärmquellen sind Pumpen, Mischer und Kompressoren, die mit ausreichenden Maßnahmen zur Lärmabschirmung ausgerüstet sein müssen.

Falls Freisetzungen geruchsintensiver und anderer flüchtiger Stoffe zu erwarten sind, können diese durch Abdecken der Behälter vermieden werden, oder es wird mit geschlossenem Tank gearbeitet und die Abluft einem Abgasbehandlungssystem zugeleitet (siehe Abschnitt 3.5.5.4). Die Nachrüstung bestehender DAF-Anlagen mit Abdeckungen ist sehr schwierig, wenn sie nicht von Anfang an mit Abdeckungen konzipiert waren. Zur Reduzierung von Emissionen muss eine DAF-Anlage in vielen Fällen ersetzt werden.

Betriebsdaten
Überwachung
Um einen verlässlichen Betrieb zu garantieren, muss die Trübung des Abwassers oder müssen solche Parameter wie CSB/TOC (bei niedriger Kohlenwasserstoffbelastung im Abwasser) im Hinblick auf Störungen überwacht werden. Jegliches Entstehen von Schaum muss rechtzeitig festgestellt werden (eine gewisse Schaumbildung ist für eine wirksame Abtrennung wünschenswert). Der Nachweis von CSB/TOC und AFS im Abwasser ist obligatorisch.

Anwendbarkeit
Flotation wird eingesetzt, falls Sedimentation nicht geeignet ist, z. B. wenn:

- die dispergierten Stoffe schlechte Absetzeigenschaften haben (bei ungünstigem Schlammindex (SVI), gibt es jedoch keinen Vorteil gegenüber der Sedimentation);

- der Dichteunterschied zwischen den suspendierten Stoffen und dem Abwasser zu gering ist;
- es räumliche Einschränkungen am tatsächlichen Standort gibt;
- Öle und Fette entfernt werden müssen.

Beispiele für die Anwendung von Flotation sind:

- auf die Ölabscheidung folgende Behandlung sowie vor biologischen Kläranlagen in Raffinerien und petrochemischen Standorten;
- Elimination von Farbstoffen und Pigmenten aus jeweiligen Produktionsabwasserströmen;
- Rückgewinnen von Produkten oder Rohstoffen, z. B. Toluol aus Toluol/Wasser-Emulsionen [251, Ullmann's 2000], Silberhalogeniden aus der Herstellung von Photochemikalien, Butylthion oder Polysilan aus Abwasserströmen;
- Elimination von Schwermetallen aus Abwasser;
- Abtrennung von Belebtschlamm bei der biologischen Abwasserbehandlung, entweder nach oder an Stelle der Nachklärung [10, Rosenwinkel et al. 1999];
- Eindickung von Belebtschlamm aus einer biologischen Kläranlage.

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.16 angegeben.

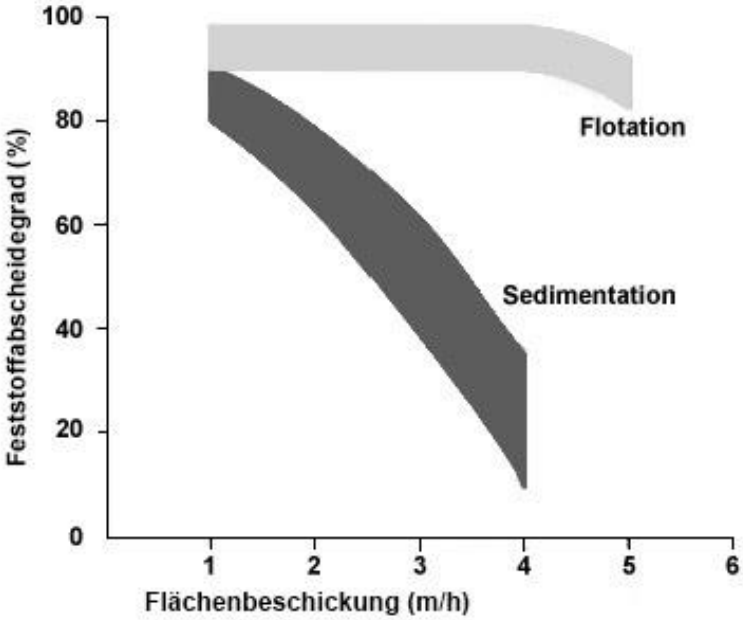
Tabelle 3.16: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der Flotation

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
Anwesende Stoffe	Schäumende Detergentien müssen vermieden werden
Öl	Obwohl sehr wirksam bei der Entfernung von freiem Öl aus dem Abwasser, können größere Mengen an freiem Öl nicht verarbeitet werden

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.17 angeführt.

Tabelle 3.17: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit Flotation

Vorteile	Nachteile
• Geringeres Volumen erforderlich und damit geringere Investitionskosten als bei Sedimentation • In Bezug auf die Entfernung von Feststoffen bleiben Eliminationsraten durch Änderungen der Zuflussmenge unbeeinflusst, und damit der Sedimentation überlegen, siehe • Rückgewinnung von Stoffen möglich • Hohe Wirksamkeit der Abtrennung, höhere Trockensubstanzgehalte als bei Sedimentation	• Verstopfen von Ventilen möglich • Großes Potential für Freisetzungen von Gerüchen, deshalb für gewöhnlich Abdeckung erforderlich, sofern keine wirksame Alternative verfügbar ist (z.B. geruchsadsorbierend) • Höhere Betriebskosten als Sedimentation



Anmerkung: Gehalt unlöslicher Stoffe: 90–450 mg/l; Zugabe von druckbeaufschlagtem Wasser zur Flotation: 20 %.

Quelle: [251, Ullmann's 2000]

Abbildung 3.18: Vergleich der Trennleistung von DAF und Sedimentation

Wirtschaftlichkeit

Die Kosten einer Flotationsanlage sind, abhängig vom Einsatzzweck, sehr unterschiedlich (Tabelle 3.18).

Tabelle 3.18: Ökonomische Daten im Zusammenhang mit Luftflotation

	Durchflussmenge	Investitionskosten (in Millionen)	Jährliche Betriebskosten (in Tausend)
DAF/Belebtschlamm	1 200 m^3/h	5,0 DEM (2,5 EUR)([1])	800 DEM (410 EUR)([2])
DAF/als dezentrale Endbehandlung ([3])	50 m^3/h	KI	4 500 DEM (2 300 EUR) ([4])
DAF System 3 ([5])	30 m^3/d	0,074 EUR	KI
DAF System 4 ([6])	70 m^3/h	0,11 EUR	

([1]) Investitionskosten inklusive Ingineurplanung, Bauingineurarbeiten und Baustellenvorbereitung. Flotation wurde 1997 in Betrieb genommen [96, Neumann et al. 1999]. Durchschnittlicher Wechselkurs für 1997: EUR/DEM = 1,962.
([2]) Jährliche Betriebskosten für 1998 [96, Neumann et al. 1999]. Durchschnittlicher Wechselkurs für 1998: EUR/DEM = 1,972.
([3]) gesamte Betriebskosten, inklusive Chemikalien für Neutralisation, Fällung und Flockung, Entwässerung des Flotats, Verbrennung des Schlamms [251, Ullmann's 2000].
([4]) Fester Wechselkurs ab Januar 1999: EUR/DEM = 1,956.
([5]) Die Investitionskosten in Höhe von 0,075 Millionen Euro (aus dem Jahr 2008) enthalten eine DAF-Anlage mit Dosismessgerät, Mess- und Regelgeräten, Schlammtank und Steuerungsgeräten [63, VITO 2010].
([6]) Die Investitionskosten in Höhe von 0,1 Millionen Euro (aus dem Jahr 2007) enthalten eine DAF-Anlage mit Flockungsreaktor, Polyelektrolytproduktionsanlage, Dosierungsanlage und Schlammpumpe[63, VITO 2010].

Anmerkung: KI = Es liegen keine Informationen vor.

Für eine DAF-Anlage werden indikative Kapital- und Betriebskosten in Abhängigkeit von der Zuflussmenge in Tabelle 3.19 angegeben. Auch wenn diese Werte den tatsächlichen Zahlen nicht sehr nahe kommen, lassen sie eine Abschätzung der mit zunehmenden Anlagengrößen einhergehenden Kostensteigerung zu.

Tabelle 3.19: Investitions- und Betriebskosten im Zusammenhang mit Luftflotation

Durchfluss-menge (m^3/h)	Investitionskosten (in Millionen) ([1])	Jährliche Betriebskosten (in Tausend) ([1])
10	0,1 GBP (0,12 EUR)	10 GBP (12 EUR)
100	0,1 GBP (0,12 EUR)	20-30 GBP (24-37 EUR)
1 000	0,5 GBP (0,61 EUR)	50-80 GBP (61-98 EUR)
10 000	1,0 GBP (1,2 EUR)	500-800 GBP (610-980 EUR)
([1]) Durchschnittlicher Wechselkurs für 1996: EUR/GBP = 0,8188. *Quelle:* [32, ETBPP 1996]		

Im Vergleich zur Sedimentation bietet die Flotation in vielen Fällen beträchtliche Vorteile, nicht nur bei der Wasserbehandlung und Rückgewinnung wertvoller Stoffe, sondern auch bei der Abtrennung und Eindickung von Schlamm. In der Regel führt sie zu höheren Trockensubstanzgehalten des resultierenden Konzentrats. Wegen den größeren hydraulischen Durchsätzen und kürzeren Verweilzeiten werden auch kleinere Apparatvolumen benötigt. Dies wiederum impliziert geringere Investitionskosten, wenn auch auf Kosten höherer Betriebskosten. Ein Vergleich kann für die Sedimentation einen 50 mal größeren Raumbedarf als für die Flotation ergeben. Auf der anderen Seite können die Energiekosten für Flockung/ Flotation etwa 50 mal größer sein als für die Flockung/ Sedimentation. Bei der Flotation bieten sich bessere Möglichkeiten zur Kontrolle und Anpassung an schwankende Betriebsbedingungen als bei der Sedimentation. Um aus diesen Möglichkeiten Vorteil zu schöpfen, muss gut ausgebildetes Personal verfügbar sein [251, Ullmann's 2000].

Anlass für die Umsetzung
Der wichtigste Anlass für die Umsetzung besteht in der Entfernung von suspendierten Feststoffen, Öl und Fetten sowie organischen Schadstoffen aus Abwässern.

Beispielanlagen
Zu den Sektoren, in denen Flotation eingesetzt wird, gehören die chemische Industrie [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013], die Lebensmittelindustrie, Tankreinigung und Raffinierien.

Referenzliteratur
[1, Metcalf and Eddy 1991] [10, Rosenwinkel et al. 1999] [32, ETBPP 1996] [33, ETBPP 1997] [36, NOREC 2000] [63, VITO 2010] [96, Neumann et al. 1999] [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013] [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009] [251, Ullmann's 2000]

3.3.2.3.3.6 Filtration

Beschreibung
Bei der Filtration werden Feststoffe aus einem durch ein poröses Medium fließenden Abwasserstrom abgetrennt. Diese Technik wird selten als eigenständige Behandlung eingesetzt, sondern wird in der Regel mit der Sedimentation von Feststoffen (siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.4) oder Flotation (siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.5) kombiniert. Filter erfordern typischerweise Reinigungsoperationen (Rückspülung), bei denen die angesammelten Stoffe mit umgekehrter Fließrichtung von Frischwasser in ein Sedimentationsbecken zurückgespült werden (Abschnitt 3.3.2.3.3.4).

Allgemein gebräuchliche Filtertypen sind z. B.:

- **der mit körnigen Medien gefüllte Filter oder Sandfilter**, welcher als Abwasserbehandlungsanlage hauptsächlich bei niedrigen Feststoffgehalten verbreitet eingesetzt wird (das Material des Sandfilters muss nicht buchstäblich Sand sein);

- der zur Abwasserbehandlung und Abtrennung von Belebtschlammflocken eingesetzte **Schwerkrafttrommelfilter**, dessen Wirkungsgrad vom Material des Siebes abhängig ist;
- **Rotationsvakuumfilter**, gut geeignet für Filtration mit Vorbeschichtung, wird bei der Entwässerung von öligem Schlamm und der Deemulgierung von Altöl eingesetzt;
- **Membranfilter** (siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.7);
- die **Bandfilterpresse**, die hauptsächlich zur Schlammentwässerung eingesetzt wird (siehe Abschnitt 3.4.2.2);
- **Filterpressen**, welche für gewöhnlich zur Schlammentwässerung (siehe Abschnitt 3.4.2.2), aber auch als fest/flüssig-Trennverfahren eingesetzt werden, geeignet bei hohen Feststoffgehalten.

Sandfilter bestehen aus einem entweder aufwärts oder abwärts durchströmten Filterbett aus körnigem Material. Das Filterbett kann aus einem oder mehreren Materialien bestehen. Das Verfahren kann semi-kontinuierlich (Filtration und Rückspülung erfolgen nacheinander) oder kontinuierlich (Filtration und Rückspülung erfolgen gleichzeitig) durchgeführt werden. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Betriebsweisen ist:

- semikontinuierlich betriebene Sandfilter werden bis zum Durchbruch der Trübung betrieben, bis der Feststoffgehalt im Abwasser zu steigen beginnt, oder bis zum Erreichen eines Druckverlustgrenzwerts;
- bei kontinuierlich betriebenen Sandfiltern gibt es keinen Durchbruch von Trübung und keinen Druckverlustgrenzwert.

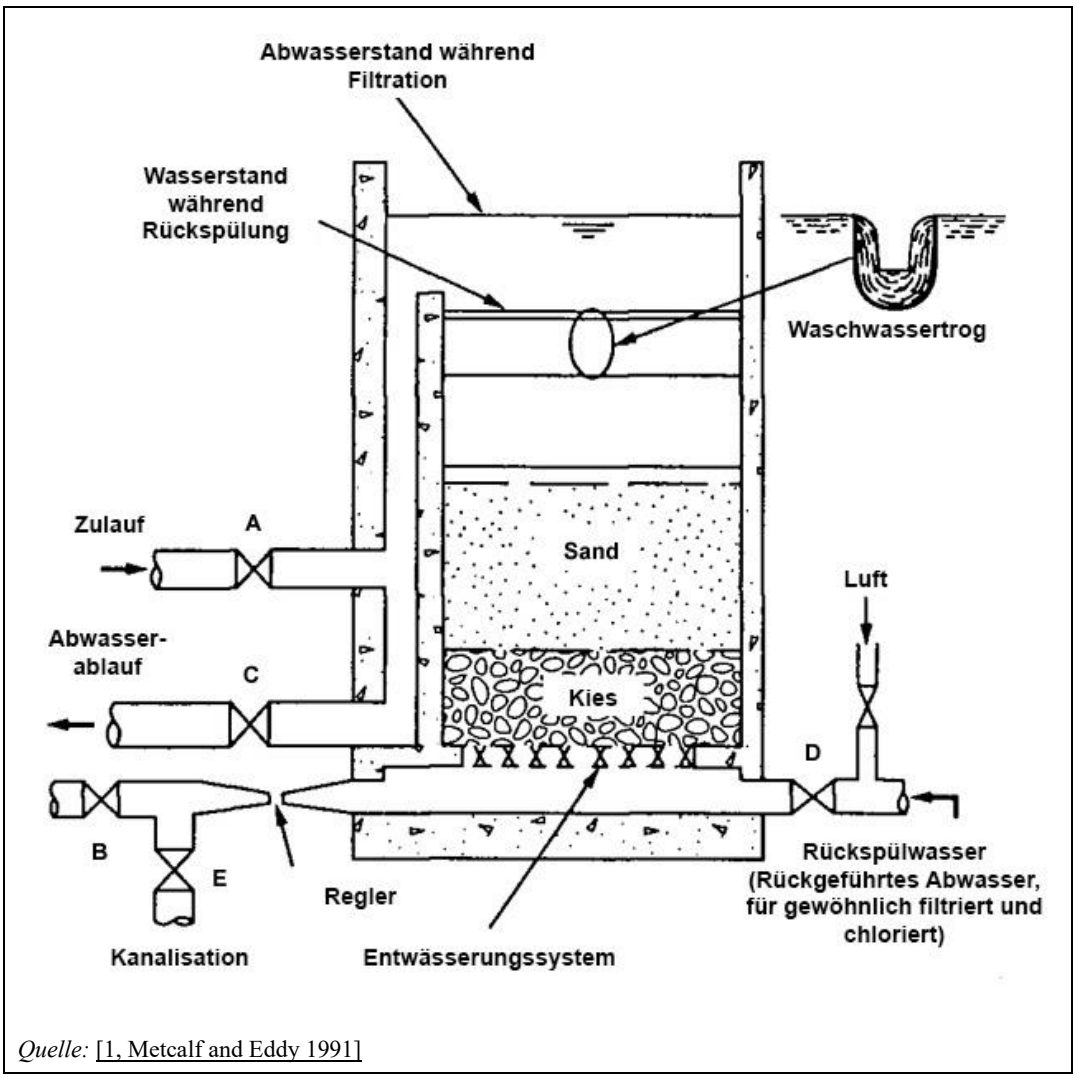
Sandfilter arbeiten entweder mit Hilfe der Schwerkraft oder einer angewandten Druckkraft. In Abbildung 3.19 wird ein Beispiel für einen konventionellen abwärts durchflossenen Mehrschichtschwerkraftfilter und in Abbildung 3.20 ein Beispiel für einen Druckfilter gezeigt.

Trommelfilter bestehen aus einem Zylinder, auf dem die Filteroberfläche aufgewickelt ist. Sie werden entweder als Schwerkrafttrommelfilter, der auf der Innenseite oder auf der Außenseite beaufschlagt werden kann, oder mit einer Vakuumpumpe verbunden als Rotationsvakuumfilter mit innen und außen geschlossener Trommel betrieben. Der Filterkuchen wird mit unterschiedlichen Mitteln von der Trommel entfernt. Ein Beispiel für einen Rotationsvakuumfilter ist in Abbildung 3.21 dargestellt.

Bandfilterpressen und Filterpressen werden als typische Schlammentwässerungsanlagen in Abschnitt 3.4.2.2 beschrieben.

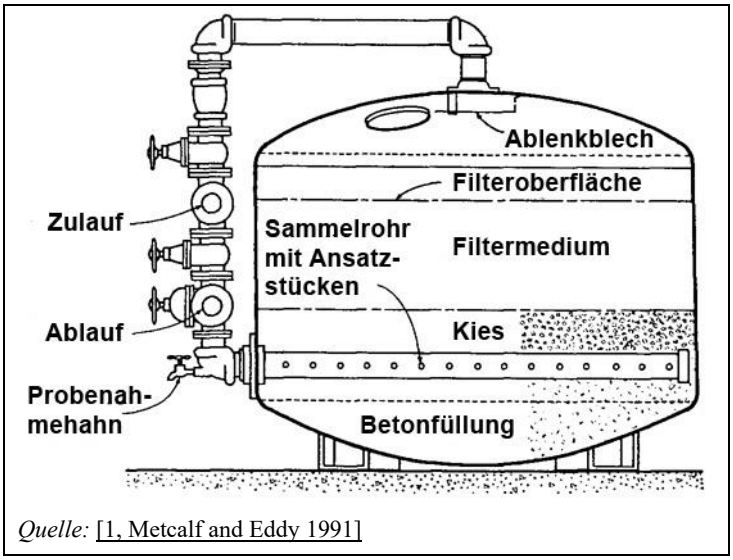
Filtermedien können mit Hilfe von Kriterien charakterisiert werden, wie [253, Ullmann's 2009]:

- Abschneidegröße, d. h. der Teilchengröße, die gerade noch das Filtermedium passieren kann;
- Permeabilität, wobei hohe Permeabilität durch geringen Druckabfall gekennzeichnet ist;
- chemische Stabilität hinsichtlich des Filtrats;
- Neigung zu Verblockungen, insbesondere des Gewebes bei der Kuchenfiltration;
- mechanische Festigkeit in Bezug auf Belastungen, die durch Rückspülen oder die Bewegung der Filtergewebe auftreten;
- glatte Oberfläche, um die Entfernung des Kuchens zu erleichtern.



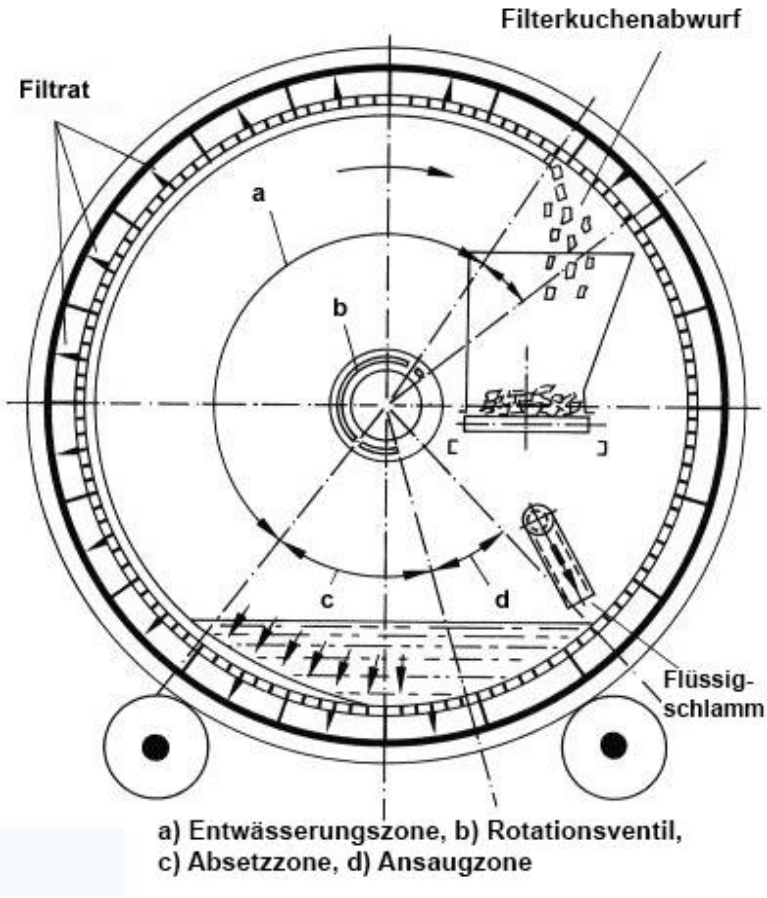
Quelle: [1, Metcalf and Eddy 1991]

Abbildung 3.19: Konventioneller abwärts durchströmter Mehrschichten-Sandfilter



Quelle: [1, Metcalf and Eddy 1991]

Abbildung 3.20: Druckfilter



Quelle: [253, Ullmann's 2009]

Abbildung 3.21: Rotationsvakuumfilter

Suspensionen, die aus relativ feinen, weichen oder komprimierbaren Feststoffen bestehen, füllen oder verstopfen häufig das Filtermedium, falls das Verstopfen nicht durch Filterhilfen vermieden wird. Dies sind inerte, gut filtrierbare körnige Materialien. Diese Filterhilfen bilden eine für das Filtrat durchlässige Schicht und haben gleichzeitig die Funktionen eines lockeren Filterkuchens. Die zurückgehaltenen Teilchen lagern sich auf der Filterhilfe ab. Beispiele für Filterhilfen sind Kieselgur, Perlit, Bleicherde, Glaspuder, Kohlezubereitungen, Cellulosefasern, Zellstoff, Papierstoff, Bagasse, Talk und Kunststoffe [253, Ullmann's 2009].

Filterhilfen werden zur Vorbeschichtung eingesetzt. Dabei lagert sich eine Schicht der Filterhilfe auf dem Filtermedium ab, bevor mit der Filtration begonnen wird. Um das für eine richtige und effektive Filtration erforderliche Verhältnis aufrecht zu erhalten, wird sie während der Filtration kontinuierlich zum Flüssigschlamm zugefügt.

Erzielte Umweltnutzen

Die mithilfe der Filtration erzielbaren Umweltnutzen sind in Tabelle 3.20 ngegeben.

Tabelle 3.20: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Filtration

Schadstoff	Eliminationsrate (%)	Emissionswert (mg/l)	Bemerkungen
AFS	KI	< 10 mg/l ([1])	Belebtschlammflocken
	50-99,99 ([2])	KI	Sandfilter, abhängig von Filterhilfen
([1]) [247, COM 2003]. ([2]) [63, VITO 2010]. Anmerkung: KI = Es liegen keine Informationen vor.			

Medienübergreifende Effekte
Wenn ein mit körnigem Material gefüllter Filter, z. B. ein Sandfilter eingesetzt wird, werden die rückgespülten Stoffe für gewöhnlich in den Prozess zurückgeführt, bei dem sie angefallen sind, z. B. dem Sedimentationsbecken oder dem Belebtschlammbecken der biologischen Kläranlage. Bei anderen Filtertypen (Trommelfilter, Bandfilter usw.) können die Rückstände entweder zurückgeführt werden oder müssen als Abfall entsorgt oder einer weiteren Behandlung unterzogen werden.

Die Sandfiltration, als ein Beispiel für eine Tiefenfiltration, erfordert eine weniger häufige Rückspülung als die Kuchenfiltration (z. B. Band- oder Trommelfiltration) und hat damit einen geringeren Rückspülwasserbedarf. Aus diesem Grund wird die Kuchenfiltration nur in Ausnahmefällen bei der Abwasserbehandlung eingesetzt (siehe Beispiele oben in diesem Kapitel) [253, Ullmann's 2009].

In Tabelle 3.21 sind Verbrauchsmaterialien für die Filtrationstechnik angegeben.

Tabelle 3.21: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit Filtration

Verbrauchsmaterial	Sandfilter	Trommelfilter
Wasser für Rückspülung	Bei Entfernung von öligem Wasser beträgt die Menge des Wassers für die Rückspülung in der Regel 4–7 % des Volumens des verarbeiteten Vorlaufs.	KI
Wasser zur Vakuumerzeugung	KI	KI
Filterhilfen	KI	KI
Energie (kWh/1 000 m^3)	KI	KI
Druckverlust	KI	KI
Anmerkung: KI = Es liegen keine Informationen vor.		

Die Betriebseinrichtung kann eine erhebliche Lärmquelle darstellen. Sie kann durch Kapselung der Hauptquellen gemindert werden.

Falls geruchsintensive Stoffe freigesetzt werden, können geschlossene Einrichtungen notwendig werden (siehe Abschnitt 3.5.5.4). Druckfilter und Filterpressen werden in geschlossenen Behältern aufgestellt und die Abluft wird einem Abgasbehandlungssystem zugeleitet.

Betriebsdaten
Überwachung
Um einen verlässlichen Betrieb sicher zu stellen, muss die Trübung des Filterablaufes überwacht werden, um beim semi-kontinuierlichen Sandfilter Störungen oder einen Durchbruch zu erkennen. Zur Anzeige von Verstopfungen und Rückstau muss der Druckverlust aufgezeichnet werden.

Anwendbarkeit
Bei der Abwasserbehandlung wird die Filtration häufig als letzte Trennstufe nach Sedimentationsverfahren (siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.4) oder Flotation (siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.5) eingesetzt, wenn geringe Emissionen von Schwebstoffen gefordert werden, z. B.:

- Abtrennung von Flocken, Schwermetallhydroxiden usw. nach Sedimentation, um Anforderungen an die Einleitung einzuhalten;
- Abtrennen von Belebtschlamm nach der zentralen Kläranlage, zusätzlich zur Sedimentation, zur Verbesserung der Qualität des biologisch behandelten Abwassers;
- Entwässerung von Schlamm, Flotaten usw.;

- Rückgewinnung von freiem Öl mit Rotationstrommelfiltern mit Hilfe von Polymerzusätzen.

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.22 angegeben.

Tabelle 3.22: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit Filtration

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
Kolloide, Emulsionen	Können nicht ohne zusätzliche chemische Behandlung abgetrennt werden
Feindisperse oder schleimige Feststoffe	Können das Filtermedium verstopfen, falls keine Filterhilfen eingesetzt werden

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.23 angeführt.

Tabelle 3.23: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit Filtration

Vorteile	Nachteile
• Hohe Trennleistung • Unter bestimmten Umständen können andere Schadstoffe als suspendierte Feststoffe, wie Öl entfernt werden • In einem breiten Bereich von Betriebsbedingungen anwendbar	• Bei semi-kontinuierlich betriebenen Sandfiltern Verstopfungen und Verschmutzungsprozesse möglich • Durchbruch kann zusätzliche Schadstoffbelastung des Abwassers verursachen

Wirtschaftlichkeit

Die Filtration ist eine relativ günstige einfache Behandlungsoption, die in der Regel zur Ergänzung anderer komplexerer Prozesse eingesetzt wird. Die Investitionskosten beziehen sich auf das Volumen des zu behandelnden Abwassers. Investitions- und Betriebskosten für eine einfache Filtrationsanlage sind in Tabelle 3.24 angegeben.

Tabelle 3.24: Ökonomische Daten im Zusammenhang mit Filtration

Filtrationssystem	Investitionskosten	Betriebs- und Instandhaltungs-kosten
Einfaches Filtrationssystem ([1])	< 0,1 EUR pro m^3	Etwa 0,01 EUR pro m^3
Industrielles kontinuierliches Sandfiltrationssystem ([2])	50 000 EUR	KI
([1]) [216, Viavattene et al. 2010]. ([2]) Durchflussmenge 50 m^3/h [63, VITO 2010]. Anmerkung: KI = Es liegen keine Informationen vor.		

Anlass für die Umsetzung

Der Anlass für die Umsetzung besteht in der Reduzierung der Menge an suspendierten Feststoffen im endgültigen Abwasserabfluss und in der Einhaltung der gesetzlichen Einleitungsvorschriften. Wird Filtration zu Schlammbehandlungszwecken eingesetzt, besteht der Anlass für die Umsetzung in der Reduzierung des Wassergehalts und des anschließend erzeugten Schlammvolumens.

Beispielanlagen
Zu den Sektoren, in denen die Sandfiltration eingesetzt wird, gehören die chemische Industrie, Raffinerien, Autowäschereien, die Lebensmittel- und Getränkeindustrie, Schlachthöfe und die Oberflächenbehandlung von Metallen.

Referenzliteratur
[1, Metcalf and Eddy 1991] [63, VITO 2010] [216, Viavattene et al. 2010] [247, COM 2003] [253, Ullmann's 2009]

3.3.2.3.3.7 Mikrofiltration und Ultrafiltration

Beschreibung
Mikrofiltration (MF) und Ultrafiltration (UF) sind Membranverfahren, bei denen bestimmte in Abwässern enthaltene Stoffe auf einer Seite der Membran zurückgehalten werden. Die Flüssigkeit, die durch die Membran fließt, wird als Permeat bezeichnet. Die Flüssigkeit, die zurückbehalten wird, wird als Konzentrat bezeichnet. Die Triebkraft des Verfahrens ist die Druckdifferenz entlang der Membran. Beides sind spezielle und ausgefeilte Filtrationstechniken, die bereits im vorangegangenen Abschnitt 3.3.2.3.3.6 angesprochen wurden.

Die für MF und UF eingesetzten Membranen sind „Porentyp"-Membranen, die wie Siebe funktionieren. Lösemittel und Teilchen mit Molekülgröße können durch die Poren treten, wohingegen suspendierte Teilchen, kolloidale Teilchen, Bakterien, Viren und sogar größere Makromoleküle zurückgehalten werden.

Tabelle 3.25 zeigt typische Eigenschaften.

Tabelle 3.25: Eigenschaften der Mikrofiltration (MF) und der Ultrafiltration (UF)

Parameter	Mikrofiltration	Ultrafiltration
Porendurchmesser (µm) ([1])	0,1-1	0,001-0,1
Betriebsdruck (MPa) ([2])	0,02-0,5	0,2-1
Abschneidegröße (nm)	> 100, auch Bakterien	10-100, auch Makromoleküle, Viren, kolloidale Teilchen 1 000–100 000 g/mol bei Lösungen
Permeatfluss (l/(m²×h))	50–1 000	< 100
Querstromgeschwindigkeit (m/s) ([2])	2-6	1-6
Membrantyp ([3])	Polymer oder Keramik asymmetrisch	Polymer oder Keramik asymmetrisch
Membran-konfiguration ([3])	Hohlfaser spiralförmige	Hohlfaser spiralförmige
([1]) [3, Environment Agency (England und Wales) 1997]. ([2]) [254, Ullmann's 2009]. ([3]) [33, ETBPP 1997].		

Membranen für MF und UF sind in mehreren Materialien und Konfigurationen verfügbar. Die optimale Modifikation für eine bestimmte Anwendung wird von der Art des Abwassers abhängen, da unterschiedliche Materialien unterschiedliche Widerstandsfähigkeiten gegenüber gelösten Stoffen haben. Membranmaterialien für MF sind z. B. Glasfaser, Polycarbonat, PVDF (Polyvinylidenfluorid), Celluloseacetat und Polyamid.

Geeignete Materialien für UF sind für gewöhnlich organische Polymere, z. B. Celluloseacetat, Polyamid, Polyimid, Polycarbonat, Polyvinylchlorid, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyacetal, Copolymere von Acrylnitril und Vinylchlorid, Polyelektrolyt-Komplexe, vernetzter Polyvinylalkohol oder Polyacrylate.

PVDF-Membranen haben den Vorteil, dass sie mit starken Säuren, Natronlauge und Bleichmitteln gereinigt werden können.

Membranfilterverfahren werden gewöhnlich im Querstrom betrieben, d.h. der Permeatfluss ist senkrecht zum Zulauf. Die Verunreinigungen verbleiben im Zulauf, welcher mit einem verminderten Volumen das Membransystem als aufkonzentrierter Abfallstrom verlässt.
Für die Lagerung des Konzentrats sollten Einrichtungen zur Verfügung stehen.

Erzielte Umweltnutzen
Der im Zusammenhang mit Mikrofiltration und Ultrafiltration AFS-Eliminationsrate ist in der Regel > 99 % [63, VITO 2010].

Medienübergreifende Effekte
Membranbehandlung führt zu einem Rückstand (Konzentrat) mit etwa 10 % des ursprünglichen Volumens des Zulaufs, in welchem die Zielschadstoffe gegenüber dem ursprünglichen Zulauf in etwa 10-facher Konzentration vorhanden sind. Es sollte eine Beurteilung vorgenommen werden, ob der Rückstand entsorgt werden kann.

Bei organischen suspendierten Stoffen kann eine Konzentrationserhöhung die Voraussetzungen für nachfolgende oxidative Zerstörungsverfahren verbessern. Bei anorganischen suspendierten Stoffen sollte die Konzentrationsstufe als Teil eines Rückgewinnungsverfahrens eingesetzt werden. In beiden Fällen kann das Permeatwasser aus einem Membranverfahren möglicherweise wiederverwendet oder in den industriellen Prozess zurückgeführt und damit der Wasserbedarf und die Einleitung verringert werden.

Verbrauchsmaterialien sind angegeben in Tabelle 3.26.

Tabelle 3.26: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit Mikrofiltration und Ultrafiltration

Verbrauchsmaterialien	MF	UF
Membranmaterial	KI	KI
Chemikalien (Antiscaling, Antifouling, Rückspülung usw.)	KI	KI
Energie (kWh/m^3)	2-20 ([1])	1-10 ([1])
Druckverlust	Siehe	Siehe
([1]) Es mag überraschen, dass die MF als das Verfahren mit dem geringsten Druckverlust mehr Energie verbraucht als die Verfahren mit höherem Druckverlust. Ursache dafür ist das Auftreten einer Konzentrationspolarisation und von Verschmutzung. Bei MF, und in geringerem Umfang bei UF, tritt dieses Phänomen sehr heftig auf und führt zu einer drastischen Abnahme des Flusses [88, Mulder 1994]. Anmerkung: KI = Es liegen keine Informationen vor.		

Der Energieverbrauch korreliert mit der Querstromgeschwindigkeit und den erforderlichen Drücken. Dies hängt im Allgemeinen damit zusammen, dass eine Mindestgeschwindigkeit von etwa 2 m/s entlang der Membranoberfläche erforderlich ist.

Die Pumpeneinrichtungen sind Lärmquellen, die gekapselt werden können.

Betriebsdaten
Überwachung
Um einen verlässlichen Betrieb zu garantieren, muss die Druckdifferenz entlang der Membran kontinuierlich überwacht werden.

Anwendbarkeit
Die Membranfiltration (MF und UF) wird angewandt, wenn für nachgeschaltete Einrichtungen, z. B. eine Umkehrosmose, ein feststofffreies Abwasser oder die vollständige Entfernung gefährlicher Verunreinigungen, wie Schwermetalle, notwendig ist. Die Wahl zwischen MF und UF ist von der Teilchengröße abhängig.

Übliche Anwendungen von MF umfassen [33, ETBPP 1997] [10, Rosenwinkel et al. 1999]

- Entfettungsverfahren;
- Rückgewinnung von metallischen Partikeln;
- Behandlung von Abwasser aus der Leiterplattenfertigung;
- Schlammabtrennung nach dem Belebungsverfahren in einer zentralen biologischen Kläranlage an Stelle einer Nachklärung (Aktivmembranverfahren). Aber auch UF kann eingesetzt werden.

Übliche Anwendungen von UF umfassen:

- Entfernung nicht toxischer abbaubarer Schadstoffe, wie Proteinen und anderen makromolekularen Verbindungen und toxischen nicht abbaubaren Verbindungen, z. B. Farben und Lacken, mit Molekulargewichten über 1 000 g/mol;
- Trennung von Öl/Wasser-Emulsionen;
- Abtrennung von Schwermetallen nach Komplexierung oder Fällung;
- Abtrennung von Verbindungen, die in Abwasserreinigungsanlagen schwer abbaubar sind, um diese nachfolgend in die biologische Stufe zurückzuführen;
- Als Vorbehandlung vor Umkehrosmose (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.7) oder Ionenaustausch (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.11).

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.27 angegeben.

Tabelle 3.27: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit Mikrofiltration und Ultrafiltration

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
Membranmaterial	Abhängig von den Abwasser-inhaltsstoffen empfindlich gegenüber chemischen Angriffen

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.28 angeführt.

Tabelle 3.28: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit Mikrofiltration und Ultrafiltration

Vorteile	Nachteile
• Hohe Trennleistung • Modulare Systeme, flexibel in der Anwendung	• Verstopfungen, Zusetzen und Foulingprozesse sind möglich • Verdichtung bei Vorhandensein von Weichmachern • Hoher Betriebsdruck, deshalb viel Energie für Pumpen • Keine mechanische Stabilität

Wirtschaftlichkeit
Ökonomische Daten im Zusammenhang mit der Mikrofiltration und Ultrafiltration sind angegeben in Tabelle 3.29.

Tabelle 3.29: Ökonomische Daten im Zusammenhang mit Mikrofiltration und Ultrafiltration

Technik	Durchfluss-menge	Investitionskosten	Betriebs-kosten	Austauschkosten
MF	KI	400–1 500 GBP (570–2 150 EUR) pro m^2 Membran ([1])	KI	80-350 GBP (110-500 EUR) pro m^2 Membran ([1])
	25 m^3/d ([2])	25 000–50 000 EUR ([2])	0,10–0,15 EUR pro m^3 erzeugtem Permeat ([2])	KI
UF	KI	400–1 500 GBP (570–2 150 EUR) pro m^2 Membran ([1])	KI	80-350 GBP (110-500 EUR) pro m^2 Membran ([1])
	650 m^3/h ([2])	Etwa 2 000 000 EUR ([2])	KI	KI
	64 m^3/d ([2])	Etwa 56 000 EUR ([2])	KI	KI

([1]) Für Hohlfasern, spiralförmige und keramische Membranen [33, ETBPP 1997]. Durchschnittlicher Wechselkurs für 1997: EUR/GBP = 0,6971.
([2]) [63, VITO 2010].
Anmerkung: KI = Es liegen keine Informationen vor.

Die Gesamtinvestitionskosten, einschließlich automatisierter Reinigung, können etwa wie folgt aufgegliedert werden [33, ETBPP 1997]:

- Pumpen 30 %
- auswechselbare Membrankomponenten 20 %
- Membranmodule (Gehäuse) 10 %
- Rohrleitungsnetz, Ventile, Grundstruktur 20 %
- Überwachungssystem 15 %
- andere 5 %.

Die Betriebskosten [33, ETBPP 1997] leiten sich ab von:

- Energiekosten für die Aufrechterhaltung des hydrostatischen Drucks und der Durchflussmenge des Systems;
- erwartete Standzeit der Membran;
- erforderliches Reinigungsregime;
- standortabhängige Faktoren, z. B. Bedarf an Arbeitskräften.

Die Betriebskosten können etwa wie folgt aufgegliedert werden [33, ETBPP 1997]:

- auswechselbare Membrankomponenten 35 -50 %
- Reinigung 12–35 %
- Energie 15-20 %
- Arbeitskräfte 15-18 %

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für den Einsatz der Technik besteht darin, einen quasi feststofffreien Abfluss zur weiteren Verwendung oder für die Einleitung zu erhalten.

Beispielanlagen
Zu den Sektoren, in denen Mikrofiltration oder Ultrafiltration eingesetzt werden, gehören die Lebensmittelindustrie (Käse, Milch, Säfte, Wein, Bier), die Metallindustrie, die Textilindustrie und die pharmazeutische Industrie.

Referenzliteratur
[3, Environment Agency (England und Wales) 1997] [10, Rosenwinkel et al. 1999] [33, ETBPP 1997] [63, VITO 2010] [88, Mulder 1994] [254, Ullmann's 2009]

3.3.2.3.3.8 Öl/Wasser-Trennung

Beschreibung
Die Trennung von Öl und Wasser und die nachfolgende Entfernung des Öls kann unterteilt werden in:

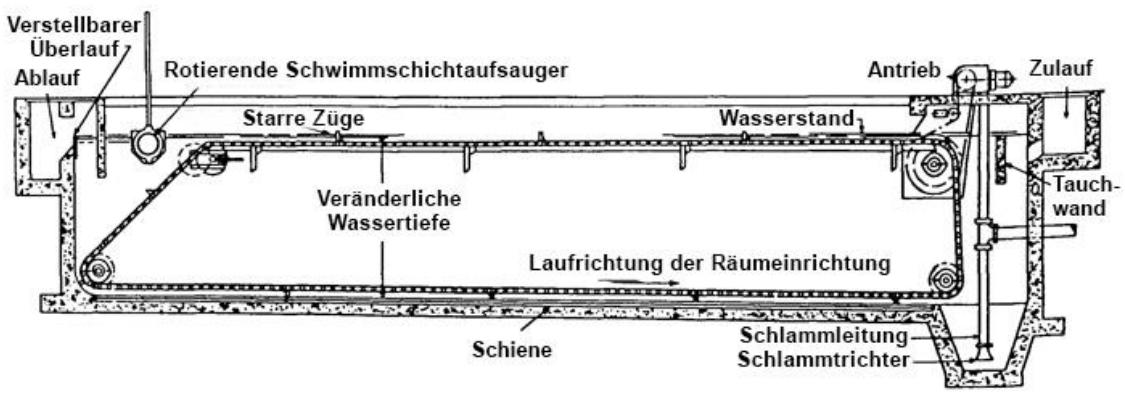
- Schwerkraftabtrennung von freiem Öl mittels Abscheideanlagen;
- Emulsionsspaltung, unter Einsatz emulsionsspaltender Chemikalien, wie:
  - mehrwertiger Metallsalze wie Alaun, Aluminiumtrichlorid, Eisenchlorid, Eisensulfat;
  - Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure;
  - Adsorbentien, wie Tonstaub, Kalk;
  - organischer Polymere, wie Polyamine, Polyacrylate und nachfolgender Trennung des deemulgierten Öls durch Koagulation/ Flockung und Entspannungsflotation (siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.5).

Die üblicherweise eingesetzten Ölabscheider sind:

- als einfachster Typ der vom **American Petroleum Institute entwickelte Abscheider (API)**, bestehend aus einem rechteckigen Becken und einem Bandräumer, wobei letzterer den Schlamm zu einer Sammelgrube und das Öl zu einer Abschöpfeinrichtung befördert, die in der Lage ist, große Ölklumpen abzuscheiden (siehe Abbildung 3.22).

- der **Parallelplattenabscheider (PPI)**, ausgerüstet mit zum Strom parallelen Platten, welche die aktive Oberfläche wesentlich vergrößern, und einer Ölabschöpfeinrichtung. Er ist nicht dazu geeignet, große Ölklumpen abzuscheiden (siehe Abbildung 3.23);

- der **Wellplattenabscheider (CPI)**, ausgerüstet mit im Gegenstrom angeordneten gewellten Plattenstapeln und einer Ölabschöpfeinrichtung; nicht geeignet zur Abscheidung großer Ölklumpen, besitzt aber eine gute Trennleistung (siehe Abbildung 3.24).



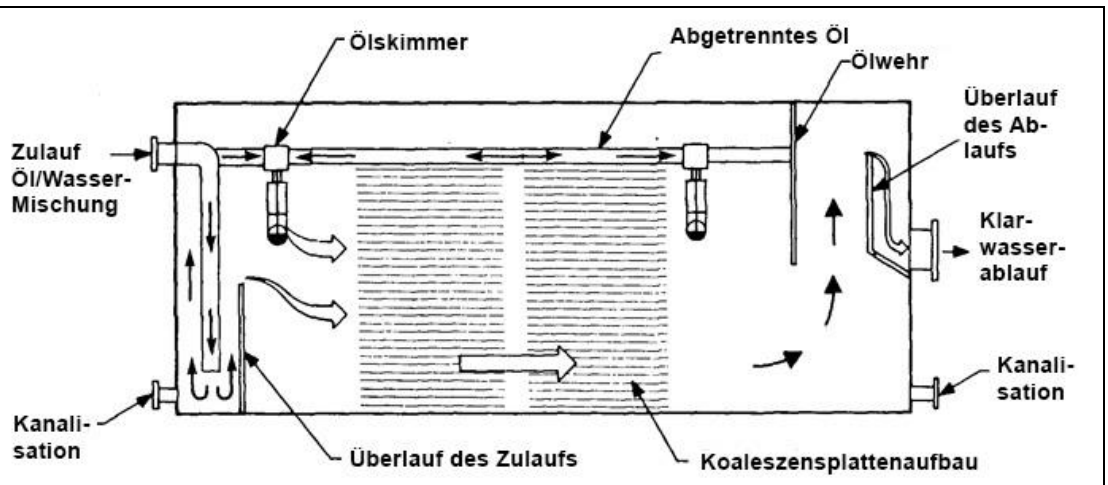
Quelle: [31, Kemmer 1988]

Abbildung 3.22: American Petroleum Institute Abscheider (API-Abscheider)

Mehrere Arten von Abschöpfeinrichtungen werden eingesetzt, um die Ölphase zu sammeln und abzuführen und sie einer Rückgewinnung oder einer weiteren Behandlung zuzuführen, z. B.:

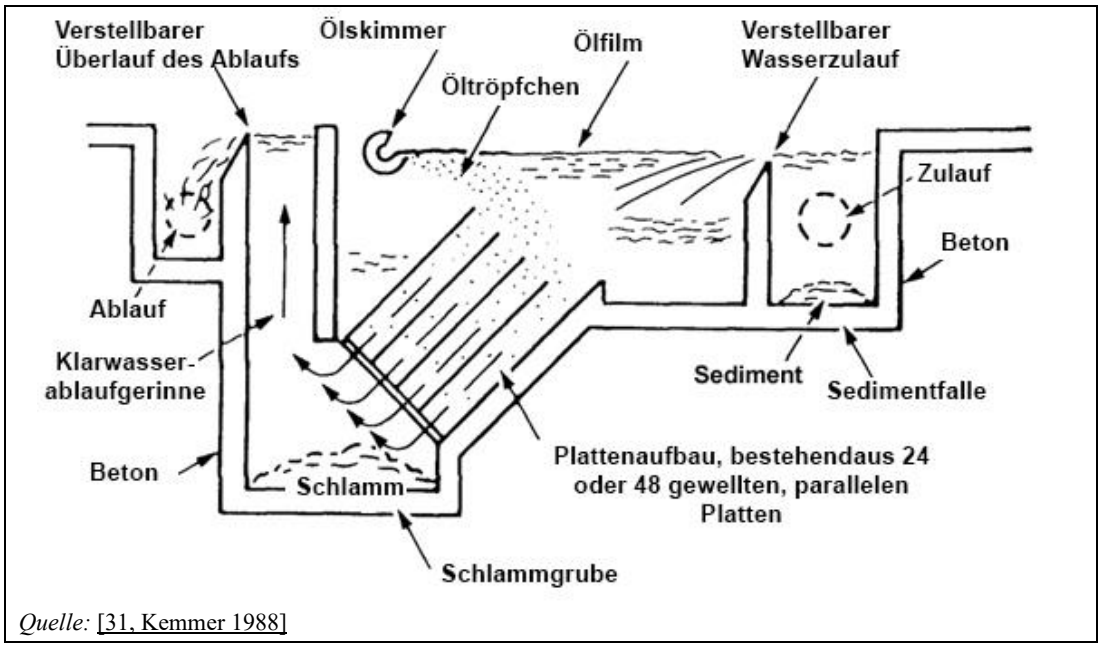
- feste Rohrskimmer;
- rotierende Beckenskimmer;
- rotierende Scheiben- oder Trommelskimmer.

Falls das Öl nicht unmittelbar zurückgeführt werden kann, sind Einrichtungen zur Lagerung des abgeskimmten Öls und des Schlamms erforderlich.



Quelle: [31, Kemmer 1988]

Abbildung 3.23: Parallelplattenabscheider (PPI)



Quelle: [31, Kemmer 1988]

Abbildung 3.24: Wellplattenabscheider (CPI)

Erzielte Umweltnutzen

Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Öl/Wasser-Trennung sind in Tabelle 3.30 angegeben.

Tabelle 3.30: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Öl/Wasser-Trennung

Schadstoffe	Eliminationsrate ([1]) (%)	Emissionswert ([1]) (mg/l)	Bemerkungen
Öl	80 ([2])–95	KI	–
	KI	40–70 mg/l ([3])	API-Abscheider, chemische Industrie
Feststoff	90-95	KI	–

([1]) Die Eliminationsraten und Emissionswerte sind Richtwerte und hängen von der spezifischen Art und Ausführung der verwendeten Öl-Wasserabscheider, der Zulaufkonzentration an Schadstoffen, den physikalischen Eigenschaften der im Abwasser vorhandenen Öl-Wasser-Gemische (d.h. der Größe der Öltröpfchen) usw. ab. Wenn das Öl als extrem kleine Partikel und Emulsionen vorliegt (z.B. wenn Tenside, Lösungsmittel oder Detergentien vorhanden sind), sind Öl-Wasserabscheider unter Umständen nicht sehr effektiv [233, Oldcastle 1996].
([2]) [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009].
([3]) [33, ETBPP 1997].
Anmerkung: KI = Es liegen keine Informationen vor.

Medienübergreifende Effekte

Das abgeskimmte Öl wird für gewöhnlich in die Prozesse zurückgeführt, um dort nach einfachen Reinigungsverfahren wiederverwendet zu werden. Ansonsten handelt es sich um chemischen Abfall, der zusammen mit den abgetrennten Feststoffen ordnungsgemäß entsorgt werden muss.

Als Teil von Abwasserbehandlungssystemen liefern nicht abgedeckte Ölabscheider die wichtigsten Beiträge zu den VOC-Freisetzungen. Durch Abdecken der Oberfläche werden die VOC-Freisetzungen signifikant gemindert. Andererseits können durch das Abdecken Probleme beim Skimmen verursacht werden und dazu führen, dass der Betrieb der Anlagen nur schwer überprüft werden kann. Welche Möglichkeit genutzt wird, wird die örtliche Situation bestimmen. Falls der Abscheider abgedeckt wird, muss das Abgas einer Behandlungsanlage mit einem angemessenen Sicherheitssystem zur Vermeidung von Explosionsrisiken zugeführt werden, z. B. einer Behandlungsanlage, die mit Stickstoff unter Druck gesetzt ist. Durch die Oberflächenabdeckung wird eine Reduzierung der VOC-Freisetzung um etwa 95 % erreicht, was in Betracht gezogen werden sollte, wenn die Emissionen aus der Kläranlage einen wesentlichen Beitrag zu den gesamten VOC-Emissionen der Anlage leisten.

Pumpen, welche gewöhnlich geschlossen sind, und die Abschöpfeinrichtung stellen Lärmquellen dar. Es müssen angemessene Minderungsmaßnahmen durchgeführt werden.

Verbrauchsmaterialien sind angegeben in Tabelle 3.31.

Tabelle 3.31: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit Öl/Wasser-Trennung

Verbrauchsmaterialien	API	PPI	CPI
Stickstoff aus druckbeaufschlagtem System als Sicherheitseinrichtung ([1])	0,05 m/h	KI	KI
Energie (kWh/m^3)	KI	KI	KI

([1]) Stickstoffgasstrom im Verhältnis zur Oberfläche (m^3/(m^2×h)).
Anmerkung: KI = Es liegen keine Informationen vor.

Betriebsdaten

Überwachung

Um einen sicheren Betrieb zu garantieren, muss der Ablauf regelmäßig visuell überwacht werden, z. B. durch Überprüfungen auf Ansammlung von Öl. Skimmereinrichtung und Ölwehr müssen regelmäßig gewartet werden.

Anwendbarkeit
Die Öl/Wasser-Trennung wird angewandt, um Öle, Fette und andere nicht lösliche Flüssigkeiten, die leichter als die wässrige Phase des Abwassers sind, hauptsächlich in petrochemischen Standorten, zu entfernen. Es ist für gewöhnlich kein eigenständiges Verfahren. Es folgt eine Flotation (IAF oder DAF), unterstützt durch Koagulation / Flockung (siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.5). Der API-Abscheider wird auch als Überwachungseinrichtung zum Schutz nachfolgender Anlagen gegen große Ölklumpen eingesetzt, welche z. B. bei Betriebsstörungen anfallen können, wogegen PPI- und CPI-Abscheider einen höheren Wirkungsgrad bei der Entfernung kleiner Öltröpfchen aufweisen.

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.32 angeführt.

Tabelle 3.32: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit Öl/Wasser-Trennung

Vorteile	Nachteile
• Öl kann zurückgewonnen und in die Prozessanlagen zurückgeführt werden. • Der Wirkungsgrad hinsichtlich der Entfernung kleiner Öltröpfchen und das Verhältnis der aktiven Oberfläche/Grundfläche steigt an in der Reihenfolge API – PPI – CPI	• Nur API-Abscheider können große freie Öltropfen und Feststoffe abscheiden (etwa bei Notfällen) • Die Platten der PPI- und CPI-Abscheider sind empfindlich gegenüber Verschmutzung, deshalb höherer Instandhaltungsbedarf • Abtrennung löslicher Stoffe nicht möglich.

Wirtschaftlichkeit
Ökonomische Daten im Zusammenhang mit der Öl/Wasser-Trennung sind angegeben in Tabelle 3.33

Tabelle 3.33: Wirtschaftlichkeit im Zusammenhang mit der Öl/Wasser-Trennung

Öl/Wasser-Abscheider	Durchfluss-menge	Investitionskosten	Betriebs-kosten
API	KI	KI	KI
PPI	KI	KI	KI
CPI	2 l/s	3 000–3 500 EUR	KI
	10 l/s	5 500-8 500 EUR	KI
Anmerkung: KI = Es liegen keine Informationen vor. *Quelle:* [63, VITO 2010]			

Für eine wirksame Emulsionsspaltung sind häufig große Mengen an Unterstützungsprodukten erforderlich, die die Technik relativ teuer machen. Die Kosten im Zusammenhang mit Emulsionsspaltung werden haupsächlich durch die erforderliche Menge an Chemikalien und deren Preis bestimmt (Dosiermenge und Kosten pro Kilogramm). Die Dosierung wird durch die Menge an emulgierten Stoffen bestimmt und liegt normalerweise zwischen 0,5 g/m^3 und 1 000 g/m^3.

Anlass für die Umsetzung
Die Anlässe für die Verwendung dieser Technik sind die Rückgewinnung von Öl zur Wiederverwendung/Recycling und die Verhinderung von Umweltverschmutzung.

Beispielanlagen
Die Öl/Wasser-Trennung wird in fast allen petrochemischen Anlagen (z.B. Kläranlage Nr. 26 [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013]) und in Raffinerien eingesetzt.

Referenzliteratur
[31, Kemmer 1988] [33, ETBPP 1997] [63, VITO 2010] [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013] [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009] [233, Oldcastle 1996]

3.3.2.3.3.9 Hydrozyklon

Beschreibung
Ein Hydrozyklon wird zur Trennung von suspendierten Feststoffen mit einem Durchmesser von 5 µm bis 1 000 µm eingesetzt, die wahrscheinlich sinken und widerstandsfähig gegen Scherkräften sind. Der Zyklon trennt die Teilchen durch Verwendung der Zentrifugalkraft, die beim tangentialen Einfließen der Flüssigkeit in den Zyklon bei hoher Geschwindigkeit erzeugt und durch den kegelförmigen Mittelabschnitt beschleunigt wird. Dadurch wird ein Flüssigkeitswirbel im Zyklon erzeugt. Ein Hydrozyklon ist häufig in vier Teile unterteilt:

1. Einlassabschnitt: Besteht aus einer zylinderförmigen Zuflusskammer, in die der eingeleitete Abwasserstrom einfließt.
2. Überflussabschnitt: Leichte Partikel fließen durch diesen Abschnitt oben im Hydrozyklon ab.
3. Kegelförmiger Abschnitt: Besteht aus einer kegelförmigen Oberfläche, wo die Flüssigkeit beschleunigt wird. Die Beschleunigung wird durch den Winkel und die Geometrie der kegelförmigen Oberfläche erzeugt, die dabei hilft, höhere Zentrifugalkräfte zu erreichen.
4. Zylindrischer Auslaufabschnitt: Am Boden des Hydrozyklons zur Verlängerung der Rückhaltezeit zur Trennung untergebracht.

Je kleiner der Durchmesser des Zyklons, desto größer die Zentrifugalkraft, die erzeugt wird, wenn die Flüssigkeit in eine scharfe Biegung gedrängt wird. Leichte Bestandteile fließen oben aus dem Zyklon heraus, während schwerere Bestandteile am Boden gesammelt werden. Das Vorhandensein von Zentrifugalkräften sowohl in Hydrozyklonen als auch in Zentrifugen mag zwar verwirrend sein, es handelt sich jedoch um zwei verschiedene Ausrüstungsstücke. Ein Hydrozyklon verfügt über keine beweglichen Teile und die Größenordnung der Zentrifugalkraft ist etwa 1 000 mal größer als Schwerkraft, wohingegen eine Zentrifuge eine Anlage mit beweglichen Teilen ist, die eine größere Zentrifugalkraft erzeugen als die Zentrifugalkraft in einem Hydrozyklon. Wenn sich ein Feststoffpartikel innerhalb von zwei Minuten durch Schwerkraft absetzt, wird für die Partikelabscheidung wahrscheinlich ein Hydrozyklon ausgewählt. Dauert das Absetzen des Partikels andererseits mehr als zwei Minuten, wird wahrscheinlich eine Zentrifuge gewählt.

Die Trennfähigkeit im Vergleich verschiedener Hydrozyklone wird als „d_{50} Trennschnitt“ ausgedrückt. Der „d_{50} Trennschnitt“ stellt die Mindestgröße der Partikel dar, die zu mindestens 50 % durch den Zyklon entfernt werden. Diese Partikel werden dann als Schlamm am Boden des Zyklons abgeschieden. Der Trockensubstanzgehalt in der Gülle liegt zwischen 1 % und 10 %. Ein Hydrozyklon, der für einen Durchfluss von 100 m^3/h ausgelegt ist, nimmt etwa 20 m^2 ein.

Erzielte Umweltnutzen
Ein Umweltnutzen dieser Technik ist die Entfernung von suspendierten Feststoffen mit einem Durchmesser von 5 µm bis zu 1 000 µm, die sich unter der Schwerkraft wahrscheinlich innerhalb von zwei Minuten absetzen.

Medienübergreifende Effekte
Je nach Anwendung bildet sich am Boden des Hydrozyklons eine Schlammschicht, die entsorgt oder anschließend verarbeitet werden muss.

Betriebsdaten
Bei der Rohölverarbeitung werden Zyklone zur Trennung von Öl und Wasser sowie von Öltröpfchen gleich oder größer als 30 µm mit einem Eliminationsgrad von 98 % eingesetzt.

Anwendbarkeit
Ein Hydrozyklon sollte idealerweise über einen gleichmäßigen Zulauf verfügen. Beim Einsatz von Hydrozyklonen sollten keine langen Fasern in der Flüssigkeit vorhanden sein. Hydrozyklone haben ein breites Anwendungsspektrum und werden als Trenntechnik vor allem für folgende Aufgaben eingesetzt:

- Trennung von Feinpartikeln: die Entfernung großer Kristalle in Kristallisationssystemen;
- Entfernung großer Partikel: wie z.B. die Entfernung von Abfällen aus Fruchtsäften;
- Herstellung von Lösungen oder Suspensionen durch kontrolliertes Mischen von Feststoffpartikeln und Wasser;
- Gravitationstrennung von organischem Material aus Zuckerrübenabwässern;
- Trennung von Öl und Wasser.

Wirtschaftlichkeit
Für eine Stahlhydrozyklonanlage mit Standardinstrumentierung und zur Ölabscheidung aus einem wässrigen Strom von 1 000 m^3/d betragen die Investitionskosten etwa 250 000 EUR. Diese Kosten beziehen sich nur auf die Investitionskosten für die Hydrozyklonanlage. Sie umfassen die erforderliche Ausrüstung wie Pumpen, Rohrleitungen und Schlammtanks. Sonstige Kosten, wie Wasservorbehandlung, Entwässerung, Trocknung, elektrische und mechanische Installationskosten, wurden nicht berücksichtigt.

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für die Einführung eines Hydrozyklons ist die Entfernung von suspendierten Feststoffen mit einem Durchmesser von 5 µm bis zu 1 000 µm, die sich unter Schwerkraft wahrscheinlich absetzen.

Beispielanlagen
Levis Akzo Nobel BE - Werk in Vilvoorde (Herstellung von Lacken).

Referenzliteratur
[63, VITO 2010]

3.3.2.3.3.10 Elektrokoagulation

Beschreibung
Das Ziel der Elektrokoagulation ist es, Niederschläge und Verbindungen zwischen Kolloiden zu bilden, so dass diese Stoffe in nachfolgenden Arbeitsgängen abgetrennt werden können. Die Freisetzung von Koagulationsmitteln im zu behandelnden Abwasser erfolgt durch elektrolytisches Auflösen einer Elektrode (d.h. Anode, normalerweise aus Fe oder Al). Wenn die Elektrode aufgelöst wird, wird Gas freigesetzt (d.h. O_2, H_2), was zu einem Flotationseffekt führt. Falls erforderlich, kann zur Verbesserung der Flotationsausbeute ein (Unterstützungs-) Flockungsmittel zugegeben werden.

In Abbildung 3.25 ist die Technik schematisch dargestellt.

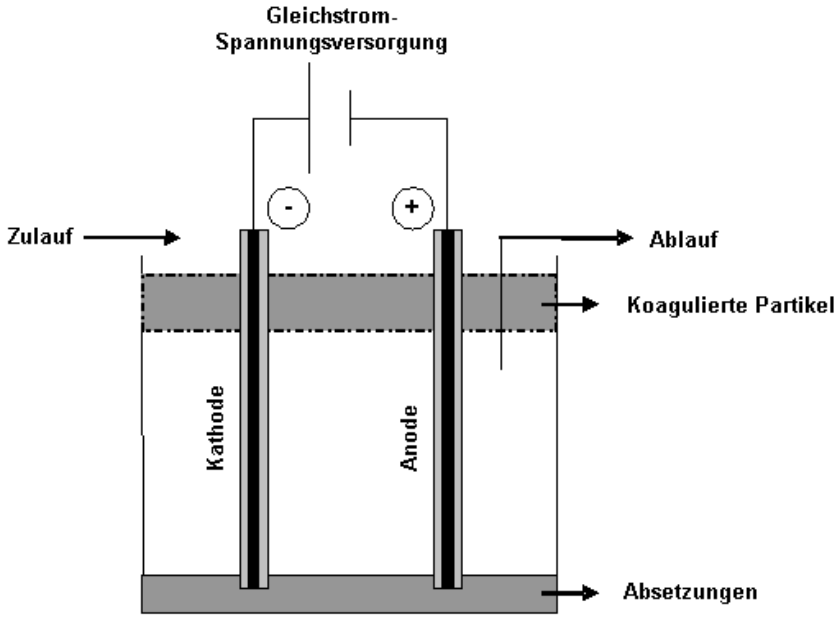


Abbildung 3.25: Elektrokoagulation

In seiner einfachsten Form besteht ein Elektrokoagulationsreaktor aus einer Elektrolysezelle mit einer Anode und einer Kathode. Wenn die Elektroden an eine Stromversorgung angeschlossen werden, findet an der Anode (positive Elektrode) eine Oxidationsreaktion statt, während an der Kathode (negative Elektrode) eine Reduktionsreaktion stattfindet.

Nach der Elektrokoagulation könnte möglicherweise eine Elektroflotation eingeführt werden. Bei der Elektroflotation wird durch Elektrolyse H_2O in H_2 und O_2 gespalten. Dabei entstehen Gasblasen, die die Flotation sicherstellen. Dieser Ansatz eignet sich für kleine Anlagen bei günstigem Strompreis.

Erzielte Umweltnutzen
Die Elektrokoagulation kann umgesetzt werden zur Entfernung von:

- absetzbaren, suspendierten und gelösten Stoffen;
- suspendierten Stoffen und kolloidalen Partikeln durch Destabilisierung der Oberflächenlasten;
- tierischen und pflanzlichen Ölen und Fetten;
- organischen Verbindungen (BSB und CSB);
- Nährstoffen (z.B. Phosphate);
- Schwermetallen in Form von Oxiden oder unlöslichen Fe- oder Al-Präzipitaten (z.B. As, Cd, Co, Cr(VI), Cu, Hg, Mo, Ni, Pb und Zn);
- anorganischen Salzen (z.B. CN^-);
- komplexen organischen Molekülen, z.B. Farbstoffen (Oxidation).

Darüber hinaus kann die Elektrokoagulation zum Abbau von Ölemulsionen in Wasser und zur Inaktivierung von Bakterien, Viren und Zysten eingesetzt werden.

Obwohl in vielen Fällen ein gewisser Rückgang des gelösten CSB beobachtet wird, ist diese Technik nicht besonders für die Elimination gelöster organischer Moleküle geeignet, wohl aber für die Entfernung von Schwermetallen, Emulsionen und Kolloiden. Die Ausbeute bei der Entfernung von Metallen, Emulsionen und Kolloiden ist vergleichbar mit der einer klassischen

physikalisch-chemischen Behandlung (mittels Koagulation und Flockung, siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.3).

Medienübergreifende Effekte
Der Schlamm ist kompakter und leichter zu entwässern als bei der herkömmlichen physikalisch-chemischen Behandlung (mit Koagulations- und Flockungsmitteln, siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.3).

Grundsätzlich werden keine Trägerstoffe zugegeben, es sei denn, die Leitfähigkeit des Abwassers muss (durch Zugabe von Salzen) erhöht werden. Wirkstoffe (Gerinnungsmittel in Form von Fe oder Al) werden durch anodische Reaktionen freigesetzt und reagieren mit den im Abwasser vorhandenen Schadstoffen. Die Anode muss daher aufgrund ihrer allmählichen Auflösung im Abwasser regelmäßig ausgetauscht werden.

Ein weiterer medienübergreifender Effekt ist der Energieverbrauch.

Betriebsdaten
Es ist eine Mindestleitfähigkeit des Abwassers erforderlich, die durch die Zugabe von Salzen erreicht wird.

Obwohl die Technik selbst sehr einfach ist, könnten potenzielle Reaktionen komplex und schwer vorhersehbar sein. Generell gilt: Je schwieriger die Abwassermatrix (Menge und Art der vorhandenen Schadstoffe), desto komplexer die Reaktionen und desto unvorhersehbarer das Ergebnis. Um die Anwendbarkeit der Technik zu verifizieren, sind Labortests erforderlich.

Anwendbarkeit
Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.34 angeführt.

Tabelle 3.34: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit Elektrokoagulation

Vorteile	Nachteile
• Relativ einfache Installation und Betrieb • Die gebildeten Schlickflocken sind größer, stabiler und leichter zu entwässern als klassische physikalisch-chemische Schlicke. • Im Vergleich zur Physikochemie enthält das Abwasser der Elektrokoagulation weniger gelöste organische Stoffe. • Sehr kleine kolloidale Partikel können eliminiert werden. • Die gebildeten Gasblasen drücken den leichten Schlick nach oben, wo er leicht entfernt werden kann. • Die Technik enthält keine oder nur sehr wenige bewegliche Teile und wird elektronisch betrieben, wodurch die Instandhaltungskosten (abgesehen von der Reinigung und dem Austausch der Elektroden) relativ gering sind. • Es werden keine Chemikalien benötigt; das Koagulationsmittel wird durch Anodenreaktionen freigesetzt. Infolgedessen ist eine chemische Überdosierung nicht möglich.	• Die Anode ist aufgrund der Oxidation in einem Abwasserstrom gelöst und muss daher regelmäßig ausgetauscht werden. • Die Kathode wird passiven Reaktionen ausgesetzt (Fällung von reduzierten Metallen und Hydroxiden), die im Laufe der Zeit den Widerstand der Zelle erhöhen und somit die Ausbeute verringern. • Je nach Leitfähigkeit und Schadstoffen könnte die erforderliche elektrische Kapazität in der Zelle deutlich ansteigen.

Wirtschaftlichkeit
Die durchschnittlichen Kosten sind gleich oder höher als bei konventionellen Techniken (z.B. Koagulation und Flockung, siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.3). Für die Behandlung von Abwasser mit Elektrokoagulation kann bei großen Anlagen mit Mindestkosten in Höhe von 0,15 EUR pro m^3 gerechnet werden. Diese Kosten entstehen in erster Linie durch den Stromverbrauch und in geringerem Maße durch den Austausch von Elektroden.

Für die Behandlung eines Abwasserstroms von 1 m^3/h mit einer Fracht von ± 200 mg Metallen/l sind Investitionskosten von etwa 150 000 EUR zu erwarten. In diesem Fall beläuft sich der Energieverbrauch auf 1 kW/m^3.

Für die Behandlung eines Abwasserstroms von 4 m^3/d mit einer Fracht von 1 500 ppm TP ist mit einer Investition in Höhe von etwa 100 000 EUR zu rechnen (ohne Behandlung und Entsorgung des Schlicks). Die Eliminationsausbeute für TP beläuft sich auf 80 %. Die Gesamtbehandlungskosten belaufen sich auf 15 EUR pro m^3 behandeltes Abwasser.

Ein Unternehmen, das Metalloberflächen mit Chrom beschichtet, hat ein Abwasservolumen von 250 m^3/Jahr. Die vom Unternehmen für den Betrieb der Technik eingesetzte Energie liegt im Bereich von 0,8-1 kW/m^3 des behandelten Abwassers, und die Gesamtbehandlungskosten belaufen sich auf 19 EUR pro m^3 behandeltes Abwasser. Nach der Behandlung betragen die Schwermetallkonzentrationen im Abwasser weniger als 0,2 ppm, was bedeutet, dass das Wasser wiederverwendet werden kann.

Anlass für die Umsetzung
Anlass für die Umsetzung der Technik ist die Reduzierung der Einleitung von Schadstoffen in den Vorfluter.

Beispielanlagen
Zu den Sektoren, in denen die Elektrokoagulation eingesetzt wird, gehören die Farben-, Glanz-, Lack- und Druckfarbenherstellung sowie die Oberflächenbehandlung von Metallen.

Referenzliteratur
[63, VITO 2010]

3.3.2.3.4 Lösliche, biologisch nicht abbaubare oder hemmende Verunreinigungen/ Physikalisch-chemische Behandlung

3.3.2.3.4.1 Übersicht

Lösliche, biologisch nicht abbaubare oder hemmende Verunreinigungen des Abwassers können in drei Klassen von Verbindungen unterteilt werden:

- anorganische Verbindungen, wie Salze oder Schwermetallverbindungen;
- organische Verbindungen als Quelle von refraktärem TOC;
- hemmende organische oder anorganische Verbindungen, welche die biologischen Verfahren in einer biologischen Kläranlage stören, beispielsweise Feststoffe und Sand, Emulsionen, Öl und Fett.

Anorganische Verbindungen werden durch biologische Behandlung nicht angegriffen und können, wie der refraktäre TOC, möglicherweise die biologischen Verfahren in einer biologischen Kläranlege stören. Beide erfordern üblicherweise eine spezielle, der zentralen Kläranlage vorgeschaltete Vorbehandlung. Vorbehandlungsverfahren sind:

- Bildung fester Produkte durch chemische Umwandlungen, die in einem nachfolgenden Verfahren, wie in Abschnitt 3.3.2.3.3 beschrieben (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.2 und 3.3.2.3.4.3) abgetrennt werden;
- Bildung biologisch abbaubarer Verunreinigungen durch chemische Abbauprozesse (siehe Abschnitte 3.3.2.3.4.4 bis 3.3.2.3.4.6);
- physikalische Eliminationsverfahren (siehe Abschnitte 3.3.2.3.4.10 bis 3.3.2.3.4.17);
- Bildung gasförmiger und fester Rückstande, die mittels Verbrennungsverfahren aus dem Abwasserstrom abtrennbar sind, (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.18).

Bei neuen chemischen Anlagen in Deutschland ist es übliche Praxis, solche Verfahren zur Vorbehandlung von Abwasserteilströmen (oder stattdessen verfahrensintegrierte Maßnahmen) einzusetzen, die eine erhebliche biologisch nicht abbaubare Fracht enthalten (z. B. TOC-Eliminationsgrade unter 80 % und refraktäre TOC-Fracht von etwa 20 kg/d, 300 kg/a und 1 kg/Tonne Produkt, unabhängig von den örtlichen Verhältnissen). Bei bestehenden Anlagen werden solche Maßnahmen ergriffen, mit denen eine optimale Leistung hinsichtlich des Verhältnisses zwischen Nutzen für die Umwelt und Kosten erreicht wird. Einzelheiten dazu finden sich in Abschnitt 3.1.5.2.3.

3.3.2.3.4.2 Chemische Fällung

Beschreibung
Bei der Fällung werden auf chemische Weise dispergierte Stoffe gebildet, die mit einem weiteren Verfahren, wie Sedimentation (Abschnitt 3.3.2.3.3.4), Entspannungsflotation (Abschnitt 3.3.2.3.3.5), Filtration (Abschnitt 3.3.2.3.3.6) und falls notwendig, durch MF oder UF (Abschnitt 3.3.2.3.3.7) abgetrennt werden. Um nachgeschaltete Anlagen zu schützen oder um die Einleitung gefährlicher dispergierter Stoffe zu vermeiden, kann eine Feinabtrennung mittels Membrantechniken notwendig sein. Sie kann ebenso eine nützliche Technik zur Entfernung kolloidaler Niederschläge (z. B. Schwermetallsulfide) sein.

Bei Schwermetallen wird die Fällung in der Regel so nah wie möglich an der Quelle eingesetzt, um Verdünnung zu vermeiden. Im Gegensatz dazu wird die Fällung von Phosphor gewöhnlich während der Endbehandlung durchgeführt (siehe Abschnitt 3.3.2.3.5.7).

Eine Fällungsanlage besteht für gewöhnlich aus einem oder mehreren gerührten Mischtanks, wo das Agens (z.B. Fällungschemikalien) und gegebenenfalls weitere Chemikalien (z.B. Flockungsmittel) zugesetzt werden, einem Sedimentationsbecken sowie Lagertanks für das chemische Agens. Falls erforderlich, werden – wie oben erwähnt – weitere Behandlungsanlagen hinzugefügt. Das Sedimentationsbecken kann durch andere nachgeschaltete Einrichtungen zur Rückhaltung von Schlamm ersetzt werden.

Typische Fällungschemikalien sind:

- Kalk (bei Kalkmilch sind die Ansetzeinrichtungen Bestandteil der Behandlungsanlage) für die Fällung von Schwermetallen;
- Dolomit (für Schwermetalle);
- Natiumhydroxid (für Schwermetalle);
- Soda (Natriumcarbonat) (für Schwermetalle);
- Calciumsalze (außer Kalk) (für Sulfate oder Fluoride);
- Natriumsulfid (für Schwermetalle, wie Arsen, Quecksilber, Chrom, Cadmium, Nickel);
- Polyorganosulfide (für Quecksilber).

Zur Unterstützung der weiteren Trennung werden diese häufig durch Flockungsmittel ergänzt, wie:

- Eisen und Eisensalze;
- Aluminiumsulfat;
- Polymere (kationische, anionische oder nicht ionische);
- Polyorganosulfide.

Herkömmliche Hydroxidfällungen zur Entfernung von Schwermetallen aus Abwasser weisen die nachstehend aufgeführten Nachteile auf.

- Einige Metallhydroxide neigen dazu, sich bei Erhöhung des pH-Werts über einen bestimmten kritischen Wert hinaus wieder aufzulösen. Dies wird als „Amphoterismus“ bezeichnet. Wenn das Abwasser eine Mischung von Schwermetallen enthält, kann der pH-Wert, der für die effiziente Entfernung eines Metalls ideal geeignet ist, für die effiziente Entfernung der anderen ungünstig sein.
- Die Metallhydroxidfällung ist bei Anwesenheit von Komplexbildnern wie EDTA unvollständig.

Am häufigsten wird die Fällung von Metallen als Hydroxide eingesetzt. Niedrigere Konzentrationen können erreicht werden, wenn Metalle als Sulfide ausgefällt werden [63, VITO 2010].

Erzielte Umweltnutzen
Die Fällung wird zur Entfernung von Metallen und anderen anorganischen Stoffen (z.B. Phosphor oder Phosphatverbindungen), Fetten, Ölen, Schmierfetten und einigen anderen organischen Verbindungen aus Abwässern verwendet [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009] [234, US EPA 2000].

Die für Schwermetalle erreichbaren Emissionswerte variieren stark, abhängig von den spezifischen Gegebenheiten. Zu den Variablen gehören:

- Elimination einer Schwermetallsorte aus einer anorganischen Abwassermatrix;
- Elimination einer Mischung von Schwermetallen aus einer anorganischen Abwassermatrix;
- Elimination von Schwermetallen aus einer organischen Abwassermatrix mit Neigung zur Bildung von Metallkomplexen, z. B. Farbstoffen.

Die chemische Fällung hat eine hohe Ausbeute und die erreichbare Endkonzentration wird durch das Löslichkeitsprodukt der Verbindung bestimmt. Es ist schwierig, die Endkonzentration für eine Kombination von Schadstoffen zu bestimmen, da die Stoffe miteinander interagieren. Erreichbare Endkonzentrationen für einzelne Metalle mit $Ca(OH)_2$ als Reagenz liegen bei 1-10 mg/l und bei etwa 0,1-1 mg/l für Kupfer, Blei, Silber und Cadmium mit S^{2-} [63, VITO 2010].

Einige Leistungsdaten sind angeführt im BVT-Merkblatt für OFC [105, COM 2006].

Medienübergreifende Effekte
Die Niederschläge müssen für gewöhnlich als Schlamm entsorgt werden. Zumindest wenn Schwermetalle beteiligt sind, ist dieser Schlamm häufig chemischer Abfall. Dieser Abfall kann in Abhängigkeit zu dem verwendeten Fällungsagens Schwermetallkarbonate, -fluoride, -hydroxide (oder -oxide), -phosphate, -sulfate, -sulfide enthalten.

Pumpen und Schlammbeseitigungsanlagen sind Lärmquellen. Zur Lärmminderung müssen angemessene Maßnahmen (z.B. Kapselung der Anlagen) ergriffen werden.

Wenn Freisetzungen flüchtiger und geruchsintensiver Stoffe zu erwarten sind (beispielsweise wenn Fällungsmetalle, wie Sulfide, H_2S auftreten können), sollte die Fällung in geschlossenen Tanks oder abgedeckten und an Abgasbehandlungsanlagen (siehe Abschnitt 3.5.5.4) angeschlossenen Becken betrieben werden.

Verbrauchsmaterialien sind angegeben in Tabelle 3.35.

Tabelle 3.35: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit chemischer Fällung

Verbrauchsmaterial	Menge
Fällungsmittel (z.B. Kalk, Dolomit, Eisen und Eisensalze, Eisensulfat/Natriumsulfid, Aluminiumsulfat, Polymere, Polyorganosulfide)	Abhängig von der Schadstofffracht Der theoretische Verbrauch einiger Fällungsmittel in kg zur Fällung von einem kg Metallionen beträgt: CaO: 0,88 für Cu, 0,96 für Ni, 1,62 für Cr, 0,86 für Zn $Ca(OH)_2$: 1,16 für Cu, 1,26 für Ni, 2,13 für Cr, 1,14 für Zn NaOH: 1,26 für Cu, 1,36 für Ni, 2,31 für Cr, 1,22 für Zn
Energie (kWh/m^3)	KI
Anmerkung: KI = Es liegen keine Informationen vor. *Quelle:* [83, TI 2007]	

Betriebsdaten

Überwachung

Während des Fällungsprozesses muss der pH-Wert und die Dosierung von Agenzien, Flockungs- und/oder Koagulationsmitteln sorgfältig eingestellt werden.

Eine chemische Fällungsanlage in Deutschland erhält Waschwasserströme aus zwei Müllverbrennungsanlagen (aus der ersten Abgaswaschstufe, in der nur die hochkonzentrierten Abwasserströme vorbehandelt werden; die weniger konzentrierten Waschströme werden ohne Vorbehandlung in die zentrale Kläranlage eingeleitet) und einen geringen Beitrag einer Punktquelle aus anorganischer Spezialproduktion zur Entfernung von Schwermetallen vor der Einleitung in eine zentrale Kläranlage. Eine Vorbehandlung ist nur bei hochkonzentrierten Abwasserströmen wirksam. Die zentrale Kläranlage auf dem Chemiestandort behandelt Abwasserströme, die aus mehr als 250 Produktionsanlagen stammen. Infolge der chemischen Fällung fallen monatlich 95 Tonnen Schlamm an, was etwa 700 kg Trockenschlamm pro kg entfernter Schwermetalle entspricht (3 500 kg Nassschlamm pro kg entfernter Schwermetalle). Der anfallende Schlamm muss sicher entsorgt werden, was auch den Verbrauch von Chemikalien und Energie erfordert. Die Schlammerzeugung ist ein wichtiger medienübergreifender Effekt, und die chemische Fällung ist nur bei der Behandlung hochkonzentrierter Abwasserströme wirksam.

Die Betriebsdaten einer weiteren Anlage sind in Tabelle 3.36 angegeben (Rohdaten wurden auf der Grundlage der monatlichen Belastungen aus dem Jahr 2009 bereitgestellt, der durchschnittliche monatliche Abwasserstrom wird mit 9 418,5 m^3 angegeben).

Tabelle 3.36: Betriebsdaten aus einer Vorbehandlungsanlage für die Kläranlage Nr. 06

Parameter	Konzentration vor der Behandlung (µg/l)	Konzentration nach der Behandlung (µg/l)	Eliminations-grad (%)
Quecksilber	680	< 5	99
Cadmium	36	< 15	58
Kupfer	6 160	< 50	99
Nickel	1 070	< 50	95
Blei	710	< 25	97
Chrom gesamt	390	< 50	87
Zink	5 600	< 50	99
Quelle: [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009].			

Anwendbarkeit
Fällung kann an unterschiedlichen Stellen des Abwasserstroms eingesetzt werden, z. B.:

- direkt an der Anfallstelle, um Schwermetalle am effektivsten, unter Vermeidung der Verdünnung mit nicht belasteten Strömen, zu entfernen;
- als zentrale Behandlungstechnik zur Entfernung von Phosphaten, Sulfaten und Fluoriden, unter der Voraussetzung, dass keine unangemessene Verdünnung zu erwarten ist;
- zur Phosphatelimination nach der biologischen Stufe einer zentralen Kläranlage, wobei der Schlamm in einer Nachklärung zurückgehalten wird.

Die Leistung der weiteren flüssig/fest-Trennung hängt für gewöhnlich von Faktoren, wie pH-Wert, Qualität der Mischung, Temperatur oder Verweilzeit in der Fällstufe ab. Die optimalen Bedingungen müssen von Fall zu Fall in einem Versuch gefunden werden.

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.37 angegeben.

Tabelle 3.37: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der chemischen Fällung

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
pH-Einstellung	optimaler pH-Bereich für Schwermetalle, Phosphate, Fluoride (im Allgemeinen pH 9–12) mit Kalk. Mit Natriumsulfid ist ein breiterer pH-Bereich verfügbar. Falls Sulfide eingesetzt werden, entstehen bei sauren Bedingungen Hydrogensulfide.
Komplexbildende Stoffe	können die Fällung von Schwermetallen, wie Kupfer, Nickel verhindern.

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.38 angeführt.

Tabelle 3.38: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der chemischen Fällung

Vorteile	Nachteile
Allgemeines • Die chemische Ausfällung ist eine gut etablierte Technik mit problemlos verfügbarer Ausrüstung und vielen Chemikalien. • Einige Behandlungschemikalien, insbesondere Kalk, sind sehr preiswert. • Vollständig geschlossene Systeme sind praktischerweise oft selbsttätig und wartungsarm und erfordern nur das Nachfüllen der verwendeten Chemikalien.	Allgemeines • Konkurrierende Reaktionen, unterschiedliche Niveaus der Alkalität und andere Faktoren machen in der Regel die Berechnung der richtigen chemischen Dosierung unmöglich. Daher sind zur Bestätigung der optimalen Behandlungsbedingungen häufige Behältertests („Jar-Tests“) erforderlich. Eine Überdosierung kann die Wirksamkeit der Behandlung vermindern. • Die chemische Fällung kann das Arbeiten mit korrosiven Chemikalien erfordern, was zu erhöhten Bedenken hinsichtlich der Bedienersicherheit führt. • Die Zugabe von Behandlungschemikalien, insbesondere Kalk, kann das Volumen des Abfallschlamms um bis zu 50 % erhöhen. • Möglicherweise müssen große Mengen an Chemikalien zum Behandlungsort transportiert werden. • Polymere können teuer sein.
Mit Kalk als Agens • Vermeidung der Erhöhung des Salzgehaltes im Abwasser. • Erhöhung der Pufferkapazität der zentralen biologischen Kläranlage. • Verbesserung der Schlammsedimentation. • Schlammeindickung. • Verbesserung der mechanischen Entwässerbarkeit des Schlamms. • Verringerung der Entwässerungszykluszeit. • Geringe Kosten	Mit Kalk als Agens • Mit Lagerung, Umgang und der Zugabe von Kalk verbundene Betriebsprobleme [1, Metcalf and Eddy 1991] • Erhöhung der Schlammmenge aufgrund des Calciumhydroxidüberschusses • Probleme bei der Instandhaltung [1, Metcalf and Eddy 1991]
Mit Natriumsulfid • Die Fällung erfolgt über einen breiten pH-Bereich • Verringerung der Schlammmenge (etwa 30 % des Volumens der Kalkbehandlung) • Verringerung der Menge der eingesetzten Chemikalien (etwa 40 % verglichen mit der Kalkbehandlung) • Für Metalle resultieren im behandelten Abwasser niedrigere Werte • Keine Vor- oder Nachbehandlung erforderlich • Äußerst effektiv bei der Entfernung suspendierter und gelöster Metalle aus einem Abwasserstrom	Mit Natriumsulfid • Entstehung von Hydrogensulfid, falls versehentlich die Charge sauer wird • Mit Natriumsulfid verbundene Geruchsprobleme.
Quelle: [1, Metcalf and Eddy 1991] [234, US EPA 2000].	

Wirtschaftlichkeit

Die Kosten dürften ähnlich hoch sein, wie die für den mit der Flockung verbundenen Sedimentationsprozess (siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.4) und sind in Tabelle 3.39 angegeben. Die Betriebs- und Instandhaltungskosten hängen von den im Fällungsprozess verwendeten Agenzien und von der erforderlichen Menge hinsichtlich der Zusammensetzung der Matrix ab.

Tabelle 3.39: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit chemischer Fällung

Art der Kosten	Kosten
Investitionskosten	< 0,03 EUR pro m^3 ([1])
Betriebskosten	KI
([1]) Siehe Tabelle 3.13. Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.	

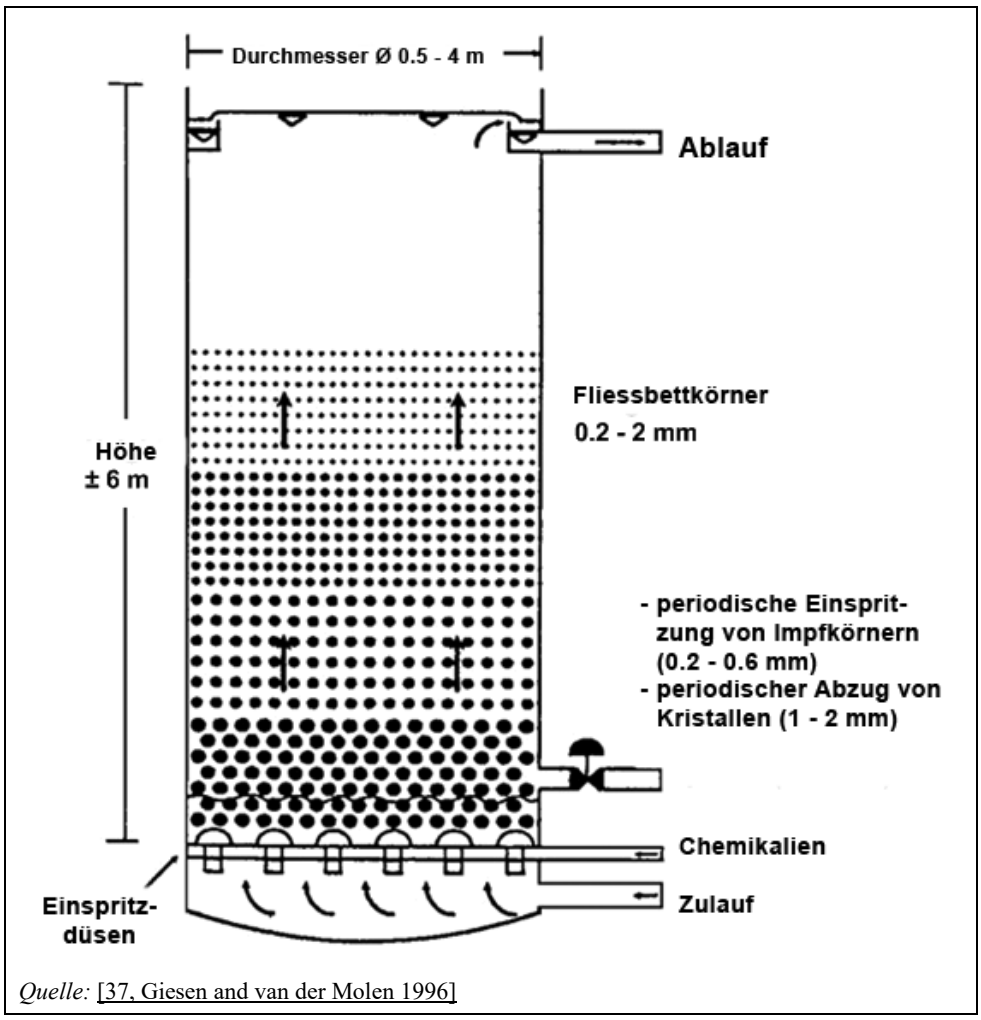
Anlass für die Umsetzung
Zu den Anlässen für die Umsetzung gehören die Materialrückgewinnung sowie die Verringerung der Schadstoffeinleitung in den Vorfluter.

Beispielanlagen
Die chemische Fällung ist eine Technik, die in vielen Industrieanlagen für die Behandlung von Abwässern eingesetzt wird.

Referenzliteratur
[1, Metcalf and Eddy 1991] [63, VITO 2010] [83, TI 2007] [105, COM 2006] [216, Viavattene et al. 2010] [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013] [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009] [234, US EPA 2000]

3.3.2.3.4.3 Kristallisation

Beschreibung
Die Kristallisation ist eng mit der Fällung verwandt. Im Unterschied zur Fällung wird der Niederschlag nicht durch eine chemische Reaktion im Abwasser gebildet, sondern in einem Fließbettverfahren - einem Kristallisationsreaktor - auf Impfmaterialien, wie Sand oder Mineralien. Die Kristalle wachsen und bewegen sich zum Reaktorboden hin. Triebkräfte des Verfahrens sind die Dosierung der Reagenzien und die pH-Einstellung. Es entsteht kein Abfallschlamm. Das Prinzip einer Kristallisationsanlage ist in Abbildung 3.26 veranschaulicht.



Quelle: [37, Giesen and van der Molen 1996]

Abbildung 3.26: Prinzip des Kristallisationsverfahrens

Die Kristallisationsanlage besteht hauptsächlich aus:

- dem zylindrischen Reaktor mit Zulauf am Boden und Ablauf am Kopf,
- Kristallen aus Filtersand oder Mineralien als Impfmaterial im Fließbettzustand,
- dem Umlaufsystem mit Umwälzpumpe.

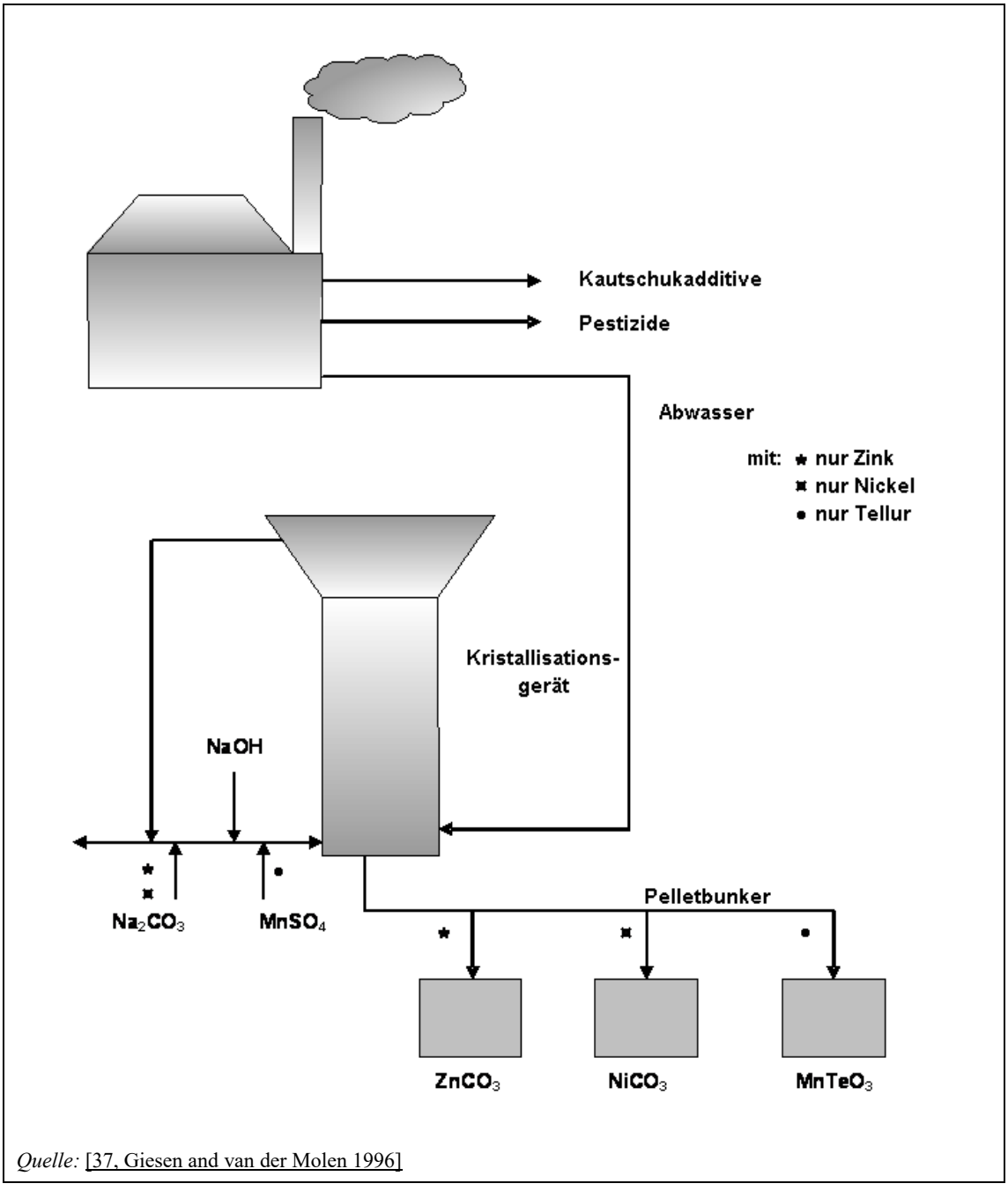
Mit einer Zulaufgeschwindigkeit des Abwassers von 40–120 m/h werden die Kristalle in einem Fließbettzustand gehalten [37, Giesen and van der Molen 1996]. Die Prozessbedingungen am Boden des Reaktors sind so gewählt, dass eine vergleichsweise hohe Übersättigung der gewünschten Salze auftritt. Das Fließbett bietet eine sehr große Kristallisationsoberfläche (5 000–10 000 m^2/m^3), so dass in einer schnellen und kontrollierten Reaktion nahezu alle enthaltenen Anionen oder Metalle auf den Kristallen auskristallisieren. Ein Teil der Kristalle wird periodisch abgezogen und durch neues Impfmaterial ersetzt. Dies erfolgt typischerweise einmal täglich.

Das Prinzip des Umlaufsystems besteht im Vermischen des zulaufenden Abwassers mit dem Umlaufstrom mit geringeren Anionen- oder Metallkonzentrationen. Aufgrund des Umlaufsystems kann der Reaktor deutlich flexibler arbeiten, z. B.:

- Schwankungen des Zulaufstroms und seiner Zusammensetzung werden einfach ausgeglichen;
- alle Arten von Abwasser mit Konzentrationen im Bereich von 10–100 000 ppm können behandelt werden, indem einfach das Rücklaufverhältnis angepasst wird (höher konzentriertes Abwasser erfordert ein höheres Rücklaufverhältnis);

- Der Fließbettzustand der Kristalle wird auch dann aufrechterhalten, wenn kein Abwasser zugeführt wird.

Wenn sehr strenge Anforderungen eingehalten werden müssen, kann das Abwasser mit einer konventionellen oder kontinuierlichen Sandfiltration oder Membranfiltration nachbehandelt werden. Diese Filtrationsstufe kann entweder innerhalb des Umlaufkreislaufs oder am Ablauf des Abwassers angeordnet sein. Das behandelte Abwasser wird zur Rückspülung von konventionellen Sandfiltern eingesetzt. Die durch den Filter entfernten Feststoffe werden durch Mischen mit dem sauren Zulauf oder durch Ansäuern rückgelöst und in den Reaktor zurückgeführt. Ein Beispiel eines Kristallisationsverfahrens in einer chemischen Produktion zeigt Abbildung 3.27.



Quelle: [37, Giesen and van der Molen 1996]

Abbildung 3.27: Mehrzweckanwendung der Kristallisation in einer chemischen Produktion

Erzielte Umweltnutzen
Der Hauptzweck der Kristallisation ist die Verminderung oder Rückgewinnung von Schwermetallen. Emissionswerte im Zusammenhang mit der Kristallisation sind in Tabelle 3.40 angegeben.

Tabelle 3.40: Emissionswerte im Zusammenhang mit Kristallisation

Parameter	Emissionswert (mg/l)	Agens	Bemerkungen
Zink	1	Soda, Natronlauge	Zulauf 50–250 mg/l, pH 10
Nickel	1	Soda, Natronlauge	Zulauf 50–250 mg/l oder 1 000 mg/l, pH 10
Tellur	1	Mangansulfat, Natronlauge	pH 9, nach Filtration
Aluminium	20	Sulfat, Natronlauge	Zulauf 50–400 mg/l
Quelle: [37, Giesen and van der Molen 1996].			

Medienübergreifende Effekte
Um gute Eliminationsergebnisse zu erhalten, werden normalerweise die zur Bildung der Niederschläge notwendigen Reagenzien überdosiert. Dies bedeutet, dass die Entfernung einer Substanz die Zugabe einer anderen, im ursprünglichen Abwasserstrom nicht enthaltenen Verbindung, zur Folge hat.

Da die ausgefällten Salze an den Kristallen anhaften, entsteht normalerweise kein Schlamm. Sie sind nahezu frei von Verunreinigungen. Ihr Feuchtigkeitsgehalt beträgt nach atmosphärischer Trocknung nur bis zu 5–10 % [37, Giesen and van der Molen 1996]. Die Kristalle können deshalb genutzt werden, um die abgetrennten Schadstoffe zurückzugewinnen.

Pumpen sind Lärmquellen, welche zur Lärmminderung eingehaust werden müssen.

Verbrauchsmaterialien sind angegeben in Tabelle 3.41.

Tabelle 3.41: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit Kristallisation

Verbrauchsmaterial	Menge
Kristallisations-chemikalien	KI
Energie (kWh/m^3)	220 kWh (Fallstudie für die Umsetzung eines Kristallkornreaktors für die Fluoridelimination aus einem Abwasserstrom mit einem Volumen von etwa 10 m^3/h) [63, VITO 2010]
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.	

Betriebsdaten
Überwachung
Wichtige Überwachungsparameter sind:

- Wassermenge, um das Fließbett funktionsfähig zu erhalten;
- Konzentration/ Fracht der betreffenden Metalle oder Anionen im Zulauf;
- die Dosierung des Reagens, um die optimalen Bedingungen für die Kristallisation aufrecht zu erhalten;
- pH-Wert, aus dem selben Grund;
- die Konzentration der Metalle oder Anionen im Ablauf des Abwassers.

Anwendbarkeit
In den meisten Fällen wird die Kristallisation zur Entfernung von Schwermetallen aus Abwasserströmen eingesetzt und um diese nachfolgend für eine weitere Verwendung zurückzugewinnen. Aber auch Fluoride, Phosphate und Sulfate können behandelt werden. Einsatzbeispiele in der chemischen Industrie sind [37, Giesen and van der Molen 1996]:

- Rückgewinnung von Zink, Nickel und/oder Tellur bei der Herstellung von Kautschukadditiven, bei Zulaufkonzentrationen zwischen 50 und 250 ppm;
- Rückgewinnung von Nickel und Aluminium bei der Herstellung von Elastomeren. Die Kristallisationsanlage wird vor der zentralen biologischen Kläranlage betrieben, bei Zulaufkonzentrationen zwischen jeweils 50 und 400 ppm für Nickel und Aluminium.

Im Prinzip können durch Kristallisation nahezu alle Schwermetalle, Halbmetalle und Anionen aus allen Abwasserarten entfernt werden. Ist die Löslichkeit des entstehenden Salzes gering und kristallisiert das Metall oder Anion schnell in einem stabilen Kristallgitter aus, ist die Bildung von Salzkristallen möglich. Während Metalle für gewöhnlich als Karbonate, Hydrogenkarbonate, Hydroxide, Sulfide, Phosphate, Sulfate, Fluoride usw. auskristallisiert werden, werden Anionen im Allgemeinen als Calciumsalze entfernt [37, Giesen and van der Molen 1996].

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.42 angegeben.

Tabelle 3.42: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit Kristallisation

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
Durchflussmenge	0,1–10 000 m^3/h
Schadstoffgehalt	10 mg/l–100 g/l
Rückhaltevermögen	Bis zu 100 kg Metall/Anion pro Stunde und Anlage

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.43 angeführt.

Tabelle 3.43: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit Kristallisation

Vorteile	Nachteile
• Kompakte und flexible Anlagen, deshalb modulare Bauweise und maßgeschneiderte Auswahl der Materialien möglich. • Keine Entstehung von Schlamm. • Wasserfreie Kristalle hoher Reinheit, welche ein Recycling oder eine weitere Verwendung der enthaltenen Metalle in anderen Bereichen ermöglicht. • Rohstoffrückgewinnung/ -rückführung. • Nahezu abfallfreies Verfahren.	• Nur anwendbar bei ionischen Inhaltsstoffen, die unlösliche oder schwer lösliche Salze bilden. • Reagenzien auf nicht gefährliche Stoffe beschränkt. • Der Gesamtsalzgehalt des Abwassers wird nicht verringert.

Wirtschaftlichkeit
Die ökonomische Situation ist in Tabelle 3.44 dargestellt.

Tabelle 3.44: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit Kristallisation

Art der Kosten	Kosten/kg ([1])	Bemerkungen
Kosten:		
Investitionskosten	KI	—
Betriebskosten	KI	—
Abschreibung	3-25 USD (2,4-20 EUR)	abhängig von Kapazität
Chemikalien	0,5-2,5 USD (0,4-2,0 EUR)	abhängig von Konzentration
Energie	0,25 USD (0,20 EUR)	—
Personal	KI	1 Stunde pro Tag
Instandhaltung	KI	3–5 % der Investition
Nutzen:		
Wiederverwendung	0-14,5 USD (0-11,4 EUR)	abhängig vom Anion oder Metall
Verringerung des chemischen Abfalls	2-8 USD (1,6-6,3 EUR)	abhängig von Konzentration im Schlamm
Verringerung von Betriebskosten für die Fällung	0,5-3 USD (0,4-2,4 EUR)	im Falle der Vorbehandlung
Ersparnis von Investition für eine Fällungsanlage	3-12 USD (2,4-9,4 EUR)	im Falle einer Endbehandlung
Verringerung der Abwassergebühr	30-40 USD (24-31 EUR)	im Falle einer Endbehandlung

([1]) Kosten pro kg zurückgewonnenem Anion oder Metall. Durchschnittlicher Wechselkurs für 1996: EUR/USD = 1,275.
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.
Quelle: [37, Giesen and van der Molen 1996].

Eine Fallstudie für die Umsetzung eines Kristallkornreaktors für die Fluoridelimination aus einem Abwasserstrom mit einem Volumen von etwa 10 m^3/h deutet auf Investitionskosten in Höhe von 500 000 EUR hin [63, VITO 2010]

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für die Umsetzung ist die Wiedergewinnung und/oder Verringerung von Schwermetallen aus Abwasserströmen.

Beispielanlagen
Zu den Sektoren, in denen die Kristallisation eingesetzt wird, gehören die Chemieindustrie, die Eisenerzverhüttung (Metalle) und die Lebensmittelindustrie (Phosphat aus der Kartoffelverarbeitung) [63, VITO 2010]. Einsatzbeispiele in der chemischen Industrie sind:

- Wiedergewinnung von Zink, Nickel und/oder Tellur in der Produktion von Kautschukadditiven [37, Giesen and van der Molen 1996];
- Wiedergewinnung von Nickel und Aluminium in der Produktion von Elastomeren [37, Giesen and van der Molen 1996];
- Wiedergewinnung von Natriumsulfat bei der Produktion von Chloralkali [110, COM 2014];
- Wiedergewinnung von Natriumnitrat bei der Produktion von Metallkatalysatoren (Kläranlage Nr. 05) [137, LAWA 2008].

Referenzliteratur
[37, Giesen and van der Molen 1996] [63, VITO 2010] [110, COM 2014] [137, LAWA 2008]

3.3.2.3.4.4 Chemische Oxidation

3.3.2.3.4.4.1 Allgemeines

Beschreibung
Bei der chemischen Oxidation werden Schadstoffe durch andere chemische Oxidationsmittel als Sauerstoff/Luft oder Bakterien zu ähnlichen, aber weniger schädlichen oder weniger gefährlichen Verbindungen und/oder zu kurzkettigen und biologisch leicht abbaubaren organischen Verbindungen umgewandelt. Die chemische Oxidation wird außerdem zum Abbau organischer Verbindungen eingesetzt, die Geruch, Geschmack, Färbung verursachen [159, Baig 2006] sowie für Desinfektionszwecke [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009]. Eine Nebenwirkung einiger chemischer Oxidationsprozesse ist die Fällung reduzierter Verbindungen (z.B. Eisen, Mangan, Sulfide).

Chemische Oxidationsmittel sind z. B.:

- Chlor;
- Natrium- oder Calciumhypochlorit;
- Chlordioxid,
- Permanganat [159, Baig 2006];
- Ozon (mit oder ohne UV-Bestrahlung),
- Wasserstoffperoxid,
- Hydroxylradikale, die erzeugt werden durch Wasserstoffperoxid (bekannt als Advanced Oxidation Process) in Kombination mit:
  - Eisensalzen (Fentons Reagenz [119, Pignatello et al. 2006]); eine ausführliche Beschreibung einer Oxidationstechnik unter Verwendung von Wasserstoffperoxid und eines Eisenionkatalysators findet sich in Abschnitt 3.3.2.3.4.4.2,
  - Ozon,
  - UV-Licht,
  - Druck,
  - Temperatur.

Die Konstruktion eines Oxidationsreaktors hängt von seinem speziellen Einsatzzweck ab.

- Oxidationsverfahren werden normalerweise bei Drücken bis zu 0,5 MPa [22, BMU/LAWA 2000] betrieben. Abhängig davon, ob UV-Bestrahlung zur Beschleunigung eingesetzt wird, muss der Reaktor mit einer Strahlungsquelle ausgerüstet sein, z. B. einer Niederdruck-Quecksilberlampe. In einem solchen Fall besteht der Reaktor für gewöhnlich aus für UV-Strahlen durchlässigen Quarzröhren, die das Abwasser einschließen und den UV-Lampen außerhalb, oder den UV-Lampen innerhalb der Quarzröhren, die vom Abwasser umgeben sind.
- Falls bei dem Verfahren Ozon eingesetzt wird, ist ein Ozongenerator Teil der Anlagenausrüstung, da Ozon als nicht stabile Verbindung nicht transportiert werden kann und vor Ort erzeugt werden muss. Nach der Behandlung muss überschüssiges Ozon beispielsweise durch die Verwendung einer Katalysatoranlage auf Manganoxidbasis eliminiert werden. Die Sicherheitsanforderungen zum Umgang mit Ozon sind streng.
- Bei Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel ist ein GAK-Adsorber (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.10) notwendig, um das überschüssige Oxidationsmittel zu entfernen.
- Die Anwendung von Chlor erfordert eine spezielle Ausrüstung, wie Behälter aus Titan. Zur Entfernung von überschüssigem Chlor oder Hypochlorit, z. B. mit Sulfit, sollten zusätzliche Anlagen zur Verfügung stehen.

Für die Lagerung der Oxidationsmittel sollten Anlagen zur Verfügung stehen, die das Gefährdungspotential dieser Stoffe berücksichtigen.

Erzielte Umweltnutzen
Die CSB-Elimination mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel für verschiedene organische Stoffe als Funktion der Wasserstoffperoxid-Ausnutzung ist in Tabelle 3.45 dargestellt.

Tabelle 3.45: CSB-Elimination für verschiedene Stoffe als Funktion der H_2O_2-Ausnutzung

Stoff	Dosierung H_2O_2/CSB (%) ([1])	CSB Elimination (%) ([2])	H_2O_2 Ausnutzung (%)
Morpholin	100	20	20
2-Aminoethanol	100	37	37
Diethylenglykol	100	45	45
Polyethylenglykol	100	35	35
Hexamethylentetramin	100	32	32
2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin	100	30	30
Phenyltrifluorethylcarbamid	80	75	94
Ammonium-trifluorothyldithiocarbamat	80	79	99

([1]) Prozentsatz der stöchiometrischen Menge.
([2]) Prozentsatz des Anfangswertes.
Quelle: [251, Ullmann's 2000].

Die Eliminationsraten für Chlor-/hypochlorit-basierte Techniken sind in Tabelle 3.46 angegeben.

Tabelle 3.46: Eliminationsraten der chemischen Oxidation unter Verwendung von Chlor-/hypochlorit-basierten Techniken

Schadstoff	Eliminationsrate (%)	Oxidationsmittel	Bemerkungen
TOC	> 90 ([1])	Chlor / Hypochlorit	Zulauf etwa 1 g/l TOC
AOX	80 ([1])	Chlor / Hypochlorit	Zulauf etwa 40 mg/l AOX
Öl	75-90 ([2])	Hypochlorit	Zulauf 10–20 mg/l Öl
Phenole	45-70 ([2])	Hypochlorit	Zulauf 150-200 mg/l Phenole
PAK	30-55 ([2])	Hypochlorit	Zulauf 1-2 mg/l PAK
Zyanid	KI	KI	–
Sulfid	KI	KI	–
Sulfit	KI	KI	–

([1]) [22, BMU/LAWA 2000].
([2]) Risiko der Bildung von chlorierten Nebenprodukten [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009].
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.

Wird Abwasser mit refraktären organischen Inhaltsstoffen behandelt, besteht das Hauptziel darin, diese Komponenten in leichter abbaubare / weniger schädliche Verbindungen zu spalten (Vorabbau). Bei Berücksichtigung dieser Tatsache ist nicht die Eliminationsrate des Oxidationsverfahrens selbst, sondern die insgesamt, im Zusammenwirken mit vorangegangenen und nachfolgenden Behandlungsverfahren (z.B. biologische Behandlung) erreichte Verringerung dieser Verunreinigungen der praxisgerechteste Leistungsnachweis

Medienübergreifende Effekte
Während die Oxidation mit Ozon und/oder Wasserstoffperoxid normalerweise zu keinem Verlagerungsproblem vom Wasser in die Luft und/oder auf die Entsorgungsseite führt, muss der Einsatz von Chlor oder Hypochlorit für jede Anwendung kritisch überprüft werden. Wie bereits erwähnt, können Chlor und Hypochlorit zur Bildung chlorierter organischer Verbindungen führen, die schwer abbaubar und/oder toxisch sind. Dies kann auch bei Abwasser beobachtet

werden, das mit organischen Verbindungen befrachtet ist und mit anderen Strömen gemischt wird, die überschüssiges Hypochlorit aus vorangehenden Oxidationsschritten enthalten. Das mittels Oxidation mit Chlor behandelte Abwasser muss von überschüssigem Chlor oder Hypochlorit befreit werden, bevor es in eine Hauptkanalisation eingeleitet wird.

Verbrauchsmaterialien sind angegeben in Tabelle 3.47.

Tabelle 3.47: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit chemischer Oxidation

Verbrauchsmaterial	Menge
Oxidationsmittel	2,8 mg O_3/g Zyanid 40–400 mg O_3/l zur Elimination von Phenolen 500 mg – einige g pro Liter behandeltes Abwasser zur Beseitigung von Geruch, Färbung und CSB in chemischen Abflüssen
Agens zur Zerstörung des überschüssigen Oxidationsmittels	Manganoxid (MnO_2)
Energie (kWh/m^3)	KI
Energie für Ozonherstellung (kWh/kg O_3)	7–13 aus Sauerstoff [159, Baig 2006] 13–20 aus Trockenluft [159, Baig 2006]
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.	

Einige Verbrauchsmaterialien sind angeführt im BVT-Merkblatt für OFC [105, COM 2006].

Betriebsdaten

Überwachung

Während des Oxidationsprozesses ist eine gründliche Überwachung der Betriebsparameter wesentlich, z. B. von:

- pH-Wert;
- Redoxpotential,
- Ozon-Konzentration (Ozon-Konzentrationen von 15-20% sind in Luft sehr instabil und neigen zur Zersetzung [3, Environment Agency (England und Wales) 1997]);
- Sauerstoffkonzentration (aus Sicherheitsgründen),
- Gehalt des überschüssigen Oxidationsmittels im Ablauf,
- AOX-Gehalt im Ablauf, falls Oxidationsmittel auf Chlorbasis eingesetzt werden.

Anwendbarkeit

Chemische Oxidation wird für gewöhnlich eingesetzt, wenn das Abwasser Verunreinigungen enthält, die nicht leicht biologisch abbaubar oder überhaupt nicht biologisch abbaubar sind (z. B. anorganische Inhaltsstoffe), welche die biologischen oder physikalisch-chemischen Verfahren einer nachgeschalteten Kläranlage stören oder schädliche Eigenschaften haben, die eine Einleitung in eine gemeinsame Abwasserkanalisation nicht zulassen. Beispiele solcher Verunreinigungen sind:

- Öl und Fette (z.B. Ethyl *tert*-butylether, Methyl *tert*-butylether),
- Phenole, Chlorophenole,
- monozyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX),
- polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK),
- organische Halogene (z.B. chlorierte Lösungen),
- Farbstoffe (mit Fentons Reagenz),
- Pestizide,
- Zyanide,
- Sulfide,
- Sulfite,
- Schwermetallkomplexe.

Einige dieser Verunreinigungen sind in einem kleineren oder größeren Maße in Abhängigkeit zur Optimierung des biologischen Prozesses in einer nachgeschalteten Kläranlage biologisch abbaubar und können alternativ hierzu mit speziell adaptierten Mikroorganismen behandelt werden. In diesen Fällen hängt es von der örtlichen Situation ab, ob die chemische Oxidation der biologischen Oxidation vorgezogen wird. Handelt es sich um kleine Abwassermengen oder ist am Standort keine biologische Behandlung verfügbar, kann die chemische Oxidation eine empfehlenswerte Behandlungsoption gegenüber dem Bau einer zentralen biologischen Kläranlage sein.
Oxidationsreaktionen mit aktivem Sauerstoff (Ozon, Wasserstoffperoxid), häufig unterstützt durch UV-Bestrahlung, werden z. B. eingesetzt um Deponiesickerwässer zu behandeln oder um refraktären CSB, geruchsintensive Inhaltsstoffe oder Farbpigmente zu entfernen oder zu Desinfektionszwecken.

Oxidation mit Chlor oder Natriumchlorit kann unter speziellen Bedingungen eingesetzt werden, um organische Verunreinigungen und sogar organische Halogene zu entfernen. Der Einsatz von Chlor, Hypochlorit und Chlorit (oder der entsprechenden Halogenverbindungen) muss aber wegen der Gefahr der Bildung organischer Halogene aus den organischen Inhaltstoffen des Abwasserstroms in jedem Fall sorgfältig untersucht werden.

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.48 angegeben.

Tabelle 3.48: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der chemischen Oxidation

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
UV-Bestrahlung	• Starke Trübung führt zu schlechter Durchlässigkeit für UV • Der Ammoniumgehalt muss gering sein, da er mit den organischen Stoffen um den Verbrauch von Radikalen konkurriert [3, Environment Agency (England und Wales) 1997] • Stoffe, die zu Verschmutzung neigen, verringern die (Licht-)Ausbeute • Unvollständige Oxidation oder Bildung von Zwischenprodukten als Verunreinigungen können die Effektivität des Verfahrens behindern

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.49 angeführt.

Tabelle 3.49: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der chemischen Oxidation

Vorteile	Nachteile
• Anorganische Stoffe können behandelt werden. • Abwasser mit refraktären CSB-Konzentrationen in einem Bereich von einigen g/l bis hinab zu weniger als 1 µg/l kann behandelt werden [17, US Navy 1998] • Kann mit starken Schwankungen zurechtkommen. • Geringe Verweilzeit und deshalb geringes Tankvolumen erforderlich (Oxidation mit H_2O_2 verläuft bei atmosphärischem Druck und Raumtemperatur innerhalb 60–90 Minuten [251, Ullmann's 2000]) • Zum Erreichen optimaler Ergebnisse kann das Verfahren mit jedem anderen (GAC-Adsorption, Strippung, Belebtschlamm-biologie) kombiniert werden.	• Hoher Energieverbrauch: Ozonerzeugung, UV-Erzeugung, Druck und Aufheizen für Oxidation mit Chlor. • Hohe Anforderungen an den Zulauf. • Werden Halogenverbindungen als Oxidationsmittel eingesetzt, ist die Entstehung von organischen Halogenen möglich. • Hohe Kosten pro Einheit Elimination [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009] • Bildung von Chloraminen, wenn Hypochlorit mit Abwasserströmen reagiert, die NH_3 enthalten [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009]

Wirtschaftlichkeit
Die verschiedenen chemischen Oxidationsprozesse können in einem gegebenen Betriebsbereich (Durchfluss, anfängliche Schadstoffkonzentration) kostengünstig sein. Beispielsweise arbeitet eine chemische Oxidation auf der Basis von UV-Licht nicht kosteneffizient, wenn hohe Schadstoffkonzentrationen zu erwarten sind, weil dann große Mengen an Agenzien erforderlich sind. Hochentwickelte Oxidationsverfahren, wie UV/Wasserstoffperoxid, UV/Ozon und UV/Wasserstoffperoxid/Ozon, sind mit relativ hohen Investitions- und Betriebskosten verbunden und erfordern eine aufwändigere Abwasservorbehandlung als strahlungsfreie Verfahren.

Die Gesamtkosten für die chemische Oxidation werden voraussichtlich hoch sein. Die Betriebskosten sind aufgrund der benötigten Chemikalien sehr variabel, und diese Kosten sind die vorherrschenden Kosten für die chemische Oxidationsbehandlung, was es schwierig macht, die Kostenfolgen dieser Behandlung vorherzusagen. Auch die Investitionskosten sind je nach verwendeter Technik sehr unterschiedlich. Dies wird sich auch auf die Art der verwendeten Chemikalien und die endgültigen Betriebskosten auswirken [216, Viavattene et al. 2010].

Anlass für die Umsetzung
Zu den Anlässen für die Umsetzung gehören die Entlastung der nachfolgenden biologischen Behandlung von CSB/AOX-Frachten, die eine störende, hemmende oder toxische Wirkung haben könnten.

Beispielanlagen
Die chemische Oxidation wird an verschiedenen OFC-Anlagen eingesetzt [105, COM 2006].

Referenzliteratur
[3, Environment Agency (England und Wales) 1997] [17, US Navy 1998] [22, BMU/LAWA 2000] [105, COM 2006] [119, Pignatello et al. 2006] [159, Baig 2006] [216, Viavattene et al. 2010] [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009] [251, Ullmann's 2000]

3.3.2.3.4.4.2 Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid

Beschreibung
Die Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid ist eine Technik zur Behandlung von Abwässern, die mit organischen Verbindungen verunreinigt sind, um den CSB (TOC) zu reduzieren oder die biologische Abbaubarkeit der in den Abwässern enthaltenen Schadstoffe zu erhöhen.

Die Technik basiert auf der Fenton-Reaktion. Sie besteht in der Oxidation der in den Abwässern enthaltenen organischen Stoffe durch Hydroxylradikale. Diese Radikale entstehen durch die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit einem Eisenionen- (d.h. Fe^{2+}) Katalysator. Die Reaktion wird im sauren Medium und unter milden Bedingungen mit Temperaturwerten zwischen 100-150 °C und Druckwerten zwischen 2-4 bar unter Verwendung eines Katalysators und Wasserstoffperoxid-Formulierungen als Oxidationsmittel durchgeführt.

Die Verwendung eines starken Oxidationsmittels (Radikal) bei höheren Temperaturen und Drücken als bei der konventionellen Fenton-Reaktion verbessert den Mineralisierungsgrad der meisten organischen Verbindungen bei kurzen Verweilzeiten und effizienterer Nutzung von Wasserstoffperoxid erheblich.

Die Zukunft der Technik soll jedoch auf ihrer Verwendung als Vorbehandlung mit anschließender biologischer Behandlung basieren.

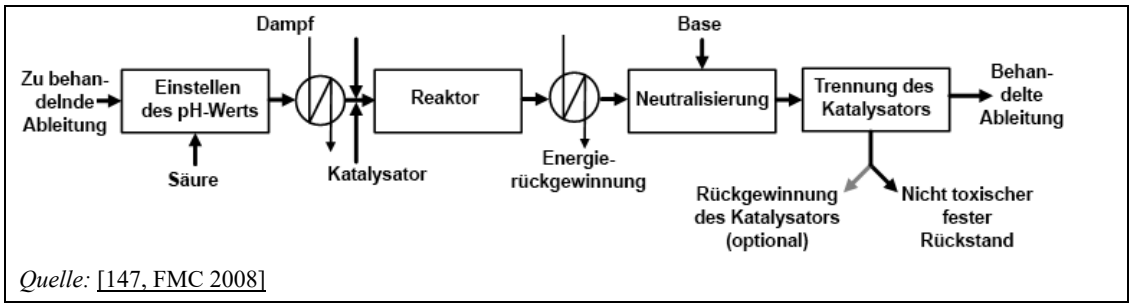
In Abhängigkeit von den Abwasserinhaltsstoffen entstehen unter anderem folgende Reaktionsprodukte:

- Kohlendioxid aus organischen Inhaltsstoffen;
- Wasser aus organischen Inhaltsstoffen;
- Nitrat aus Nitrit und N-haltigen organischen Stoffen;
- Ammonium aus Aminoverbindungen;
- Chlorid aus organischen Chlorverbindungen;
- Sulfat aus Sulfiden, Sulfiten und Sulfonaten;
- Phosphat aus phosphorhaltigen Verbindungen.

Die typische Nassluftoxidationsanlage mit Wasserstoffperoxid besteht aus den folgenden Teilsystemen.

- Das Versauerungsbecken.
- Wärmetauscher (zur Optimierung der Reaktionswärme; das frische Abwasser wird teilweise durch das behandelte Wasser erwärmt).
- Kontinuierlicher Rührkesselreaktor (oder Reaktoren, um die erforderliche Verweilzeit zu erreichen).
- Nachbehandlungsanlage. Der pH-Wert des behandelten Abwassers wird auf leicht basisch eingestellt, was eine Katalysatorausfällung ermöglicht.
- Dekanter, wo das Flockungsmittel zugegeben wird, um den Katalysator und die Feststoffabtrennung durch Flockung und Dekantierung vom behandelten Wasser zu erreichen.
- Zentrifuge oder Filterpresse (wo der Inertabfallschlamm abschließend entwässert wird).

Die Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxidtechnik ist in Abbildung 3.28 schematisch dargestellt.



Quelle: [147, FMC 2008]

Abbildung 3.28: Die Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid Technik

Die Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid kann zur Behandlung verschiedener Arten von organischen Abwässern (insbesondere refraktärer Verbindungen) eingesetzt werden, z.B. halogenierte organische Stoffe, Chloramine, AOX, Fette, Phenole, mono- und polyzyklische Aromaten, Naphthalin, polychlorierte Biphenyle, Farbstoffe, Pestizide und Herbizide.

Die Technik der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid wird in fein-/spezial- und großvolumigen chemischen Produktionsanlagen, petrochemischen Anlagen, bei der Herstellung von Farbstoffen, Kunststoffen und Gummi sowie in Anlagen eingesetzt, die biologisch schwer abbaubare Abwässer erzeugen, wie Deponieauslaugung und Abwässer aus Abfallverarbeitungsanlagen.

Erzielte Umweltnutzen
Zu den erzielten Nutzen für die Umwelt gehören unter anderem:

- Reduzierung des CSB (TOC);
- Erhöhung der biologischen Abbaubarkeit der in den Abwässern enthaltenen Schadstoffe;
- Reduzierung der Menge spezifischer Verbindungen im behandelten Wasser, z.B:

- chlorierte Aromaten,
- Phenol- und Naphtholderivate,
- organische Stickstoffverbindungen (Nitro- und Aminoverbindungen),
- organische Schwefelverbindungen
- organische Phosphorverbindungen
- organische Chlorverbindungen,
- anorganische Verbindungen wie Nitrit und Sulfit werden zu Nitrat und Sulfat oxidiert.

Die Umweltleistung der Technik wird nicht nur anhand der Reduktion von TOC, CSB oder spezifischer Verbindungen gemessen, sondern auch unter Berücksichtigung der Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit für die weitere biologische Behandlung. Darüber hinaus könnte eine zusätzliche Reduzierung auf Kosten eines übermäßigen Verbrauchs erreicht werden. Es müssen Kompromisse eingegangen werden, um die Kosten zu optimieren. Ein Beispiel für die Effizienz der Technik der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid, die in einer Anlage erreicht wurde, ist in Tabelle 3.50 angegeben.

Tabelle 3.50: Beispiel für die Effizienz der Technik der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid, die in einer Anlage erreicht wurde.

Schadstoff	Eliminationsrate (%)	Bemerkungen
CSB	70-99	–
TOC	70-99	–
Schwarzfärbung	100	–
Phenol	99,8	Zulauf 900 mg/l
Aceton	99,9	Zulauf 100 mg/l
Toxizität	99,5	Zulauf 1 200 Equitox
Pestizide	> 99	Zulauf 2 400 ppm
Toluol	98,5	Zulauf 13 ppm
Anilin	95	Zulauf 2 ppm
Benzothiazol	> 99	Zulauf 120 -200 ppm
MBT	> 99	Zulauf 12 -30 ppm
Ethanol	> 99	Zulauf 1 000 ppm
Quelle: [147, FMC 2008].		

Die Elimination spezifischer organischer Verbindungen mit der Technik der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid ist in Tabelle 3.51 angegeben.

Tabelle 3.51: Eliminationsraten im Zusammenhang mit der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid

Industrie	Wichtige organische Spezies	Kontrollierter Schadstoff	Anfängliche Konzentration (mg/l)	Eliminations-grad (%)
Ballaststoffe	Pyrazol, Pyridin, Indol, Quenolin, Trizon	TOC	7 800	98
Polyurethan	Aniline, Nitrobenzole, Nitrophenole, Phenole	TOC	10 000	98
Chemikalien	Alkohole, organische Säuren	TOC	67 000	99
Polymere	Organische und anorganische Sulfide	Sulfide	9 900	100
Abwasser-behandlung	Phenole, Chlorophenole,	Phenol	15 282	100
Chemikalien	Alkohole, organische Säuren	TOC	27 030	91
Klebstoff	Toluol	TOC	2 272	95

Kunststoffe	Methylisobutyketon	TOC	11 000	99
Chemikalien	Phenole	TOC	40 300	97
Grundwasser	MTBE	MTBE	166	100
Pharmazeutisches	HEPES	TOC	5 530	97
Quelle: [147, FMC 2008].				

Medienübergreifende Effekte
Die wichtigsten medienübergreifenden Effekte der Technik der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid beziehen sich auf die Notwendigkeit einer pH-Kontrolle und auf die Erzeugung von Schlamm.

Abhängig von der Intensität der Oxidationsbehandlung kann eine nachgeschaltete Behandlung (z.B. biologische Behandlung) des Abflusses erforderlich sein. Abhängig vom Abwasserzulauf kann der gasförmige Ausfluss Spuren von Essigsäure und Aceton enthalten, die durch den Prozess entstehen und in nachgeschalteten Abgasanlagen behandelt werden müssen. Die nach dem Filtrationsschritt gebildeten anorganischen Feststoffe (etwa 1 kg/m^3) werden entsorgt.

Verbrauchsmaterialien sind angegeben in Tabelle 3.52 .

Tabelle 3.52: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid

Verbrauchsmaterial	Menge
Wasserstoffperoxid	2,2 ppm pro ppm CSB-Zulauf
Energie (kWh/m^3)	KI
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.	

Der Energieverbrauch ist variabel und hängt von der Menge des zu entfernenden TOC und von der Menge des verwendeten Wasserstoffperoxids ab. Bei einer höheren H_2O_2-Zugabe als 2 % oder bei einer höheren TOC-Elimination als 3 000 mg/l überschreitet der Prozess den autothermischen Bereich. Die überschüssige Reaktionswärme kann genutzt werden, wenn Rückgewinnungswärmetauscher installiert sind.

Betriebsdaten
Typische Reaktionsparameter sind in Tabelle 3.53 angegeben.

Tabelle 3.53: Typische Reaktionsparameter für die Technik der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid

Parameter	Bereich	Bemerkungen
Temperaturbereich	100–150 °C	–
Druckbereich	2–5 bar	–
pH-Wert	1-5	In der Regel 2–4
H_2O_2 (%)	1–3 %	Max. 4 % pro Stufe in einem Mehrfach-seriellen Reaktor
Verweildauer (in Minuten)	30-60	KI
Katalysator (mg/l)	10-100	Fe; andere mögliche Katalysatoren sind Cu und Mn

Überwachung
Während des Prozesses ist eine gründliche Überwachung der Betriebsparameter wesentlich, z. B. von:

- pH-Wert des Zulaufs;
- pH-Wert im Reaktor;
- Katalysator-Einspeisung;
- Durchflussmenge des Zulaufs;
- Reaktionstemperatur und Reaktionsdruck (Prozess- und Sicherheitsgründe);
- CSB- und Peroxidkonzentration im Zulauf und im Ablauf;
- Sauerstoffgehalt in der erzeugten Gasphase (aus Sicherheitsgründen).

Anwendbarkeit
Die Technik der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid ist für jede chemische Anlage anwendbar, die Abwässer mit organischen Frachten behandeln muss.

Die Technik kann je nach Dosis des Oxidationsmittels als eigenständige Behandlung oder in Kombination mit einer wirtschaftlicheren biologischen Behandlung angewendet werden.

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.54 angegeben.

Tabelle 3.54: Anwendungsgrenzen und Einschränkungen im Zusammenhang mit der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
Schadstoff-konzentration	• Empfohlen für TOC-Bereiche zwischen 100–20 000 mg/l • Die Vorteile beziehen sich nicht auf ökonomische Aspekte bei einem niedrigeren TOC-Gehalt als 100 mg/l, außer für Mehrwert-recyclingzwecke • Höhere TOC-Mengen als 10 000 mg/l erfordern ein Mehrfachreaktorsystem oder eine Verdünnung • Pro Reaktorbehälter dürfen höchstens 4 % H_2O_2 zugegeben werden. Beimengungen von H_2O_2 zwischen 2 % und 4 % sind thermisch selbst-unterstützend [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009]. • Falls die Fluoridkonzentration > 5 mg/l beträgt, sind spezielle Materialien zu verwenden
Unlösliche Komplexe	Sorgfältige Aufmerksamkeit sollte unlöslichen Komplexen geschenkt werden, die sich zwischen Eisensalz und organischen Verbindungen bilden können und zu Verstopfungen in Wärmetauschern und Effizienzverlusten führen
Ungeeignete Schadstoffe	Die Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid ist anfällig für das Abfangen von Hydroxylradikalen durch Nicht-Zielstoffe (z.B. natürliche organische Stoffe, Halogenide) und ist ungeeignet für bestimmte Verbindungen (wie perchlorierte Verbindungen), die prinzipiell dem Angriff von Hydroxylradikalen widerstehen [119, Pignatello et al. 2006]. Für solche Verbindungen sind spezifische Labor-Oxidationseignungstests durchzuführen [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009].

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.55 angeführt.

Tabelle 3.55: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid

Vorteile	Nachteile
• Im Vergleich zu anderen Massen-oxidationsmitteln ist Wasserstoffperoxid kostengünstig, einfach zu handhaben und stellt keine dauerhafte Gefahr für die Umwelt dar, da es sich leicht zu Wasser und Sauerstoff zersetzt. Ebenso ist Eisen vergleichsweise kostengünstig, sicher und stellt keine Bedrohung für die Umwelt dar. • Es kann Abwasser mit refraktären CSB-Konzentrationen in einem Bereich von einigen 20 g/l bis zu weniger als 100 g/l behandelt werden. • Organische Verunreinigungen können entfernt oder in weniger gefährliche Verbindungen umgewandelt werden. • Kann mit starken Schwankungen der Durchflussmenge zurechtkommen. • Es ist eine kurze Verweilzeit und damit ein kleines Behältervolumen erforderlich. Leicht in bestehende Behandlungsanlagen zu integrieren • Kann mit anderen Behandlungen integriert werden • Feste Abfälle bestehen aus inerten Metallsalzen	• Die Grenzen der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid für die Abwasserbehandlung ergeben sich hauptsächlich aus der Notwendigkeit der pH-Kontrolle und der Schlammbildung. • Wasserstoffperoxid erfordert eine angemessene (durch Normen gut festgelegte) Lagerung und Handhabung, um die Gefahr einer Zersetzung in explosive Bestandteile zu vermeiden • Schlammbildung

Wirtschaftlichkeit

Die ungefähren Investitionskosten in Abhängigkeit von den zu behandelnden Abwasserströmen sind in Tabelle 3.56 angegeben.

Tabelle 3.56: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid

Art der Kosten	Kosten	Bemerkungen
Investitionskosten	300 000	Für 1 m^3/h Abwasser
	350 000	Für 2 m^3/h Abwasser
	400 000	Für 5 m^3/h Abwasser
	700 000	Für 10 m^3/h Abwasser
	900 000	Für 20 m^3/h Abwasser
Betriebskosten	1–1,5 EUR/kg CSB eliminiert oder 3–30 EUR/m^3	–
Quelle: [147, FMC 2008].		

Anlass für die Umsetzung

Zu den Anlässen für die Umsetzung gehören die Entlastung der nachfolgenden biologischen Behandlung von CSB/AOX-Frachten, die eine störende, hemmende oder toxische Wirkung haben könnten.

Beispielanlagen

Beispiele für Produktionsprozesse, bei denen die Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid eingesetzt wird, sind die Herstellung von Pestiziden, die pharmazeutische Industrie, der Epichlorhydrinprozess, die petrochemische Industrie, die Herstellung von aromatischen

Kohlenwasserstoffen, die Herstellung von organischen Peroxiden, chemische Farbstoffe für die Lederindustrie, die Gerbereiindustrie, Hilfsprodukte für die Gießereiindustrie und die Abfallwirtschaft von Drittindustrien.

Ein Beispiel für ein Chemiewerk, das die Technik der Nassluftoxidation mit Wasserstoffperoxid anwendet, ist Repsol Química in Tarragona, Spanien.

Referenzliteratur
[119, Pignatello et al. 2006] [147, FMC 2008] [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009]

3.3.2.3.4.4.3 Nassluftoxidation

Beschreibung
Nassluftoxidation ist eine Reaktion mit Sauerstoff in wässriger Phase bei hohen Drücken und Temperaturen, die eingesetzt wird, um die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser zu erhöhen [194, Martínez-Huitle und Ferro 2006]. Die Reaktion findet häufig in Gegenwart von Katalysatoren statt. In Abhängigkeit von den Abwasserinhaltsstoffen entstehen unter anderem folgende Reaktionsprodukte:

- Kohlenmonoxid aus organischen Inhaltsstoffen;
- Kohlendioxid aus organischen Inhaltsstoffen;
- Wasser aus organischen Inhaltsstoffen;
- Stickstoff aus Hydrazin oder, wenn ein Katalysator eingesetzt wird, aus Ammoniak /Ammonium- und stickstoffhaltigen organischen Stoffen;
- Nitrat aus Nitrit und N-haltigen organischen Stoffen;
- Ammonium, in Abwesenheit eines Katalysators;
- Chlorwasserstoff bzw. Chlorid aus organischen Chlorverbindungen;
- Sulfat aus Sulfiden, Sulfiten und Thiocyanaten;
- Phosphat aus phosphorhaltigen Verbindungen.

Für eine bessere Beurteilung des potentiellen Anwendungsbereiches der Nassluftoxidation hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zwei Verfahrensvarianten mit unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zu entwickeln:

- Niedrigdruck-Nassluftoxidation;
- Hochdruck-Nassluftoxidation.

Mit den entsprechenden Temperatur- und Druckunterschieden sind auch wichtige Unterschiede bei den verfahrenstechnischen Faktoren, den Anforderungen an Material und der Anlagensicherheit verbunden [251, Ullmann's 2000].

Typische Verfahrensbedingungen der beiden Varianten sind in Tabelle 3.57 angegeben.

Tabelle 3.57: Typische Verfahrensbedingungen der beiden Varianten der Nassluftoxidation

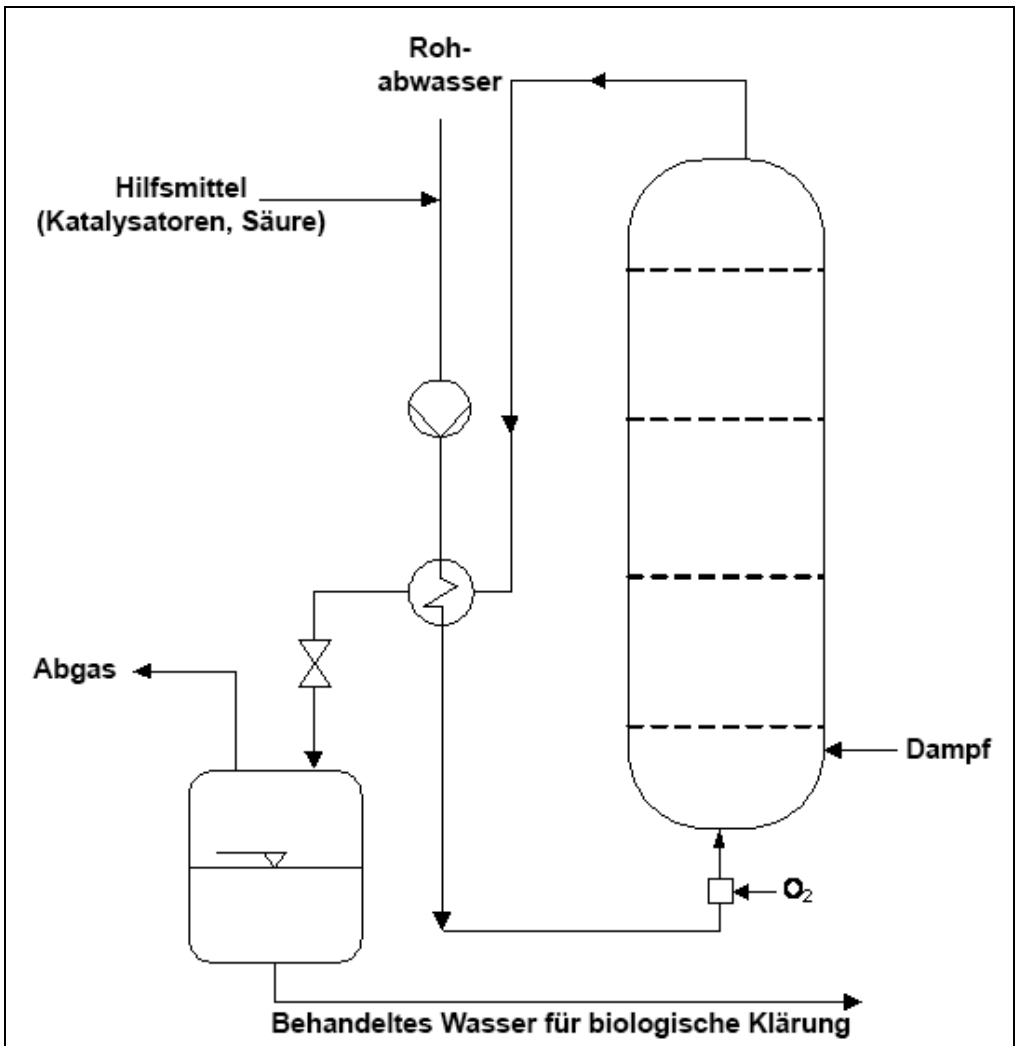
Parameter	Niederdruck	Hochdruck
Temperaturbereich (°C)	30-200	150-340
Druckbereich (MPa)	0,5-2	> 2
Verweildauer (h)	0,5-3	0,5-3

Ausrüstung und Konstruktion des Niederdruck-Nassluftoxidationsverfahrens bestehen aus [7, Joziasse und Pols 1990]:

- einem dem angewandten Druck und der Temperatur entsprechenden Reaktionsbehälter, einschließlich:
  - einer ohne mechanisches Mischen gut durchmischten senkrechten Blasensäule,
  - einem aus in Reihe geschalteten gerührten Bereichen bestehenden horizontalen Reaktor,
  - einem Tiefschachtreaktor,
  - einem Festbettreaktor mit Katalysator,
- einer Hochdruckpumpe für die Abwasser- oder Schlammförderung,
- einem Kompressor zur Luft-/Sauerstoffversorgung,
- einem gas-/flüssig-Separator,
- druckmindernden Ventilen,
- einem Wärmetauscher mit Einrichtungen zur Vorwärmung des Abwasserzulaufs.

Die Materialanforderungen für die heißen Teile der Anlage sind sehr hoch. Für Temperaturen < 160 °C müssen geeignete Anlagen emailliert oder mit PTFE ausgekleidet sein. Metallische Bereiche, die bei Temperaturen bis zu 200 °C betrieben werden, müssen aus Titan oder seinen Legierungen mit Palladium gefertigt sein. Bei der Hochdruckvariante machen die Materialanforderungen spezielle Titanlegierungen für die beheizten Bereiche und Chlorid-resistenten rostfreien Stahl für die kalten Bereiche erforderlich [251, Ullmann's 2000].

Ein Beispiel für ein Niederdruck-Nassluftoxidationsverfahren ist in Abbildung 3.29 dargestellt.



Quelle: [251, Ullmann's 2000]

Abbildung 3.29: Fließbild einer Loprox-Anlage betrieben bei 120 – 200 °C und 0,3 – 2,0 MPa mit einer Verweilzeit < 3 h

Erzielte Umweltnutzen

Wenn das Hauptziel darin besteht, refraktäre organische Inhaltsstoffe und/oder für die nachfolgende biologische Behandlung hemmende Stoffe zu eliminieren, wird dies für gewöhnlich in einem zweistufigen Verfahren durchgeführt:

- die refraktären Verbindungen in leicht abbaubare Verbindungen spalten,
- danach dieses Abwasser einer nachgeschalteten (zentralen) biologischen Kläranlage zuleiten.

Die Leistungsfähigkeit ist deshalb nicht alleine anhand des Wirkungsgrads des Oxidationsverfahrens zu bewerten, sondern es muss auch die Leistung der nachfolgenden biologischen Verfahren berücksichtigt werden.

Für die Niederdruckvariante werden die in Tabelle 3.58 angegebenen Daten berichtet.

Tabelle 3.58: Eliminationsraten im Zusammenhang mit der Niedrigdruck-Nassluftoxidation

Parameter	Leistung	Bemerkungen
CSB	60–90 % ([1])	Beispiel: 85 % Minderung durch Nassluftoxidation (190 °C, 2 MPa), gefolgt durch 90 % Minderung in der biologischen Klärstufe, insgesamt 98 % CSB-Minderung ([2])
	50 % ([3])	90 % nach biologischer Behandlung
AOX	60–> 90 % ([1]) ([2])	Reaktionstemperatur von 190 °C
BSB/CSB	Erhöhung von 0,1 auf 0,5 ([2])	Reaktionstemperatur von 190 °C
Natriumsulfid	< 1 mg/l ([4])	Anfängliche Konzentration 30 g/l, 160 °C, 0,9 MPa

([1]) [22, BMU/LAWA 2000].
([2]) [251, Ullmann's 2000].
([3]) [87, UBA DE 2000].
([4]) [76, Ecker und Winter 2000].

Für die Hochdruckvariante werden die in Tabelle 3.59 angegebenen Daten berichtet.

Tabelle 3.59: Eliminationsraten im Zusammenhang mit der Hochdruck-Nassluftoxidation

Schadstoff	Eliminations-grad (%)	Bemerkungen
CSB	99 ([1])	Anfängliche Konzentration 30 g/l, 250 °C, 7 MPa
TOC	95 ([2])	280 °C, 12 MPa
AOX	80 ([2])	280 °C, 12 MPa
Aromatische Amine	76-83 ([3])	Anfänglich TOC 14,6 g/l, pH 1,1–10, 280–300 °C
Stickstoffhaltige Heterozyklen	77-92 ([3])	Anfänglich TOC 1,1–14,3 g/l, pH 1,1–10, 280–300 °C
Azo-Verbindungen	97-99 ([3])	Anfänglich TOC 13,1 g/l, pH 1,5–10, 280–300 °C
Nitrosulfonsäuren	76-84 ([3])	Anfänglich TOC 14,0 g/l, pH 1,5–10, 280–300 °C
Sauerstoffhaltige Heterozyklen	80-87 ([3])	Anfänglich TOC 52 g/l, pH 11,5, 280–300 °C
Cl-haltige Sulfonsäuren	90-93 ([3])	Anfänglich TOC 3,5 g/l, pH 1,6, 280–300 °C
Aminosulfonsäuren	80-88 ([3])	Anfänglich TOC 20–24 g/l, pH 1,4–2,2, 280–300 °C
Aminopolysulfonsäuren	64-65 ([3])	Anfänglich TOC 47,6 g/l, pH 0,5, 280–300 °C
Nitro-Verbindungen	93-94 ([3])	Anfänglich TOC 6 g/l, pH 9,3, 280–300 °C
Sauerstoffhaltige Verbindungen	75-81 ([3])	Anfänglich TOC 9,2 g/l, pH 2,2, 280–300 °C
Mischabwasser	77-81 ([3])	Anfänglich TOC 11,4 g/l, pH 1,9, 280–300 °C

([1]) [76, Ecker und Winter 2000].
([2]) [87, UBA DE 2000].
([3]) [251, Ullmann's 2000].

Als Beispiel einer Anwendung der Hochdruck-Nassluftoxidation bei niedrigen TOC-Konzentrationen wird über die Entfernung von Pestiziden berichtet Tabelle 3.60.

Tabelle 3.60: Beispiel für die erzielten Eliminationsgrade von Pestiziden mit der Hochdruck-Nassluftoxidation

Schadstoff	Zufluss-konzentration (µg/l)	Abfluss-konzentration (µg/l)
Aldrin	500	< 50
DDT	21 000	< 300
Endosulfan	18 400	291
Endrin	3 600	< 100
2,4-Dichlorophenol	180	< 3,1
Quelle: [3, Environment Agency (England und Wales) 1997]		

Medienübergreifende Effekte

Unter ungünstigen Bedingungen kann eine Bildung oder Rückbildung von Dioxinen erfolgen, so dass für die Rückstande eine weitere Behandlung erforderlich sein kann. Die Emissionen dieses Verfahrens – wässrige und Abgase (Kohlenmonoxid, niedrige Kohlenwasserstoffe) – müssen einer nachgeschalteten Behandlung unterzogen werden, z. B. biologische Behandlung, Adsorption oder Strippung des Abwassers und Wäsche, Biofiltration oder thermische/katalytische Oxidation des Abgases.

Die Nassluftoxidation ist mit dem Verbrauch von Luft oder Sauerstoff und Energie verbunden. Der Energieverbrauch ist von der TOC-Fracht abhängig. Wenn der TOC-Gehalt den autothermen Bereich überschreitet, kann die erzeugte Wärme mit Hilfe eingebauter Wärmetauscher genutzt werden.

Betriebsdaten

Überwachung

Um eine fehlerfreie Arbeitsweise zu garantieren, ist während des gesamten Verfahrensablaufs eine gründliche Überwachung der betrieblichen Parameter, wie Druck, Temperatur und Sauerstoffgehalt wichtig.

Anwendbarkeit

Die Nassluftoxidation wird bei Abwasser eingesetzt, das Verunreinigungen enthält, die entweder nicht biologisch leicht abbaubar sind, oder die biologischen Verfahren einer nachgeschalteten biologischen Kläranlagen stören, oder zu schädliche Eigenschaften haben, um sie in ein gewöhnliches Kanalisationssystem einleiten zu können. Sie wird auch für die Schlammbehandlung eingesetzt (siehe Abschnitt 3.4.2). Für diese Technik kommen bei der Niederdruckvariante z. B. bevorzugt folgende Stoffe in Betracht:

- Nitrit, das in einem einstufigen Verfahren bei 30–50 ºC zu Nitrat umgewandelt wird,
- Sulfit aus der Herstellung von Farbstoffen, welches in einem zweistufigen homogen katalysierten Verfahren bei 120–140 ºC und 0,6 MPa [251, Ullmann's 2000] in Sulfat umgewandelt wird;
- Phenol und Naphtholderivate, die bei 120–150 ºC umgewandelt werden;
- chlorierte Aromaten, die in einem katalysierten Verfahren bei 120–190 ºC umgewandelt werden.

Bei der Hochdruckvariante werden die folgenden Stoffe verwendet:

- organische Nitro-Verbindungen, die zu Stickstoff umgewandelt werden,
- organische Amino-Verbindungen oder Aromaten, die Stickstoffheteroatome enthalten und zu Ammoniak umgewandelt werden,
- organische Schwefel-Verbindungen, die zu Sulfat umgewandelt werden,
- organische Phosphor-Verbindungen, die zu Phosphat umgewandelt werden,
- chlorierte organische Verbindungen, die zu Salzsäure umgewandelt werden.

Beispiele für Herstellungsverfahren, bei denen die Nassluftoxidation eingesetzt wird, sind unter anderem [87, UBA DE 2000]:

- Herstellung von Farbstoffen und Zwischenprodukten,
- Oxidation aromatischer Sulfonate,
- Herstellung von Phenol- oder Naphtholderivaten,
- Herstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Ist die Abwassermenge zu gering, um eine solche Anlage zu rechtfertigen oder steht keine biologische Behandlung zur Verfügung, kann die Nassluftoxidation auch eine zentrale biologische Kläranlage ersetzen.

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.61 angegeben.

Tabelle 3.61: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der Nassluftoxidation

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
Schadstoff-konzentration	• Für niedrige CSB-Konzentrationen nicht vorteilhaft (die Oxidationsraten der meisten organischen Bestandteile sind zu niedrig, um eine effiziente Anwendung zu ermöglichen [194, Martínez-Huitle und Ferro 2006]); empfehlenswert für CSB-Konzentrationen zwischen 5 000 mg/l und 50 000 mg/l [87, UBA DE 2000], Konzentrationen zwischen 6 000 mg/l und 8 000 mg/l sind autotherm [251, Ullmann's 2000]; • Konzentrationen über 100 000 mg/l erfordern Verdünnung [3, Environment Agency (England und Wales) 1997] • Bei der Hochdruckvariante sind CSB-Konzentrationen über 50 000 mg/l erforderlich, um den für das Verfahren erforderlichen Gesamtenergiebedarf zu decken [251, Ullmann's 2000] • Fluorid-Konzentrationen: < 5 mg/l (Hochdruckvariante), < 10 mg/l (Niederdruckvariante); höhere Konzentrationen erfordern Vorbehandlung, z. B. Fällung mit Calciumsalzen und nachfolgender Filtration [87, UBA DE 2000] • Fluorid-Konzentrationen, die dem Löslichkeitsprodukt von Calciumfluorid entsprechen, reichen aus, um Korrosion bei pH < 5 zu verursachen (Hochdruckvariante) [251, Ullmann's 2000] • Salzfrachten müssen, zumindest bei der Hochdruckvariante, wegen Korrosion so weit möglich minimiert werden [22, BMU/LAWA 2000], z.B. [87, UBA DE 2000]: - Salz < 150 g/l - Chlorid < 50 g/l - Phosphat < 400 mg/l - NH_4-N < 2,5 mg/l - Ca, Fe, Al, Cu < 100 mg/l
Abwasser-schwankungen	• Abwasser muss gesammelt und vor den Oxidationsanlagen vergleichmäßigt werden (siehe Abschnitt 3.3.2.1)

Vorteile und Nachteile sind angeführt in Tabelle 3.62

Tabelle 3.62: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Nassluftoxidation

Vorteile	Nachteile
• Abwasser mit relativ hohen refraktären CSB-Konzentrationen kann behandelt werden. • Anorganische Verunreinigungen können entweder eliminiert oder in weniger gefährliche Stoffe umgewandelt werden. • Kann mit anderen Behandlungsverfahren integriert werden.	• Es können Dioxine entstehen. [22, BMU/LAWA 2000]

Wirtschaftlichkeit
Nassluftoxidationsbehandlungen werden gewöhnlich sowohl aus Behandlungssicht als auch aus ökonomischer Sicht mit Verbrennungsbehandlungen verglichen. Die Gesamtkosten dürften für einige Industrien extrem hoch liegen. Der Hauptgrund dafür ist die spezielle Ausrüstung, die für die Behandlung bei hohen Drücken und Temperaturen erforderlich ist. Die Betriebs- und Instandhaltungskosten sind höher als die Investitionskosten. Das Kostenspektrum pro m^3 hängt von dem zu behandelnden CSB ab. Die ökonomischen Aspekte für die Technik der Nassluftoxidation sind in Tabelle 3.63 [216, Viavattene et al. 2010] angegeben.

Tabelle 3.63: Ökonomische Daten im Zusammenhang mit der Nassluftoxidation

Art der Kosten	Kosten	Bemerkungen
Investitionskosten	2–12 Mio. EUR 10–40 EUR pro m^3	Für eine Behandlungs-kapazität kleiner als 200 m^3/d
Betriebs- und Wartungskosten	KI	Bei 100 °C
	KI	Bei 200 °C
	40-80 EUR pro m^3	Bis zu 100 EUR pro m^3, falls eine Nachbe-handlung des Abflusses erforderlich ist.
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor. *Quelle:* [216, Viavattene et al. 2010].		

Anlass für die Umsetzung
Zu den Anlässen für die Umsetzung gehören die Entlastung der nachfolgenden biologischen Behandlung von CSB/AOX-Frachten, die eine störende, hemmende oder toxische Wirkung haben könnten.

Beispielanlagen
Die chemische Oxidation wird an verschiedenen OFC-Anlagen [105, COM 2006] und LVOC-Anlagen eingesetzt (z.B. Repsol Química, Tarragona, Spanien).

Referenzliteratur
[3, Environment Agency (England und Wales) 1997] [7, Joziasse und Pols 1990] [22, BMU/LAWA 2000] [76, Ecker und Winter 2000] [87, UBA DE 2000] [105, COM 2006] [194, Martínez-Huitle und Ferro 2006] [216, Viavattene et al. 2010] [251, Ullmann's 2000]

3.3.2.3.4.5 Chemische Reduktion

Beschreibung
Bei der chemischen Reduktion werden Schadstoffe durch chemische Reduktionsmittel zu ähnlichen, aber weniger schädlichen oder gefährlichen Verbindungen umgewandelt. Übliche chemische Reduktionsmittel sind z. B.:

- Schwefeldioxid,
- Natriumhydrogensulfit/metabisulfit,
- Eisensulfat,
- Natriumsulfid und Natriumhydrogensulfid,
- Harnstoff oder Amidosulfonsäure (bei niedrigem pH-Wert).

Diese Chemikalien werden bei geeignetem pH-Wert und Konzentrationsbedingungen mit den Abwasserinhaltsstoffen in Kontakt gebracht. Chemische Reduktion führt normalerweise zu

Produkten, die in nachgeschalteten Behandlungsanlagen, wie chemischer Fällung, besser behandelt werden können.

Die Bauweise des Behandlungsreaktors hängt vom speziellen Einsatzzweck ab. Die grundlegende Anlage besteht aus einem auf die Anforderungen des Verfahrens maßgeschneiderten, kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor (CSTR), z. B. aus korrosions- und druckunempfindlichen Materialien bzw. Kapselung und Ableitungen für entstehende Gase. Zur Elimination des überschüssigen Reduktionsmittels, z. B. für Hypochlorit oder Wasserstoffperoxid zur Oxidation von Sulfit zum Sulfat, sollten zusätzliche Einrichtungen zur Verfügung stehen. Diesem Problem kann durch Änderungen der Bauweise und der Betriebsparameter, z. B. durch Regelung von pH-Wert und Redoxpotential begegnet werden. Anlagen zur chemischen Reduktion müssen nicht besonders ausgefeilt und teuer sein. Wo kontinuierliche/ automatische Betriebsweise erforderlich ist, können die Investitionskosten höher sein, werden aber gewöhnlich durch geringere Betriebskosten kompensiert. Das Verfahren wird in voll automatisierten Anlagen betrieben, indem ein stellvertretender Leitparameter, typischerweise das Redoxpotential, überwacht wird.

Zur Lagerung der Reduktionsmittel müssen Anlagen zur Verfügung stehen, die das Gefährdungspotentials dieser Stoffe berücksichtigen.

Erzielte Umweltnutzen
Es liegen keine Informationen vor.

Medienübergreifende Effekte
Es sind keine besonderen Umweltprobleme zu berücksichtigen. Die entstehenden Gase werden gefasst und einer nachgeschalteten Abgasbehandlungsanlage zugeleitet.

Die chemische Reduktion impliziert den Verbrauch eines Reduktionsmittels und in einigen Fällen auch den Verbrauch von Energie und/oder eines anderen chemischen Agens zur Zerstörung des überschüssigen Reduktionsmittels. Der Verbrauch von Reduktionsmittel ist von der Schadstofffracht abhängig. Der Verbrauch von Chemikalien für die Zerstörung des überschüssigen Reaktanten ist von der Qualität der Verfahrensweise abhängig.

Betriebsdaten
Überwachung
Die Reaktion wird durch unabhängige Regelkreise überwacht und geregelt:

- Lauge-/Säure-Zugabe mittels pH-Kontrolle,
- Zugabe des Reduktionsmittels mittels ORP-Kontrolle.

Der Ablauf muss auf überschüssiges Reduktionsmittel überprüft werden.

Anwendbarkeit
Die chemische Reduktion wird bei Abwasser eingesetzt, das Verunreinigungen enthält, die entweder nicht biologisch leicht abbaubar sind oder zu schädliche Eigenschaften haben, um sie in ein gewöhnliches Kanalisationssystem einleiten zu können. Die Zielschadstoffe sind anorganische Verbindungen, bei organischen Verbindungen ist das Verfahren weniger effektiv.

Beispiele solcher Verunreinigungen sind:

- Chrom (VI), welches zu Chrom (III) reduziert wird,
- Chlor oder Hypochlorit, welches zu Chlorid reduziert wird,
- Wasserstoffperoxid, welches zu Wasser und Sauerstoff reduziert wird,
- Nitrit, unter Einsatz von Harnstoff oder Amidosulfonsäure bei niedrigem pH-Wert.

Eine häufig in Verbindung mit der chemischen Reduktion betriebene Behandlung ist die chemische Fällung.

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.64 angegeben.

Tabelle 3.64: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der chemischen Reduktion

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
Stoffe	Die Anzahl der angreifbaren anorganische Stoffe ist beschränkt.
pH und Redoxpotential,	Wirkungsgrad stark von pH und Redoxpotential abhängig, deshalb strenge Kontrolle dieser Parameter wichtig
Reaktionsbedingungen	Gutes Rühren erforderlich

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.65 angeführt.

Tabelle 3.65: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der chemischen Reduktion

Vorteile	Nachteile
• Abwasser über einen großen Konzentrationsbereich kann behandelt werden (von einigen g/l bis hinab zu weniger als 1 mg/l)	• Häufig Gasbildung; bei Sulfid ist die Bildung von Schwefelwasserstoff möglich

Wirtschaftlichkeit
Bei hohen Schadstoffkonzentrationen und großen Mengen des Reduktionsmittels kann es möglich sein, dass andere Behandlungstechniken kosteneffektiver sind.

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für die Umsetzung ist die Umwandlung schwer zu behandelnder Schadstoffe in einfach zu eliminierende Schadstoffe für ihre nachgeschaltete Behandlung und Elimination.

Beispielanlagen
Es liegen keine Informationen vor.

Referenzliteratur
Es liegt keine Referenzliteratur vor.

3.3.2.3.4.6 Chemische Hydrolyse

Beschreibung
Bei der Hydrolyse handelt es sich grundsätzlich um eine zerstörende Technik. Es handelt sich um eine chemische Reaktion, bei der organische und anorganische Inhaltsstoffe mit Wasser reagieren und in kleinere Verbindungen gespalten werden. In einigen Fällen läuft die Reaktion weiter und es werden andere Produkte gebildet, für gewöhnlich kurzkettige und leicht abbaubare Verbindungen. Im Allgemeinen ist eine nachgeschaltete Behandlung des hydrolysierten Stroms erforderlich, z. B. in einer zentralen biologischen Kläranlage.

Für gewöhnlich werden Hydrolyseverfahren bei Normaldruck und Raumtemperatur betrieben. Wenn hohe Temperaturen erforderlich sind, muss der Reaktor mit einem Wärmetauscher ausgerüstet sein, um das zulaufende Abwasser vorzuwärmen. In einigen Fällen können Autoklaven erforderlich sein, um Temperaturen deutlich über 100 °C und Drücke bis zu 0,5–1 MPa sicher zu stellen. Das Verfahren erfolgt chargenweise und erfordert Personal für das Befüllen und Leeren des Behälters. Falls beim chemischen Abbau der Schadstoffe niedrig siedende Verbindungen entstehen, sollte die Anlage auch mit Vakuumanlagen zur Entfernung von verunreinigten Flüssigkeiten und Dampf ausgerüstet sein und es muss möglich sein,

mehrere Temperatur- und Druckzyklen durchzuführen, ohne dass der Behälter geöffnet werden muss.

Da nach durchgeführter Behandlung überschüssige Säure oder Lauge neutralisiert werden muss, müssen zusätzliche Einrichtungen zur Verfügung stehen. Sicherheitsanforderungen für den Umgang mit Säuren und Laugen sind streng. Ihr Einsatz zieht spezielle korrosionsresistente Ausrüstung nach sich.

Für die Lagerung von Säuren und Laugen müssen Einrichtungen zur Verfügung stehen. Dabei ist das Gefährdungspotential dieser Stoffe zu beachten.

Erzielte Umweltnutzen
Eliminationsraten sind stark von der chemischen Struktur der Verbindungen, dem pH-Wert und der Temperatur des Abwassers abhängig. Quantitativer Abbau kann erreicht werden, wobei Pilotversuche erforderlich sind, um die individuellen Behandlungsbedingungen herauszufinden.

Da das Hauptziel darin besteht, refraktäre organische Inhaltsstoffe und/oder die nachfolgende biologische Behandlung hemmender Stoffe zu eliminieren, kann die Leistungsfähigkeit nicht alleine anhand des Wirkungsgrads des Hydrolyseverfahrens bewertet werden, sondern es muss auch die Leistung der nachfolgenden biologischen Verfahren berücksichtigt werden.

Medienübergreifende Effekte
Hydrolyse mit starken Laugen – (NaOH und $Ca(OH)_2$) oder Säuren – (H_2SO_4) – verursacht gewöhnlich keine medienübergreifenden Schadstoffverlagerungen, z. B. von Wasser in Luft und/oder zu entsorgender Abfall.

Freisetzungen geruchsintensiver und/oder flüchtiger Stoffe werden – falls zu erwarten – für gewöhnlich vermieden, indem die Behälter abgedeckt werden oder in einem geschlossenen Tank gearbeitet und die Abluft einem Abgasbehandlungssystem zugeführt wird (siehe Abschnitt 3.5.5.4).

Die chemische Hydrolyse bedingt den Verbrauch von Chemikalien und Energie.

Betriebsdaten
Überwachung
Während des Hydrolyseverfahrens ist eine gründliche Überwachung der Betriebsparameter wesentlich, z. B. von:

- Temperatur;
- pH-Wert;
- Druck,
- Verweildauer.

Der Ablauf sollte auf spezifische Abbauprodukte und überschüssige Säure/Lauge überprüft werden.

Anwendbarkeit
Die chemische Hydrolyse wird bei Abwasserströmen eingesetzt, die Verunreinigungen enthalten, die entweder nicht biologisch leicht abbaubar sind, oder die biologischen Verfahren einer nachgeschalteten biologischen Kläranlage stören, oder zu schädliche Eigenschaften haben, um sie in ein gewöhnliches Kanalisationssystem einleiten zu können. Beispiele solcher Verunreinigungen sind:

- organische Halogene,
- Pestizide,
- organische Cyanide,
- organische Sulfide,

- Organophosphate,
- Carbamate,
- Ester,
- Amide.

Häufig in Verbindung mit der Hydrolyse eingesetzte Verfahren sind:

- chemische Neutralisation,
- chemische Oxidation,
- Fällung.

Die Reaktion ist stark von der chemischen Struktur der chemischen Verbindungen, dem pH-Wert und der Temperatur des Abwassers abhängig, die folgende Effekte haben können:

- Zunahme der Temperatur führt zu erhöhter Hydrolysegeschwindigkeit.
- Niedriger oder hoher pH-Wert kann die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, abhängig vom Reagenz. Phosphorsäureester und organische Chloride werden z. B. bevorzugt bei alkalischen Bedingungen hydrolysiert.
- Katalysatoren können die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen.

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.66 angegeben.

Tabelle 3.66: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der chemischen Hydrolyse

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
pH-Wert	entweder sauer oder alkalisch
Temperatur	15–80 °C, bis zu 120 °C unter Druck
Konzentrationsbereich	1 mg/l–100 g/l
Stoffeigenschaften	ungeeignet für Stoffe, die zu drastische Betriebsbedingungen erfordern
Wasserlöslichkeit	geringe Löslichkeit in wässrigen Medien kann die Anwendbarkeit begrenzen

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.67 angeführt.

Tabelle 3.67: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der chemischen Hydrolyse

Vorteile	Nachteile
• Abwasser in einem breiten Bereich von refraktärem CSB kann behandelt werden • Verfahren kann mit vielen nachgeschalteten Behandlungsverfahren, wie GAK-Adsorption, Luft/Dampf-Strippung, Belebtschlammbiologie, kombiniert werden.	• Für gewöhnlich ist eine chemische Neutralisation des hydrolysierten Stroms erforderlich, was zu Salzfrachten für den Vorfluter und/oder zusätzlichem zu entsorgenden Schlamm führt. • Gase und Dämpfe können freigesetzt werden • Häufig hoher Druck und/ oder Heizung erforderlich. Dies führt zu beträchtlichem Energieverbrauch

Wirtschaftlichkeit

Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für die Umsetzung ist die Umwandlung schwer zu behandelnder Schadstoffe in einfach zu eliminierende Schadstoffe für ihre nachgeschaltete Behandlung und Elimination.

Beispielanlagen
Es liegen keine Informationen vor.

Referenzliteratur
[22, BMU/LAWA 2000]

3.3.2.3.4.7 Nanofiltration (NF) und Umkehrosmose (UO)

Beschreibung
Bei Membranverfahren durchdringt eine Flüssigkeit eine Membran, die dadurch in ein Permeat, welches die Membran durchläuft und ein Konzentrat, das zurückgehalten wird, getrennt wird. Die Druckdifferenz quer zur Membran ist die Triebkraft des Verfahrens.

NF- und UO-Membranen können Teilchen bis hinunter zur Größe organischer Moleküle und sogar Ionen zurückhalten. Diese Membranen werden hauptsächlich eingesetzt, wenn ein vollständiges Recycling des Permeats und/oder des Konzentrats angestrebt wird - vorausgesetzt, der Zulauf ist frei von Partikeln.

NF-Membranen lassen Wasser, einwertige Ionen (z.B. Fluoride, Natrium- und Kaliumchlorid) und Nitrate passieren, während mehrwertige Ionen (z.B. Sulfat und Phosphate) zurückgehalten werden. Die Salze werden konzentriert und als konzentrierte Sole abgeführt. UO-Membrane haben die kleinste Porengröße (< 0,002 µm), die bei der flüssig-flüssig Trennung verwendet werden. Die Poren lassen Wasser durchfließen, halten aber den gelösten Stoff (beispielsweise Salze, Metallionen und bestimmte organische Verbindungen) zurück. Die Salze werden konzentriert und als konzentrierte Sole abgeleitet [161, WET 2008].

Typische Eigenschaften von NF- und UO-Membranen sind in Tabelle 3.68 dargestellt.

Tabelle 3.68: Eigenschaften von NF und UO

Parameter	Technik	
	NF	UO
Porengröße (µm) (1)	0,001-0,01	< 0,002
Betriebsdruck (MPa)	0,5-3 (2) 0,5-1 (3)	1-8 (3)
Abschneidegröße (nm) (2)	> 1 200–1 000 g/mol	< 1 000 g/mol
Mindestpartikelgröße entfernt (3)	200–400 Daltons Mehrwertige Ionen	50-200 Daltons Alle Ionen
Permeatfluss (l/(m²×h))	< 100	10-35
Querstromgeschwindigkeit (m/s) (2)	1-2	< 2
Membrantyp	Assymmetrisches Polymer oder Verbundstoff	Assymmetrisches Polymer oder Verbundstoff
Membrankonfiguration	Spiralförmig gewundene Rohre	Spiralförmig gewundene Rohre
(1) [161, WET 2008]. (2) [254, Ullmann's 2009]. (3) [152, Schippers et al. 2004].		

Membranen sind in mehreren Materialien und Konfigurationen verfügbar. Die optimale Modifikation für eine bestimmte Anwendung wird von der Art des Abwassers abhängen, da unterschiedliche Materialien unterschiedliche Widerstandsfähigkeiten gegenüber gelösten Stoffen haben. Membranmaterialien für NF sind z. B. Celluloseacetate und Polyamide.

Membranmaterialien für UO sind organische Polymere, wie:

- Celluloseacetate,
- Polyamide,
- Polyimide,
- Polycarbonate,
- Polyvinylchlorid,
- Polysulfone,
- Polyethersulfone,
- Polyacetale,
- Acrylnitril- und Vinylchlorid-Kopolymere,
- Polyelektrolytkomplexe,
- vernetzte Polyvinylalkohole,
- Polyacrylate.

Hinsichtlich der Entfernung von Spuren organischer Moleküle sind Membranen auf Polyamid-Basis für gewöhnlich Membranen auf Celluloseacetat-Basis überlegen.

NF- und UO-Verfahren werden gewöhnlich im Querstrom betrieben, d. h. der Permeatfluss ist senkrecht zum Zulaufstrom gerichtet. Die Verunreinigungen verbleiben im Zulauf, welcher mit einem verminderten Volumen das Membransystem als aufkonzentrierter Abfallstrom verlässt.

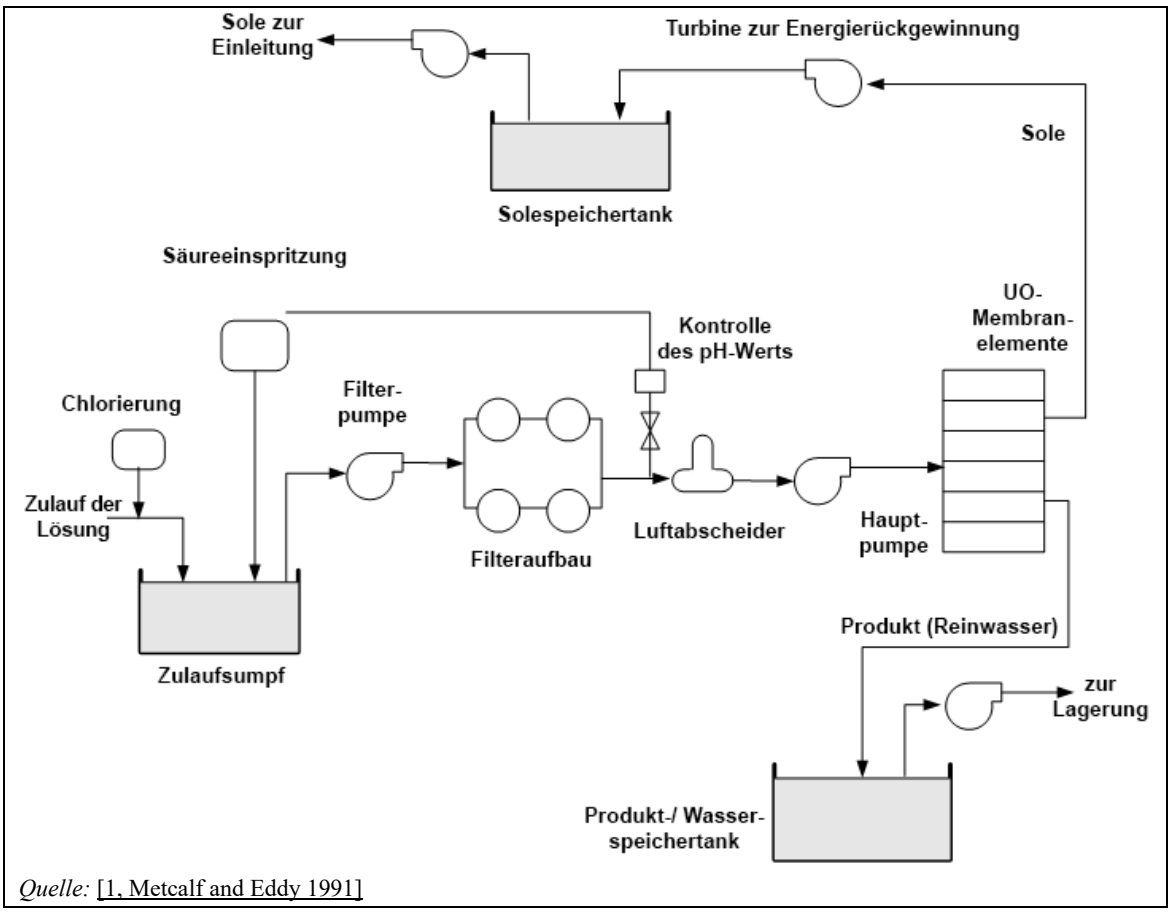
Falls keine Reinigung gewährleistet ist, werden die Membranen trotz bester Vorbehandlungssysteme und Vorbehandlungsprogramme verschmutzen und in ihrer Leistung nachlassen. Membransysteme sind deshalb so aufgebaut, dass die Module außer Betrieb genommen und mechanisch oder chemisch gereinigt werden können.

Eine industrielle Membrananlage besteht für gewöhnlich aus drei separaten Abschnitten:

- dem Bereich der Vorbehandlung , in dem der Zulauf chemisch geklärt wird (Fällung, Koagulation/Flockung oder Flotation) mit nachfolgender Filtration, oder Filtration mit nachfolgender UF,
- dem Membranbereich , in dem unter hohem Druck gearbeitet wird und das Abwasser im Querstrom der Membran entlang geführt wird,
- dem Bereich der Nachbehandlung , wonach das Permeat für die Wiederverwendung oder die Einleitung bereit ist und die aufkonzentrierte Sole für weitere Aufarbeitung oder Entsorgung gesammelt wird.

Ein Beispiel für eine typische UO-Anordnung ist dargestellt in Abbildung 3.30.

Um die erforderliche hydraulische Kapazität zu gewährleisten, sind Membrananlagen modular angeordnet, entweder parallel oder in Reihe (zur Steigerung der Leistungsfähigkeit).



Quelle: [1, Metcalf and Eddy 1991]

Abbildung 3.30: Anordnung der UO

Erzielte Umweltnutzen

Die erzielten Nutzen für die Umwelt sind angegeben in Tabelle 3.69.

Tabelle 3.69: Eliminationsraten im Zusammenhang mit NF und UO

Schadstoff	Eliminationsrate (%)	
	NF	UO
Anorganisches Quecksilber	> 90 (1)	KI
Organisches Quecksilber	> 90 (1)	KI
Cadmiumverbindungen	> 90 (1)	KI
Tetrachlormethan	96 (1)	KI
Ethylendichlorid	71 (1)	KI
Trichlorobenzol	96 (1)	KI
Perchloroethen	90-92 (1)	KI
Atrazin	> 70 (1)	84-97 (1)
γ-Hexachlorcyclohexan	KI	99 (1)
DDT	KI	100 (1)
Aldrin	KI	100 (1)
Dieldrin	KI	100 (1)
Dichlorvos	KI	98 (1)
Simazin	KI	95 (1)
Trifluralin	KI	99 (1)
Fenitrothion	KI	99 (1)
Azinphosmethyl	KI	98 (1)
Malathion	KI	99 (1)
TOC	80–90 (2)	KI

(1) [3, Environment Agency (England und Wales) 1997].
(2) [248, UBA DE 1999].
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.

Die Verwendung von NF oder UO kann auch den Wasserverbrauch verringern, wenn das Permeat recycled/wiederverwendet wird. Außerdem kann der Rohstoffverbrauch reduziert werden, wenn das Konzentrat recycled/wiederverwendet wird [110, COM 2014] [216, Viavattene et al. 2010].

Medienübergreifende Effekte

Membranbehandlung führt zu einem Abfallstrom (Konzentrat) mit etwa 10 % des ursprünglichen Volumens des Zulaufs, in welchem die Zielschadstoffe gegenüber dem ursprünglichen Zulauf in etwa 10 -facher Konzentration gegenüber ihrer Konzentration im Abwasser vorhanden sind. Es muss eine Bewertung durchgeführt werden, ob dieser Rückstand zurückgeführt werden kann, entsorgt werden muss oder einer Nachbehandlung, z. B. mittels Nassluftoxidation bedarf (Konzentrat aus der Herstellung von Farbstoffen [251, Ullmann's 2000]).

Bei organischen Stoffen kann eine Konzentrationserhöhung die Voraussetzungen für nachfolgende oxidative Zerstörungsverfahren verbessern. Bei anorganischen Stoffen sollte die Aufkonzentrationsstufe als Teil eines Rückgewinnungsverfahrens eingesetzt werden. In beiden Fällen kann das Permeatwasser aus einem Membranverfahren möglicherweise wiederverwendet oder in den industriellen Prozess zurückgeführt und damit der Wasserbedarf und die Einleitung verringert werden.

Verbrauchsmaterialien sind angegeben in Tabelle 3.70.

Tabelle 3.70: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit NF und UO

Verbrauchsmaterial	Menge	
	NF	UO
Membranmaterial	KI	KI
Chemikalien für die Reinigung	KI	KI
Energie (kWh/m^3)	1-3 ([1])	1-3 ([1])
([1]) Niederdruckanwendung, < 2,5 MPa [88, Mulder 1994]. Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.		

Der Energieverbrauch korreliert direkt mit der Querstromgeschwindigkeit und den erforderlichen Drücken. Dies hängt hauptsächlich damit zusammen, dass eine Mindestgeschwindigkeit von etwa 2 m/s entlang der Membranoberfläche erforderlich ist.

Betriebsdaten

Überwachung

Um einen verlässlichen Betrieb zu garantieren, müssen die Druckdifferenz und die Durchflussmenge entlang der Membran kontinuierlich überwacht werden.

Anwendbarkeit

Da sie bezüglich der Wanderung der Molekülteilchen durch ihre Oberfläche unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, haben NF und UO unterschiedliche Anwendungen.

NF wird eingesetzt, um größere organische Moleküle und mehrwertige Ionen abzutrennen, damit das Abwasser zurückgeführt und wieder verwendet werden kann, oder um sein Volumen zu verringern und gleichzeitig die Konzentration der Verunreinigungen so zu erhöhen, um nachfolgende zerstörende Verfahren zu ermöglichen.

Bei der UO werden Wasser und gelöste Inhaltsstoffe bis hinunter zu ionischen Spezies getrennt. Sie wird eingesetzt, wenn ein hoher Reinheitsgrad gefordert wird. Die abgetrennte Wasserphase wird zurückgeführt und wieder verwendet. Beispiele sind:

- Entsalzung,
- abschließende Entfernung, z. B. von:
  - abbaubaren Inhaltsstoffen, falls eine biologische Behandlung nicht zur Verfügung steht,
  - Schwermetallen,
  - toxischen Inhaltsstoffen,
- getrennte Erfassung von Schadstoffen mit dem Ziel, diese aufzukonzentrieren oder sie weiter zu verarbeiten.

NF und UO werden häufig in Kombination mit Nachbehandlungstechniken für das Permeat eingesetzt, wie z.B. Ionenaustausch (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.11) oder GAK-Adsorption (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.10).

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.71 angegeben.

Tabelle 3.71: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit NF und UO

Technik	Punkt	Grenzen/Beschränkungen
NF	Teilchengröße	Eingeschränkte Fähigkeit, suspendierte Teilchen mit einem Molekulargewicht < 200 Daltons (< 0,001 µm) zurückzuhalten
UO	Konzentration	Konzentrierte Lösungen deren Osmosedruck so hoch ist, dass er den verfügbaren Betriebsdruck entweder überschreitet oder wirtschaftlich nicht tragbar ist
	Salzlöslichkeit	Salzlösungen mit niedriger Löslichkeit neigen dazu, sich abzusetzen und verursachen dadurch Verschmutzung
	Polymerisierende Monomere	Verunreinigungen, die zur Polymerisation neigen, verursachen Verschmutzung
Beide	Membranmaterial	geringe thermische und chemische Beständigkeit begrenzen ihre Anwendung auf eingeschränkte pH- und Temperaturbereiche (18–30 °C)

Die Spezifikationen für das Zulaufwasser sind bei UO strenger als bei NF [63, VITO 2010].

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.72 angeführt

Tabelle 3.72: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit NF und UO

Vorteile	Nachteile
• Hohe Trennleistung • Modulare Systeme, flexibel in der Anwendung • Recycling von Permeat und Konzentrat möglich • Niedrige Betriebstemperaturen. • Möglichkeit der Vollautomatisierung	• Verstopfungen, Zusetzen und Foulingprozesse sind möglich • Verdichtung bei Vorhandensein von Weichmachern • Hohe Drücke notwendig. Geringe Permeatflüsse

Wirtschaftlichkeit

Die maßgeblichen Investitionskosten fallen für die Membranen und die Pumpenanlagen an. Diese Kosten sind je nach Druck, Durchflussmenge und erforderlicher Oberfläche unterschiedlich hoch [216, Viavattene et al. 2010].

Aufgrund der feinen Poren der UO-Membranen sind hohe Betriebsdrücke (690 kPa bis 2 410 kPa) erforderlich, um Metallionen aus Wasser abzutrennen, wodurch Elektrizität zu einem wichtigen Betriebskostenfaktor wird. Je höher die zu eliminierende Salzkonzentration ist, desto höher werden die Betriebskosten sein. Eine weitere kostspielige Komponente des UO-Verfahrens ist der Membranaustausch. Selbst wenn Antifouling-Maßnahmen ergriffen werden, müssen die Membranen während der gesamten Lebensdauer der Anlage etwa alle fünf Jahre ausgetauscht werden. Die NF-Membranen arbeiten mit niedrigeren Drücken als die UO-Membranen, was zu niedrigeren Betriebskosten führt. Die Betriebsdrücke liegen bei etwa einem Drittel bis zur Hälfte der für die UO erforderlichen Drücke. NF-Membranen müssen etwa alle fünf Jahre ersetzt werden [161, WET 2008]. Es gibt keine Hinweise auf Größenvorteile für größere Anlagen. Die Betriebs- und Instandhaltungskosten sind höher als die Investitionskosten und lassen sich etwa zu gleichen Teilen auf die Energie für die Pumpanlage, den Austausch und die Reinigung der Membranen aufteilen. Mit dieser Technik sind Wasser- und Materialeinsparungen möglich [216, Viavattene et al. 2010]. Die Kosten für die Technik sind in Tabelle 3.73 angegeben.

Tabelle 3.73: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit NF und UO

Technik	Investitionskosten	Betriebs- und Wartungskosten
NF	100 000 ([1])–10 000 000 EUR ([2]) < 0,1 EUR pro m^3	< 0,4 EUR pro m^3 ([3])
UO		

([1]) Zur Behandlung von weniger als 100 m^3/d Abwasser (Richtwert).
([2]) Zur Behandlung von weniger als 10 000 m^3/d Abwasser (Richtwert).
([3]) Die Betriebs- und Instandhaltungskosten umfassen die Energie für die Pumpanlage, den Austausch und die Reinigung der Membranen.
Quelle: [216, Viavattene et al. 2010].

Die Investitionskosten, einschließlich der automatisierten Reinigung, können näherungsweise wie folgt aufgegliedert werden [33, ETBPP 1997]:

- Pumpen 30 %
- auswechselbare Membrankomponenten 20 %
- Membranmodule (Gehäuse) 10 %
- Rohrleitungsnetz, Ventile, Grundstruktur 20 %
- Überwachungssystem 15 %
- Sonstige Kosten 5 %.

Die Betriebskosten [33, ETBPP 1997] leiten sich ab von:

- Energiekosten für die Aufrechterhaltung des hydrostatischen Drucks und der Durchflussmenge des Systems;
- erwartete Standzeit der Membran;
- erforderliches Reinigungsregime;
- standortabhängige Faktoren, z. B. Bedarf an Arbeitskräften.

Sie können wie folgt näherungsweise aufgegliedert werden [33, ETBPP 1997]:

- auswechselbare Membrankomponenten 35 -50 %
- Reinigung 12–35 %
- Energie 15-20 %
- Arbeitskräfte 15-18 %

Potenzielle wirtschaftliche Vorteile können sich aus einem geringeren Wasserverbrauch und/oder der Rückgewinnung von Rohstoffen ergeben [110, COM 2014] [216, Viavattene et al. 2010].

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für den Einsatz von NF und UO ist die Elimination von toxischen oder hemmenden Stoffen aus Abwässern.

Beispielanlagen
Zu den Sektoren, in denen NF eingesetzt wird, gehören die Elimination von Pestiziden im Grundwasser und die Enthärtung von Wasser.

Der Einsatz des NF-Verfahrens wurde für einige Kläranlagen der Umfrage berichtet [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013]:

- Kläranlage Nr. 06: NF als zentrale Behandlung zur Konzentration von Abwasserströmen aus der Produktion von Farbstoffen und Zwischenprodukten, die von einem OFC-Standort stammen. Das Permeat aus dem NF-Verfahren wird in die Kläranlage eingeleitet, während das Konzentrat in eine Schlammverbrennungsanlage geleitet wird.
- Kläranlage Nr. 11: NF für die Vorbehandlung von Abwässern aus der Herstellung von Alkansulfonat.

Zu den Sektoren, in denen das UO-Verfahren eingesetzt wird, gehören die Entsalzung von Meerwasser und die Düngerverarbeitung.

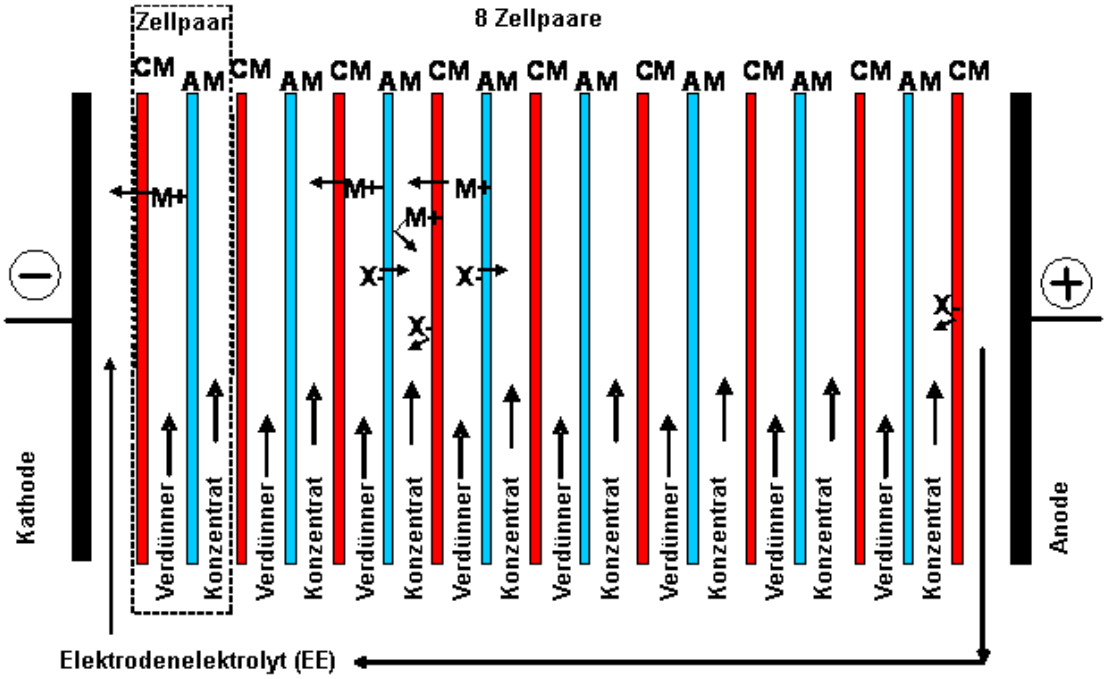
Für Kläranlage Nr. 68 wurde der Einsatz des UO-Verfahrens als Vorbehandlung gemeldet [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013].

Referenzliteratur
[1, Metcalf and Eddy 1991] [3, Environment Agency (England und Wales) 1997] [33, ETBPP 1997] [63, VITO 2010] [87, UBA DE 2000] [88, Mulder 1994] [110, COM 2014] [152, Schippers et al. 2004] [161, WET 2008] [216, Viavattene et al. 2010] [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013] [251, Ullmann's 2000] [254, Ullmann's 2009]

3.3.2.3.4.8 Elektrodialyse

Beschreibung
Die Elektrodialyse ist ein Elektromembranverfahren, bei dem Ionen unter dem Einfluss eines Potentialgradienten durch ionenpermeable Membranen von einer Lösung in eine andere Lösung transportiert werden. Die elektrischen Ladungen auf den Ionen ermöglichen es, diese durch die aus Ionenaustauschpolymeren hergestellten Membranen zu treiben. Das Anlegen einer Spannung zwischen zwei Endelektroden erzeugt das dafür erforderliche Potentialfeld. Da die in der Elektrodialyse verwendeten Membranen die Fähigkeit besitzen, Ionen mit positiven oder negativen Ladungen selektiv zu transportieren und Ionen mit entgegengesetzter Ladung abzuweisen, kann durch Elektrodialyse eine nützliche Konzentration, Elimination oder Trennung von Elektrolyten erreicht werden.

In Abbildung 3.31 ist die Technik schematisch dargestellt.



Quelle:[63, VITO 2010]

Abbildung 3.31: Elektrodialyse

Zwischen Anode (positive Elektrode) und Kathode (negative Elektrode) werden Anionenaustauschermembranen (AAM) und Kationenaustauschermembranen (KAM) angeordnet. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes wandern die Anionen in Richtung der Anode und die Kationen in Richtung der Kathode. Anionen werden durch die KAM und Kationen durch die AAM gestoppt, wodurch ein Prozessfluss entsteht, der die Ionen weiter reduziert (der Diluatstrom) und ein Prozessfluss, der die Ionen weiter erhöht (der Konzentratstrom).

Eine Kombination, die aus einer KAM, einer AAM und den beiden Bereichen zwischen diesen Membranen besteht, wird als Zellpaar bezeichnet (siehe Bereich, der durch die gepunktete Linie in gekennzeichnet ist). Ein Zellpaar ist die Grundeinheit eines Elektrodialysestacks und wird *n*-mal wiederholt (in der Abbildung *n=8*). In der Praxis kann ein Stack Hunderte von Zellpaaren enthalten.

Erzielte Umweltnutzen
Die Elektrodialyse ermöglicht die Entfernung von Ionen aus Prozess- oder Abwässern und ihre Konzentrierung, so dass sie zurückgeführt/wiederverwendet werden können.

Medienübergreifende Effekte
Die Elektrodialyse erfordert den Einsatz von Energie sowie Hilfsstoffen zur Vorbehandlung (z.B. Flockungsmittel, Koagulierungsmittel) und zur Membranreinigung. In einer Reihe von Fällen kann eine regelmäßige Reinigung der Membranen mit speziellen Reinigungsprodukten (Säuren, Basen usw.) erforderlich sein. Die durchschnittliche Lebensdauer von Elektrodialyse-Membranen liegt zwischen fünf und sieben Jahren.

Betriebsdaten
Überwachung
Zur Parameteroptimierung kann ein Elektrodialyse-Pilotprozess eingerichtet und mit spezifischen Instrumenten ausgestattet werden. Solche Instrumente sollten Druck, Volumen, Temperatur, pH-Wert und Leitfähigkeit messen. Sobald die Bedingungen für eine bestimmte

Anwendung optimiert sind, kann eine Industrieanlage im Prinzip ohne umfangreiche Instrumentierung unabhängig arbeiten, wenn die optimierten Parameter innerhalb der Prozessgrenzen eingestellt sind. In dieser Hinsicht bietet eine Elektrodialyseanlage eine ziemlich hohe Betriebssicherheit, vorausgesetzt, eine (zufällige) Membranverschmutzung wird verhindert.

Anwendbarkeit
Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.74 angeführt.

Tabelle 3.74: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Elektrodialyse

Vorteile	Nachteile
• Relativ einfacher Betrieb und einfache Instandhaltbarkeit.	• Die Elektrodialyse muss unterhalb der Stromdichtegrenze betrieben werden, um energieeffizient zu sein.

Wirtschaftlichkeit
Die Hauptkosten im Zusammenhang mit der Elektrodialyse sind Membran- und Stromkosten. Die Stromdichtegrenze ist ein begrenzender Faktor, da das Erreichen dieser Grenze mit der Spaltung von Wasser verbunden ist und somit zu Energieverlusten führt. Als allgemeine Faustregel gilt in der Praxis ein Grenzwert von 3 000 ppm gelöster Stoffe als Grenze zwischen kosteneffizienter Behandlung durch Umkehrosmose (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.7) und Elektrodialyse. So ist die Elektrodialyse für eine Menge gelöster Stoffe < 3 000 ppm und die Umkehrosmose für eine Menge gelöster Stoffe von > 3 000 ppm kosteneffektiv. Ein weiteres Argument für die Elektrodialyse könnte die Notwendigkeit einer hohen Zulaufrückgewinnung sein.

Für eine Elektrodialyseanlage, die 10 m^3 Abwasser pro Tag behandelt, das aus der Oberflächenbehandlung in der Metallindustrie stammt, kann mit einer Investition in Höhe von 200 000 EUR und Betriebskosten in Höhe von 50 000 EUR pro Jahr gerechnet werden. Die Kosten können je nach Art des zu behandelnden Abwassers stark variieren.

Anlass für die Umsetzung
Anlass für den Einsatz der Elektrodialyse ist die Elimination von toxischen oder hemmenden Stoffen aus Abwässern.

Beispielanlagen
Die Elektrodialyse wird in der Lebensmittelindustrie zur Entmineralisierung von Milchprodukten oder zuckerhaltigen Lösungen eingesetzt. Auch der Säuregehalt von Fruchtsäften kann reduziert werden. In Japan wird die Elektrodialyse (kombiniert mit Verdampfung) zur Herstellung von Kochsalz aus Meerwasser eingesetzt.

Referenzliteratur
[63, VITO 2010]

3.3.2.3.4.9 Elektrolyse

Beschreibung
Die Elektrolyse ist ein Verfahren, bei dem mit Hilfe von inerten Elektroden und einer Stromquelle ein elektrischer Strom an eine Flüssigkeit angelegt wird, was zu einem effektiven Elektronentransfer im Elektrolyten führt und chemische Veränderungen in der Zusammensetzung des Abwassers bewirkt. Wenn das Abwasser einem Strom ausgesetzt wird, werden die Elektronen zwischen den Elektroden und der Flüssigkeit ausgetauscht. Infolgedessen lagern sich in den Abwässern vorhandene Metallionen an der Kathode ab. Das

gereinigte Abwasser verlässt dann die Elektrolysezelle und wird in vielen Fällen wiederverwendet. Der Wirkungsgrad der Technik kann verbessert werden, indem die Kathoden- und Anodenabschnitte durch die Verwendung einer Membran aus einem Polymer mit hoher Ladungsdichte abgetrennt werden. Daher können Anion oder Kation ausgetauscht werden, indem die Ladung der Membran verändert wird. Diese Trennung ermöglicht es, die Umgebungsbedingungen der Elektroden individuell zu optimieren (z.B. pH-Korrektur) und somit Nachwirkungen zu vermeiden und die Ausbeute zu erhöhen.

Erzielte Umweltnutzen
Die Elektrolyse ermöglicht die Entfernung von Metallionen aus Prozess- und/oder Abwässern und ihre Konzentrierung, so dass sie zurückgeführt/wiederverwendet werden können.

Medienübergreifende Effekte
Hoher Energieverbrauch, wenn niedrige Endkonzentrationen erforderlich sind. In Gegenwart von (Salz-)Säure können sich Wasserstoff- und Chlorgas an den Elektroden bilden. Nebenreaktionen wie die Bildung von Gasen und die Bildung von HCN in Cyanid müssen durch eine pH-Korrektur verhindert werden.

Betriebsdaten
Der ideale pH-Wert wird jeweils durch die einzelnen Anwendungen bestimmt. Säuren können zur Modifizierung des pH-Werts verwendet werden, um die Bildung von Metallhydroxiden zu vermeiden, bevor sich Metalle an den Elektroden abscheiden. Laugenlösung wird verwendet, um die Bildung von Wasserstoffgas aus Wasserstoffionen zu verhindern. Die Verweildauer in der Elektrolysezelle beträgt zwischen fünf und dreißig Minuten.

Die Reinigungsausbeute ist sehr hoch und es sind Endkonzentrationen von Metallionen von weniger als 0,1 mg/l erreichbar. Um diese Niveaus zu erreichen, sollten jedoch Reaktoren mit verbessertem Stoffaustausch und/oder mit hoher spezifischer Oberfläche eingesetzt werden. Bei der Rückgewinnung von Pd und Ni aus Pd-Ni-Legierungsbädern wird die Konzentration beider Metalle auf 20 mg/l reduziert. Der verbleibende Teil kann durch andere Techniken, wie z.B. Ionenaustausch, zurückgewonnen werden.

Bei der Desintoxikation von Cyaniden aus galvanischen Bädern können Rest-CN-Konzentrationen von weniger als 1 mg/l bei Ausgangs-CN-Konzentrationen von 5 g/l erreicht werden. Die Restkonzentration kann durch Ionenaustausch weiter reduziert werden.

Die Elektrolyse wird auch für die Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) verwendet, wobei Cr(VI)-Restkonzentrationen von weniger als 0,1 mg/l entstehen. Um hohe Wirkungsgrade (80 % bis 90 %) zu erreichen, muss der pH-Wert unter 3 oder 4 gehalten werden.

Anwendbarkeit
Diese Methode ist am besten geeignet, wenn ein einzelner metallischer Schadstoff in hohen Konzentrationen im Abwasser vorhanden ist. Die Technik wird auch für chemische Oxidations-/Reduktions- und Fällungsanwendungen eingesetzt. Für jedes Zielmetall oder jede organische Verbindung, die zurückgewonnen werden soll, sind die möglichen Oxidations-/Reduktionsreaktionen zu berücksichtigen. Die Art der verwendeten Elektrode ist ebenfalls wichtig.

Der Vorteil dieser Technik besteht darin, dass sowohl gereinigtes Wasser als auch die auf den Elektroden abgeschiedenen Metalle wiederverwendet werden können. Neben der Metallentfernung können durch Oxidation und Reduktion im Abwasser unter Austausch von Elektronen auch organische Verbindungen abgebaut werden. Bei der Metallwiederverwendung darf nur ein einziger metallischer Schadstoff in ausreichend hoher Konzentration im Abwasser vorhanden sein, da die Rückgewinnung von Metall und Wasser in komplexen Gemischen schwierig ist. Auch die Qualität des zurückgewonnenen Metalls wird durch die verwendeten

inerten Anoden beeinträchtigt, da sie sich teilweise auflösen. Um dies zu vermeiden, werden Graphit-Anoden verwendet.

Die Elektrolyse wird hauptsächlich in der Metallindustrie zur Reinigung von Spülwässern aus Beiztanks oder galvanischen Bädern eingesetzt. Zu den Anwendungen gehören die Rückgewinnung von Metallen und verbrauchten Elektrolyten, die Desintoxikation von Nitrit und Cr(VI) sowie die Rückgewinnung von Silber aus Fixierbädern im grafischen Sektor. Diese Technik ist auch für die Behandlung von schwermetallhaltigen Sickerwässern anwendbar.

Wirtschaftlichkeit
Die Kosten einer Elektrolyseanlage werden zu einem großen Teil durch die Art der verwendeten Elektroden bestimmt. Dies soll an einem konkreten Fall nachgewiesen werden.

In einer kleinen Anlage zur Rückgewinnung von Palladium aus Vorspültanks wird 26 g/h Pd zurückgewonnen. Die Stromkosten belaufen sich auf 0,75 EUR pro kg Pd. Die Investitionskosten belaufen sich auf 93 EUR pro Anode und 13 EUR pro Kathode, und für jede Elektrolysezelle werden acht Anoden und sieben Kathoden benötigt. Die Anode ist eine Ti/RuO_2-Elektrode und die Kathode ist eine dreidimensionale Elektrode. Die Investitionskosten für die Zelle mit Elektroden betragen 3 000 EUR und ein Gleichrichter für die Spannung beläuft sich auf etwa 1 000 EUR.

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für die Umsetzung ist die Entfernung von Metallen aus Prozesswässern und/oder Abwässern.

Beispielanlagen
Es liegen keine Informationen vor.

Referenzliteratur
[63, VITO 2010]

3.3.2.3.4.10 Adsorption

Beschreibung
Bei der Adsorption gehen lösliche Stoffe aus der Abwasserphase auf die Oberfläche hochporöser Feststoffteilchen (dem Adsorbens) über. Für jeden zu entfernenden Inhaltsstoff hat das Adsorbens eine endliche Aufnahmekapazität. Ist diese Kapazität erschöpft, ist das Adsorbens „verbraucht“ und muss durch neues Material ersetzt werden. Das verbrauchte Adsorbens muss entweder regeneriert oder verbrannt werden.

Mögliche Adsorbentien für adsorptive Abwasserreinigung sind in Tabelle 3.75 [251, Ullmann's 2000] aufgelistet.

Tabelle 3.75: Häufig eingesetzte Adsorbentien und deren Eigenschaften

Adsorbens	Form	Spezifische Oberfläche (m^2/g)	Poren-volumen (cm^3/g)	Schüttdichte (g/l)
Aktivkohle	körnig	500–1 000	0.3–0,8	300–550
	Pulver	600–1 500	0.3–1,0	
Braunkohlekoks	körnig, Pulver	200–250	< 0,1	etwa 500
γ-Aluminiumoxid	körnig, Pulver	300–350	0.4–0,5	700–800
Adsorberharze	Körner	400–1 500	Porosität 35–65 Vol-%	650–700

Adsorptionsverfahren werden eingeteilt in [251, Ullmann's 2000]:

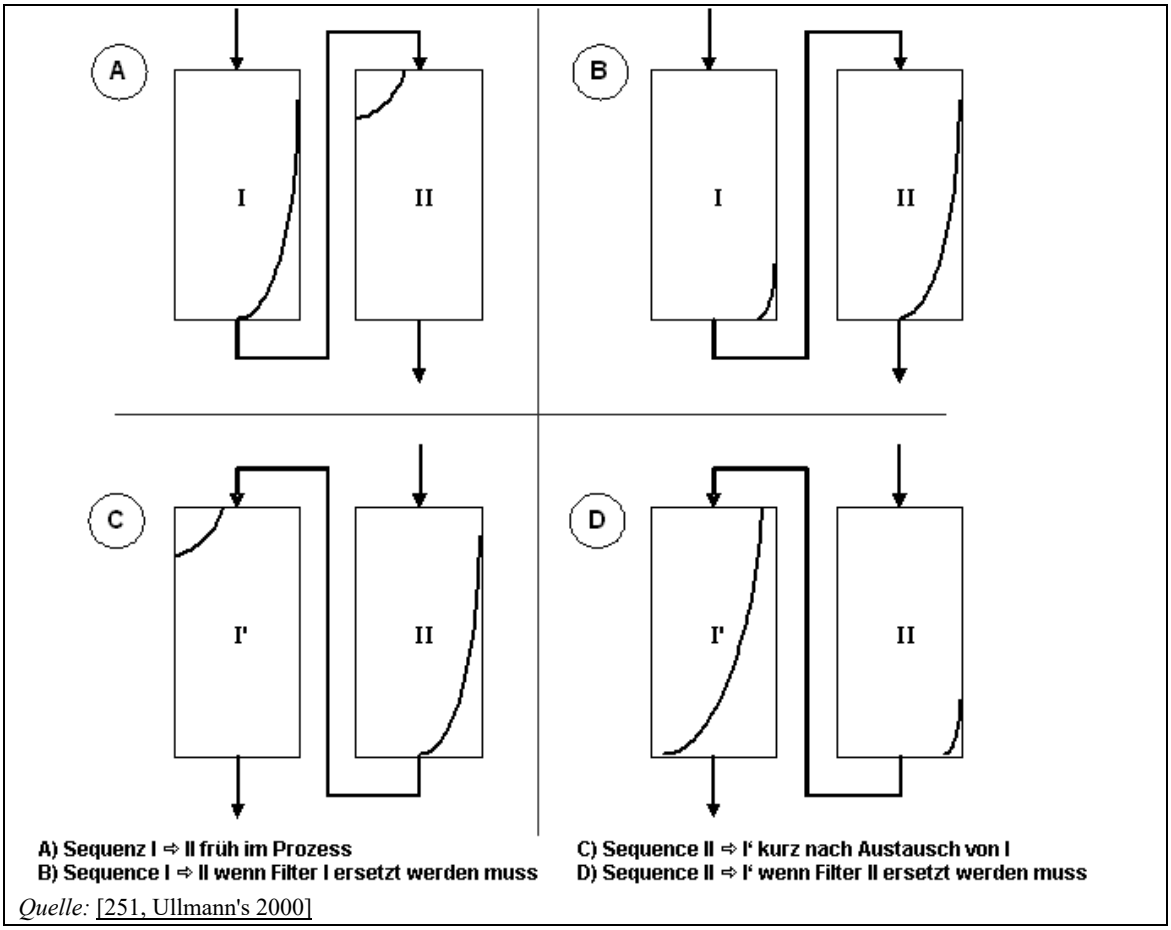
- Mischen, für gewöhnlich bei chargenweiser Behandlung,
- Perkolation, einsetzbar bei kontinuierlicher Behandlung, für gewöhnlich mit in zwei Säulen gefüllten Festbett-Adsorbern, welche abwechselnd in Betrieb sind und rückgespült werden,
- Pulsierendes Bett oder Wanderbett-Verfahren, bei kontinuierlicher Perkolation. Abwasser und Adsorbens werden im Gegenstrom durch die Säule geführt.

Da die aktive Oberfläche des Adsorbens häufig zum Verstopfen und zu Verblockungen neigt, muss das Abwasser so weit wie möglich frei von festen Inhaltsstoffen sein. Dies macht häufig eine vorgeschaltete Filtrationsstufe notwendig.

In Abbildung 3.32 ist ein Beispiel für die Verfahrensschritte eines in Reihe geschalteten Zwei-Säulen-Festbettabsorbers dargestellt.

Die Adsorberbehälter sind gewöhnlich aus korrosionsbeständigen Materialien hergestellt, z. B. ausgekleidetem Karbonstahl, Edelstahl oder mit Glasfaser verstärktem Kunststoff (GFK).

Für die Lagerung des Adsorbens sind Einrichtungen erforderlich.



Quelle: [251, Ullmann's 2000]

Abbildung 3.32: Betrieb von zwei in Reihe geschalteten Adsorptionssäulen

Erzielte Umweltnutzen

Der Wirkungsgrad von Adsorptionsverfahren variiert stark mit der Abwasserzusammensetzung und der Zulaufkonzentration. Dies sollte bedacht werden, wenn erreichbare Emissionswerte oder Eliminationsgrade als Referenz zitiert werden. Daten, die während der Ausarbeitung der Richtlinien für Abwassergrenzwerte in den Vereinigten Staaten gesammelt wurden, zeigen, dass Kohlenstoff äußerst effektiv sein kann, wenn er für einzelne Abwasserströme eingesetzt wird. Die Daten zeigten jedoch den Durchbruch bestimmter Schadstoffe auch bei sorgfältiger Überwachung. Insbesondere stiegen in allen Fällen die Konzentrationen vieler Schwermetalle in allen Kohlenstoffanlagen an.

Eliminationsraten im Zusammenhang mit der Adsorption sind angegeben in Tabelle 3.76.

Tabelle 3.76: Eliminationsraten im Zusammenhang mit Adsorption

Parameter	Eliminationsrate (%)			Bemerkungen
	GAK	PAK	Zeolith	
Anorganisches Hg	80 ([1, 2])	KI	KI	Zulauf 29 µg/l
Organisches Hg	80 ([1])	KI	KI	Niedriger Zulauf
γ-Hexachlor-cyclohexan	93 ([1])	KI	KI	Zulauf 7,7 µg/l
	KI	99 ([1])	KI	Zulauf 10 µg/l, PAK 85 mg/l
DDT	97 ([1])-99,9	KI	KI	—
Aldrin	88-93 ([1])	KI	KI	—
	KI	90-99 ([1])	KI	PAK 5-20 mg/l
Dieldrin	86-98 ([1])	KI	KI	—
	KI	99 ([1]) (0,1 µg/l)	KI	Zulauf 10 µg/l, PAK 126 mg/l
Atrazin	84 ([1])	KI	KI	Zulauf 0,61 µg/l
Endrin	KI	(< 0,1 µg/l) ([1])	KI	Zulauf 10 µg/l, PAK 70 mg/l
Dichlorvos	KI	99 ([1])	KI	—
Trichlorobenzol	KI	70-93 ([1])	KI	Zulauf 200 µg/l, PAK 20 mg/l
Fenitrothion	KI	99 ([1])	KI	—
Azinphosmethyl	KI	99 ([1])	KI	—
Ammoniak	KI	KI	98 ([1]) (0,5 mg/l)	Zulauf 25 mg/l
CSB	50 ([3, 4])	KI	KI	Fließbett, Zulauf 5 g/l
	67–75 ([4, 5]) (< 100 mg/l)	KI	KI	Zulaufkonzentration 300–400 mg/l
Phenole	75 ([3])	KI	KI	Fließbett, Zulauf 70 mg/l
	60-80 ([5]) (1–2 mg/l)	KI	KI	Zulaufkonzentration 5 mg/l
AOX	> 90 ([3])	KI	KI	Fließbett, Zulauf 60 mg/l

([1]) [3, Environment Agency (England und Wales) 1997].
([2]) Eine 80 %-ige Elimination ist für die ionische, elementare Form nicht erreichbar, kann aber für die anorganische Partikelform erreicht werden [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009].
([3]) [22, BMU/LAWA 2000].
([4]) Die CSB-Elimination hängt stark von der Art des zu entfernenden Stoffes ab [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009].
([5]) [36, NOREC 2000].
Anmerkung: GAK = Granulierte Aktivkohle; KI = es liegen keine Informationen vor; PAK = Pulver-Aktivkohle.

Es wird über PAK-Behandlungsanlagen berichtet [17, US Navy 1998], die Abwasser mit einem CSB über 60 000 mg/l behandeln, einschließlich toxischer flüchtiger organischer Verbindungen

über 1 000 mg/l, bei einer Verringerung spezifischer toxischer Chemikalien auf Werte deutlich unterhalb der Nachweisgrenze. Dies entspricht einer Verminderung von etwa 100 %.

Medienübergreifende Effekte
Wenn die Adsorptionskapazität des Adsorbens erschöpft ist, wird es ausgetauscht und nachfolgend regeneriert (ausgenommen PAK, die zusammen mit dem übrigen Schlamm aus der Abwasserreinigung entsorgt wird). Wie oben erwähnt, gibt es für die Adsorbentien jeweils unterschiedliche Regenerierungsmethoden. Diesen Methoden ist jedoch gemeinsam, dass sie für ihren Betrieb Energie und/oder Chemikalien benötigen.

GAK, Braunkohle und aktiviertes Aluminiumoxid werden (falls mit organischen Stoffen beladen) thermisch regeneriert bei Temperaturen bis zu 750–1 000 °C. Harze, Zeolite und mit anorganischen Stoffen beladenes aktiviertes Aluminiumoxid wird mit Chemikalien, entweder mit organischen Lösemitteln oder anorganischen Lösungen, eluiert.

Durch die Regenerierungsverfahren für GAK werden zum Beispiel Abgase freigesetzt. Diese enthalten die thermischen und chemischen Zersetzungsprodukte der adsorbierten Verbindungen. Bei jeder Regenerierung wird ein Anteil von etwa 10 % verloren [3, Environment Agency (England und Wales) 1997] und muss durch frische GAK ersetzt werden. Diese kontinuierliche Erneuerung sollte ausreichen, um die Gesamtqualität der GAK im Festbett aufrecht zu erhalten. Die Regenerierung des GAK wird für gewöhnlich von spezialisierten Firmen durchgeführt, die Regenerierungsöfen betreiben. Diese Firmen übernehmen den Transport der in der Behandlungsanlage verbrauchten GAK zu den Regenerierungsöfen und zurück. Da die Regenerierung relativ teuer ist, werden Anlagen gewöhnlich so geplant, dass ein Zeitraum von mindestens sechs Monaten zwischen den Regenerierungszyklen gegeben ist.

Die Entstehung von Abgasen bei der Regenerierung macht eine nachfolgende Abgasbehandlung notwendig, wenn nicht am Chemiestandort selbst, dann am Standort der Regenerierungsfirma.

Falls die GAK nicht regeneriert werden kann, muss sie als chemischer Abfall entsorgt und verbrannt werden. Dies kann dann der Fall sein, wenn die GAK mit PCBs, Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDDs/PCDFs), Schwermetallen oder Dichlorbrompropan (DCBP) verunreinigt ist [17, US Navy 1998].

Die Regenerierung von Zeolit als Adsorbens führt zu einem konzentrierten Strom von Ammoniak, der einer konventionellen Kläranlage zur biologischen Behandlung zugeführt oder, alternativ hierzu, einer Behandlung unterzogen wird, die aus Luftstrippung zur Rückgewinnung von Ammoniak mit nachfolgender Adsorption in verdünnter Säure zur Bildung von verkaufsfähigem Dünger besteht.

Verbrauchsmaterialien sind angegeben in Tabelle 3.77.

Tabelle 3.77: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit Adsorption

Verbrauchsmaterial	GAK	PAK	Zeolith
Adsorbens	Etwa 10 % Verlust pro Regenerierung	0,1–1 g PAC/l Abwasser oder 10 g PAC/kg suspendierte Feststoffe	KI
Chemikalien für Regenerierung	KI	KI	NaCl/NaOH oder Kalk 10–30 Bettvolumina (1)
Energie (kWh/m^3)	KI	KI	KI
(1) [3, Environment Agency (England und Wales) 1997]. Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.			

Weitere Umweltauswirkungen sind:

- der Transport verbrauchter GAK zur und von der Regenerierungsfirma zurück,
- das Regenerierungsverfahren am Standort der Spezialfirma selbst,
- der Energieverbrauch für das Regenerierungsverfahren,
- die Freisetzungen von Verunreinigungen in das Wasser und/oder die Luft während des Regenerierungsverfahrens,
- Lärmquellen, z. .B. Pumpen, welche gekapselt werden können.

Betriebsdaten
Überwachung
Input und Output des Adsorbers müssen auf die in Frage kommenden Verbindungen überwacht werden. Zur Alarmierung vor einem Durchbruch ist für gewöhnlich eine TOC-Messung (auf organische Verunreinigungen) oder eine Leitfähigkeitsmessung auf anorganische Verunreinigungen die Methode der Wahl.

Anwendbarkeit
Das im Chemiesektor am häufigsten eingesetzte Adsorbens ist Aktivkohle. Es wird als Granulat (GAK) in Säulen eingesetzt oder als Pulver (PAK) in den Behandlungsbehälter oder das Becken zudosiert. Andere häufig eingesetzten Adsorbentien sind Braunkohle, aktiviertes Aluminiumoxid, Adsorberharze und Zeolite.

GAK-Adsorption wird eingesetzt, um organische Verunreinigungen zu eliminieren, hauptsächlich solche mit refraktären, toxischen, farbigen und/oder geruchsintensiven Eigenschaften, sowie bei Restmengen anorganischer Verunreinigungen, wie Stickstoff-Verbindungen, Sulfiden und Schwermetallen. Um die vorhandenen suspendierten Feststoffe zu entfernen, werden üblicherweise dem GAK-Adsorber körnige Filtermedien, z. B. Sandfilter, nachgeschaltet.

Repräsentative Anwendungen sind [32, ETBPP (UK) 1996]:

- Textilien und Farbstoffe: Elimination von TOC, Farbigkeit, Farbstoffen,
- Mineralölraffinerien und Petrochemie: Elimination von CSB, BSB,
- Detergentien, Harze, Chemikalien: Elimination von TOC, CSB, Xylol, Alkoholen, Phenolen, Harz-Zwischenprodukten, Resorcinol, nitrierte Aromaten, Polyole,
- Herbizide,Insektizide: Elimination von Chlorphenolen, Kresol,
- Pharmazeutika: Elimination von Phenol,
- Explosivstoffe: Elimination von nitrierten Phenolen.

GAK wird für gewöhnlich durch thermische Reaktivierung bei Temperaturen von etwa 900–1 000 °C regeneriert.

PAK-Adsorption wird bei denselben Verunreinigungen wie bei GAK eingesetzt. PAK wird dem Abwasser zugegeben, als Anschlämmung behandelt und nachfolgend mittels Trennverfahren, wie Sedimentation und Filtration abgetrennt. PAK kann dem Abwasserstrom auch an der gleichen Stelle wie das Koagulierungsmittel zugegeben und mit vorhandenen Sedimentations- und Filtrationsanlagen abgetrennt werden. Dieses Verfahren wird bevorzugt dort eingesetzt, wo die adsorptive Entfernung organischer Stoffe für Teilzeiträume oder in unterschiedlichem Ausmaß notwendig ist. Falls dies erforderlich ist, kann PAK alleine zudosiert werden. Eine weitere Anwendung ist ihr Einsatz in Störfällen zur Entfernung in einem Absetzbecken, Belebtschlammbecken oder in anderen Behältern aufgefangener refraktärer, gefährlicher oder toxischer Stoffe. PAK kann auch dem Belüftungsbecken einer Belebungsanlage zugesetzt werden, um die mikrobiologischen Prozesse durch Adsorptionsprozesse zu unterstützen. PAK-Adsorbentien werden für gewöhnlich in einer

Anordnung mit einem Mixer-Settler oder Slurry-Adsorber in Kombination mit einer Koagulierungsstation / Flockungshilfsmittel eingesetzt, wobei die PAK in der Flockungs-, Sedimentations- oder Filtrationsstufe zugesetzt wird.

PAK wird für gewöhnlich nicht regeneriert, sondern wird zum Bestandteil des zu entsorgenden Schlamms.

Braunkohlekoks wird wie GAK verarbeitet und eingesetzt und kann diese ersetzen, wenn geringere Reinigungseffekte ausreichen. Ihr geringerer Preis ist gegen eine geringere Adsorptionsleistung abzuwägen, was zu größeren Mengen an Adsorbens oder häufigeren Regenerierungszyklen führt.

Aktiviertes Aluminiumoxid wird eingesetzt, um hydrophile Stoffe zu adsorbieren, z. B. Fluorid und Phosphat. Sobald es mit organischen Stoffen beladen ist, wird es thermisch regeneriert bei einer Temperatur von etwa 750 °C. Falls es mit anorganischen Stoffen beladen ist, wird es chemisch regeneriert.

Adsorberharze werden zur gezielten Entfernung von sowohl hydrophoben als auch hydrophilen organischen Verunreinigungen eingesetzt, z. B. um die Rückgewinnung der organischen Verbindungen zu erleichtern. Indem sie die organischen Verbindungen aufnehmen, neigen die Harze dazu, im Laufe der Zeit aufzuquellen. Adsorberharze werden mit Lösemitteln, wie Methanol oder Aceton chemisch regeneriert.

Zeolite werden eingesetzt, um Ammoniak oder Schwermetalle, z. B. Cadmium, zu entfernen. Nur bei schwach belasteten Strömen können sie effektiv zur Ammoniakentfernung eingesetzt werden (bis zu 40 mg/l). Sie werden durch Elution mit Natriumchloridlösungen mit alkalischem Soda oder Kalk regeneriert.

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.78 angegeben.

Tabelle 3.78: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit Adsorption

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
AFS	< 20 mg/l mit Festbettadsorber ([1]) < 10 mg/l mit Fließbettadsorber ([2])
Schadstoffkonzentration	< 100 g/l (ohne Rückgewinnung des Adsorbens) ([2]) < 500 g/l (mit Rückgewinnung des Adsorbens) ([2])
Molekulargewicht	Verringerter Wirkungsgrad bei geringen Molekulargewichten
Länge der Kohlenstoffkette	Erhöhter Wirkungsgrad bei zunehmender Kettenlänge (freies Öl adsorbiert nicht)
Verzweigungen der Kohlenstoffkette	Verringerter Wirkungsgrad bei zunehmender Verzweigung
Polarität	Verringerter Wirkungsgrad bei höherer Polarität
Löslichkeit in Wasser	Erhöhter Wirkungsgrad bei höherer Löslichkeit (freies Öl adsorbiert nicht)
Grad der Abspaltung	Verringerter Wirkungsgrad bei zunehmender Abspaltung
Makromoleküle	Verringerter Wirkungsgrad mit Makromolekularstruktur

([1]) [1, Metcalf and Eddy 1991].
([2]) [7, Joziasse und Pols 1990].
Quelle: [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009].

Der Einfluss der Polarität wird in Tabelle 3.79 verdeutlicht.

Tabelle 3.79: Typische Leistungsmerkmale der GAK-Adsorption bei Zulaufkonzentrationen von etwa 1 000 mg/l

Stoff	Beseitigung (%)	Kapazität (mg/g)
Benzol	95	80
Ethylbenzol	84	19
Butylacetat	84	169
Ethylacetat	51	100
Phenol	81	161
Methylethylketon	47	94
Aceton	22	43
Pyridin	47	95
Diethanolamin	28	57
Monoethanolamin	7	15
Acetaldehyd	12	22
Formaldehyd	9	18
Isopropylalkohol	22	24
Methylalkohol	4	7
Quelle: [31, Kemmer 1988].		

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.80 angeführt.

Tabelle 3.80: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Adsorption

Vorteile	Nachteile
• Hohe Eliminationsraten (nicht bei Braunkohlekoks). • Ermöglicht Entfernung refraktärer und/oder toxischer organischer Verbindungen (GAK, PAK, Braunkohle, Harze). • Für gewöhnlich kaum besonderer Platzbedarf. • Automatisierte Systeme. • Rückgewinnung von Inhaltsstoffen möglich (bevorzugt bei Zeoliten)	• Mischungen organischer Verbindungen können zu deutlich verringerter Adsorptionskapazität führen. • Hohe Gehalte makromolekularer Verbindungen verringern die Leistung und können irreversible Verblockung der aktiven Stellen verursachen. • Auswaschungseffekte in der Belebungsanlage verursachen bedeutende Erosionsprobleme (PAK). • Verbrauchte Adsorbentien müssen regeneriert (hoher Energieverbrauch) oder entsorgt werden (zu verbrennender Abfall entsteht).

Wirtschaftlichkeit

Ökonomische Daten im Zusammenhang mit der Adsorption sind angegeben in Tabelle 3.81.

Tabelle 3.81: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit Adsorption

	Investitionskosten	Betriebs- und Wartungskosten
GAK	50 000–1 000 000 EUR ([1]) 0,3–0,5 EUR pro m^3 (für bis zu 1 000 m^3/d) ([1])	< 0,5 EUR (für > 1 000 m^3/d und ohne Berücksichtigung der Regenerierung von Adsorbenzen) ([1])
Aktivkohle	1,28-2,06 EUR/kg ([2])	0,1 EUR/kg (Entsorgungskosten für Deponie) ([2]) 0,5 EUR/kg (Entsorgungskosten als chemischer Abfall ([2])
PAK	150 000 EUR ([3])	KI

([1]) [216, Viavattene et al. 2010].
([2]) Die durchschnittlichen Gesamtkosten belaufen sich auf 0,05–4 EUR pro m^3 Wasser [63, VITO 2010].
([3]) Investitionskosten für die Installation einer automatischen Dosiervorrichtung [63, VITO 2010].
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.

Die Investitionskosten sind für kleine Anlagen, die weniger als 100 m^3 pro Tag behandeln, relativ hoch. Bei größeren Anlagen sind jedoch Größenvorteile möglich. Auch bei den Betriebs- und Instandhaltungskosten sind Größenvorteile zu beobachten. Die Betriebs- und Instandhaltungskosten stehen im Zusammenhang mit dem Austausch des Adsorptionsmittelbetts. Die Regenerierung oder die Zerstörung des Adsorptionsmittels sind teurer als die Behandlung selbst [216, Viavattene et al. 2010]. Da die Regenerierung relativ teuer ist, ist die Technik im Allgemeinen für stark kontaminierte Ströme, die große Mengen Kohlenstoff verbrauchen, unattraktiv.

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für die Umsetzung ist die Erfüllung der gesetzlichen Einleitungsverpflichtungen durch die Elimination von organischen Schadstoffen (hauptsächlich solche mit feuerfesten, toxischen, farbigen und/oder geruchlichen Eigenschaften) und Restmengen an anorganischen Schadstoffen (z.B. Stickstoffverbindungen, Sulfide und Schwermetalle) aus Abwasserströmen.

Beispielanlagen
Zu den Sektoren, in denen Adsorption eingesetzt wird, gehören die Textilindustrie, die chemische Reinigung, die chemische Industrie, die Bodensanierung und die pharmazeutische Industrie.

Der Einsatz des Adsorptionverfahrens wurde für einige Kläranlagen der Umfrage gemeldet [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013]:

- Kläranlage Nr. 06: Vorbehandlung von Abwasser, das von einem OFC-Standort stammt;
- Kläranlage Nr. 13: zentrale Aktivkohle-Adsorptionsanlage als Vorbehandlung (mit thermischer Regeneration vor Ort) für Abwässer, die aus der Produktion von chlorierten Nitroaromaten mit hohen AOX-Konzentrationen stammen;
- Kläranlage Nr. 15: zentrale Aktivkohle-Adsorptionsanlage zur Behandlung von Mutterlaugen mit hohen Konzentrationen von (abbauresistenten) TOC und AOX.

Referenzliteratur
[1, Metcalf and Eddy 1991] [3, Environment Agency (England und Wales) 1997] [7, Joziasse und Pols 1990] [17, US Navy 1998] [22, BMU/LAWA 2000] [31, Kemmer 1988] [32, ETBPP 1996] [36, NOREC 2000] [63, VITO 2010] [216, Viavattene et al. 2010] [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013] [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009] [251, Ullmann's 2000]

3.3.2.3.4.11 Ionenaustausch

Beschreibung
Beim Ionenaustausch werden unerwünschte oder gefährliche ionische Abwasserinhaltsstoffe durch ein Ionenaustauscherharz entfernt und durch eher akzeptable Ionen ersetzt. Sie werden dort vorübergehend zurückgehalten und danach mit einer Regenerierflüssigkeit (oder Rückspülung) freigesetzt.

Die Einrichtungen eines Ionenaustauschers bestehen für gewöhnlich aus:

- einem senkrechten zylindrischen Druckbehälter mit korrosionsbeständiger kunstharzhaltiger Auskleidung, der das Harz, für gewöhnlich als gepackte Säule mit mehreren möglichen Konfigurationen, enthält,
- einem Regelventil und Rohrleitungssystem, das den Abwasserstrom und die Regenerierlösung an die richtigen Stellen leitet,
- einem System zur Regenerierung des Harzes, bestehend Regeleinrichtungen für das Auflösen und die Verdünnung von Salzen.

Entweder am oberen Ende oder am Boden des Behälters befindet sich ein Verteilersystem für den Zulauf und sorgt für eine gleichmäßige Verteilung des zulaufenden Abwassers und verhindert so, dass im Harzbett Strömungskanäle ausgehöhlt werden. Es dient auch der Sammlung des Rückspülwassers.

Allgemein gebräuchliche Ionenaustauscher bestehen aus makroporösen Kunstharzkörnern mit kationischen oder anionischen funktionellen Gruppen, wie:

- starksauren Kationenaustauschern (SAC), die starke Laugen neutralisieren und Neutralsalze in ihre entsprechenden Säuren umwandeln,
- schwachsauren Kationenaustauschern (WAC), die in der Lage sind, starke Laugen zu neutralisieren und zur Enthärtung eingesetzt werden,
- stark basischen Anionenaustauschern (SBA), die starke Säuren neutralisieren und Neutralsalze in ihre entsprechenden Laugen umwandeln,
- schwach basischen Anionenaustauschern (WBA), die starke Säuren neutralisieren und für partielle Demineralisierung eingesetzt werden.

Der Verfahrenszyklus des Ionenaustausches umfasst:

- den eigentlichen Ionenaustauschprozess,
- die Rückspülstufe, einschließlich der Entfernung der angesammelten Partikel und Auflockerung des Ionenaustauscherharzbettes,
- die Regenerierstufe, bei der ein geringes Volumen einer hoch konzentrierten Lösung eingesetzt wird, um das Ionenaustauscherharz mit dem entsprechenden Ion wieder zu sättigen und die unerwünschten Ionen mit der Regenerierlösung freizusetzen,
- die Verdrängung oder Langsamspülung mit langsam fließendem Wasser. Dabei wird die Regenerierlösung aus dem Harz verdrängt,
- die Schnellspülung, bei der die verbliebenen Spuren der Regenerierlösung, einschließlich evtl. Resthärte, aus dem Harz entfernt werden.

Für die Regenerierchemikalien sind Lagerungseinrichtungen erforderlich.

Erzielte Umweltnutzen

Für die Ionen typische erreichbare Ablaufkonzentrationen liegen im Bereich von 0,1 – 10 mg/l, bei Zulaufkonzentrationen von 10–1 000 mg/l.
Die im Zusammenhang mit dem Ionenaustausch erzielten Nutzen für die Umwelt sind angegeben in Tabelle 3.82 .

Tabelle 3.82: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit dem Ionenaustausch

Parameter	Emissionswert (mg/l)	Eliminations-grad (%)	Bemerkungen
Ion im Ablauf	0,1-10	80-99 ([1])	Zulaufkonzentrationen von 10–1 000 mg/l
([1]) [63, VITO 2010].			

Medienübergreifende Effekte

Die Regenerierung der Ionenaustauschharze führt zu einem geringen Volumen einer konzentrierten Säure oder Salzlösung, welche die vom Harz zurückgehaltenen Ionen enthält. Diese angereicherte Flüssigkeit muss gesondert behandelt werden, um diese Ionen, z. B. Schwermetalle, durch Fällung zu entfernen.

Das Spülwasser aus der Regenerierung enthält die gleichen Ionen wie die Sole, aber in relativ geringen Konzentrationen. Ob dieser Teilstrom direkt eingeleitet werden kann oder einer

Behandlung unterzogen werden muss, hängt von den tatsächlichen Konzentrationen ab. In einer Anlage in Deutschland wird das Spülwasser aus der Regeneration in Abgaswäschern wiederverwendet.

Ionenaustausch impliziert den Verbrauch von Ionenaustauscherharzen, Regenerierungsflüssigkeiten, Wasser zum Rückspülen und Klarspülen sowie Energie für die Pumpen. Unter Umständen kann die Zugabe anderer Chemikalien, z.B. zur Unterdrückung von mikrobiologischem Bewuchs erforderlich sein.

Lärmquellen sind die Pumpen, welche gekapselt werden können.

Betriebsdaten
Überwachung
Zulauf und Ablauf des Ionenaustauscherbehälters müssen sorgfältig auf das Auftreten von Durchbrüchen überwacht werden. Zu überwachende Parameter sind:

- Druckverlust,
- elektrische Leitfähigkeit,
- pH-Wert;
- Zulaufkonzentration des zu überwachenden Ions.

Anwendbarkeit
Ionenaustausch wird eingesetzt zur Entfernung störender ionischer und ionisierbarer Stoffe aus dem Abwasser, z. B.:

- kationischer oder anionischer Schwermetallionen, z. B. Cr^{3+} oder Cadmium und Cadmiumverbindungen bei geringen Zulaufkonzentrationen, CrO_4^{2-} auch bei hohen Zulaufkonzentrationen,
- ionisierbarer anorganischer Verbindungen, wie H_3BO_3;
- löslicher, ionischer oder ionisierbarer organischer Verbindungen, z. B. Carbonsäuren, Sulfonsäuren, einige Phenole, salzsaure Amine, quaternäre Amine, Alkylsulfate und organisches Quecksilber können eliminiert werden.

Ionenaustausch ist als nachgelagerte Behandlungstechnik anwendbar. Sein größter Wert liegt jedoch in seinem Potential für die Rückgewinnung. Er wird häufig als integriertes Verfahren bei der Abwasserbehandlung eingesetzt, z. B. um Spülwasser und Prozesschemikalien zurückzugewinnen. Typische Zulaufkonzentrationen liegen zwischen 10 mg/l und 1 000 mg/l. Um Verstopfungen zu vermeiden, sollten im Zulauf weniger als 50 mg/l suspendierte Partikel vorhanden sein. Als Vorbehandlung sind deshalb Schwerkraft- oder Membranfiltration geeignet.
Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.83 angegeben.

Tabelle 3.83: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit Ionenaustausch

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
Ionenkonzentration	hohe Ionenstärke kann Aufquellen der Harzpartikel verursachen
Temperatur	thermische Grenzen von Anionenharzen im Allgemeinen in der Nähe von etwa 60 °C
Korrosive Medien	Salpetersäure, Chromsäure, Wasserstoffperoxid, Eisen, Mangan, Kupfer können die Harze schädigen
Störende Verbindungen	Anorganische Verbindungen wie Eisenniederschläge oder organische Verbindungen, wie Aromaten, können irreversibel an das Harz adsorbiert werden

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.84 angeführt.

Tabelle 3.84: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit dem Ionenaustausch

Vorteile	Nachteile
• Im Prinzip können alle Ionen und ionisierbaren Stoffe aus wässrigen Flüssigkeiten eliminiert werden. • Betrieb erfolgt bei Bedarfs relativ unempfindlich gegenüber Zulaufschwankungen. • Hoher Wirkungsgrad möglich. • Rückgewinnung wertvoller Stoffe möglich. • Rückgewinnung von Wasser möglich. • Große Vielfalt von speziellen Harzen verfügbarRückgewinnung von Stoffen möglich.	• Vorgeschaltete Filtration notwendig. • Fällung, Adsorption und Bakterienaufwuchs führen zu Verschmutzung auf der Oberfläche des Harzes. • Störung durch konkurrierende Ionen im Abwasser. • Verschleiß der Harzpartikel durch Regenerierung oder mechanische Einflüsse. • Die aus der Regenerierung resultierenden Solen und Schlämme müssen behandelt oder entsorgt werden.

Wirtschaftlichkeit
Die Investitions- und Betriebskosten sind von der Art des Zulaufstroms abhängig. Ökonomische Daten im Zusammenhang mit dem Ionenaustausch sind angegeben in Tabelle 3.85.

Tabelle 3.85: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit dem Ionenaustausch

Art der Kosten	Kosten	Bemerkungen
Investitionskosten	60 000 GBP (73 000 EUR) ([1]) + 20 000 GBP (24 000 EUR) ([1])	Füllhöhe von 1 m und Durchmesser von 1 m, einschließlich Behälter, Ventile und Harz für zusätzliche 0,5 m Durchmesser
Betriebskosten	KI	–
([1]) Durchschnittlicher Wechselkurs für 1996: EUR/GBP = 0,8188. Anmerkung: KI = Es liegen keine Informationen vor. *Quelle:* [32, ETBPP (UK) 1996].		

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für die Umsetzung ist die Elimination unerwünschter oder gefährlicher Ionenbestandteilen aus Abwasserströmen.

Beispielanlagen
Zu den Sektoren, in denen das Ionenaustauschverfahren eingesetzt wird, gehören die Oberflächenbehandlung von Metallen, die Druckindustrie und die Erzeugung von Prozesswasser.

Für die Kläranlage Nr. 12wurde der Einsatz von chemischer Ausfällung und Ionenaustausch zur Entfernung von Hg aus Abwässern aus der Produktion von Quecksilbersalzen (Batterien) gemeldet [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013].

Referenzliteratur
[22, BMU/LAWA 2000] [32, ETBPP 1996] [63, VITO 2010] [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013]

3.3.2.3.4.12 Extraktion

Beschreibung
Bei der Extraktion werden lösliche Verunreinigungen aus der Abwasserphase auf ein Lösemittel übertragen. Geeignete Lösemittel sollten folgende Eigenschaften haben:

- geringe Löslichkeit und Mischbarkeit mit Wasser. Beispiele sind leichtes Erdöl, Toluol, Pentan und Hexan,
- größeres Lösevermögen für den Schadstoff als für Wasser,
- gute Trennbarkeit von Lösemittel und Abwasser, z. B. aufgrund großer Dichtedifferenz,
- gute Trennung der Verunreinigungen, z. B. aufgrund geringer Verdampfungswärme bei Anwendung von Destillation, (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.14);
- geringe Toxizität,
- thermische Stabilität.

Die Extraktion wird in Kolonnen durchgeführt, in denen das Abwasser mit dem organischen Lösemittel durch unterschiedliche Arten in Kontakt gebracht wird, z.B.:

- Gegenstromkaskaden,
- Extraktoren nach dem Mixer-Settler-Prinzip,
- Siebplattenkolonnen,
- Füllkörperkolonnen,
- Sprühkolonnen,
- Rotationskolonnen,
- Extraktionszentrifugen, für geringe Dichteunterschiede.

Für die flüssig/flüssig-Trennung und für die Destillation der Lösemittelfraktion werden nachgeschaltete Anlagen betrieben (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.14). Die verbleibende Abwasserphase muss für gewöhnlich vom gelösten Extraktionsmittel befreit werden, z.B. durch Strippung oder GAK-Adsorption.

Für das Extraktionsmittel und den Rückstand müssen Lagerungseinrichtungen zur Verfügung gestellt werden. Um Emissionen in Luft und Boden zu vermeiden, müssen diese mit den notwendigen Sicherheitseinrichtungen ausgerüstet werden.

Erzielte Umweltnutzen
Die im Zusammenhang mit der Extraktion erzielten Nutzen für die Umwelt sind angegeben in Tabelle 3.86.

Tabelle 3.86: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Extraktion

Parameter	Eliminationsrate (%)	Emissionswert (mg/l)	Bemerkungen
Phenole	99 ([1])	< 1	Zulauf 10 g/l
([1]) [22, BMU/LAWA 2000].			

Medienübergreifende Effekte
Durch den Verlust von Lösemitteln während des Betriebs werden Emissionen in Form von Abgas oder Lösemittelrückstände im Abwasser verursacht. Letztere machen eine zusätzliche Behandlung erforderlich, z. B. Strippung, die ersteren eine Ableitung, z. B. zu einer thermischen/katalytischen Oxidation oder Adsorption.

Der nach Lösemittelrückgewinnung (Destillation oder Rektifikation, siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.14) verbleibende Kolonnensumpf enthält die extrahierten Verunreinigungen und muss als chemischer Abfall entsorgt werden, für gewöhnlich durch Verbrennung.

Die Extraktion bedingt den Verbrauch von Lösemitteln und Energie.

Betriebsdaten
Überwachung

Der Zulauf der Extraktionsanlage muss daraufhin überprüft werden, dass keine unerwünschten, das Verfahren störende oder die Anlage schädigende Feststoffe eintreten. Um Lösemittelverluste in die Umwelt zu vermeiden oder zu detektieren, ist eine regelmäßige Instandhaltung notwendig.

Anwendbarkeit
Falls ein geeignetes Lösemittel zur Verfügung steht und die Konzentration der Schadstoffe nicht zu gering ist, wird die Extraktion mit Lösemitteln bei einer Vielzahl organischer Verunreinigungen und Metallkomplexe eingesetzt. Bei geringen Konzentrationen ist die Extraktion nicht mit der Adsorption oder der biologischen Behandlung konkurrenzfähig. Sie wird häufig als Vorbehandlung zur Adsorption und/oder biologischen Behandlung eingesetzt.

Beispiele für den Einsatz dieser Technik sind [22, BMU/LAWA 2000]:

- Elimination von Phenol (Phenosolvanprozess),
- Rückgewinnung von Metallen, wie Zink,
- Rückgewinnung von Stoffen aus Mutterlaugen,
- Elimination von Phosphorsäureestern,
- Elimination von Chloraromaten,
- Aufkonzentration von aromatischen Sulfonsäuren als Vorbehandlungsschritt.

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.87 angegeben.

Tabelle 3.87: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit Extraktion

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
Suspendierte Feststoffe	Abwasser sollte möglichst weitgehend frei von suspendierten Feststoffen und/oder Emulsionen sein
Lösemittel	• Eignung des Lösemittels (siehe oben) • Lösemittelverluste ziehen Kosten und Umweltauswirkungen nach sich • Lösemittelregeneration kann sehr kompliziert und kostenintensiv sein

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.88 angeführt.

Tabelle 3.88: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Extraktion

Vorteile	Nachteile
• Entfernung und Rückgewinnung refraktärer und/oder toxischer organischer Verbindungen und einiger Metalle möglich.	• Rückstande müssen deponiert oder verbrannt werden. • Aufgrund der Eigenschaften der Lösemittel begrenzt anwendbar

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für die Umsetzung ist die Elimination und/oder Wiedergewinnung von organischen Schadstoffen und Metallen aus Abwasserströmen.

Beispielanlagen
Die Extraktion ist eine Technik, die in der chemischen Industrie häufig eingesetzt wird, vor allem in den Sektoren LVOC [104, COM 2003] und OFC [105, COM 2006].

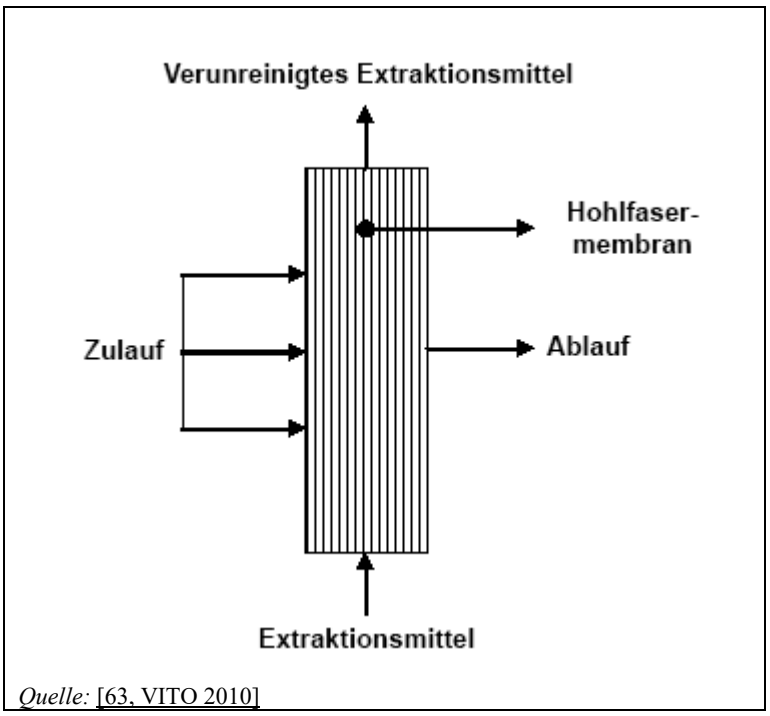
Für die Kläranlage Nr. 06 wurde der Einsatz des Extraktionsverfahrens als zentrale Vorbehandlung für die Konzentration von Abwasserströmen, die aromatische Sulfonate enthalten und von einem OFC-Standort stammen, gemeldet (das Raffinat wird einer Kläranlage zugeführt, während der Extrakt einer Schlammverbrennungsanlage zugeführt wird) [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013].

Referenzliteratur
[22, BMU/LAWA 2000] [104, COM 2003] [105, COM 2006] [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013]

3.3.2.3.4.13 Pertraktion

Beschreibung
Prozess- oder Abwasserströme, die durch organische Substanzen wie Aromaten oder chlorierte Kohlenwasserstoffe verunreinigt sind, können durch Pertraktion gereinigt werden. Die Schadstoffe werden aus dem Abwasser durch Absorption in ein organisches Extraktionsmittel entfernt. Membranen bilden die Schnittstelle zwischen dem Abwasser und dem Extraktionsmittel. In Abbildung 3.33 ist die Technik schematisch dargestellt.

Beim Pertraktionsverfahren wird das Extraktionsmittel daher nicht wie bei einem konventionellen Extraktionsverfahren direkt dem Abwasser zugesetzt (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.12), was gegenüber der konventionellen Extraktion wichtige Vorteile bietet. Es bedeutet nämlich, dass die oft schwierige und zeitraubende Trennung zwischen der Wasserphase und der Extraktionsmittelphase entfällt. Die Ströme von Abwasser und Extraktionsmittel sind flexibel und können unabhängig voneinander eingestellt werden, was die Prozessoptimierung vereinfacht und einen hocheffizienten Kontakt zwischen einer großen Menge (Ab-)Wasser und einer sehr kleinen Menge Extraktionsmittel ermöglicht. Die Pertraktionsanlage kann dank der hohen spezifischen Oberfläche und des guten Massentransfers der Pertraktionsmembranmodule sehr kompakt gebaut werden.



Quelle: [63, VITO 2010]

Abbildung 3.33: Pertraktion

Erzielte Umweltnutzen
Der erzielte Nutzen für die Umwelt besteht bei dieser Technik in der Reduzierung der Emission organischer Stoffe wie Aromaten oder chlorierter Kohlenwasserstoffe in Vorfluter.
Die Pertraktion kann zur Elimination eines breiten Spektrums organischer Verbindungen (z.B. Pestizide, monozyklische aromatische Verbindungen, PAK) eingesetzt werden.
Die Ausbeute bei der Elimination von Kohlenwasserstoffen ist im Allgemeinen hoch, auch bei niedrigen Konzentrationen (ppb-Niveau). Es können Werte von mehr als 99,5 % erreicht werden.

Dieses Verfahren ist besonders effizient bei niedrigen Schadstoffkonzentrationen.

Medienübergreifende Effekte
Verbrauchte Extraktionsmittel müssen regeneriert werden.

Betriebsdaten
Eine Pertraktionsanlage besteht aus einem oder mehreren Membranmodulen (die Membranen sind normalerweise in einer Hohlfaserkonfiguration angeordnet, um eine maximale Membranfläche pro Volumen zu realisieren). Die Extraktionsflüssigkeit fließt also an einer Seite der Membran (Innenseite der Hohlfaser) nach unten. Das Abwasser wird an der anderen Seite der Membran (Außenseite der Hohlfaser) entlanggeleitet. Die Poren der Membran werden dann mit dem organischen Extraktionsmittel gefüllt. Die verunreinigten Stoffe diffundieren aus dem Abwasser, durch die Membran und in das Extraktionsmittel. Das Extraktionsmittel kann (unter anderem) mit einem Vakuum-Dünnschichtverdampfer regeneriert werden. Eine Wiederverwendung des Extraktionsmittels ist möglich.

Die Selektivität kann durch die Wahl des Extraktionsmittels beeinflusst werden. In einer Reihe von Fällen unterscheiden sich die Verteilungskoeffizienten der verschiedenen zu entfernenden Schadstoffe nicht oder kaum, wodurch eine selektive Trennung schwierig oder teuer wird, weil mehrere Schritte durchgeführt werden müssen. Um jedoch beispielsweise organische Stoffe aus Wasser zu entfernen, ist eine selektive Trennung im Allgemeinen nicht erforderlich.

Anwendbarkeit
Das Verfahren wurde im Pilotmaßstab an verschiedenen Anlagen demonstriert. Eine großtechnische Anlage mit einer Kapazität von 15 m^3/h ist seit 1998 an einem Industriestandort in den Niederlanden in Betrieb. Die Pertraktionsanlage ist mit Membrankontaktoren ausgestattet, die Polypropylen-Hohlfasern enthalten. Es behandelt 15 m^3/h Abwasser aus einem chemischen Reaktor, das aromatische Verbindungen enthält. In der Pertraktionsanlage werden die organischen Verbindungen aus dem Abwasser extrahiert, mit einem Ausgangsmaterial für den Reaktor als Extraktionsmittel. Auf diese Weise wird das Wasser nicht nur gereinigt, sondern das verlorene Produkt wird auch wieder in den Reaktor zurückgeführt. Darüber hinaus wurde die bestehende Abwasserverbrennungsanlage dank der Pertraktionsanlage außer Betrieb genommen, wodurch das Unternehmen jährlich 5 Millionen m^3 Erdgas einspart. Die Anlage läuft mit einem Eliminationsgrad von mindestens 95 % für die aromatische Verbindung [244, Klaassen et al. 2007] [245, Klaassen et al. 2005]. Mittlerweile sind Pertraktionsmodule (d.h. Membranen) kommerziell verfügbar geworden. Im Jahr 2011 konnte die Membranstabilität jedoch nicht ausreichend gewährleistet werden.

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.89 angeführt.

Tabelle 3.89: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Pertraktion

Vorteile	Nachteile
• Verwendung einer viel geringeren Menge an Extraktionsmittel und die Möglichkeit, ohne eine oft zeitaufwändige Trennungsphase zwischen Abwasser und Extraktionsmittel zu arbeiten • Kompakte Bauweise • Relativ einfacher Prozess • Niedriger Energieverbrauch	• Membranen könnten verschmutzt werden, wenn membranbelastende Verbindungen vorhanden sind

Die Pertraktion kann kosteneffektiv zur Elimination organischer Verbindungen aus industriellem Prozesswasser, Abwasser oder verschmutztem Grundwasser eingesetzt werden.

Die Technik kann für die Elimination eines breiten Spektrums von Verbindungen eingesetzt werden. Mit der Technik können sowohl biologisch schwer abbaubare Schadstoffe als auch biologisch leicht abbaubare Schadstoffe wirksam entfernt werden. Die Pertraktion eignet sich besonders für die Elimination von hydrophoben organischen Verbindungen wie aromatischen und aliphatischen organischen Stoffen, chlorierten Lösungsmitteln (z.B. Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorethen, Trichlorethen), PCB, Di- und Trichlorbenzol, Pestiziden und höheren polyzyklischen Kohlenwasserstoffen.

Es können auch unerwünschte Metallelemente (u.a.) aus Passivierungsbädern in der Galvanisierungsindustrie entfernt werden, indem eine spezielle Pertraktionsform, nämlich die Emulsionspertraktion, eingesetzt wird. Der einzige Unterschied zur normalen Pertraktion besteht darin, dass das wässrige Extraktionsmittel in einer organischen Flüssigkeit dispergiert ist.

Wirtschaftlichkeit

Die Kosten für die Pertraktion werden zu einem großen Teil durch die Menge und die Zusammensetzung des zu behandelnden Abwasserstroms und durch die Abwasserkonzentrationen bestimmt, die erzielt werden sollen. Die Menge des Extraktionsmittels spielt bei der Prozessoptimierung eine große Rolle. Eine größere Menge an Extraktionsmittel bedeutet auch eine größere Antriebskraft und somit eine kleinere Membranoberfläche. Eine geringere Menge an Extraktionsmittel führt zu einer kleineren Regenerationsanlage.

Um ein Beispiel anzuführen, wurden die Kosten für die Behandlung von Abwasser geschätzt, das mit Trichlorethylen verschmutzt ist. Bei einer Abwasserdurchflussmenge von 10 m^3/h und einer Konzentration organischer Stoffe von 10 mg/l im Zulauf betrugen die Gesamtkosten (im Jahr 2005) unter Einsatz des Pertraktionsverfahrens 0,49 EUR pro m^3 behandelten Wassers, um eine Konzentration im Ablauf von 10 µg/l zu erreichen. Für dasselbe Abwasser werden die Gesamtkosten dagegen auf 1,03 EUR pro m^3 behandeltes Wasser mit Aktivkohlefiltration und 0,67 EUR pro m^3 mit Luftstrippung (mit Luftbehandlung) geschätzt [244, Klaassen et al. 2007] [245, Klaassen et al. 2005]. Dadurch ist das Pertraktionsverfahren kostengünstiger als Luftstrippen mit anschließender Aktivkohlefiltration oder nur Aktivkohlefiltration mit einer Konfiguration von zwei Filtern in Reihe. Die Pertraktion gilt auch für Abwassermengen im Bereich von 1,5–100 m^3/h.

Bei biologisch abbaubaren Stoffen wie Toluol liegt die Situation eindeutig anders. In diesem Fall ist die Pertraktion nur bei geringen Abwassermengen und hohen Abscheideraten günstiger als die biologische Behandlung oder die Adsorption auf Aktivkohle.

Anlass für die Umsetzung
Im Vergleich zur konventionellen Extraktion ist der wichtigste Anlass für die Umsetzung der Pertraktion der reduzierte Einsatz von Extraktionsmitteln.

Beispielanlagen
Das Chemieunternehmen KoSa Netherlands BV in Vlissingen, Niederlande.

Zu den Sektoren, in denen die Pertraktion eingesetzt wird, gehören unter anderem:

- die chemische, pharmazeutische und petrochemische Industrie;
- Kläranlagen;
- Oberflächenbehandlung mit organischen Lösungsmitteln;
- die Metallindustrie;
- Tankreinigung;
- chemische Wäschereien;
- Holzschutz.

Referenzliteratur
[63, VITO 2010] [244, Klaassen et al. 2007] [245, Klaassen et al. 2005]

3.3.2.3.4.14 Destillation/Rektifikation

Beschreibung
Bei der Destillation oder Rektifikation wird das Abwasser von seinen Verunreinigungen befreit, indem diese in die Dampfphase übertragen werden. Danach wird die angereicherte Dampfphase kondensiert.

Durch Betrieb des Verfahrens unter Vakuum wird die Siedetemperatur erniedrigt, was die Abtrennung von Stoffen möglich macht, die sich andernfalls zersetzen würden (falls die Destillation bei höheren Temperaturen erfolgen würde).

Destillation und Rektifikation werden in mit Böden oder Füllkörpern und einem nachgeschalteten Kondensator ausgerüsteten Kolonnen durchgeführt. Um örtliche Überhitzungen zu vermeiden, erfolgt die Heizung häufig durch direkte Dampfeinspritzung.

Für die Lagerung des Destillats und des Sumpfes müssen mit den notwendigen Sicherheitseinrichtungen ausgerüstete Einrichtungen zur Verfügung stehen.

Erzielte Umweltnutzen
Die im Zusammenhang mit der Destillation/Rektifikation erzielten Nutzen für die Umwelt sind angegeben in Tabelle 3.90

Tabelle 3.90: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Destillation/Rektifikation

Parameter	Eliminationsrate (%)	Emissionswert (mg/l)	Bemerkungen
Phenole	96	2 000	Zulauf 50 g/l
Methanol	97,5	2 000	Zulauf 80 g/l
Epichlorhydrin	90	700	Zulauf 7 g/l
Anilin	97,5	100	Zulauf 4 g/l
Chlorbenzol	90	10	Zulauf 100 mg/l
Quelle: [22, BMU/LAWA 2000].			

Destillationsabzüge können zu VOC-Emissionen führen, die z.B. durch Verbrennung behandelt werden können (siehe Abschnitt 3.5.1.3.5).

Medienübergreifende Effekte
Die Destillation bedingt den Verbrauch von Energie.

Betriebsdaten
Überwachung
Um zu vermeiden, dass unerwünschte Feststoffe in die Anlage gelangen, die zu Störungen des Verfahrens oder Schäden an der Anlage führen können, muss der Zulauf der Destillations-/Rektifikationsanlage überprüft werden. Damit keine Lösemittelverluste in die Umwelt auftreten oder rechtzeitig detektiert werden, ist eine regelmäßige Instandhaltung notwendig.

Anwendbarkeit
Die Destillation oder Rektifikation von Abwasser hat einem begrenzten Einsatzbereich. Sie wird häufig als prozessintegrierte Maßnahme eingesetzt, um Ausgangsstoffe und/oder Produkt aus Mutterlaugen zurückzugewinnen. Als Abwasserbehandlungsverfahren wird sie z. B.aus den folgenden Gründen eingesetzt:

- um Lösemittel nach Abwasserextraktion zurückzugewinnen,
- um Lösemittel aus Abwasser zurückzugewinnen, z. B. um Alkohole aus der Herstellung von Methylcellulose abzutrennen,
- um Ölemulsionen zu behandeln,
- als Vorbehandlung, um die wichtigsten Inhaltsstoffe zum Zwecke ihrer Rückgewinnung aus dem Abwasserstrom zu entfernen und danach das Abwasser einer nachgeschalteten Behandlung zuzuleiten,
- um organische Stoffe aus Wäscherflüssigkeiten zurückzugewinnen.

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.91 angegeben.

Tabelle 3.91: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der Destillation/Rektifikation

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
Zulaufkonzentration	• Muss hoch genug sein, damit die Destillation wirtschaftlich durchführbar ist
Siedetemperatur	• Ausreichender Unterschied zwischen den Siedetemperaturen des Abwassers und den Verunreinigungen. • Bei azeotropen Mischungen Hilfsmittel notwendig, ansonsten ist destillative Trennung nicht möglich.

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.92 angeführt.

Tabelle 3.92: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Destillation/Rektifikation

Vorteile	Nachteile
• Rückgewinnung von Stoffen möglich • Ermöglicht Entfernung refraktärer und/oder toxischer organischer Verbindungen.	• Rückstände müssen entsorgt werden, gewöhnlich durch Verbrennung. • Hoher Energieverbrauch.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für die Umsetzung ist die Wiedergewinnung von Stoffen (z.B. Lösemitteln) aus Abwasserströmen.

Beispielanlagen
Die Destillation/Rektifikation ist eine Technik, die in der chemischen Industrie häufig eingesetzt wird, vor allem in den Sektoren LVOC und OFC.

Für die Kläranlage Nr. 16 wurde die Verwendung der Destillation zur Behandlung von Abwasserströmen aus der Arzneimittelproduktion gemeldet [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013].

Referenzliteratur
[22, BMU/LAWA 2000] [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013]

3.3.2.3.4.15 Eindampfung

Beschreibung
Die Abwassereindampfung ist ein Destillationsverfahren (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.14), bei dem das Wasser die flüchtige Substanz darstellt und das Konzentrat als Bodensumpf zurückbleibt und entsorgt werden muss. Das Ziel dieses Verfahrens ist die Verringerung des Abwasservolumens oder die Aufkonzentrierung von Mutterlaugen. Der flüchtige Dampf wird in einem Kondensator aufgefangen. Das kondensierte Wasser wird, falls erforderlich nach nachfolgender Behandlung, recycelt.

Durch Vakuumbetrieb wird die Siedetemperatur erniedrigt. Dadurch ist auch ein Recycling von Stoffen möglich, die sich ansonsten zersetzen würden.

Es gibt viele Arten von Verdampfern. Ihre Eignung ist von den jeweiligen Anforderungen abhängig.

Beispiele für Verdampfer sind:

- Naturumlaufverdampfer, geeignet für hitzeunempfindliche Stoffe,
- Vertikal-Kurzwegverdampfer, geeignet für nicht korrosive oder nicht auskristallisierende Flüssigkeiten,
- korbförmige Verdampfer (selber Anwendungsbereich wie Kurzwegverdampfer),
- Fallfilmverdampfer, Einsatz zur Aufkonzentration von Harnstoff, Phosphorsäure, Ammoniumnitrat etc. in der Düngemittelindustrie,
- gerührte Dünnfilmverdampfer, Einsatz zur Aufkonzentration, Fraktionierung, zum Desodorieren und zur Strippung bei der Herstellung von Pharmazeutika, Polymeren, organischen und anorganischen Chemikalien.

Verdampfer werden für gewöhnlich in Reihe betrieben, wobei die Kondensationswärme einer Stufe das Kondensat (d. h. das Abwasser) der vorangehenden Stufe erhitzt. Vakuumbetrieb minimiert den Energiebedarf. Normale Betriebsbedingungen sind 12–20 kPa und 50–60 °C.

Für die Lagerung der Rückstände vor ihrer Entsorgung (oder Recycling) müssen Einrichtungen zur Verfügung stehen.

Erzielte Umweltnutzen
Wasser wird verdampft. Je nach Zufluss und Art der Verschmutzung liegt der Wirkungsgrad bei etwa 99 % [63, VITO 2010].

Medienübergreifende Effekte
Eindampfung ist gewöhnlich ein „abwasserfreies“ Verfahren, da das Kondensat – mit oder ohne weitere Behandlung – zurückgeführt und das Konzentrat zurückgeführt oder als Abfall entsorgt wird, z. B. durch Verbrennung

Verbrauchsmaterialien sind angegeben in Tabelle 3.93.

Tabelle 3.93: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit Eindampfung

Verbrauchsmaterial	Menge
Chemikalien für die Vorbehandlung	KI
Dampf (für die Erwärmung)	5–16 kg Wasser/kg Dampf
Energie (kWh/ l)	Vakuumverdampfung 0,25–0,45 (1)
(1) [63, VITO 2010]. Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.	

Betriebsdaten
Überwachung
Ein entscheidender Punkt ist die richtige Wartung der Wärmetauscher. Verkrustungen, Verschmutzung und Korrosion stören die Wärmeübertragung auf die Flüssigkeit und verringern die Energieeffizienz. Die Konzentrationen der Verunreinigungen oder Leitparameter (TOC, pH, Leitfähigkeit usw.) im Kondensat müssen kontinuierlich überwacht werden, um den Übergang von Schadstoffen zu vermeiden.

Anwendbarkeit
Eindampfung wird eingesetzt, wenn konzentrierte Abwasserströme gewünscht oder empfehlenswert sind, z. B.:

- um Mutterlaugen und Flüssigkeiten aus Abgaswäschern aufzukonzentrieren, um wertvolle Stoffe zurückzuführen,
- um Feststoffe einzudampfen und auszukristallisieren, entweder um sie zurückzugewinnen oder sie aus dem Abwasserstrom zu entfernen,
- als Vorbehandlung zur Aufkonzentration des Abwasserstroms vor seiner thermischen Verwertung, vor Abwasserverbrennung oder Entsorgung als gefährlicher Abfall.

Eindampfungsanlagen sollten so betrieben werden, dass die notwendige thermische Energie durch Nutzung der Abwärme von den Produktionsprozessen erbracht wird [22, BMU/LAWA 2000].

Ist das Hauptziel die Rückgewinnung von Stoffen, ist vor der Eindampfung eine Vorbehandlung notwendig. Beispiele für eine Vorbehandlung sind:

- Zugabe von Säuren, Laugen etc., zur Erniedrigung der Flüchtigkeit von molekularen Verbindungen,
- Abtrennung unlöslicher, freier Flüssigkeitsphasen, z. B. Öl,
- chemische/physikalische Verfahren zur Abtrennung von Schwermetallen und/oder anderen Feststoffen.

Wenn das Konzentrat nicht recycelt wird, sind weitere Behandlungsschritte notwendig, z. B. Verbrennung nach Eindampfung.

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.94 angegeben.

Tabelle 3.94: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit Eindampfung

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
Verschmutzung	• Wärmetauscher neigen zu Verschmutzung
Korrosion	• Verdampferapparat und Wärmetauscher sind gegenüber korrosiven Stoffen empfindlich
Stoffe	• Schäumende Stoffe und kolloidale und suspendierte Partikel stören den Prozess • flüchtige anorganische/organische Stoffe verdampfen mit

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.95 angeführt.

Tabelle 3.95: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Eindampfung

Vorteile	Nachteile
• Rückgewinnung von Stoffen möglich • Ermöglicht Entfernung refraktärer und/oder toxischer organischer Verbindungen. • Verringert Abwassermenge. • Verringert Menge und Volumen gefährlichen Abfalls	• Rückstande müssen entsorgt werden, falls nicht geeignet zur Rückführung, für gewöhnlich durch Verbrennung • Flüchtige Verunreinigungen verunreinigen das Kondensat (zieht nachfolgende Behandlung nach sich) oder werden als Abgas emittiert. • Anfällig gegenüber Verschmutzung, Korrosion und Schäumen. • Hoher Energieverbrauch.

Wirtschaftlichkeit

Die Kosten sind angegeben in Tabelle 3.96.

Tabelle 3.96: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit der Eindampfung

Art der Kosten	Kosten	Bemerkungen
Investitionskosten	50 000 EUR (Durchflussmenge 70 l/h) 155 000 EUR (Durchflussmenge 300 l/h) ([1])	Vakuumverdampfung
Betriebskosten	KI	–
([1]) 245 000 EUR (Durchflussmenge 300 l/h) bei korrosionsbeständigerem Edelstahl (z.B AISI 316 – EURONORM X 6 CrNiMo 17 12 2). Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor. *Quelle:* [63, VITO 2010].		

Anlass für die Umsetzung

Der Anlass für die Umsetzung ist die Rückgewinnung von Stoffen aus Abwasserströmen und die Verringerung des zur Behandlung zu leitenden Abwasservolumens.

Beispielanlagen

Austin-Werk, Tschechische Republik [107, COM 2007].

Referenzliteratur

[22, BMU/LAWA 2000] [63, VITO 2010] [107, COM 2007]

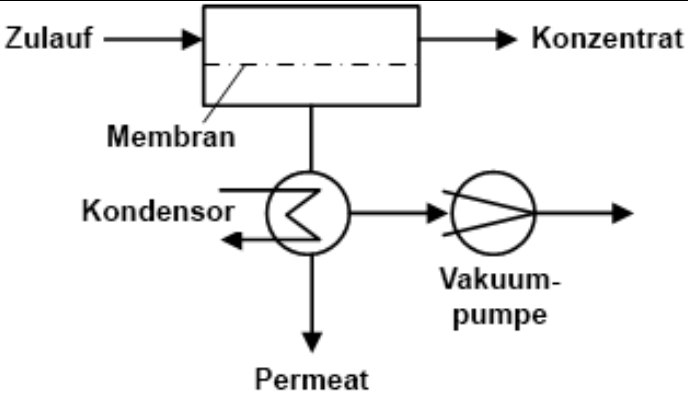
3.3.2.3.4.16 Pervaporation

Beschreibung

Die Pervaporation ist ein mit der Destillation vergleichbares Membranverfahren. Sie kombiniert Permeation und Eindampfung. Bei der Pervaporation werden sowohl ein Konzentrationsgradient als auch Druck als treibende Kräfte für die Trennung eingesetzt. Flüchtige organische Verbindungen werden aus einer flüssigen Zulauflösung durch eine semipermeable Membran in die Gasphase entfernt. Die Trennung der Verbindungen aus einem Flüssigkeitsgemisch wird nicht nur durch Unterschiede in ihrem Dampfdruck, sondern auch durch ihre Permeationsraten durch die Membran bestimmt. Die treibende Kraft für die Permeation ist die chemische Potentialdifferenz der Verbindungen zwischen den beiden durch die Membran getrennten Phasen.

Auf der Permeatseite der Membran wird ein Vakuum aufrechterhalten, während die Zulaufseite der Membran auf atmosphärischem oder erhöhtem Druck gehalten wird, so dass eine Druckdifferenz über der Membran entsteht, die die treibende Kraft für den Pervaporationsprozess ist. Die Verbindung(en), die die Membran durchdringt (durchdringen), verdampft (verdampfen) beim Passieren der Membran, weil der Partialdruck der durchdringenden Verbindung(en) niedriger gehalten wird als der Gleichgewichtsdampfdruck. In den meisten Fällen wird das Permeat rekondensiert.

In Abbildung 3.34 ist die Technik schematisch dargestellt.



Quelle: [63, VITO 2010]

Abbildung 3.34: Pervaporation

Es gibt verschiedene Arten von Membranen für die Pervaporation: organische Membranen, auch Polymermembranen genannt, und anorganische Membranen, auch Keramikmembranen genannt. Ein wesentlicher Nachteil von Polymermembranen ist ihre begrenzte Lösungsmittel- und Temperaturstabilität. Im Allgemeinen sind Keramikmembranen lösungsmittel- und temperaturstabil, können in einem breiten pH-Bereich eingesetzt werden und weisen sowohl eine hohe Selektivität als auch eine hohe Permeabilität auf.

Das Pervaporationsverfahren besteht nach dem weithin akzeptierten Sorptions-Diffusions-Modell aus drei aufeinander folgenden Schritten:

- spezifische Sorption in der Membranschicht einer oder mehrerer Verbindungen in der Zulaufmischung in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Membran;
- Diffusion der Verbindungen durch die Membran;
- Desorption der Verbindungen auf der Permeatseite als Dampf.

Die Pervaporation basiert nicht wie die Destillation auf einem Flüssigkeits/Dampf-Gleichgewicht, sondern auf Unterschieden in der Sorption und Diffusion der verschiedenen Verbindungen im Zulauf. Damit ist sie eine interessante Alternative zur Trennung azeotroper

Gemische, die in der Dampf- und Flüssigphase die gleiche Zusammensetzung haben oder Gemische mit ähnlichen Siedepunkten. Darüber hinaus bietet sie einen Energievorteil, da nur die permeierende Verbindung in die Gasphase überführt werden muss.

Es gibt auch ein alternatives Verfahren, das als Dampfpermeation bezeichnet wird. Bei der Dampfpermeation wird das Einsatzmaterial in Dampfform eingebracht, bevor es mit der Membran in Kontakt kommt. Diese Alternative ist besonders interessant, wenn der Zulauf aus einem früheren Prozessschritt in Dampfform stammt.

Erzielte Umweltnutzen
Bei der Entfernung flüchtiger organischer Verbindungen (einschließlich chlorierter Kohlenwasserstoffe und BTEX) aus Abwasser ist die Pervaporation mit der Adsorption und Strippung mit Aktivkohle konkurrenzfähig. Durch Pervaporation lassen sich leicht Verbindungen aus dem Wasser auf Werte unter 1 % entfernen. Höhere Konzentratreinigungsstufen sind möglich, erfordern aber eine relativ große Membranoberfläche, da die angetroffenen Flüsse relativ gering sind (geringe Antriebskraft) [63, VITO 2010].

Medienübergreifende Effekte
Die Technik hat das Potenzial, im Vergleich zur Destillation über 50 % Energie einzusparen. Bei richtiger Vorbehandlung (z.B. Mikrofiltration) in Gegenwart von suspendierten Stoffen und bei Einsatz eines Dampfpermeationsverfahrens für die Anwesenheit von Salzen sind bei der Membranreinigung keine Probleme zu erwarten - es werden also keine Chemikalien benötigt.

Betriebsdaten
Um bei der Pervaporation einen ausreichenden Fluss zu erhalten, wird normalerweise bei Temperaturen zwischen 50 °C und 100 °C gearbeitet. Typische Flüsse bei einem Pervaporationsverfahren liegen im Mittel bei etwa 1 kg/(m^2×h). Die Pervaporation ist ein relativ einfaches Verfahren. Die Parameter für die Optimierung des Verfahrens sind Temperatur, Vakuum, Zulaufgeschwindigkeit und Zulaufkonzentration.

Anwendbarkeit
Die Pervaporation/Dampfpermeation ist eine praktische und finanziell tragfähige Alternative zur Destillation beim Ablassen von Lösungsmitteln, insbesondere wenn Azeotrope abgebaut oder Flüssigkeiten mit ähnlichen Siedepunkten abgetrennt werden müssen. In solchen Fällen ist ein Hybridverfahren (Destillation kombiniert mit Pervaporation) normalerweise die wirtschaftlich sinnvollste Lösung.

Die hydrophile Pervaporation oder Dampfpermeation kann auch verwendet werden, um Wasser aus einem Reaktionsgemisch zu entfernen und so das Reaktionsgleichgewicht günstig zu verändern. Dies wird z.B. bei Veresterungsreaktionen verwendet.

Um die Minderheitsverbindung(en) aus einer Mischung zu eliminieren, sollte eine Pervaporation durchgeführt werden. In diesem Fall sind die erforderliche Membranoberfläche und die erforderliche Energie am geringsten. Die meisten Pervaporationsmembranen arbeiten optimal, wenn die permeierenden Verbindungen im Zulauf unter einem bestimmten Höchstwert liegen. Verbindungen mit hohen Siedepunkten gestalten die Pervaporation schwieriger. Sie schränken die Selektivität ein und können die Membran blockieren.

Wirtschaftlichkeit
Eine theoretische wirtschaftliche Bewertung einer hybriden Destillations-/Pervaporationsanlage für ein zu verarbeitendes Isopropanol/Wasser-Gemisch (50/50 Gew.-%) von Van Hoof et al. (2004) ergab sowohl bei Polymer- als auch bei Keramikmembranen die folgenden Kosten (geringere Kosten bei Keramikmembranen):

- Betriebskosten (hauptsächlich Energie): ~ 17 EUR/t Produkt;
- Investitionskosten: ~ 40 EUR/t Produkt;
- Instandhaltung (einschließlich Membranaustausch): ~ 13 EUR/t Produkt.

So betragen die Kosten für das Ablassen von Lösungsmitteln, die ein Azeotrop bilden, bei Verwendung eines solchen hybriden Destillations-/Pervaporationsverfahrens etwa die Hälfte der Kosten, die mit der „klassischen“ azeotropen Destillation verbunden sind.

In Anbetracht der begrenzten Umsetzung können keine Investitionskosten für eine Großanlage angeführt werden.

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für die Umsetzung sind die erheblichen Energieeinsparungen im Vergleich zu eher klassischen Technologien wie der Destillation.

Beispielanlagen
Überall auf der Welt gibt es verschiedene groß angelegte Umsetzungen, wobei sich die Mehrheit mit der Ableitung von Alkohol (Ethanol und Isopropanol) befasst. Die Kapazität der meisten Anlagen liegt zwischen 50 l/d und 300 l/d. Es handelt sich also um eher kleine Anlagen.

Beispiele für Sektoren, in denen die Pervaporation eingesetzt werden kann, sind die chemische Industrie, die pharmazeutische Industrie, der petrochemische Sektor, Raffinerien und die Produktion von Farben, Glanz und Lacken oder Druckfarben.

Referenzliteratur
[63, VITO 2010] [203, Van Hoof et al. 2004]

3.3.2.3.4.17 Strippung

Beschreibung
Bei der Abwasserstrippung wird Abwasser mit einem Gasstrom hoher Geschwindigkeit in Kontakt gebracht, um flüchtige Schadstoffe (z.B. Ammonika, Methanol) aus der Abwasserphase in die Gasphase auszutreiben. Die Schadstoffe werden wieder aus dem Strippgas entfernt, damit dieses wieder in den Prozess zurückgeführt und wieder verwendet werden kann. Indem die Oberfläche des verunreinigten Wassers deutlich vergrößert wird, werden flüchtige organische und anorganische Stoffe vom Abwasser in die Gasphase überführt. Durch die Verdampfung von Wasser wird jedoch die Abwassertemperatur, und damit die Flüchtigkeit der Verunreinigungen verringert.

Als Gase werden Luft und Dampf eingesetzt. Luftstrippung kann mit oder ohne Beheizung der Strippkolonne betrieben werden. Letztere wird bei stark flüchtigen und temperatur-empfindlichen Verbindungen eingesetzt. Die notwendige Heizenergie wird für gewöhnlich durch Nutzung der Prozesswärme geliefert. Als Alternative zur Luftstrippung wird bei Verbin-dungen, die weniger flüchtig und/oder weniger empfindlich sind, Dampfstrippung eingesetzt. Dampf wird für gewöhnlich von bereits am Standort vorhandenen Dampferzeugungsanlagen oder durch Nutzung von Abwärme erzeugt. Falls keine Dampferzeugungsanlagen existieren, ist möglicherweise eine Dampfstrippung nicht wirtschaftlich durchführbar.

Die häufigsten Strippanlagen sind:

- Füllkörperstrippkolonnen, bei denen mittels Sprühdüsen am Kopf das Abwasser über die Füllkörper verteilt wird. Das Strippgas wird im Gegenstrom durch die Füllkörper geführt. Das gereinigte Wasser wird im Bodensumpf gesammelt. Außerdem ist die Anlage mit einer Heizung für die Luft (für Luftstrippung), einem automatisierten Regelsystem und einer Abluftbehandlungsanlage (GAK-Anlage, katalytische Oxidation oder Verbrennungsofen) ausgerüstet.
- Strippbehälter, bei denen die flüchtigen Verbindungen durch Gasbläschen (Luft, Dampf) in einen Abwasser führenden Behälter gestrippt werden.

Die Ausrüstung besteht aus:

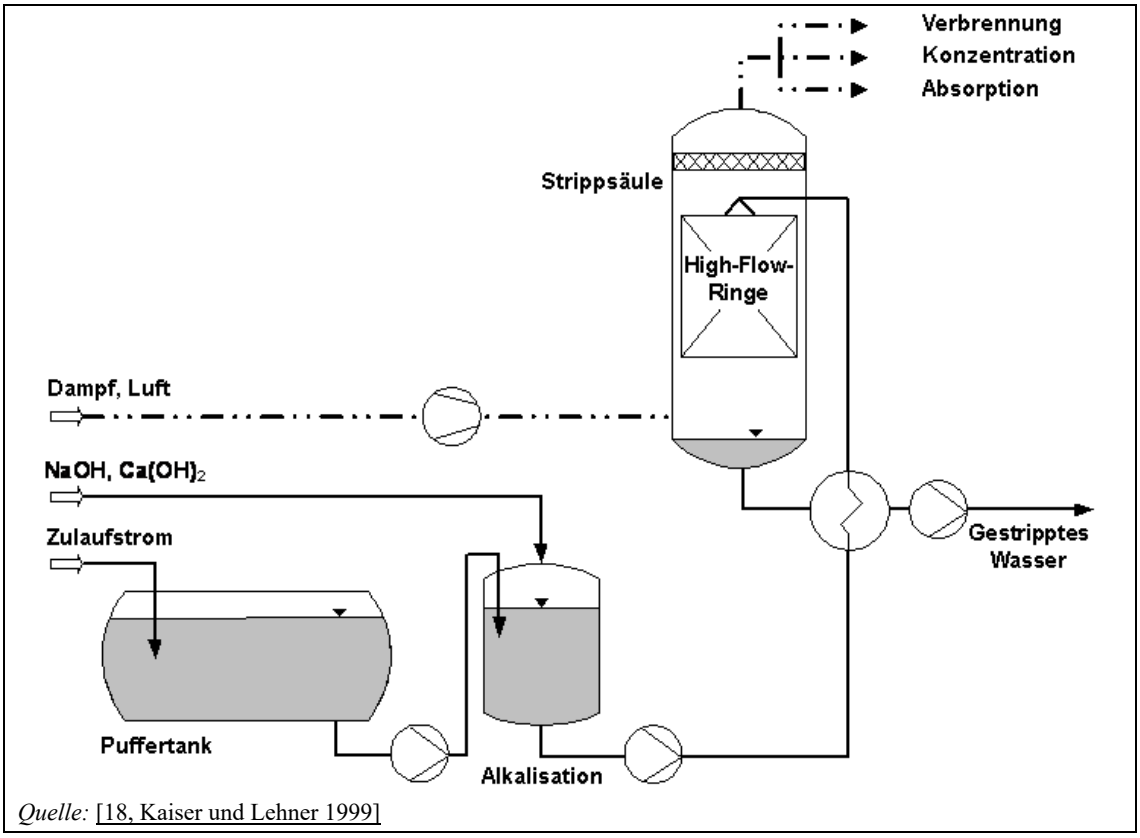
- einem Puffertank für das Abwasser,
- einem Behälter für die Vorbehandlung durch pH-Einstellung,
- im Gegenstrom betriebenen Strippkolonne(n),
- die Abwärme des nachfolgenden Stripdampfkondensators nutzenden Vorwärmer für den Zulauf,
- luft- oder wassergekühltem Kondensator,
- nachgeschalteten Anlagen zur Abgasbehandlung.

Stripper können kontinuierlich oder chargenweise betrieben werden.

Die nachfolgende Entfernung flüchtiger Schadstoffe aus der Gasphase kann bewerkstelligt werden durch:

- Adsorption auf GAK, Zeolit oder Kunstharzen (siehe Abschnitt 3.5.1.2.3),
- Adsorption in nicht wässrigen Lösemitteln und nachfolgender Desorption (siehe Abschnitt 3.5.1.2.4);
- Adsorption in wässrigen Lösungen, wie starken Säuren (um Ammoniak zu absorbieren, siehe Abschnitt 3.5.1.2.4);
- Kondensation oder Teilkondensation und nachfolgende weitere Behandlung (siehe Abschnitt 3.5.1.2.2),
- thermische Oxidation (siehe Abschnitt 3.5.1.3.5) oder katalytische Oxidation (siehe Abschnitt 3.5.1.3.6).

Die Luft- /Dampfstrippung von Ammoniak, ist als Beispiel für ein Strippverfahren in Abbildung 3.35 dargestellt.



Quelle: [18, Kaiser und Lehner 1999]

Abbildung 3.35: Strippung von Ammoniak, Luft- und Dampfstrippung

Erzielte Umweltnutzen

Die im Zusammenhang mit der Strippung erzielten Nutzen für die Umwelt sind angegeben in Tabelle 3.97.

Tabelle 3.97: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Strippung

Schadstoff	Eliminationsrate (%)		Emissionswert (mg/l)		Bemerkungen
	Luft	Dampf	Luft	Dampf	
Ammoniak	KI	KI	< 5 ([1])	KI	geringe Zulaufkonzentration und optimale Bedingungen
	KI	99 ([2])	KI	< 50 ([2, 3])	Zulauf 10 g/l
	> 92 ([4, 5])	KI	70 ([4])	KI	Filtrat aus der Behandlung von Belebtschlamm, Zulauf 500–1 200 mg/l, Zulaufmenge 19–24 m^3/h
Flüchtige organische Verbindungen	99 ([1])	KI	KI	KI	Zulaufmenge 1 m^3/h, Konzentration 2 g/l (Dichlormethan, Trichlormethan, Benzol, Toluol, Xylol, Ester, Ether)
Methanol	KI	97	KI	KI	Zulaufmenge 3,4 m^3/h, Konzentration 36 g/l
Chlormethan	KI	KI	KI	< 1 ([1])	Zulaufmenge 6 m^3/h, Konzentration > 200 mg/l
Dichlormethan	KI	99 ([1])	KI	KI	Zulaufmenge 4 m^3/h, Konzentration 5 g/l
Tetrachlormethan	90-98 ([2])	KI	KI	KI	Füllkörperkolonne, Luft/Wasser 5-35:1
1,2-Dichlorethan	65 ([2])	KI	KI	KI	Füllkörperkolonne, Luft/Wasser 35:1
Trichlorethen	69-92 ([2])	KI	KI	KI	Füllkörperkolonne, Luft/Wasser 4-35:1
	90 ([2])	KI	KI	KI	Sprüh-Belüftung
Perchloroethen	95 ([2])	KI	KI	KI	Füllkörperkolonne, Luft/Wasser 5:1
	90 ([2])	KI	KI	KI	Sprüh-Belüftung
Methylal	KI	99 ([1])	KI	KI	Zulaufmenge 4 m^3/h, Konzentration 30 g/l
BTEX	KI	> 99 ([1])	KI	KI	Zulaufmenge 400 m^3/h, Konzentration 500–1 000 mg/l BTX
Phenole	KI	99-99,6 ([6])	KI	50-200 ([6])	Zulaufmenge 7 -8 m^3/h, Konzentration 20–40 g/l

([1]) [22, BMU/LAWA 2000].
([2]) [3, Environment Agency (England und Wales) 1997].
([3]) Bei Zugabe von Lauge können mit der Strippung sauerer Gase unter Dampfeinsatz Emissionswerte von 10–15 mg/l erreicht werden [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009].
([4]) [73, Sackewitz 1999].
([5]) Die Leistung der Luftstrippung von Ammoniak hängt in hohem Maße von der Lufttemperatur und den Luft-/Wasserverhältnissen ab. Der Wirkungsgrad sinkt signifikant, wenn die Lufttemperatur sinkt. Bei 20 °C besteht ein Ammoniak-Eliminationsgrad von 90–95 %, wohingegen der Wirkungsgrad bei 10 °C auf 75 % absinkt [241, US EPA 2000].
([6]) [36, NOREC 2000].
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.

Einige Leistungsdaten sind angeführt im BVT-Merkblatt für OFC [105, COM 2006].

Medienübergreifende Effekte
Strippung wird nicht als isoliertes Verfahren eingesetzt. Es bedarf zumindest einer nachgeschalteten Abgasbehandlung. Die entfernten flüchtigen Stoffe werden entweder in einen Produktionsprozess zurückgeführt oder behandelt (Wäsche, Adsorption, thermische oder katalytische Oxidation). Allgemein gesprochen ist die Behandlung des Strippgases ein wesentlicher Verfahrensschritt und manchmal komplizierter als das Strippverfahren selbst. Für eine insgesamt effiziente Behandlung müssen Strippstufe und Strippgasbehandlung sehr sorgfältig aufeinander abgestimmt werden.

Falls die erreichten Emissionswerte für das Abwasser nicht ausreichen (siehe die erreichbaren Emissionswerte), kann eine weitere nachgeschaltete Behandlung notwendig werden.

Verbrauchsmaterialien sind angegeben in Tabelle 3.98.

Tabelle 3.98: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit Strippung

Verbrauchsmaterial	Menge	
	Luft-Strippung	Dampf-Strippung
Chemikalien zur pH-Einstellung (Säure, Natronlauge, Kalk)	Stöchiometrisch	Stöchiometrisch
Antifouling-Hilfsmittel	KI	KI
Dampf	KI	0,1–0,3 Tonne/m^3 ([1, 2])
Energie (kWh/m^3)	0,1–0,2 (mit Biofilter als Luftbehandlungstechnik) ([3]) 0,3-0,5 (mit Aktivkohle als Luftbehandlungstechnik) ([3])	680 ([4, 5])
Elektrisch	1,8 ([6, 7])	KI
Gas (Heizung) (m^3 Gas/m^3 Wasser)	0,5 ([6])	KI

([1]) [3, Environment Agency (England und Wales) 1997].
([2]) [22, BMU/LAWA 2000].
([3]) [63, VITO 2010].
([4]) [36, NOREC 2000].
([5]) einschließlich Dampferzeugung.
([6]) [73, Sackewitz 1999].
([7]) motorbetriebene Ausrüstung, wie Pumpen und Lüfter.
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.

Betriebsdaten
Überwachung
Die zu überwachenden Parameter sind:

- pH-Wert, insbesondere, wenn es sich um Ammoniak oder Schwefelwasserstoff handelt,
- Zulauf,
- Druck,
- Temperatur;
- Kontrolle des Flüssigkeitsstands,
- Rücklaufrate der Kolonne.

Anwendbarkeit
Die Strippung wird zur Abtrennung flüchtiger Verunreinigungen aus dem Abwasser eingesetzt, z. B.:

- chlorierter Kohlenwasserstoffe, wie Trichlorethen, Perchlorethen, Trichlormethan, Dichlorethan, Trichlorethan,

- Ammoniak und Schwefelwasserstoff, deren Flüchtigkeit stark von Temperatur und pH abhängig ist, deshalb ist pH-Kontrolle wesentlich (pH > 9,5 bei Ammoniak, pH 2–3 bei Schwefelwasserstoff),
- Ammoniak und Schwefelwasserstoff gemeinsam in einer zweistufigen Dampfstrippanlage [76, Ecker und Winter 2000],
- organische Lösemittel, Benzin, Dieselkraftstoff, niedrige Aromaten, Phenol, Merkaptane.

Ob Luft- oder Dampfstrippung eingesetzt wird, hängt ab von:

- der Empfindlichkeit der Verunreinigungen,
- ob die Verunreinigungen zurückgewonnen werden sollen,
- der Verfügbarkeit von Dampf,
- Sicherheitsbedingungen (nur ein Thema bei hohen Frachten von VOCs) usw.

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.99 angegeben.

Tabelle 3.99: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit Strippung

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
Verschmutzung	Wärmetauscher neigen zu Verschmutzung
Suspendierte Feststoffe	< 5 ppm

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.100 angeführt.

Tabelle 3.100: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Strippung

Vorteile	Nachteile
• Hohe Eliminationsraten • Rückgewinnung von Stoffen möglich • Geringer Druckverlust • Geringer Energieverbrauch	• Unter bestimmten Bedingungen (Eisen >5 mg/l, Wasserhärte > 800 mg/l) hohe Anfälligkeit für Verschmutzung. Deshalb Einspritzen von Antiverschmutzungs-Hilfsmitteln notwendig • Strippgas muss behandelt werden. • Häufige Reinigung der Säule erforderlich

Wirtschaftlichkeit

Ökonomische Daten im Zusammenhang mit der Strippung sind angegeben in Tabelle 3.101.

Tabelle 3.101: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit Strippung

Art der Kosten	Kosten (in Tausend) ([1])		Bemerkungen
	Luft	Dampf	
Investitionskosten	70–100 GBP (85 -120 EUR)	200–300 GBP (240 -370 EUR)	Behandlung von 50 m^3/h Abwasser
Betriebskosten	15-20 GBP (18 -24 EUR)	300-400 GBP (370 -490 EUR)	
([1]) Durchschnittlicher Wechselkurs für 1996: EUR/GBP = 0,8188. *Quelle:* [32, ETBPP 1996].			

Die Betriebskosten für die Kombination aus Strippung und thermischer Oxidation sind im BVT-Merkblatt für OFC angegeben [105, COM 2006].

Anlass für die Umsetzung
Der wichtigste Anlass für die Umsetzung besteht darin, die Produktrückgewinnung zu ermöglichen und die Emissionsgrenzwerte einzuhalten.

Beispielanlagen
Die Technik wird insbesondere in den Sektoren LVOC und OFC eingesetzt [104, COM 2003] [105, COM 2006].
Der Einsatz des Strippungsverfahrens wurde für einige Kläranlagen der Umfrage gemeldet [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013]:

- Kläranlage Nr. 1: Vorbehandlung von Abwässern aus der Herstellung von Arzneimitteln;
- Kläranlage Nr. 12: Vorbehandlung von Abwasserströmen mit hohen Konzentrationen spülbarer AOX und Lösemitteln von einem OFC-Standort;
- Kläranlage Nr. 19: Vorbehandlung von Abwässern für die Elimination von Dichlormethan.

Referenzliteratur
[3, Environment Agency (England und Wales) 1997] [18, Kaiser und Lehner 1999] [22, BMU/LAWA 2000] [32, ETBPP 1996] [36, NOREC 2000] [63, VITO 2010] [73, Sackewitz 1999] [76, Ecker und Winter 2000] [104, COM 2003] [105, COM 2006] [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013] [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009] [241, US EPA 2000]

3.3.2.3.4.18 Abwasserverbrennung

Beschreibung
Bei der Abwasserverbrennung werden organische und anorganische Verunreinigungen des Abwassers mit Luft oxidiert und gleichzeitig der wässrige Teil bei Normaldruck und einer Temperatur im Bereich zwischen 730 und 1 200 °C eingedampft, oder, wenn Katalysatoren eingesetzt werden, unterhalb dieses Bereiches. In der chemischen Industrie wird Abwasserverbrennung häufig zentral oder als Mitverbrennung in Abfallverbrennungsanlagen betrieben. Reaktionsprodukte sind, abhängig von den vorhandenen Verunreinigungen, Kohlendioxid, Wasser und andere anorganische Verbindungen (Stickstoffoxide, Schwefeloxide, Halogenwasserstoffe, Phosphate, Schwermetallverbindungen). In diesem Abschnitt wird eine Übersicht über die Abwasserverbrennung im Sektor der chemischen Industrie bereitgestellt. Allgemeinere Informationen übder die Abfallverbrennung finden sich im BVT-Merkblatt über Abfallverbrennung [108, COM 2006].

Die kombinierte Verbrennung von Flüssigkeit und Abgasen wird zusammenfassend in Abschnitt 3.5.3 behandelt (weitere Informationen finden sich im BVT-Merkblatt über Abfallverbrennung [108, COM 2006]).

Abwasserverbrennung läuft nur dann selbsttätig, wenn die organische Fracht ausreicht, um eine angemessene Energieversorgung für Verdampfung und Heizung des Wassers sicherzustellen (CSB >50 g/l). Bei geringen organischen Belastungen muss die Anlage mit Stützfeuerung betrieben werden. Die zusätzlich erforderliche Energiemenge wird verringert, indem der Wassergehalt gesenkt wird, z. B. durch vorgeschaltete Eindampfung (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.15), unter Nutzung der Abwärme. Der Einbau eines Dampfkessels kann ein günstiger Weg sein, um den zur Eindampfung notwendigen Dampf aus der Verbrennungswärme zu gewinnen [251, Ullmann's 2000].

Anlagen zur Abwasserverbrennung können als gewöhnliche Verbrennungskammer oder Wirbelbettverbrennungsöfen ausgeführt sein. Stabilität und Korrosionsbeständigkeit stellen hohe Anforderungen an das Material der Anlage. Verbrennungskammern bestehen häufig aus keramischen Stoffen.

Die Verbrennung von Abwasser kann auch in einer gewöhnlichen Abfallverbrennungsanlage durchgeführt werden - mit Abwasser als zusätzlichem Input. Um dispergierte Teilchen, die eine maximale Größe überschreiten, zu entfernen und um eine Verblockung der Düsen zu vermeiden, kann Vorbehandlung erforderlich sein.

Die Verbrennung ist oft die Behandlung der Wahl, um Abwässer aus chemischen Mehrproduktanlagen mit diversen giftigen oder sehr giftigen Abwasserströmen zu behandeln, die nicht in eine konventionelle Kläranlage geleitet werden können.

Da bei der Verbrennung von chlorierten Verbindungen die Gefahr der Bildung von Dioxin/Furan (PCDD/PCDF) besteht, werden im Allgemeinen die folgenden Betriebsbedingungen für die Verbrennung halogenierter organischer Stoffe als geeignet angesehen (diese Bedingungen sind in Kapitel IV der Richtlinie 2010/75/EU über Industrieemissionen angegeben [5, Richtlinie 2010/75/EU 2010]):

- Temperatur > 1 100 °C (850 °C bei der Verbrennung von Abfall mit weniger als 1 % halogenierten, organischen Stoffen);
- Verweildauer > 2 s;
- Sauerstoffgehalt > 3 %.

Darüber hinaus sind Bedingungen zu vermeiden, die die Bildung von Dioxinen/Furanen unmittelbar nach der Verbrennung begünstigen. Dies wird durch ein „schnelles Abschrecken“ der Nachverbrennungsgase erreicht, indem diese sehr schnell von hohen Temperaturen auf unter das Temperaturfenster der Neubildung von Dioxinen/Furanen abgekühlt werden.

Diese Maßnahmen sollen die PCDD/PCDF-Emissionen unter 0,1 ng TEQ/Nm^3 halten. Bei der Verbrennung von halogenierten VOC-Stoffen ist ein HCl-Wäscher erforderlich.

Erzielte Umweltnutzen
Die im Zusammenhang mit der Abwasserverbrennung erzielten Nutzen für die Umwelt sind angegeben in Tabelle 3.102.

Tabelle 3.102: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Abwasserverbrennung

Schadstoff	Eliminationsrate (%)	Emissionswert (mg/l)	Bemerkungen
TOC	> 99	KI	–
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor. *Quelle:* [22, BMU/LAWA 2000].			

Die erreichbaren Emissionswerte und Eliminationsraten in sind vom zu verbrennenden Abwasserstrom abhängig. Die Emissionen in die Luft und die Einleitungen von Abwasser aus der Reinigung der Abgase sind in der Richtlinie 2010/75/EU über Industrieemissionen, insbesondere durch Kapitel IV und Anhang VI geregelt [5, Richtlinie 2010/75/EU 2010]. Weitere Informationen finden sich im BVT-Merkblatt über Abfallverbrennung [108, COM 2006].

Medienübergreifende Effekte
Abwasserverbrennung führt zu Abgas (die Verbrennungsgase enthalten möglicherweise HCl, SO_X, NO_X usw.), welches abhängig von seinen Inhaltsstoffen einer weiteren Behandlung bedarf, wobei zusätzlich Abwasser und fester Abfall anfällt. Wenn das Verfahren nicht autotherm betrieben werden kann, ist Stützfeuerung notwendig. Auf der anderen Seite, wenn die Abwärme nicht rückgewonnen oder wieder verwendet werden kann, wird Abwärme in die Umwelt freigesetzt.

Verbrauchsmaterialien sind angegeben in Tabelle 3.103.

Tabelle 3.103: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit der Abwasserverbrennung

Verbrauchsmaterial	Menge
Brennstoff für Stützfeuerung (niedriger TOC-Gehalt)	KI
elektrische Energie für Pumpen, Brenner usw. (kWh/m^3)	KI
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.	

Betriebsdaten
Überwachung
Um eine fehlerfreie Funktion zu garantieren, ist während des gesamten Verfahrens eine sorgfältige Überwachung der Betriebsparameter, wie Sauerstoffgehalt, Temperatur, Gehalt an Schwefeloxiden, Stickstoffoxiden, Halogenwasserstoffen, Staub, erforderlich.

Anwendbarkeit
Verbrennung wird für gewöhnlich eingesetzt, wenn das Abwasser Verunreinigungen enthält, die biologisch nicht leicht abbaubar sind oder überhaupt nicht biologisch abbaubar sind (z. B. anorganische Inhaltsstoffe), welche die biologischen oder physikalisch-chemischen Verfahren einer nachgeschalteten Kläranlage stören oder schädliche Eigenschaften haben, die eine Einleitung in eine gewöhnliche Abwasserkanalisation nicht zulassen. Solche Inhaltsstoffe sind z. B.:

- wässrige Rückstande aus der Herstellung von Farbstoffen,
- extrem mit Salzen belastete wässrige Rückstände aus der Herstellung von Kautschuk,
- wässrige Extrakte aus der Herstellung von Pestiziden,
- wässrige Rückstände aus der Herstellung von Polyester.

Abwasserverbrennung wird gegenüber anderen Behandlungstechniken, die dem gleichen Zweck dienen bevorzugt, wenn diese nicht funktionieren oder sich als unwirtschaftlich herausstellen. Sie ist insbesondere geeignet, wenn [251, Ullmann's 2000]:

- die organischen Bestandteile nicht wieder verwendet werden können oder wenn deren Rückführung unwirtschaftlich ist;
- die Verunreinigungen aus einer Mehrkomponentenmischung bestehen, bei der ständig sowohl die Konzentration als auch das Mischungsverhältnis wechseln;
- neben organischen Inhaltsstoffen beträchtliche Mengen anorganischer Stoffe vorkommen;
- das Abwasser biologisch schwer abbaubar oder toxisch ist;
- der Salzgehalt für eine biologische Behandlung zu hoch oder diese nur nach beträchtlicher Verdünnung möglich ist;
- die Verbrennung eine Rückführung nicht zerstörbarer Stoffe des Zulaufs ermöglicht, z. B. von Salzen, oder zu wertvollen Produkten führt.

Für die Verbrennung sind im allgemeinen Abwasserströme im Bereich zwischen 2 m^3/h und 30 m^3/h mit CSB-Konzentrationen zwischen 50 000 mg/l und 100 000 mg/l geeignet. Geringere Konzentrationen erfordern Stützfeuerung.

Abwasser mit geringer Verbrennungswärme kann zur gemeinsamen Verbrennung mit Abfall in Drehrohröfen eingespritzt werden.

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.104 angegeben.

Tabelle 3.104: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der Abwasserverbrennung

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
Halogene, Schwefel	Halogen- und Schwefelgehalt erfordern spezielle Rauchgasbehandlung
Verbrennungstemperatur	Mit zunehmender Verbrennungstemperatur Zunahme von Stickstoffoxiden
Feststoffe, Salze	Können die Einspritzdüsen verstopfen, deshalb passende Ausrüstung erforderlich

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.105 angeführt.

Tabelle 3.105: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Abwasserverbrennung

Vorteile	Nachteile
• Nahezu vollständige Elimination organischer Inhaltsstoffe • Elimination der Schadstoffe auch bei hohen Salzkonzentration möglich • Abwärme kann genutzt werden	• Geringe organische Konzentrationen machen Stützfeuerung notwendig. • Fester Abfall (Boden und Flugaschen) muss entsorgt werden. • Verbrennung Schwefel- und/oder halogenhaltiger Verbindungen kann Rauchgasbehandlung erforderlich machen und so Abwasser und festen Abfall erzeugen.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für die Umsetzung der Technik besteht darin, die biologische Behandlungsstufe von besonderen CSB/AOX-Frachten mit niedriger biologischer Abbaubarkeit oder hemmenden/toxischen Wirkungen zu entlastenin.

Beispielanlagen
Die Abwasserverbrennung wird in Europa weithin eingesetzt (z.B. im OFC-Sektor).

Referenzliteratur
[5, Richtlinie 2010/75/EU 2010] [22, BMU/LAWA 2000] [108, COM 2006] [190, UBA DE 2009] [191, UBA DE 2009] [251, Ullmann's 2000]

3.3.2.3.5 Lösliche, biologisch abbaubare Verunreinigungen/ Biologische Behandlung

3.3.2.3.5.1 Übersicht

Der Hauptproduktionslinie der chemischen Industrie ist die Herstellung und der Umgang mit organischen Stoffen. Deshalb ist der größte Teil des Abwassers der chemischen Industrie mit

organischen Verunreinigungen belastet, die mehr oder weniger biologisch abbaubar und für die biologische Behandlungstechniken geeignet sind. Stoffe, die den biologischen Abbau stören können, müssen vorher entfernt werden (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4).

Bei der biologischen Behandlung werden gelöste organische Stoffe durch Mikroorganismen (Bakterien) als Oxidationsmittel abgebaut. Organische Stickstoff- und Phosphorverbindungen werden jeweils in Ammonium und Phosphat umgewandelt. Als Faustregel kann die biologische Abbaubarkeit eines Abwasserstroms mittels seines BSB/CSB-Verhältnisses (vor Behandlung) abgeschätzt werden:

- BSB/CSB < 0,2 verhältnismäßig schlecht abbaubares Abwasser,
- BSB/CSB 0,2–0,4 gut bis mäßig abbaubar,
- BSB/CSB >0,4 gut abbaubar.

Es gibt drei Arten von metabolischen Prozessen:

- aerobe Prozesse, die gelösten Sauerstoff verarbeiten,
- anoxische Prozesse, welche die biologische Reduzierung von Sauerstoffdonatoren nutzen,
- anaerobe Prozesse unter Sauerstoffabschluss.

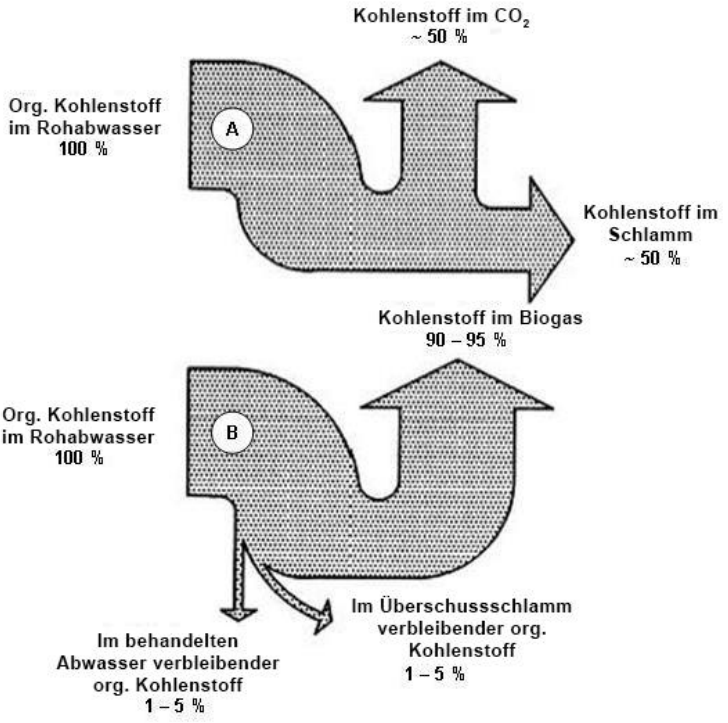
Die wichtigsten Eigenschaften dieser drei metabolischen Prozesse bei der Abwasserbehandlung sind in Tabelle 3.106 [251, Ullmann's 2000] aufgelistet.

Tabelle 3.106: Anaerobe, anoxische und aerobe Biologie und spezifische, für gewöhnlich damit verbundene Prozessparameter

Parameter	Anaerob	Anoxisch	Aerob
Gelöster Sauerstoff (mg/l)	0	0	> 0
Energieverbrauch	gering	gering	hoch
Entstehung von Schlamm	gering	hoch	hoch
Empfindlichkeit gegenüber toxischen Stoffen	hoch	gering	gering
CSB-Eliminationsrate	< 85 % ([1])	unterschiedlich, abhängig von Denitrifikation	> 85 %
Stickstoff-Eliminationsrate	0	45–90 % (Nitrifikation als erste Stufe erforderlich)	Mäßig (Assimilation von N in Biomasse)
Eignung als Vorbehandlung	Ja	Ja	Ja
Eignung als abschließende Behandlungsstufe	nein	nein	Ja

([1]) normaler Wert, kann bei speziellen Anwendungen höher sein (siehe Abschnitt 3.3.2.3.5.2 erreichbare Emissionswerte/Eliminationsraten).

In Abbildung 3.36 ist die Kohlenstoff-Bilanz aerober und anaerober Prozesse vergleichend dargestellt.



Quelle: [251, Ullmann's 2000]

Abbildung 3.36: Kohlenstoff-Bilanzen des aeroben (A) und anaeroben (B) mikrobiologischen Abbaus organischer Verbindungen

Ein Vorteil der biologischen Abwasserbehandlung – unabhängig von der Art des metabolischen Prozesses – ist die mehr oder weniger schnelle Verfügbarkeit der Mikroorganismen für ein breites Spektrum von Nährmedien.
In den folgenden Abschnitten werden in der chemischen Industrie übliche biologische Behandlungstechniken behandelt.

3.3.2.3.5.2 Anaerobe Behandlung

Beschreibung
Bei der anaeroben Abwasserbehandlung werden organische Abwasserinhaltsstoffe mit Hilfe von Mikroorganismen unter Luftabschluss zu einer Reihe von Produkten, wie Methan, Kohlendioxid, Sulfid usw. umgewandelt. Das Biogas besteht zu etwa 70 % aus Methan, 30 % Kohlendioxid und anderen Gasen, wie Wasserstoff und Schwefelwasserstoff (Beispiele für Biogas-Zusammensetzungen sind in [63, VITO 2010] angeführt). Das Verfahren wird in luftdichten gerührten Reaktorbehältern durchgeführt, die Mikroorganismen werden als Biomasse (Schlamm) im Behälter zurückgehalten.

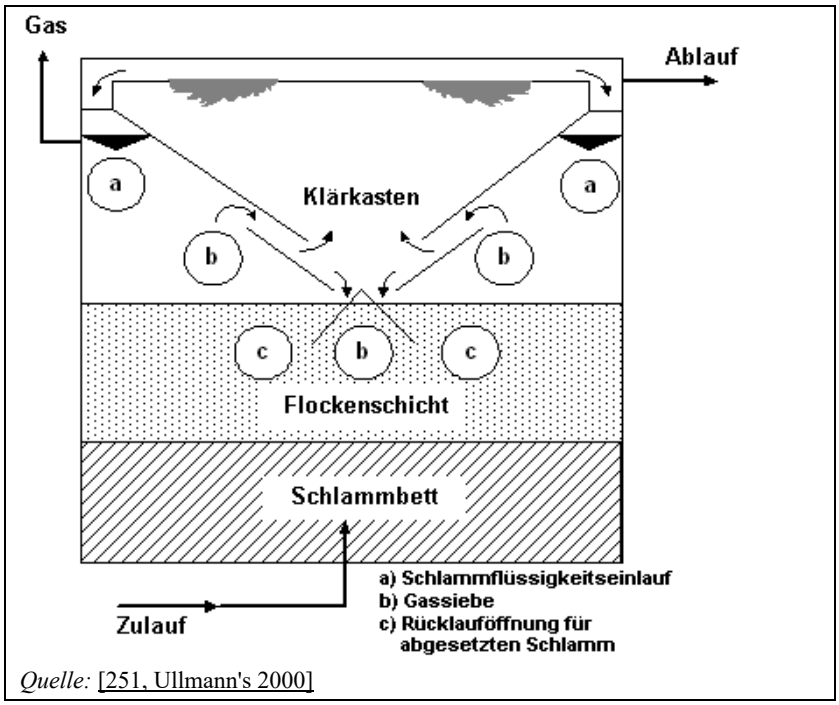
Mehrere Reaktortypen stehen zur Verfügung. Die am häufigsten eingesetzten sind:

- anaerober Kontaktreaktor (ACR),
- UASB-Reaktor (aufwärts durchflossenes Schlammbett),
- Festbettreaktor,
- Wirbelbett-Reaktor.

Beim **anaeroben Kontaktverfahren (ACP)** wird das Abwasser mit dem zurückgeführten Schlamm gemischt und in einem geschlossenen Reaktor vergärt. Das Abwasser-/Schlamm-

Gemisch wird außerhalb des Reaktors getrennt (Sedimentation, siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.4, oder Vakuumflotation, siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.5) und der Überstand einer weiteren nachgeschalteten Behandlung zugeleitet. Der anaerobe Schlamm wird in den Reaktor zurückgeführt [1, Metcalf and Eddy 1991].

Beim **UASB-Verfahren** wird das Abwasser am Boden des Reaktors zugeführt, von wo aus es aufwärts durch ein Schlammbett strömt, das aus biologisch gebildeten Körnern oder Partikeln besteht. Die entstehenden Gase sorgen für eine Vermischung des Abwassers. Die Abwasserphase fließt in eine Absetzkammer, wo die festen Inhaltsstoffe abgetrennt werden. Die Gase werden am oberen Ende des Reaktors in Domen gesammelt [1, Metcalf and Eddy 1991]. Das Prinzip ist in Abbildung 3.37dargestellt.



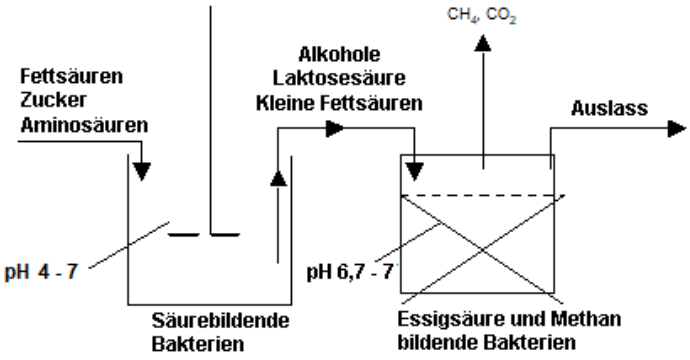
Quelle: [251, Ullmann's 2000]

Abbildung 3.37: UASB-Verfahren

Beim **Festbett-** oder **Anaerobfilter-Verfahren** fließt das Abwasser (abhängig vom Feststoffgehalt des Zulaufs) aufwärts oder abwärts durch eine mit verschiedenen Arten fester Materialien gefüllte Säule, auf denen die anaeroben Mikroorganismen wachsen und zurückgehalten werden [1, Metcalf and Eddy 1991].
Beim **Wirbelbett-Verfahren** wird das Abwasser aufwärts durch ein Bett aus einem geeigneten Medium (Sand, Kohle, Polyethylen usw.) gepumpt, auf dem sich in einem Biofilm ein biologischer Aufwuchs gebildet hat. Der Ablauf wird, zur Verdünnung des zulaufenden Abwassers und zur Aufrechterhaltung des Wirbelbett-Zustands und um einen ausreichenden Fluss aufrecht zu erhalten, zurückgeführt [1, Metcalf and Eddy 1991].

Überschüssige Biomasse wird von der Oberfläche abgetragen und nach dem Bioreaktor behandelt. Da die Träger des Biofilms für eine hohe Biomassekonzentration innerhalb des Reaktors sorgen, ist eine Schlammrückführung nicht erforderlich. Der Vorteil dieser Art der anaeroben Behandlungsverfahren besteht im bei gleicher Leistung verringerten Raumbedarf. Das System ist unempfindlicher gegenüber vorübergehenden Belastungsspitzen, die ansonsten toxische Einleitungen verursachen könnten.

Um den Wirkungsgrad der anaeroben Behandlung zu steigern, wird in Abbildung 3.38 ein zweistufiges Verfahren vorgestellt.



Quelle: [251, Ullmann's 2000].

Abbildung 3.38: Zweistufiges anaerobes Behandlungsverfahren

Erzielte Umweltnutzen

Die im Zusammenhang mit der anaeroben Behandlung erzielten Nutzen für die Umwelt sind angegeben in Tabelle 3.107.

Tabelle 3.107: Eliminationsraten im Zusammenhang mit der anaeroben Behandlung

Verfahren	CSB-Zulauf (g/l)	Verweilzeit (h)	Organische Fracht (kg/(m³×d))	CSB-Elimination (%)
Anaerobes Kontaktverfahren	1,5–5	2–10	0.48–2,40	75–90
UASB	5–15	4–12	4,00–12,0	75–85
Festbett	10–20	24–48	0,96–4,81	75–85
Wirbelbett	5–10	5–10	4,81–9,62	80–85
Quelle: [1, Metcalf and Eddy 1991].				

Der CSB-Eliminationsgrad ist stark von der biologischen Abbaubarkeit der für die CSB-Fracht verantwortlichen organischen Stoffe abhängig. Deshalb ist die wichtigste Anforderung für eine anaerobe Behandlung – wie für alle biologischen Behandlungen – dass der Anfall nicht abbaubarer Abwasserströme so weit wie möglich vermieden wird.

In Kombination mit nachgeschalteter aerober Behandlung werden die in Tabelle 3.108 angeführten Gesamteliminationsraten erreicht.

Tabelle 3.108: Eliminationsraten im Zusammenhang mit der anaeroben Behandlung in Kombination mit nachgeschalteter aerober Behandlung

Schadstoff	Eliminationsrate (%)
BSB	99–99,8
CSB	95–97

Medienübergreifende Effekte

Anaerobe Verfahren werden für gewöhnlich als biologische Hochlaststufen betrieben, die eine zusätzliche nachgeschaltete biologische (aerobe) Behandlung erfordern. Der Vorteil der anaeroben Vorbehandlung besteht in der bei dem Verfahren anfallenden geringen Überschussbelebtschlammmenge - etwa 10 % im Vergleich zum aeroben Belebungsverfahren. Auf diese Weise wird der Hauptteil der abbaubaren organischen Fracht (75–85 %) mit einem

Zehntel des normalerweise (aerob) anfallenden Überschussschlamms eliminiert. Im Vergleich zu aeroben Techniken müssen nur 10 % des Abfalls entsorgt werden.

Der anaerobe Abbauprozess führt zu einer Mischung von Methan und Kohlendioxid in einem Verhältnis von 1 - 3 : 1 und liefert damit ein energiereiches brennbares Gas, das für gewöhnlich als Ersatzbrennstoff oder zur Energieversorgung anderer Einrichtungen eingesetzt wird. Der Energieverbrauch ist im Vergleich zu aeroben Verfahren deutlich geringer, da keine Energie für die Versorgung des Reaktors mit Luft oder Sauerstoff, sondern nur für wirksames Rühren notwendig ist. Insgesamt trägt dies zur Kohlendioxidminderung bei.

Das Entstehen brennbarer Gase und die Bildung von Metaboliten, wie kurzkettige Carbonsäuren, machen den Einsatz geschlossener Anlagen zur Vermeidung ausströmender Gerüche unvermeidbar. Bei einer nachgeschalteten Behandlung ist die Geruchsminderung eine wesentliche Notwendigkeit.

Betriebsdaten
Überwachung
Die Überwachung einer biologischen Kläranlage ist in 3.2.2.1 beschrieben.

Anwendbarkeit
Anaerobe Abwasserbehandlung wird im Wesentlichen nur zur Vorbehandlung von Abwasser mit hoher organischer Belastung (>2 g/l) und mehr oder weniger konstanter Zusammensetzung eingesetzt [251, Ullmann's 2000]. Sie ist hauptsächlich in Bereichen mit gleichmäßig anfallenden Abwasserströmen mit hohen BSB-Frachten anwendbar.

Die anaerobe Behandlung von Industrieabwasser hat in den zurückliegenden Jahren aufgrund steigender Energiekosten und Problemen mit der Entsorgung des bei aeroben Behandlungsverfahren gebildeten Überschussschlamms zunehmend an Bedeutung gewonnen. Man bemüht sich nun, unter Nutzung des Vorteils der Bildung von Biogas, die organischen Verunreinigungen so weit möglich ohne externe Energiequellen zu eliminieren. Der gewünschte Reinheitsgrad wird dabei schließlich mit Hilfe nachfolgender aerober biologischer Klärstufen erreicht [251, Ullmann's 2000].

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.109 angegeben.

Tabelle 3.109: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der anaeroben Behandlung

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
Temperatur	20–40 °C
pH-Wert	6,5–7,5, pH > 8 stoppt Methan bildende Prozesse
Toxische Stoffe	Die Einführung toxischer Stoffe ist zu vermeiden, da Prozess empfindlich ist

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.110 angeführt.

Tabelle 3.110: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der anaeroben Behandlung

Vorteile	Nachteile
• im Vergleich zu aeroben Verfahren geringer Energieverbrauch • Anfall eines energiereichen Gases. Als Brennstoff geringer Qualität ist dies wahrscheinlich ausschließlich am Standort einsetzbar. • Vergleichsweise (zum aeroben Verfahren) geringe Klärschlammmenge (ein Zehntel des aeroben Verfahrens) (siehe) • In Gegenwart von Sulfat oder organischen Schwefelverbindungen werden Schwermetallverbindungen zu Sulfiden umgewandelt und gefällt • Keine Aerosolbildung und keine Strippung flüchtiger Stoffe (im Gegensatz zu aeroben Verfahren)	• Hohe Empfindlichkeit gegenüber toxischen Stoffen. Dies kann bei Auftreten toxischer Stoffe zu erhöhten Einleitungen von Belebtschlamm führen. • Anfall toxischer, entflammbarer und geruchsintensiver Abgase möglich. • Sehr langsame Startphase. • Eliminationsrate nicht für Endbehandlungstufe geeignet (CSB-Elimination für gewöhnlich < 85%), deshalb weitere Behandlung notwendig

Wirtschaftlichkeit
Ökonomische Daten im Zusammenhang mit der anaeroben Behandlung sind angegeben in Tabelle 3.111.

Tabelle 3.111: Wirtschaftliche Aspekte im Zusammenhang mit der anaeroben Behandlung

Art der Kosten	Kosten	Bemerkungen
Investitionskosten	1 000 000 EUR ([1])	UASB-Reaktor (Volumen: 500 m^3, Industrieabwasser mit einer CSB-Konzentration von 3 000 mg/l, volumetrische Fracht: 5 kg CSB/(m^3×d))
Betriebskosten	0,3/m^3 NLG (0,14/m^3 EUR) (20 000 NLG/Jahr (9 070 EUR/Jahr)) ([2])	206 m^3/d, CSB-Rohfracht 7 300 kg/d oder 35 g/l
Nutzen (Biogas)	210 000 NLG/Jahr (95 300 EUR/Jahr) ([2])	206 m^3/d, CSB-Rohfracht 7 300 kg/d oder 35 g/l
	1,5 Mio. NLG/Jahr (0,68 Mio. EUR/Jahr) ([2])	Im Vergleich zur Verbrennung des Überschussschlamms
([1]) [63, VITO 2010]. ([2]) [38, Biothane 2000]. Fester Wechselkurs ab Januar 1999: EUR/NLG = 2,204.		

Eine wirksame Verminderung organischer Verunreinigungen geht mit dem Anfall eines als Brennstoff einsetzbaren Biogases und einer beträchtlichen Verminderung des Überschussbelebtschlamms einher. Unter der Vorraussetzung, dass das Biogas eingesetzt werden kann, beeinflussen sich ökologische und ökonomische Daten gegenseitig. Beim Vergleich einer anaeroben Behandlung und abschließender niedrig belasteter aerober Behandlung mit einer hoch belasteten abschließenden aeroben Behandlung einschließlich der damit verbundenen Kosten (Schlammverbrennung oder Deponierung), kommt es langfristig zu einer win-win-Situation.

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für die Umsetzung ist die Vorbehandlung von Abwässern mit hohen CSB-/BSB-Frachten vor der aroben Behandlung.

Beispielanlagen
Die anaerobe Behandlung wird im chemischen Industriesektor beispielsweise in Deutschland eingesetzt.

Referenzliteratur
[1, Metcalf and Eddy 1991] [38, Biothane 2000] [63, VITO 2010] [251, Ullmann's 2000]

3.3.2.3.5.3 Biologische Elimination von Schwefelverbindungen/Schwermetallen

Beschreibung

Die biologische Elimination von Schwermetallen und Schwefelverbindungen stellt eine besondere Anwendung der anaeroben Behandlung dar. Das dreistufige Verfahren besteht aus:

- der biologischen Reaktion von Sulfat oder anderen oxidierten Schwefelverbindungen zum Sulfid mit Hilfe sulfatreduzierender Bakterien,
- der nachfolgenden Reaktion von Schwermetallen mit Sulfid und Fällung der Schwermetallsulfide,
- einer zweiten biologischen Reaktion zur Elimination des überschüssigen Sulfids und seiner Umwandlung zu Schwefel.

Das Verfahren nutzt die im Vergleich zu ihren Hydroxiden deutlich niedrigere Löslichkeit von Metallsulfiden.

In Abbildung 3.39 ist ein Beispiel für eine Behandlungsanlage dargestellt.

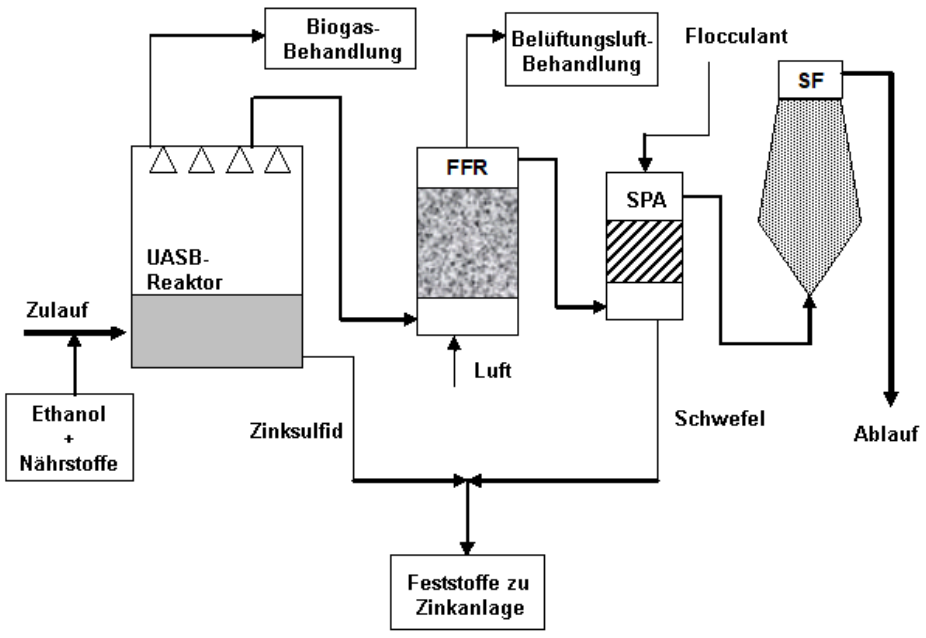


Abbildung 3.39: Verfahrensfließbild einer Anlage zur biologischen Behandlung von Metallen und Sulfat

Die wichtigsten Komponenten einer Anlage zur biologischen Elimination von Schwefelverbindungen/Schwermetallen sind:

- der UASB-Reaktor, in dem die biologische Reduzierung von Sulfat zum Sulfid stattfindet,
- die Behandlungsanlage für das Biogas, um das aus dem UASB-Reaktor anfallende Abgas zu nutzen oder zu behandeln,
- der Biofilm-Reaktor, in dem Sulfid aerob in Schwefel umgewandelt wird und die Bakterien auf dem Trägermaterial fixiert werden,
- der Schrägklärer zur Abtrennung des Schwefels,
- die abschließende Reinigungsanlage, z. B. ein kontinuierlich gereinigter Sandfilter.

Das biologische Verfahren benötigt Elektronendonatoren. Diese werden für gewöhnlich durch den im Abwasser enthaltenen CSB geliefert. Wenn der CSB-Gehalt nicht ausreicht, müssen Elektronendonatoren zugegeben werden. Mögliche Elektronendonatoren sind z. B.:

- Wasserstoff,
- Stärke,
- Ethanol,
- Ameisensäure,
- Acetatester oder -salze,
- Propionsäureester oder –salze,
- Laktate.

Neben diesen können Chemikalienrückstände als Elektronendonatoren eingesetzt werden, wie:

- Holzstaub,
- Melasse.

Wenn der Zulauf neutralisiert werden muss, kann ein Teil des Abwassers nach dem Schrägklärer oder dem Sandfilter zurückgeführt werden, da die Umwandlung von Sulfid zum Schwefel die Säurekapazität (Alkalinität) erhöht.

Die Behandlung des Biogases aus dem UASB-Reaktor und der Entlüftung des Biofilm-Reaktors ermöglicht einen geruchsfreien Anlagenbetrieb.

Erzielte Umweltnutzen
Die erzielte Nutzen für die Umwelt im Zusammenhang mit der biologischen Elimination von Schwefelverbindungen/Schwermetallen sind angeführt in Tabelle 3.112.

Tabelle 3.112: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der biologischen Elimination von Schwefelverbindungen/Schwermetallen

Schadstoff	Eliminations-grad (%)	Emissions-wert (mg/l)	Bemerkungen
Zink	99,8 (1)	0,05–0,15	Zulauf 100 mg/l
Cadmium	> 99 (1)	< 0,01	Zulauf 1 mg/l
Sulfat	94 (2)	75	Zulauf 1 170 mg/l, in Gegenwart von Schwermetallen

(1) [40, de Vegt and Buisman 1996].
(2) [39, Buisman 1991].

Medienübergreifende Effekte
Rückstände des Behandlungsverfahrens sind:

- Schwermetallsulfide, vermischt mit dem Überschussschlamm des UASB-Reaktors, falls Schwermetalle im Abwasserstrom vorhanden sind,

- Schwefel, zumeist vermischt mit Feststoffen aus dem Schrägklärer.

Das Sulfid kann, in Abhängigkeit von der Art der Schwermetalle, wieder verwendet werden, um das Metall zurückzugewinnen. Die Schwefelfraktion, falls getrennt zurückgewonnen, entsteht als Schwefelkuchen, der aus 60 % Trockenmasse mit einer Reinheit von bis zu 95 % besteht. Er kann zur Herstellung von Schwefelsäure in Schwefelsäureanlagen eingesetzt werden, indem die Einrichtungen zur Verbrennung von ‚Abfallschwefelsäuren' oder Slurries genutzt werden.

Das Verfahren arbeitet, aufgrund der aus Sicherheitsgründen erforderlichen Behandlung des Biogases und der Entlüftung, ohne Geruchsemissionen. Die üblichen Quellen der Lärmentstehung sind gekapselte Pumpen und Ventile.

Die biologische Elimination von Schwefelverbindungen/Schwermetallen bedingt den Verbrauch von Energie, kann aber auch den Verbrauch von Neutralisationsmitteln, Elektronendonatoren oder Flockungshilfsmitteln implizieren.

Betriebsdaten

Überwachung

Der Wirkungsgrad des Behandlungsverfahrens wird durch die richtige Säurekapazität (Alkalinität) und ein optimales CSB/Sulfat-Verhältnis (mindestens 1 : 1) beeinflusst. Die Überwachung des zulaufenden Abwasserstroms auf pH-Wert und CSB-Gehalt ist deshalb ein wichtiger Punkt. Es ist auch unerlässlich, dass der Zulauf frei von Feststoffen ist, welche die schwefelaktiven Bakterien schädigen oder deren Wachstum hemmen. Deshalb müssen dem Zulauf solche Stoffe ferngehalten werden. Der Ablauf wird auf die behandelten Schadstoffe überwacht, wie Schwermetalle, Sulfat, CSB usw.

Anwendbarkeit

Dieses biologische Behandlungsverfahren ist bei allen Abwasserströmen anwendbar, die beträchtliche Mengen Sulfat enthalten. Während eine Sulfatelimination ohne Anwesenheit von Schwermetallverbindungen möglich ist, ist für die Verminderung von Schwermetallen ausreichend Sulfat notwendig, damit die notwendige Menge an Sulfid für die Fällungsreaktion geliefert wird. Das Vorhandensein eines ausreichenden CSB-Gehalts erhöht die Wirksamkeit. Eine mögliche Anwendung ist zum Beispiel Abwasser aus der Herstellung von Viskosefasern, mit Zink, Sulfat und Sulfid als Hauptschadstoffen.

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.113 angegeben.

Tabelle 3.113: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der biologischen Elimination von Schwefelverbindungen/Schwermetallen

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
Verweildauer	6 h beim UASB-Reaktor ([1])
CSB-/Sulfat-Verhältnis	1 : 1, falls der CSB-Gehalt zu niedrig ist, müssen Elektronendonatoren zugefügt werden
Dosierung von Flockungshilfsmitteln in den Schrägklärer (Entfernung des Schwefels)	Dosierung von Flockungshilfsmitteln muss optimal auf den Schrägklärer eingestellt sein, um eine stabile Betriebsweise zu erhalten
([1]) [39, Buisman 1991].	

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.114 angeführt.

Tabelle 3.114: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der biologischen Elimination von Schwefelverbindungen/Schwermetallen

Vorteile	Nachteile
• Behandlung von Sulfat ohne Zugabe von Fällungschemikalien. • Gleichzeitige Entfernung von Schwermetallen und Sulfat möglich. • Schwermetalle werden als Sulfide vom Abwasser abgetrennt und können wieder verwendet werden • Metallsulfide haben geringere Löslichkeit als die entsprechenden Hydroxide, so dass größerer Abwasseranfall bewältigt werden kann. • Am Ende der Kette entsteht Schwefel, der als Rohstoff in Produktionen wieder eingesetzt (z.B. Herstellung von Schwefelsäure) oder zurückgewonnen werden kann. • Auch CSB und Nitrat können eliminiert werden. • Stabiles Verfahren, Schwankungen und Störungen beim Abwasserstrom beeinflussen den Wirkungsgrad kaum.	• Häufig zusätzlicher CSB als Elektronendonator notwendig. Das erhöht die Betriebskosten. • Vermischung der Metallsulfide und dem biologischen Schlamm im UASB-Reaktor. • Elimination von Schwermetallen ohne Sulfat nicht möglich.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für die Umsetzung ist die Einhaltung der Rechtsvorschriften zur Qualität der Vorfluter und zur Rückgewinnung von Stoffen für die Wiederverwendung.

Beispielanlagen
Die Chemiewerke in Lenzing und Glanzstoff in Österreich, die Viskosefasern herstellen, siehe BVT-Merkblatt für [106, COM 2007].

Referenzliteratur
[39, Buisman 1991] [40, de Vegt and Buisman 1996] [106, COM 2007]

3.3.2.3.5.4 Aerobe Behandlung

Beschreibung
Bei der aeroben Behandlung werden gelöste organische Stoffe mit Sauerstoff unter Nutzung des Metabolismus von Mikroorganismen biologisch oxidiert. In Gegenwart von gelöstem Sauerstoff – der als Luft oder Reinsauerstoff eingedüst wird – werden die organischen Bestandteile in Kohlendioxid, Wasser (mineralisiert) oder andere Metaboliten und Biomasse (Belebtschlamm) umgewandelt.

Toxische Abwasserinhaltsstoffe können den biologischen Prozess hemmen. Repräsentative Daten in Bezug auf die Schwellenkonzentration.en für erkennbaren Schaden an Belebtschlamm sind in Tabelle 3.115 dargestellt. Die Akklimatisierung der bakteriellen Gemeinschaft ist jedoch ein wichtiger Faktor und kann die Schwellenhemmkonzentration beeinflussen.

Tabelle 3.115: Schwellenkonzentration einiger repräsentativer, für Belebtschlamm toxischer Stoffe

Stoff	Hemmkonzentration (mg/l)
Cadmium (Cd^{2+})	2–5
Bichromat (CrO_4^{2-})	3–10
Kupfer (Cu^{2+})	1–5
Nickel (Ni^{2+})	2–10
Zink (Zn^{2+})	5–20
Chlor (Cl_2)	0,2–1
Zyanid (CN^-)	0,3–2
Mineralöle	> 25
Phenole	200–1 000
Schwefelwasserstoff/Sulfid	5–30
Quelle: [251, Ullmann's 2000]	

Die potentielle Toxizität eines Stoffes in einer biologischen Kläranlage ist keine vorgegebene Konstante, sondern von den Systembedingungen und den vorhandenen Organismen abhängig. Der Ausdruck Toxizität bezieht sich auf eine Wechselwirkung zwischen Stoff und Mikroorganismus. Bei gleichmäßig geringen Zulaufkonzentrationen toxischer Stoffe verschwindet die hemmende Wirkung bald aufgrund von Adaptation und führt zum Wachstum von Mikroorganismen mit einer größeren Resistenz und einem höheren Abbaupotential [251, Ullmann's 2000].

Übliche aerobe biologische Behandlungstechniken sind:

- Vollständig durchmischtes Belebungsverfahren,
- Biomembranverfahren,
- Tropfkörper- oder Perkolationsfilterverfahren,
- Wirbelschichtverfahren,
- Biofilter-Festbettverfahren.

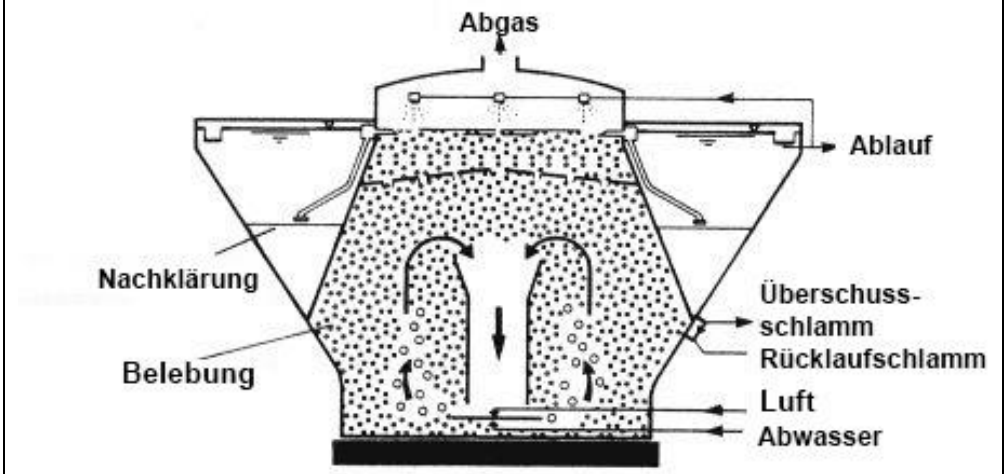
Das **vollständig durchmischte Belebungsverfahren** ist heutzutage ein in der chemischen Industrie häufig eingesetztes Verfahren und als solches die häufigste Behandlungstechnik für biologisch abbaubares Abwasser (siehe auch Abschnitt 3.3.3.1). Die Mikroorganismen werden als Suspension im Abwasser gehalten und das gesamte Gemisch mechanisch belüftet. Die Belebtschlammmischung wird einer Trennanlage zugeführt, von wo aus der Schlamm zum Belebungsbecken zurückgeführt wird. Trennanlagen können sein:

- Sedimentations- oder Absetzbecken, (siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.4);
- Entspannungsflotationsanlagen, (siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.5);
- MF- oder UF-Membranbelebungsanlagen (siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.7; Ausführungen zu einem Membranbioreaktor finden sich im Absatz unten).

Das vollständig durchmischte Verfahren wird in mehreren Varianten betrieben, abhängig von der Abwassermenge, dem zur Verfügung stehenden Platz, den Anforderungen an die Abluftemissionen usw. Varianten sind beispielsweise:

- das Oxidationsmittel: Luft oder Reinsauerstoff, wobei letzterer den Vorteil geringerer Strippeffekte und geringerer Geruchsfreisetzungen (da weniger Gas durch das Abwasser geblasen wird) und einer schnelleren und wirksameren biologischen Reaktion bietet;
- die Belüftungskammer: ein mehr oder weniger flaches Biologiebecken oder eine Turmbiologie. Letztere haben den Vorteil eines höheren Abbaugrads, da durch eine hohe Abwassersäule kleinere Luftbläschen aufsteigen und damit den Stoffaustausch Luft/ Abwasser beträchtlich verbessern, siehe Abbildung 3.40;

- die Nachklärstufe: Sedimentation oder Membranfiltration (Membranbioreaktor, siehe unten), wobei letztere weniger Platzbedarf hat, erstere wahrscheinlich durch eine abschließende Flotationsstufe zu ergänzen ist.



Quelle: [251, Ullmann's 2000]

Abbildung 3.40: Beispiel für eine Turmbiologie

Das Biomembranverfahren, eine Kombination eines biologischen Belebungsverfahrens und Membrantrennverfahrens, ist ein für kommunales und industrielles Abwasser eingesetztes biologisches Behandlungsverfahren (siehe insbesondere Abschnitt 3.3.3.2). Unterschiedliche Varianten dieses Verfahrens sind:

- äußerer Kreislauf zwischen Belebungsbecken und Membranmodul,
- Eintauchen des Membranmoduls in den belüfteten Belebtschlammbehälter, wobei der Ablauf durch eine Hohlfasermembran filtriert wird. Die Biomasse bleibt im Behälter. Diese Variante verbraucht weniger Energie und führt zu kompakteren Anlagen.

Diese Varianten sind zusammen mit dem konventionellen Belebungsverfahren in Abbildung 3.41 dargestellt.

Verschmutzung, als Hauptproblem von Membranen, wird verringert durch Belüftung und Rückspülen der Membran bei jeweils auf jede Behandlungsanlage abzustimmenden spezifischen Bedingungen.

Als physikalische Barriere ermöglichen die Membranen eine Rückhaltung der Biomasse im Behälter. Dies führt zu:

- hohen Schlammkonzentrationen (AFS etwa im Bereich von 5–15 g/l) [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009] [242, VEOLIA 2010] [243, SIEMENS 2007];
- hohem Schlammalter (oder mittlerer Zellverweilzeit).

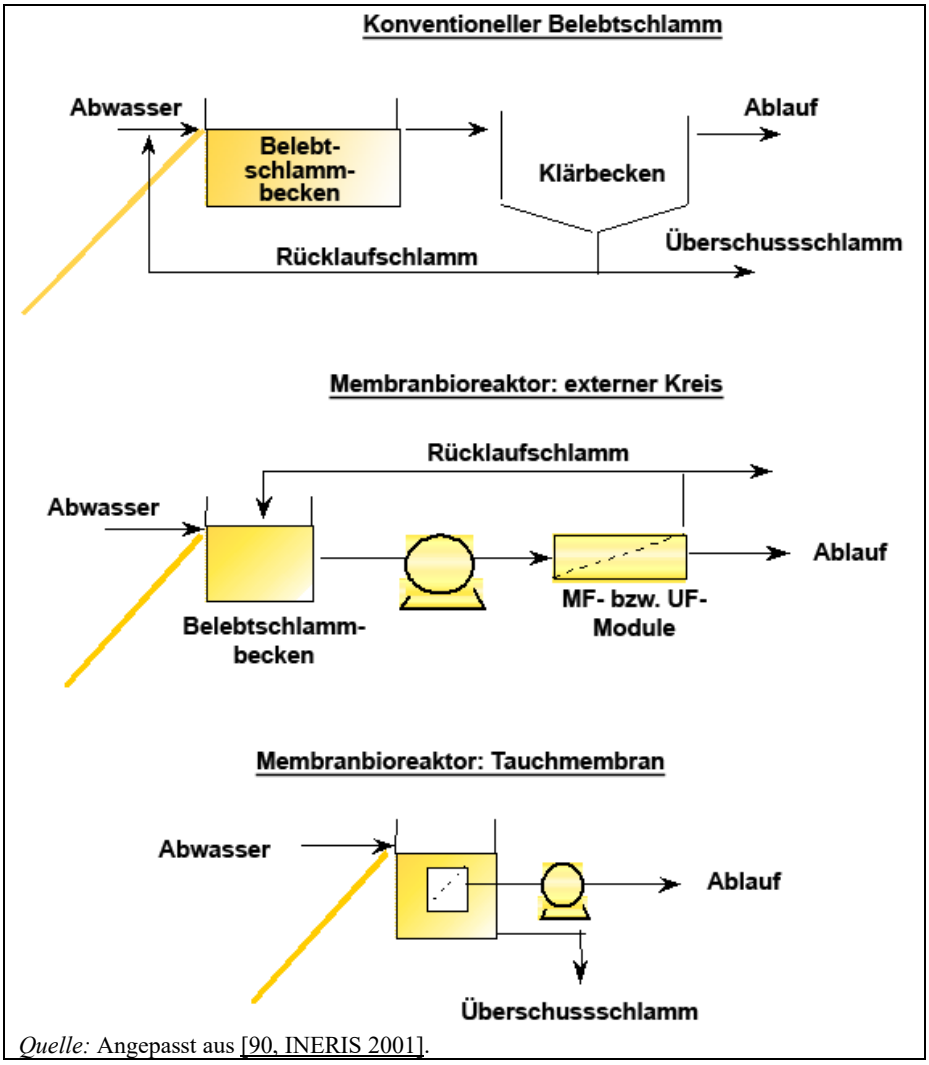
Ein Membranbioreaktor ist eine kompakte Anlage (bis zu 5 mal kompakter als eine konventionelle Belebtschlammanlage, Membranmodule ersetzen das Nachklärbecken), der bedeutend weniger Überschussschlamm produziert. Auf der anderen Seite kann jedoch durch die Pumpen der Energieverbrauch bedeutend höher sein als bei einem konventionellen Belebungsverfahren. Der Verbrauch von Chemikalien für die Reinigung der Membranen sowie der Austausch der Membranen führen im Vergleich zu konventionellen Belebtschlammanlagen zu höheren Betriebskosten für Membranbioreaktoren.

Beim **Tropfkörper- oder Perkolationsfilterverfahren** sind die Mikroorganismen auf einem gut permeablen Medium fixiert, durch welches das Abwasser tropft - oder perkoliert. Das

Filtermedium besteht für gewöhnlich aus Gestein oder verschiedenen Kunststoffsorten. Abbildung 3.42 zeigt ein Übersichtsschema.

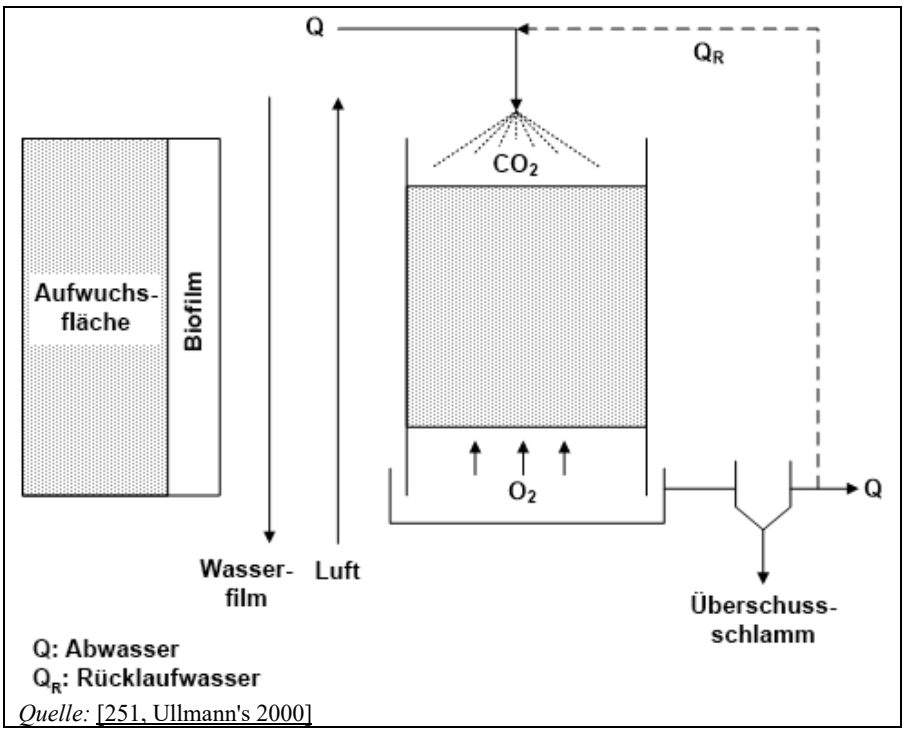
Die Flüssigkeit wird in einem Entwässerungssystem gesammelt und in einen Absetzbehälter weitergeleitet. Ein Teil der Flüssigkeit wird zurückgeführt, um die Konzentration des zulaufenden Abwassers zu verdünnen.

Das **Wirbelbettverfahren** wird so betrieben, wie dies bereits für die anaerobe Behandlung beschrieben wurde (siehe Abschnitt 3.3.2.3.5.2), mit dem Unterschied, dass Luft oder Sauerstoff zugeführt wird und an Stelle von anaeroben aerobe Bakterien auf dem Biofilm fixiert sind. Der Vorteil dieser Art der anaeroben Behandlungsverfahren besteht im bei gleicher Leistung verringerten Raumbedarf.



Quelle: Angepasst aus [90, INERIS 2001].

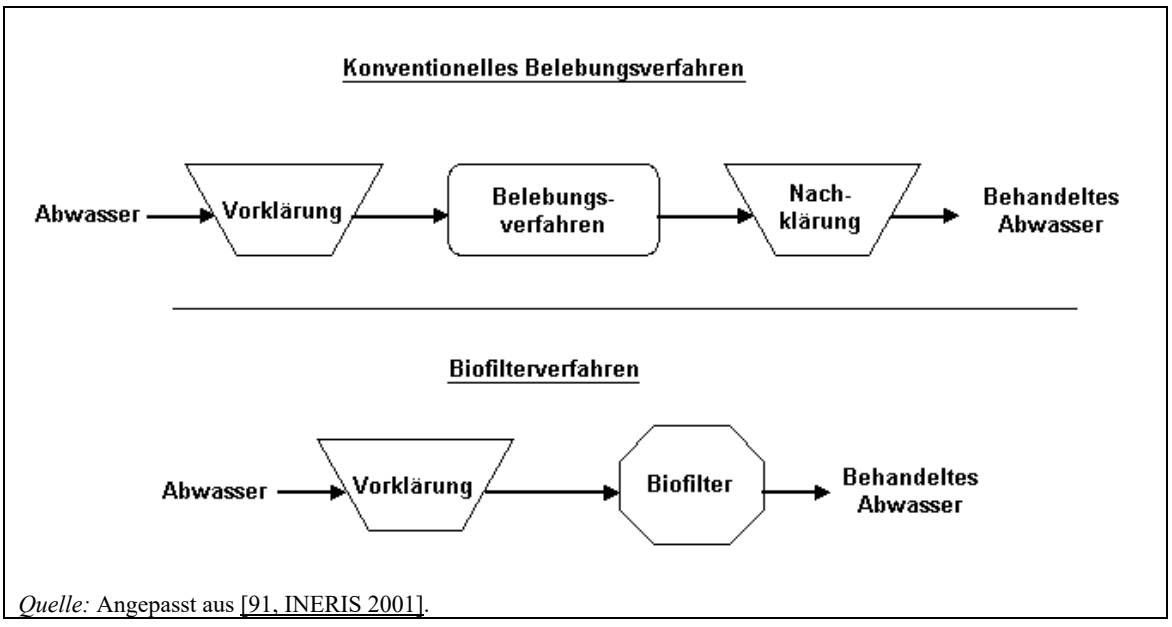
Abbildung 3.41: Varianten des Membranbioreaktors, im Vergleich zum konventionellen Belebungsverfahren



Quelle: [251, Ullmann's 2000]

Abbildung 3.42: Tropfkörper

Beim **Biofilterfestbettverfahren** wird der Biofilm auf der Oberfläche eines Trägermaterials gehalten. Die Behandlung des Abwasserstroms erfolgt, während er durch diesen Biofilm fließt. Die suspendierten Feststoffe werden im Filter zurückgehalten, und werden dort regelmäßig rückgespült. Diese Technik wurde als kompakte (hohe Umsatzrate pro Volumeneinheit und Verzicht auf Nachklärung) und geruchsfreie Alternative zum konventionellen Belebungsverfahren entwickelt (siehe Abbildung 3.43).



Quelle: Angepasst aus [91, INERIS 2001].

Abbildung 3.43: Biofilterverfahren im Vergleich zum konventionellen Belebungsverfahren

Die meisten überfluteten Biofilter bestehen aus einem einzigen Filtermedium. Das Wasser strömt im Filter, entweder mit versenkten oder schwimmendem Medium, aufwärts oder abwärts. Biofilter können aus einer Schicht oder mehreren Schichten bestehen. Während mehrschichtige

Biofilter ohne Vorklärung mit dem Rohabwasser beaufschlagt werden, werden Einschichtfilter für gewöhnlich eingesetzt, um nach einer Vorbehandlung suspendierte Feststoffe zu entfernen. Die Rückspülhäufigkeit hängt von den Eigenschaften des Abwassers ab. Eintägiges Spülen mit einer großen Wassermenge entspricht einer normalen Häufigkeit. Dies muss aber von Fall zu Fall angepasst werden. Die Rückspülung erfolgt in unterschiedlichen Stufen:

- nur Wasser,
- nur Luft,
- Wasser und Luft.

Wegen seiner Fähigkeit, in seinen Poren organische Verunreinigungen, Sauerstoff und Bakterien zu adsorbieren, ist Braunkohlekoks eine Trägermaterialvariante. Die Reaktionszeit wird dadurch deutlich länger gegenüber der normalen Verweilzeit. Refraktärer CSB wird deshalb, als Ergebnis einer Kombination eines verstärkten biologischen Abbaus und Adsorption auf dem Trägermaterial, in stärkerem Maße als beim vollständig durchmischten Belebungsverfahren verringert. Die Braunkohle bedeckt die Oberfläche des Behälters und wirkt als Abgasfilter, der die Geruchsemissionen deutlich mindert.

Erzielte Umweltnutzen

Der wichtigste Parameter zur Überprüfung des Eliminationsgrads oder der Wirksamkeit der biologischen Behandlung ist der BSB. Der Abbau des CSB hängt dagegen vom Ausmaß der vorgeschalteten Vorbehandlung und dem Gehalt schwer abbaubarer Verunreinigungen ab. Refraktärer CSB (oder Schadstoffe, die den refraktären CSB verursachen) kann nicht biologisch behandelt werden und sollte deshalb so weit wie möglich von einer biologischen Kläranlage ferngehalten werden. Daher ist es sinnvoll, erreichbare CSB-Werte aufzulisten.

Eliminationsraten im Zusammenhang mit der aeroben Behandlung sind angegeben in Tabelle 3.116. Einige der gemeldeten Werte sind theoretische Eliminationsraten.

Tabelle 3.116: Eliminationsraten im Zusammenhang mit der aeroben Behandlung

Parameter	Eliminationsrate (%)				
	Vollständig durchmischtes Belebungsverfahren	Membranbioreaktor	Tropfkörper	Wirbelbett	Biofilter-Festbett
AFS	KI	99 ([1])	KI	KI	KI
Trübung	KI	99 ([1])	KI	KI	KI
BSB	97–99,5 ([2])	97 ([1])	40–90 ([3]) 85–95 ([3, 4])	> 98 ([2])	KI
CSB (TOC)	90-98 ([5])	> 90–96 ([1])	KI	90 ([2, 6])	26–68 ([7, 8])
Phenolindex	> 99 ([9, 10])	KI	KI	KI	75–98 ([8])
AOX	KI	KI	KI	KI	55–98 ([8])
Gesamt anorganischer N	KI	82 ([1])	KI	KI	4–50 ([8])
NH_4-N	KI	96–98 ([1])	KI	KI	KI

Parameter	Eliminationsrate (%)				
	Vollständig durchmischtes Belebungsverfahren	Membranbioreaktor	Tropfkörper	Wirbelbett	Biofilter-Festbett
AFS	KI	99 ([1])	KI	KI	KI
Trübung	KI	99 ([1])	KI	KI	KI

([1]) [90, INERIS 2001].
([2]) [251, Ullmann's 2000].
([3]) [1, Metcalf and Eddy 1991].
([4]) zweistufig.
([5]) [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013].
([6]) Drei hintereinander geschaltete Bioreaktoren, nachfolgende GAK-Adsorption führt zu 98 % TOC-Reduktion, CSB-Reduktion von 99 %.
([7]) Abbau von refraktärem CSB, Anlage arbeitet als Schönung nach einer Belebtschlamm-Kläranlage.
([8]) [78, Karl 2000].
([9]) Zulauf Phenol 30 mg/l, 2 200 m^3/d Abwasser.
([10]) [36, NOREC 2000].
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.

Medienübergreifende Effekte
Die wichtigsten Auswirkungen der aeroben biologischen Behandlung auf die Umwelt sind:

- das Einbringen von Sauerstoff in das System und dessen Folgen,
- der als Folge des biologischen Prozesses anfallende Belebtschlamm.

Das Einbringen von Sauerstoff durch Belüftung verursacht einen hohen Energiebedarf und Strippung flüchtiger Abwasserinhaltsstoffe in die Luft sowie Gerüche. Durch folgende Maßnahmen können diese Auswirkungen gemindert werden.

- Ersatz der Luft durch Reinsauerstoff oder mit Sauerstoff angereicherter Luft. Dadurch werden eine Reihe von Vorteilen erzielt, einschließlich der Verringerung des Energieverbrauchs, der Schaumbildung und Reduzierung der Geruchsprobleme [63, VITO 2010]. Der Geruch wird aufgrund der Tatsache reduziert, dass gegenüber der notwendigen Einspeisung von Luft nur 20 % der Gasmenge eingespeist werden. Damit werden die Strippeffekte und auch der Energiebedarf gemindert. Der Vorteil dieser Verfahrensvariante ist jedoch sorgfältig gegen die Auswirkung(en) der Herstellung von Sauerstoff abzuwägen, z. B. Energieverbrauch, Sicherheitsfragen, Schwierigkeiten CO_2 auszustrippen, etc.
- Belebungsbecken abdecken und die erfasste Abluft einer nachgeschalteten Behandlungsanlage (wie GAK-Adsorber, Verbrennungsanlage, Biofilter oder Nasswäscher) zuführen.
- Einsatz trägerfixierter biologischer Behandlungstechniken (Festbettbiofilter), wobei entweder die Anlagen abgedeckt sind oder das Trägermaterial (Braunkohlekoks) als Adsorbens für das Abgas dient.

Die aerobe biologische Behandlung führt zu relativ großen Mengen von zu entsorgendem Belebtschlamm. Aerobe biologische Abwasserbehandlungstechniken erfordern eine spezielle Behandlung des Belebtschlamms, entweder am Standort oder extern. Dies wird in Abschnitt 3.4.2 genauer beschrieben.

Verbrauchsmaterialien sind angegeben in Tabelle 3.117.

Tabelle 3.117: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit der aeroben Behandlung

Verbrauchs-material	Vollständig durchmischtes Belebungsverfahren	Membran bio-reaktor	Tropf-körper	Wirbel-bett	Biofilter-Festbett
Sauerstoff (Luft oder Reingas)	KI	KI	KI	KI	KI
Neutralisations-chemikalien	KI	KI	KI	KI	KI
Flockungs-hilfsmittel	300–550 kg/Tonne CSB ([1, 2])	KI	KI	KI	KI
Nährstoffe	23–42 kg/Tonne CSB ([2, 3])	KI	KI	KI	KI
Trägermaterial	KI	KI	KI	KI	KI
Energie (kWh/m³)	9,5 ([2, 4]) 0,1 kWh pro EGW ([5])	([6])	KI	KI	KI

([1]) Flockungshilfsmittel: Eisensulfat.
([2]) [36, NOREC 2000].
([3]) *o*-Phosphorsäure.
([4]) einschließlich Schlammverbrennung.
([5]) [63, VITO 2010].
([6]) MBR verbrauchen mehr Energie als konventionelle Verfahren, um Wasser durch die Membran zu bewegen und zum Auswaschen und Reinigen der Membrane. Der Energiebedarf von MBR-Anlagen kann doppelt so hoch sein wie der Energiebedarf konventioneller Belebtschlammanlagen [166, US EPA 2010] [171, WET 2009].
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.

Betriebsdaten

Überwachung

Die Überwachung einer biologischen Kläranlage ist in 3.2.2.1 beschrieben.

Anwendbarkeit

Die aerobe Abwasserbehandlung stellt für gewöhnlich den letzten biologischen Behandlungsschritt dar. Sie bietet den Vorteil eines schnellen Schlammwachstums und ermöglicht nicht nur die Behandlung verschiedener Inhaltsstoffe von toxischem Abwasser, sondern gewährleistet auch einen gegenüber der anaeroben Behandlung höheren CSB-Eliminationsgrad.

Das **vollständig durchmischte Belebungsverfahren** ist im allgemeinen bei allen biologisch abbaubaren Abwasserströmen einsetzbar, sei es als Hochlastvorbehandlung von Teilströmen oder als Hauptbestandteil einer zentralen Kläranlage.

Das **Biomembranverfahren** wird zur Behandlung von kommunalem und industriellem Abwasser, zum Beispiel aus der chemischen Industrie, der Nahrungsmittelindustrie oder der Zellstoff- und Papierindustrie, aber auch von Deponiesickerwasser eingesetzt. Es eignet sich insbesondere für:

- Abwasserströme mit hohem CSB und/ oder hohen Ammoniumfrachten,
- Rückführung von Abwasser,
- strenge Einleitungsanforderungen,
- empfindliche Vorfluter,
- schwer absetzbaren Schlamm,
- Erweiterung bestehender Anlagen,
- Kompaktanlagen,
- Belästigungen (z. B. durch Geruchsprobleme), (weil es der resultierende kleine Platzbedarf eines Membranbioreaktors ermöglicht, das gesamte Verfahren einzukapseln),
- Desinfektion von Wasser.

Soweit **Tropfkörper** in der chemischen Industrie eingesetzt werden, werden sie als Teil einer zentralen Kläranlage betrieben, um die am leichtesten abbaubaren Verunreinigungen zu vermindern und die Schlammqualität in der nachfolgenden Belüftungsstufe zu verbessern.

Biofilter werden zur Behandlung von kommunalem und industriellem Abwasser (z. B. Abwasserströme mit hohen CSB-Belastungen aus der Zellstoff- und Papierindustrie) eingesetzt, aber auch um bestehende Belebtschlammanlagen aufzurüsten (ebenso im Falle von Wirbelbettreaktoren). Der Vorteil des auf Trägermaterial fixierten Biofilms besteht in einer geringeren Empfindlichkeit gegenüber hohen Salzgehalten und den, aufgrund der langzeitigen Rückhaltung im System, besseren Bedingungen für langsam wachsende Bakterien. Biofilter werden auch als direkte Vorbehandlungs- oder abschließende Reinigungsstufe eines Belebungsverfahrens eingesetzt.

Biofilter können 2 bis 3 mal höher als eine Hochlastbelebtschlammanlage belastet werden und dennoch 90 % des CSB eliminieren [91, INERIS 2001]. Ein Vergleich mit unterschiedlichen biologischen Systemen behandelter Frachten ist in Tabelle 3.118 [91, INERIS 2001] dargestellt. Mit der Biofiltration wird der gleiche Wirkungsgrad hinsichtlich Nitrifikation/ Denitrifikation erreicht, allerdings bei höheren Frachten.

Tabelle 3.118: Vergleich von mit verschiedenen aeroben Verfahren behandelter spezifischer Frachten

Behandlungsanlage	CSB (kg/(m³/d))	BSB (kg/(m³/d))	NH_4-N (kg/(m³/d))	NO_3-N (kg/(m³/d))
Belebtschlamm	0,4–6	0,35–3 (1)	0,04–0,1	0,24–0,72
Belebtschlamm mit Sauerstoff angereicherte Belüftung	KI	2–5 (2)	KI	KI
Biofilter	3–25	1,3–10 (1)	0,4–1,5	0,7–6
Tropfkörper (mit Füllkörpern aus Kunststoff)	KI	1–5 (2)	KI	KI
Membranbioreaktor	2–3 (3, 4)	KI	0,9 (4, 5)	KI

(1) BSB_5.
(2) BSB_7.
(3) Spitzen zwischen 1,6 und 8,5 kg CSB/(m³/d).
(4) [90, INERIS 2001].
(5) von Flüssigkeit aus thermischer Behandlung.
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.119 angegeben.

Tabelle 3.119: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit der aeroben Behandlung

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
Nährstoffe	BSB:N:P sollte 100:5:1 betragen. Kritische Verhältnisse, die bei Aufrechterhaltung eines sicheren Betriebs nicht überschritten werden sollten, sind BSB:N 32:1 und BSB:P 150:1.
Konzentration	hohe Stoffkonzentrationen (auch von nicht toxischen Stoffen) müssen vermieden werden
Hemmstoffe	Siehe
Temperatur	Abwassertemperaturen > 35 °C können für Mikroorganismen kritisch sein
Salzfracht	hohe Salzfrachten (> 30 g/l) können den biologischen Prozess stören, indem die Mikroorganismen geschädigt werden; Festfilm-Verfahren sind weniger empfindlich

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.120 angeführt.

Tabelle 3.120: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der aeroben Behandlung

Vorteile	Nachteile
• Kosteneffektive Behandlung organischer Verunreinigungen • Umweltauswirkungen geringer als bei anderen Behandlungsverfahren • Große Abwassermenge kann behandelt werden • Im Vergleich zu nicht biologischen Behandlungssystemen relativ hohe Energieeffizienz Die Energie wird zumeist durch nachhaltige Methoden produziert (Metabolismus von Mikroorganismen mit Luft und Wasser) • Hauptsächlich Abbau in harmlose Verbindungen	• Hoher Energieverbrauch für das Einbringen von Sauerstoff ins Wasser • Anfall beträchtlicher Mengen von Klärschlamm (außer bei Biomembranverfahren oder Festbettbiofilter) • Die Belüftung führt zu Strippeffekten für flüchtige Verbindungen. Dies führt zur Freisetzungen flüchtiger Stoffe, häufig eine Ursache für Geruch und Aerosole. • Vollständig durchmischte Verfahren können zu Blähschlamm und zum Abtreiben von Belebtschlammflocken führen. • Biologische Verfahren können durch Verunreinigungen gehemmt werden. • Bei Biomembranverfahren: Verschmutzung der Membranen kann ein Problem sein. • Hoher Druckverlust, gleich bedeutend mit Anstieg des elektrischen Energieverbrauchs. • Bei Belebtschlamm kann die Schlammverschleppung bei schlechten Schlammabsetzeigenschaften ein Problem darstellen.

Wirtschaftlichkeit

Ökonomische Daten im Zusammenhang mit der aeroben Behandlung sind angegeben in Tabelle 3.121.

Tabelle 3.121: Wirtschaftliche Aspekte im Zusammenhang mit der aeroben Behandlung

Behandlungsanlage	Investitionskosten	Betriebskosten
vollständig durchmischtes Belebungsverfahren	18 Mio. EUR (1)	etwa 2 % der Investitionskosten (2)
		0,60 FIM/m³ (0,10 EUR/m³) (3)
	950 000 EUR (4)	etwa 2 % der Investitionskosten (4)
Sequenzierungslos Reaktor	250 000 EUR (5)	KI
Membran-bioreaktor	16 Mio. EUR (6) (1 800 EUR/(m³/d))	0,3 EUR/m³ (6)
	3 Mio. EUR (7)	0,2 - 0,5 EUR/m³ (7)
	1 070 EUR/(m³/d) für ~ 15 100 m³/d Anlage (8) 570 EUR/(m³/d) für ~ 45 400 m³/d Anlage (8)	0,24 EUR/m³ (8)
Tropfkörper	KI	KI
Wirbelbett	KI	KI
Biofilter-Festbett	KI	< 0,2 DEM/m³ (< 0,1 EUR/m³)(9)

(1) 450 m³/h, neue zentrale Kläranlage (1 belüftetes Becken und 2 Klärer) begonnen im Jahr 2009 [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009].
(2) [63, VITO 2010].
(3) Etwa 90 m³/h, CSB 500–900 mg/l [36, NOREC 2000]. Fester Wechselkurs ab Januar 1999: EUR/FIM = 5,946.
(4) Industrieabwasserbehandlung, Durchflussmenge 1 600 m³/d, CSB-Konzentration im Zulauf 1 500 mg/l, Investitionskosten umfassen Schlammlagerung, Arbeitskosten: 1 Tag pro Woche (Anlagen < 1 000 EGW), 2 Tage pro Woche (Anlagen < 4 000 EGW), mehr als 3 Tage pro Woche (Anlagen > 5 000 EGW) [63, VITO 2010].
(5) Industrieabwasserbehandlung, Durchflussmenge 30 m³/d, CSB-Konzentration im Zulauf 5 000 mg/l, Investitionskosten umfassen 100 m³ Pufferbecken [63, VITO 2010].
(6) Kommunale Abwasserbehandlung, 50 000 EGW, etwa 10 000 m³/d (400 m³/h), Betriebskosten umfassen Energie- und Chemikalienverbrauch, Membranreinigung, Schlammentsorgung und Instandhaltung[63, VITO 2010].
(7) Chemieindustrie, Durchflussmenge 2 000 m³/d, CSB im Zulauf 3 000 mg/l [63, VITO 2010].
(8) Die Investitionskosten sind je nach Größe der Anlage unterschiedlich, da hier Größeneffekte zum Tragen kommen: 6 Mio. USD/MGD (4,0 Mio. EUR/MGD) für eine 4 MGD-Anlage und 3,2 Mio. USD/MGD (2,2 Mio. EUR/MGD) für eine 12 MGD-Anlage. Betriebskosten fallen hauptsächlich durch Stromverbrauch wegen der hohen Mischflüssigkeitkonzentration und in Form der Membranreinigungskosten an: 1,23 USD/1 000 gal (0,829 EUR/1 000 gal) [231, US EPA 2008]. Durchschnittlicher Wechselkurs für 2008: EUR/USD = 1,483.
(9) [78, Karl 2000]. Fester Wechselkurs ab Januar 1999: EUR/DEM = 1,956.
Anmerkung: MGD = Million Gallons per Day (Millionen Gallonen pro Tag); KI = Es liegen keine Informationen vor.

Die Investitions- und Betriebskosten sind stark von Abwassermenge und der Schadstofffracht, den eingebauten Einrichtungen, wie API, Neutralisationsstufe, Ausrüstung zur Schlammabtrennung usw. abhängig. Deshalb können die Kostenangaben an diesem Punkt nur ein grober Anhalt sein und müssen angesichts der vorhandenen Einrichtungen und der Fracht der jeweiligen Anlage weiter spezifiziert werden.

Anlass für die Umsetzung
Die Technik wird eingesetzt, um die Abwasservorschriften einzuhalten und um Abwassergebühren zu reduzieren.

Beispielanlagen
Die aerobe Behandlung und insbesondere das vollständig durchmischte Belebungsverfahren wird in hunderten von Anlagen in Europa und weltweit in Sektoren der Chemieindustrie sowie in anderen Sektoren eingesetzt.

Ein Membranbioreaktorverfahren wird bei der Süd-Chemie in Deutschland eingesetzt (siehe Abschnitt 3.3.3.2).

Referenzliteratur
[1, Metcalf and Eddy 1991] [36, NOREC 2000] [63, VITO 2010] [78, Karl 2000] [90, INERIS 2001] [91, INERIS 2001] [166, US EPA 2010] [171, WET 2009] [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013] [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009] [231, US EPA 2008] [242, VEOLIA 2010] [243, SIEMENS 2007] [251, Ullmann's 2000]

3.3.2.3.5.5 Stickstoffelimination durch Nitrifikation/Denitrifikation

Beschreibung

Die Elimination von Stickstoff, oder genauer Ammonium, erfolgt mittels einer besonderen zweistufigen biologischen Behandlung:

- der aeroben Nitrifikation, bei der spezielle Mikroorganismen Ammonium (NH_4^+) zum Zwischenprodukt Nitrit (NO_2^-) oxidieren, welches weiter zum Nitrat (NO_3^-) umgewandelt wird;
- der anoxischen Denitrifikation, bei der Mikroorganismen Nitrat zu gasförmigen Stickstoff umwandeln.

Wie alle biologischen Verfahren, ist die Nitrifikation/Denitrifikation empfindlich gegenüber toxischen oder hemmenden Stoffen. Wie jedoch bereits oben erwähnt, kann eine vorsichtige Zudosierung geringer Konzentrationen dieser toxischen Stoffe zu einer Adaptation der Mikroorganismen und damit zum vollständigen Verlust der Hemmeffekte führen, solange die Konzentration nicht deutlich erhöht wird. Stoffe mit Hemmeffekten sind in Tabelle 3.122 aufgelistet.

Tabelle 3.122: Wichtige Nitrifikationshemmer

Verbindung	Hemmkonzentration (Mg/l) gelöst	Eliminationsrate (%)
Allylalkohol	20	50
Allylisothiocyanat	1	50
Allylthioharnstoff	1	50
p-Aminopropiophenon	43	50
Ammonium-N	200	50
Benzol	500	Keine
Benzidindihydrochlorid	20-100	50
Benzocain	> 100	50
p-Benzoquinon	10	50
Benzylamin	> 100	50
Benzylthiouroniumchlorid	20-100	50
2,2-Bipyridin	16/20	50
Kohlenstoffdisulfid	20-100	50
Cetylpyridiniumchlorid	20-100	50
Cetyltrimethylammonium	20	50
Chlorbenzol	100	Keine
Chrom (VI)	0,25	Ausgangspunkt
Kupfer	0,005-0,5	Ausgangspunkt
Kresol	20	50
Zyanid	0,34	Ausgangspunkt
Diallylaether	20-100	50
1,1-Dichlorethan	125	Ausgangspunkt
1,1-Dichloroethol	75	Keine
trans-1,2-Dichloroethol	75	Keine
Dichlorophen	20-100	50
Dicyandiamid	> 100	50
Diguanid	20-100	50
Dimethylphthalat	100	Keine
Dimethylglyoxim	> 100	50
Dithiooxamid	1	50
Dodecylamin	< 1	50
Ethylenediamin	17	50
Ethylenediaminetetraacetat (EDTA)	350	50
Guanidinecarbonat	20	50
Hexamethyloldiamin	85	50

Verbindung	Hemmkonzentration (Mg/l) gelöst	Eliminationsrate (%)
Hydrazin	20-100	50
8-Hydroxyquinolin	20-100	50
Blei	0,5	Ausgangspunkt
Mercaptobenzothiazol	1	50
Quecksilber	1	Ausgangspunkt
N-Methylalanin	1	50
N-Methylalaninhydrochlorid	550	KI
Methylamin	< 1	50
Methylenblau	100	50
Methylisocyanat	1	50
Methylthiouroniumsulfat	10	50
Monoethanolamin	> 100	50
Naphthalin	50	Keine
1-Naphthylamin	15	50
(Naphthyl)ethylenediamindihydrochlorid	23	50
Ninhydrin	> 100	50
p-Nitroanilin	31	50
p-Nitrobenzaldehyd	87	50
Phenol	3	30
p-Phenylazoanilin	72	50
Kaliumthiocyanat	300	50
Pyridin	20	50
Quinolin	10	50
Skatol	10	50
Natriumazid	20-100	50
Natriumcyclopentamethylenthiocarbamat	20	50
Natriumdimethyldithiocarbamat	20	50
Natriummethyldithiocarbamat	1	50
Streptomycin	400	50
Strychninhydrochlorid	> 100	50
Gerbsäure	> 100	50
Tetrachlormethan	50	Keine
Tetramethylthiuramdisulfid	20-100	50
Tetramethylthiuramthiocarbamat	20	50
Thioacetamid	1	50
Thiosemicarbazid	1	50
Thioharnstoff	1	50
Toluol	350	Ausgangspunkt
2,4,6-Tribromophenol	> 100	50
Trichloromethan	18	75
Triethylamin	127	50
Trimethylaminhydrochlorid	> 100	50
Zink	0,08-0,5	KI
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor. *Quelle:* [3, Environment Agency (England und Wales) 1997].		

Falls eine Nitrifikation/Denitrifikation betrieben wird, kann diese typischerweise in eine zentrale biologische Kläranlage eingebunden sein. Ein wesentlicher Faktor für die Denitrifikation ist das Verhältnis zwischen oxidiertem Stickstoff (Nitrat/Nitrit) und BSB (als Reduktionsmittel). Ein BSB/TKN-Verhältnis von vier oder größer ist ausreichend, dass eine Nitrifikation/Denitrifikation stattfindet [230, US EPA 2008]. Es gibt zwei wichtige Varianten der Anordnung:

- Nitrifikationstufe als Teil des belüfteten Abschnitts; falls erforderlich wird das N/BSB-Verhältnis durch Zugabe von leicht abbaubarem TOC (z. B. Methanol) zur nachfolgenden Denitrifikationsstufe verbessert (siehe Abbildung 3.44);

- Denitrifikation als erste Stufe, unter Nutzung des BSB-reichen Rohabwassers als Energielieferant, gefolgt durch Belüftungsabschnitt (Nitrifikation). Ein Großteil des nitrifizierten Abwassers wird in die Denitrifikationszone zurückgeführt (siehe Abbildung 3.45).

Bedürfen nur einzelne Abwasserteilströme der Behandlung durch Nitrifikation/Denitrifikation, ist eine von der zentralen Behandlung separat zu betreibende Behandlung empfehlenswert.

Bei bestehenden biologischen Kläranlagen kann die Nitrifikation/Denitrifikation einfach durch bauliche Änderungen nachgerüstet werden, wie:

- Einbau von Trennwänden,
- Einbau von Rücklaufleitungen für nitrathaltiges Abwasser,
- Wiederverwendung vorhandener Beckenvolumen,
- Nutzung vorhandener Klärbecken oder
- Einstellen oder Anpassen der Prozesskontrolle.

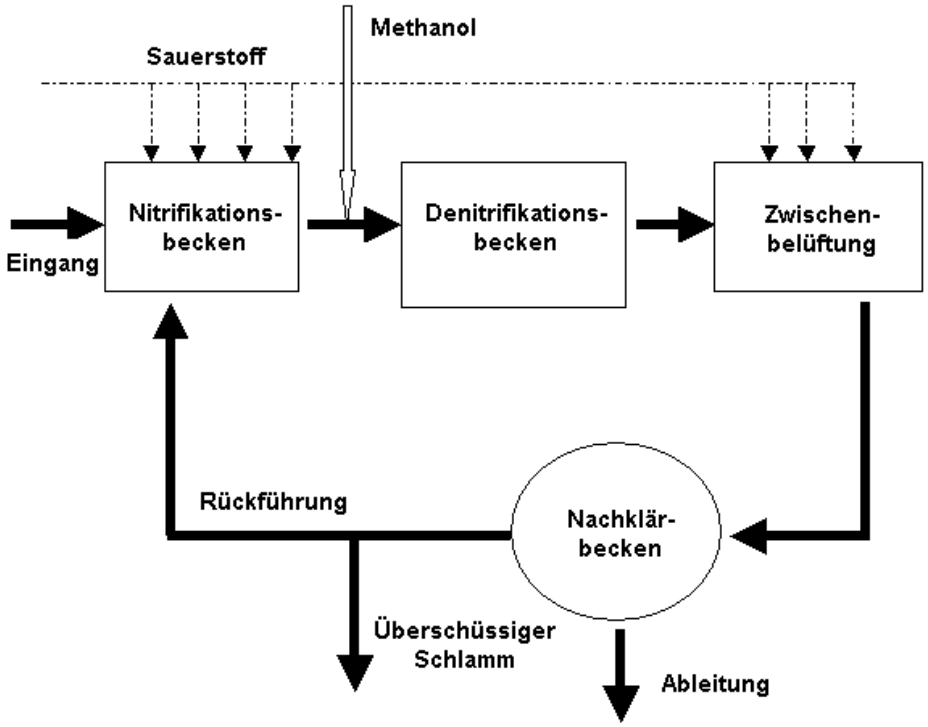


Abbildung 3.44: Beispielanordnung für Nitrifikation/Denitrifikation in Reihe geschaltet

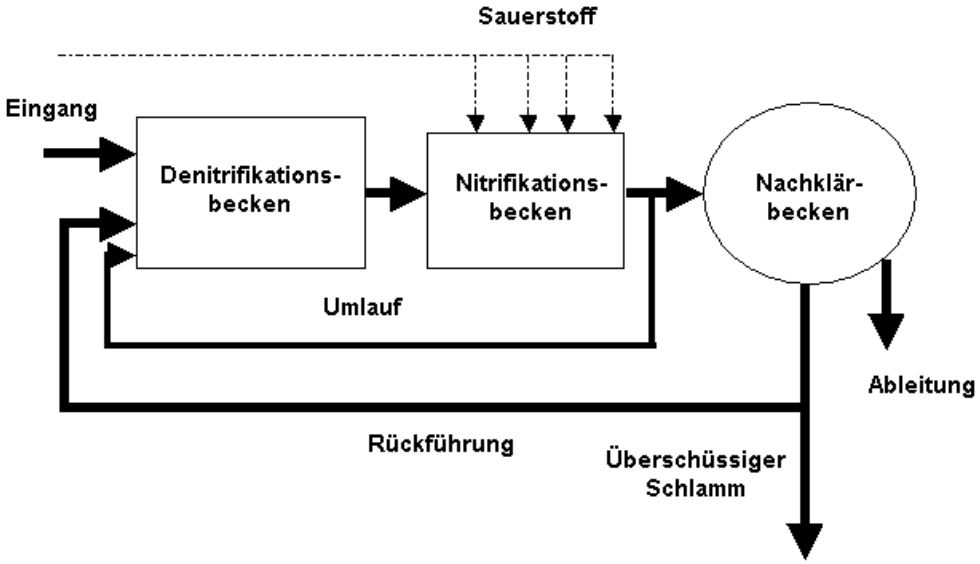


Abbildung 3.45: Beispielanordnung für Nitrifikation/Denitrifikation mit vorgeschalteter Denitrifikation

Erzielte Umweltnutzen
Die im Zusammenhang mit der Nitrifikation/Denitrifikation erzielten Nutzen für die Umwelt sind angegeben in Tabelle 3.123.

Tabelle 3.123: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang mit der Nitrifikation/Denitrifikation

Parameter	Eliminationsrate (%)	Emissionswert (mg/l)
Gesamt N	60–> 95 % ([1, 2])	5–10 ([1])
([1]) [63, VITO 2010]. ([2]) [1, Metcalf and Eddy 1991].		

Medienübergreifende Effekte
Falls die Nitrifikations-/Denitrifikationsstufe Teil der zentralen Kläranlage ist, trägt sie zu den Freisetzungen geruchsintensiver und flüchtiger Stoffe bei. Weitere Emissionen sind die üblicherweise von biologischen Behandlungsanlagen zu erwartende Emissionen. Das heißt, dass es notwendig sein kann, falls nicht in geschlossenen Behältern betrieben, die Anlagen abzudecken und die anfallenden Abgase zu behandeln sind (siehe Abschnitt 3.5.5.4).

Die Nitrifikation/Denitrifikation bedingt den Verbrauch von Energie. In einigen Fällen kann die Zugabe von externen Kohlenstoffquellen eforderlich sein.

Die üblichen Lärmquellen, wie Pumpen, Strahlbelüfter und Rührer sollten berücksichtigt und geeignete Maßnahmen durchgeführt werden, z. B. Kapselung der Anlagen.

Betriebsdaten
Überwachung
Die Überwachung einer biologischen Kläranlage ist in 3.2.2.1 beschrieben.

Anwendbarkeit
Die Nitrifikation/Denitrifikation wird bei Abwasserströmen eingesetzt, die beträchtliche Mengen an Stickstoffverbindungen enthalten, insbesondere Amine und Ammoniumverbindungen. Die Überwachung der Einleitung von Ammonium ist eine wichtige

Maßnahme zum Schutz der Oberflächengewässerqualität (z. B. Flüsse), da die Umwandlung von Ammonium zum Ammoniak pH-abhängig zu Fischgiftigkeit führt.

Anwendungsgrenzen und Beschränkungen sind in Tabelle 3.124 angegeben.

Tabelle 3.124: Anwendungsgrenzen und Beschränkungen im Zusammenhang mit Nitrifikation/Denitrifikation

Punkt	Grenzen/Beschränkungen
Temperatur	> 12–15 °C, niedrigere Temperaturen schränken das Wachstum der Bakterien der Nitrifikationsstufe ein
Toxische Stoffe	bestimmte Stoffe wirken hemmend (siehe)
BSB/N-Verhältnis	Im Bereich von 12/1 ([1])
TOC/N-Verhältnis	Im Bereich von 10/1 ([1])
Chloridkonzentration	< 5 g/l ([1])
([1]) [87, UBA DE 2000].	

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.125 angeführt.

Tabelle 3.125: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Nitrifikation/Denitrifikation

Vorteile	Nachteile
• Wirksame Elimination von Stickstoffverbindungen. • Verfahren kann in vorhandene biologische Behandlung integriert werden, z. B. in die zentrale Kläranlage. • Bestehende Anlagen können einfach nachgerüstet werden.	• Verfahren ist empfindlich im Hinblick auf schwankende Bedingungen, pH, Temperatur, Hemmstoffe (siehe) und Abwasserinhaltsstoffen. • Gasförmige Freisetzungen in die Luft.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Die Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten zur Reduzierung der Eutrophierung von Süßwassergewässern.

Beispielanlagen
Zu den Sektoren, in denen die Stickstoffelimination durch Nitrifikation/Denitrifikation eingesetzt wird, gehören Chemiewerke, kommunale Kläranlagen, die Lebensmittelindustrie sowie Komposieranlagen.

Referenzliteratur
[1, Metcalf and Eddy 1991] [3, Environment Agency (England und Wales) 1997] [63, VITO 2010] [87, UBA DE 2000] [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009] [230, US EPA 2008]

3.3.2.3.5.6 Vermehrte biologische Phosphorelimination

Beschreibung
Eine vermehrte biologische Phosphorelimination wird durch Sequenzierung und Herstellung der entsprechenden Umgebungsbedingungen in den Reaktoren erreicht. Bei der biologischen Zweitbehandlung werden 10 % bis 30 % des Phosphors im Zulauf eliminiert. Unter bestimmten Betriebsbedingungen kann mehr Phosphor als nötig von den Mikroorganismen aufgenommen werden, was als „vermehrte Phosphataufnahme (luxury uptake)“ bezeichnet wird. Unter anaeroben Bedingungen brechen die Mikroorganismen die hochenergetischen Bindungen im intern akkumulierten Polyphosphat auf, was zur Freisetzung von Phosphat und zum Verbrauch von organischem Material in Form von flüchtigen Fettsäuren (VFA) oder anderen biologisch leicht abbaubaren organischen Verbindungen führt. Wenn die Mikroorganismen dann unter aerobe Bedingungen gebracht werden, nehmen sie Phosphat auf und bilden interne Polyphosphatmoleküle. Diese vermehrte Phosphataufnahme führt dazu, dass mehr Phosphat in die Zellen aufgenommen wird, als in der anaeroben Zone freigesetzt wurde, so dass die Gesamtphosphatkonzentration in der Lösung reduziert wird. Wenn die Mikroorganismen ausgeschleust werden, wird auch das enthaltene Phosphat eliminiert. Eine ausreichende Versorgung mit VFA ist der Schlüssel zur biologischen Phosphorelimination.

Die biologische Phosphorelimination kann in Verbindung mit nitrifizierenden und/oder denitrifizierenden Kläranlagen mit und ohne Primärsedimentation durchgeführt werden. Wenn sowohl Stickstoff als auch Phosphor eliminiert werden sollen, werden am häufigsten Kombinationsverfahren eingesetzt.

Erzielte Umweltnutzen
Reduzierung des Phosphorgehalts im Abwasser.

Medienübergreifende Effekte
Keine.

Betriebsdaten
Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit
Ein Schlüsselfaktor bei der Bestimmung der Kostenwirksamkeit der biologischen Phosphorelimination ist die relative Menge an organischem Material, das von den Mikroorganismen, d.h. phosphatspeichernden Organismen, genutzt werden kann. Ein CSB/TP-Verhältnis von 45 und ein BSB/TP-Verhältnis von 20 sind die Mindestwerte, die benötigt werden, um einen Grenzwert von 1 mg/l TP einzuhalten. Wenn VFA nachgewiesen wurden, wird ein VFA/TP-Mindestverhältnis von mindestens 4 empfohlen, um eine gute biologische Phosphorelimination zu erzielen.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Verringerung des Eutrophierungspotenzials von Binnengewässern.

Beispielanlagen
Eine vermehrte biologische Phosphorelimination wird von einer Reihe von kommunalen Kläranlagen in der EU eingesetzt. Es wurde keine Beispielanlage aus dem Chemiesektor gemeldet.

Referenzliteratur
[1, Metcalf and Eddy 1991] [230, US EPA 2008]

3.3.2.3.5.7 Phosphorelimination durch chemische Fällung

Beschreibung
Die chemische Fällung von Phosphor wird durch die Zugabe von Salzen mehrwertiger Metallionen erreicht, die Niederschläge schwerlöslicher Phosphate bilden. Die üblicherweise verwendeten mehrwertigen Metallionen sind Calcium (Ca^{2+}), Aluminium (Al^{3+}) und Eisen (Fe^{3+}). Allgemeine Aspekte der chemischen Fällung sind in Abschnitt 3.3.2.3.4.2 beschrieben.

Die chemische Zugabe erfolgt in Vorklärbecken (sofern vorhanden) oder im Sekundärprozess, im Belüftungsbecken oder den Nachklärbecken vorgeschaltet oder in Nachklärbecken oder anderen Behandlungsverfahren. Die Zufuhr von Chemikalien in die Vorklärbecken erfordert in der Regel weniger Chemikalieneinsatz als die Chemikalienzufuhr in den Sekundär- oder Tertiärprozess. Die Zufuhr von Chemikalien sowohl im Vorklärbecken als auch im Nachklärbecken führt zu einem geringeren Chemikalieneinsatz als die alleinige Zufuhr in den Nachklärbecken, so dass ein Teil des Phosphors im Vorklärbecken entfernt und im Nachklärbecken poliert werden kann. Der entstehende chemische Niederschlag setzt sich auf dem Beckenboden ab, wo er als Schlamm entfernt werden kann.

Erzielte Umweltnutzen
Reduzierung des Phosphorgehalts im Abwasser.

Medienübergreifende Effekte
Der anfallende Chemikalienschlamm, der entsorgt und behandelt werden muss, die Kosten der eingesetzten Chemikalien und die Anhäufung von Ionen (erhöhter Salzgehalt) können die Wiederverwendung des Abwassers gravierend einschränken.

Betriebsdaten
Es liegen keine Informationen vor.

Anwendbarkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Verringerung des Eutrophierungspotenzials von Binnengewässern.

Beispielanlagen
Kläranlagen Nr. 06, Nr. 34 und Nr. 36.

Referenzliteratur
[1, Metcalf and Eddy 1991] [230, US EPA 2008]

3.3.2.3.6 Sammlung und Behandlung von Regenwasser und Löschwasser

3.3.2.3.6.1 Übersicht

Ein wesentlicher Punkt bei industriellen Tätigkeiten besteht darin, unbehandelte Einleitungen vom Standort, wie zum Beispiel kontaminiertes Regen- oder Löschwasser zu vermeiden. Zu diesem Zweck wird das Kanalisationssystem eines Industriestandorts in Flächen eingeteilt, die der Produktion zugehören, z. B.:

- nicht überdachte Flächen von Produktionsanlagen,
- Bereiche mit Lagertanks,
- Dächer von Produktionsanlagen, die verunreinigten Niederschlägen ausgesetzt sind,

und normale Verkehrsflächen, z. B.:

- Straßen innerhalb des Standorts,
- Verwaltungsbereiche,
- nicht verunreinigte Dachflächen,
- Parkplätze.

Regenwasser aus Produktionsbereichen und Löschwasser werden entweder vor Ort in Sümpfen oder in anderen zentralen Einrichtungen (z.B. Notfallspeichertanks oder -teiche) gesammelt. Diese lassen eine Überprüfung und schließlich eine Entscheidung zu, ob sie direkt in den Vorfluter oder in eine Behandlungsanlage eingeleitet werden. Die auf der Grundlage der Überwachungsergebnisse anzuwendenden Parameter für die Überwachung und die Verhütung der Umweltverschmutzung hängen insbesondere von den am Standort durchgeführten Tätigkeiten und ihrer Bedeutung für eventuelle Vorfluter sowie von der Intensität und Dauer der Niederschläge ab, die regional sehr unterschiedlich sind. Typische Parameter, die während Niederschlagsperioden schnell überwacht werden können, sind z.B. pH-Wert, Trübung, TOC, Farbe und schwimmendes Material. Die Häufigkeit der Überwachung (z.B. kontinuierlich oder regelmäßig) hängt von einer Kombination mehrerer Faktoren ab, wie z.B. der Häufigkeit der Niederschläge, der Größe der Anlage (KMU sind im Allgemeinen weniger geneigt, eine kontinuierliche Überwachung zu nutzen und haben größere Schwierigkeiten, Regenwasser zu speichern), sowie von den in der Anlage durchgeführten Tätigkeiten und deren Bedeutung für eventuelle Vorfluter. Bei kleinen Anlagen mit im Vergleich zum Gesamtvolumen des zu behandelnden Abwassers geringen Regenwassermengen ist eine durchgängige Überwachung möglicherweise wirtschaftlich nicht tragbar. Diese Anlagen entscheiden sich möglicherweise dazu, dass Regenwasser systematisch in die Behandlung einzuleiten, unabhängig davon, ob es kontaminiert ist oder nicht [107, COM 2007].

Die Sammlung, Überwachung und Ableitung von Regenwasser ist grundsätzlich eine Routineangelegenheit an Industriestandorten, die sich sowohl durch das relativ geringe Potenzial chemischer Verunreinigung des Wassers als auch durch niedrige damit verbundene Arbeitsschutzrisiken auszeichnen. Der Umgang mit Löschwasser, insbesondere mit Löschwasser von chemischen Anlagen, stellt potenzielle Arbeitsschutzrisiken ganz anderer Art da, die spezifische Maßnahmen erfordern können. Dieser Punkt wird durch spezifische Rechtsvorschriften geregelt (z.B. die Seveso-Richtlinie [145, EU 2012]).

Techniken, die in erster Linie dafür konzipiert sind, Leckagen und Spülwasser aus der Reinigung aufzufangen, werden ebenfalls eingesetzt, um verunreinigtes Regen- oder Löschwasser aus Produktionsbereichen oder anderen Bereichen aufzufangen, wie z.B.:

- Beton- oder Asphaltböden mit versiegelter Verkleidung oder undurchlässigen Lackierungen,
- Mit Auffangwannen ummantelte Flächen oder Fundamente für Produktionsbereiche,
- Rückhaltebecken.

Informationen über Techniken, die eingesetzt werden, um die Verunreinigung von Regenwasser aus Lagerbereichen zu verhindern, finden sich im BVT-Merkblatt über Emissionen aus der Lagerung [113, COM 2006].

Je nach Schadstofffracht kann kontaminiertes Regen- und Löschwasser durch physikalisch-chemische und/oder biologische Behandlung behandelt werden.

Bei verunreinigtem Regenwasser besteht die Möglichkeit, das Regenwasser zunächst in einem Speicherbehälter zu sammeln und langsam zur Kläranlage zu leiten; der Überlauf wird in den

Vorfluter abgeleitet. Bei empfindlichen Flüssen sollte die Fließgeschwindigkeit des Regenwasserabfluss/-überlaufs begrenzt werden, um eine Erosion des Flussbetts zu verhindern.

Es muss dafür gesorgt werden, dass verhindert wird, dass sich durch das Auffangen von Löschwasser das Feuer ausbreitet.

Das Kanalisationssystem normaler Verkehrsflächen wird, wo angemessen, an besondere Einleitungsbauwerke angeschlossen, die gebaut werden, um z. B.:

- bei Starkregenereignissen den Vorfluter gegen die hydraulische Fracht aus großen versiegelten Flächen zu schützen,
- in trockenen Zeiten angesammelte ausgespülte Verunreinigungen des Niederschlags zu entfernen,
- versehentliche Einleitungen aufgrund von auf Straßen oder Parkplätzen auslaufenden Flüssigkeiten zu vermeiden.

Diese Anlagen umfassen häufig einen first-flush-Bereich und die Rückhaltung von Regenwasser für das nach dem ersten Regen nach einer relativ trockenen Periode anfallende Abwasser sowie weiteren Speicherraum für den nachfolgenden Regen.

3.3.2.3.6.2 Rückhaltebecken

Beschreibung
Rückhaltebecken halten dauerhaft ein Wasservolumen einer bestimmten Fläche zurück. Sie basieren auf physikalischen, biologischen und chemischen Verfahren zur Entfernung von Schadstoffen aus Regenwasserabläufen. Außerdem vergleichmäßigen sie die Regenwassermenge und vermeiden dadurch hydraulischen Stress für den nachfolgenden Vorfluter. Ist das Becken voll, verdrängt zufließendes Regenwasser den vorhandenen Inhalt. Die Beckengröße ist von der erforderlichen hydraulischen Verweilzeit abhängig. Abhängig von der Art der Verunreinigungen und der hydraulischen Verweilzeit kann Eutrophierung auftreten. Von Zeit zu Zeit ist eine Entfernung der Ablagerungen notwendig.

Das Wasser im Becken wird durch einen Auslauf abgeleitet, der aus einem vertikalen an einem waagrechten Zylinder befestigten Steigrohr besteht, welches den Regenwasserabfluss unterhalb des Damms in einen Vorfluter leitet. Der Auslauf ist so ausgelegt, dass überschüssiges Wasser abfließen kann, aber auch ein dauerhafter Einstau aufrechterhalten bleibt. Die Steigrohre sind für gewöhnlich im oder auf der Kante des Damms platziert und mit einem Müllnetz zur Vermeidung von Verstopfungen abgedeckt.

Zur Vermeidung diffuser Verunreinigungen aufgrund Oberflächenabfluss oder unabsichtlichem Auslaufen sind Rückhaltebecken mit Öltrenn-/auffangeinrichtungen ausgerüstet.

Erzielte Umweltnutzen
Rückhaltebecken ermöglichen die Elimination von Schadstoffen aus dem Regenwasserabfluss und verhindern gleichzeitig eine Belastung des Vorfluters flussabwärts.

Die erreichbare Schadstoffelimination hängt von speziellen Bedingungen ab, wie z.B. den hydraulischen Verweilzeiten (HRT) und der Art des Schadstoffs. So kann es bis zu einem gewissen Grad zu Sedimentation und biologischem Abbau innerhalb des Teichs kommen.

Medienübergreifende Effekte
Sedimentierter Schlamm muss normalerweise deponiert werden. Im Rückhaltebecken sich ansammelnde leicht abbaubare Stoffe können Geruchsemissionen verursachen.

Betriebsdaten
Überwachung
Eine angemessene Instandhaltung garantiert eine auf Dauer ordnungsgemäße Funktion des Rückhaltebeckens. Diese Instandhaltung umfasst [17, US Navy 1998]:

- Abräumen von Müll und Schutt,
- Durchführen von Überprüfungen des Damms und des Überlaufs, um die Standsicherheit zu prüfen und nach Anzeichen von Erosion oder Besiedlung durch Tiere zu suchen,
- Durchführen regelmäßiger Reparaturen von Damm, Notüberlauf, Zu- und Ablauf,
- Sedimente und Algen entfernen,
- Sträucher oder Bäume vom Damm entfernen, die möglicherweise den Damm schwächen können,
- den Auslaufbereich unterhalten.

Anwendbarkeit
Rückhaltebecken werden eingesetzt, um hydraulische Überlastungen nachgeschalteter Anlagen zu vermeiden und feste Schadstoffe aus dem Regenwasser abzutrennen. Diese Schadstoffe können Ablagerungen, organisches Material und, unter bestimmten Umständen, gelöste Metallverbindungen und Nährstoffe sein. Rückhaltebecken können an Industriestandorten mit gering verunreinigten Flächen eingesetzt werden.

Es gibt keine Anwendungsgrenzen und Beschränkungen, in bestehenden Anlagen kann allerdings der Platzbedarf eine Einschränkung darstellen.

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.126 angeführt.

Tabelle 3.126: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit Rückhaltebecken

Vorteile	Nachteile
• Rückhaltebecken verringern bei Einleitungen in schwache Vorfluter unterhalb der Einleitung Überflutungs-potential und Ufererosion	• First-flush-Systeme bieten keine Rückhaltung auslaufender Flüssigkeiten, deshalb Platzbedarf für ausreichende Volumina

Wirtschaftlichkeit
Die Investitionskosten im Zusammenhang mit Rückhaltebecken werden in Abhängigkeit zu der erforderlichen Beckenkapazität und zur Art der Anlage als signifikant gemeldet [226, US EPA 1999]. Sowohl die Investitionskosten als auch die Betriebs- und Instandhaltungskosten hängen in hohem Maße von der Intensität, der Dauer und der Häufigkeit der Niederschläge ab, die das erforderliche Volumen für das Rückhaltebecken unmittelbar beeinflussen.

Anlass für die Umsetzung
Der wichtigste Anlass für die Umsetzung der Technik besteht in der Bewahrung der Qualität des Oberflächenwassers.

Beispielanlagen
Es liegen keine Informationen vor.

Referenzliteratur
[17, US Navy 1998] [226, US EPA 1999]

3.3.2.3.6.3 Sandfilter

Beschreibung
Eine besondere Anwendung von Sandfiltern ist ihr Betrieb zum Zwecke der Regenwasserbehandlung und der Entfernung ungelöster Schadstoffe, wie suspendierten Feststoffen, ungelösten Phosphaten und feststoffgebundenem BSB. Sie stellen ein hoch wirksames Mittel zur Entfernung von Schadstoffen aus dem Regenwasser dar und sind in ihrer in Anwendung so flexibel, dass sie zur Anpassung an standortspezifische Gegebenheiten Änderungen an der grundsätzlichen Aufbaustruktur zulassen. Um die Schadstoffbeladung zu entfernen, muss der Filter von Zeit zu Zeit rückgespült werden.

Sandfilter für die Regenwasserbehandlung bestehen für gewöhnlich aus zwei Komponenten:

- einer Sedimentationskammer zur Entfernung aufschwimmender Stoffe und von schweren Sedimenten,
- einer Filtrationskammer zur Entfernung weiterer Schadstoffe.

Sandfilter sind beispielsweise ausgeführt als:

- Oberflächenbecken,
- Mulden-Rigolen,
- Doppelmulden,
- Kiesmulden,
- Torfsandfilter.

Erzielte Umweltnutzen
Die im Zusammenhang mit Sandfiltern erzielten Nutzen für die Umwelt sind angegeben in Tabelle 3.127.

Tabelle 3.127: Eliminationsraten und Emissionswerte im Zusammenhang Sandfiltern

Parameter	Eliminationsrate (%)	Emissionswert (mg/l)
AFS	80-83 ([1])	< 10 ([2])
([1]) [17, US Navy 1998]. ([2]) [235, CASQA 2003].		

Die Konzentration im Ablauf (d.h. der Emissionswert) für suspendierte Feststoffe ist relativ konstant und unabhängig von der Konzentration im Zulauf. Folglich wird die Leistung genauer durch die Konzentration im Ablauf gekennzeichnet als durch die Eliminationsrate.

Medienübergreifende Effekte
Rückspülschlamm muss als Abfall entsorgt werden.

Betriebsdaten
Überwachung
Die Leistung des Sandfilters kann durch häufige Inspektionen und regelmäßigen Ersatz der Filtermedien aufrechterhalten werden. Wann immer erforderlich, sollte sich ansammelnder Müll und Schutt vom Sandfilter entfernt werden.

Anwendbarkeit
Sandfilter werden häufig dort eingesetzt, wo an einem Industriestandort nicht genügend Platz für die Einbindung eines Rückhaltebeckens ist. Sie werden zur Behandlung von Regenwasser gering verunreinigter Flächen eingesetzt.

Die Anwendungsgrenze ist in der Regel 50–100 ppm Feststoffe wegen der Menge an erforderlichem Rückspülwasser [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009].

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.128 angeführt.

Tabelle 3.128: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit Sandfiltern

Vorteile	Nachteile
• Hohe Eliminationsraten erreichbar • Geringer Platzbedarf	• In Wasser gelöste Stoffe werden nicht entfernt, allenfalls durch Adsorption

Wirtschaftlichkeit
Die Investitionskosten sind vom gewählten Sandfiltersystem abhängig und schwanken stark. Die jährlichen Kosten für die Instandhaltung von Sandfilteranlagen belaufen sich im Durchschnitt auf etwa 5 % der anfänglichen Baukosten. Filtermedien werden bei Bedarf ersetzt [221, US EPA 1999].

Ökonomische Daten im Zusammenhang mit Sandfiltern sind angegeben in Tabelle 3.129.

Tabelle 3.129: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit Sandfiltern

Art der Kosten	Kosten	Bemerkungen
Investitionskosten	18 500–240 000 USD (16 200–210 000 EUR) (1, 2)	Je nach Größe der Entwässerungsfläche
	50 000 EUR (3)	
Instandhaltungskosten: Ausrüstung und Materialien Arbeitskräfte	 1013 USD (886 EUR) (1) 43 h/Jahr (1)	–

(1) Kostendaten für 1997 [235, CASQA 2003]. Durchschnittlicher Wechselkurs für 1997: EUR/USD = 1,143.
(2) 18 500 USD (16 200 EUR) für eine Entwässerungsfläche von 0,4 ha; 240 000 USD (210 000 EUR) für eine Entwässerungsfläche von 1,1 ha.
(3) Durchgängige Sandfiltration (5 m^2 oder etwa 50m^3/h) [63, VITO 2010].

Anlass für die Umsetzung
Der wichtigste Anlass für die Umsetzung der Technik besteht in der Bewahrung der Qualität des Oberflächenwassers.

Beispielanlagen
Sandfilter werden erfolgreich in der Trinkwassergewinnung, der Grundwasseraufbereitung, in kommunalen Kläranlagen, bei der Oberflächenbehandlung von Metallen, in Schlachthöfen sowie in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie eingesetzt.

Referenzliteratur
[17, US Navy 1998] [63, VITO 2010] [221, US EPA 1999] [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009] [235, CASQA 2003]

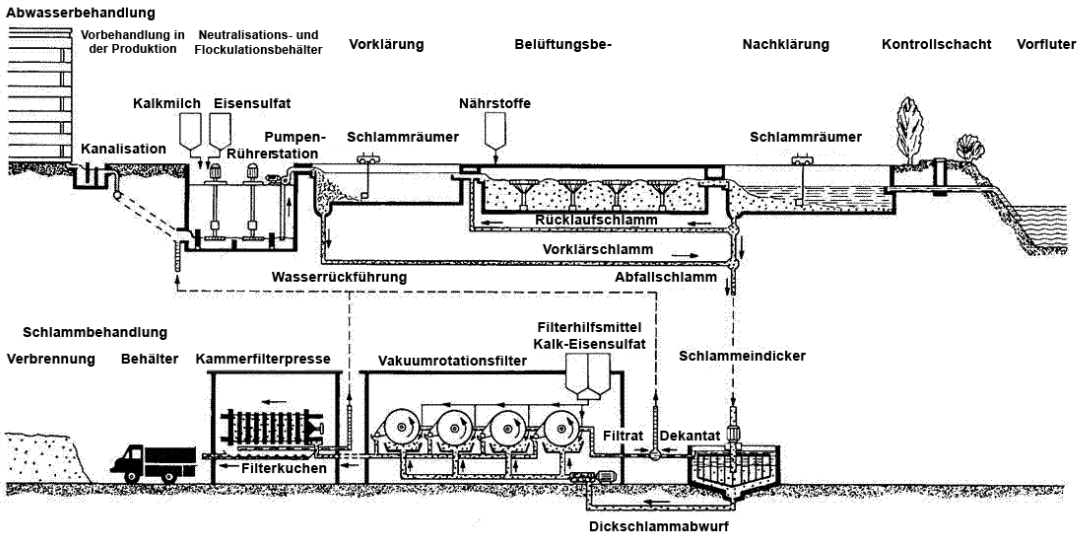
3.3.3 Kombination von Abwasserbehandlungstechniken

3.3.3.1 Belebungsverfahren

Beschreibung
Eine Kläranlage, die das Belebungsverfahren einsetzt, ist normalerweise ausgestattet mit:

- Puffer- oder Mengen- und Konzentrationsausgleichsbecken (siehe Abschnitt 3.3.2.1), falls diese nicht bereits von anderen vorgelagerten Einrichtungen bereitgestellt werden;
- einer Mischstation, in der Neutralisations- und Flockungschemikalien (siehe Abschnitte 3.3.2.1 und 3.3.2.3.3.3) zugegeben und gemischt werden (in der Regel Kalkmilch und/oder Mineralsäuren und Eisensulfat), gekapselt oder überdeckt, falls erforderlich, um die Freisetzung von Geruchsstoffen zu verhindern, wobei die erfasste Abluft zu einer Behandlungsanlage geleitet wird;
- einem Vorklärer, in dem die Flocken entfernt werden (siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.4), der gekapselt oder überdeckt ist, falls erforderlich, um die flüchtige Freisetzung von Geruchsstoffen zu verhindern, wobei die aufgefangene Abluft einer Behandlungsanlage zugeleitet wird;
- einem Belebtschlammteil (siehe Abschnitt 3.3.2.3.5.4), zum Beispiel:
  - einem Belüftungsbecken mit einem Nährstoffzulauf am Eingang, das gekapselt oder erforderlichenfalls mit Abluftkanälen zu einer Behandlungsanlage überdeckt ist,
  - oder einem geschlossenen Reaktionsbehälter (z.B. Turmbiologie) mit einem Gaskanal, der an eine Gasbehandlungsanlage angeschlossen ist,
  - einer Nitrifikations-/Denitrifikationsstufe (optional) und Phosphatelimination;
- einem optionalen Zwischenklärer, wenn eine zweite aerobe biologische Stufe mit Schlammrecycling betrieben wird;
- einem optionalen sekundären Belebtschlammteil für die Schwachlastbiologie;
- einem Nachklärbecken mit Schlammrecycling und Übergabe an die Schlammbehandlung (siehe Abschnitt 3.4.2); alternative Sandfilter (siehe Abschnitte 3.3.2.3.3.6 und 3.3.2.3.6.3), MF- oder UF-Ausrüstung (siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.7);
- optionalen weiteren speziellen Behandlungseinrichtungen zur Beseitigung der restlichen TOC/CSB, z.B. einem Biofilter (siehe Abschnitt 3.3.2.3.5.4);
- optionalen weiteren Behandlungsanlagen nach dem Nachklärbecken, z.B. zur Luftflotation (siehe Abschnitt 3.3.2.3.3.5);
- Schlammbehandlungsanlagen, wie z.B:
  - Faulbehälter (siehe Abschnitt 3.4.2.3).
  - Schlammeindicker (siehe Abschnitt 3.4.2.2);
  - Schlammentwässerer (siehe Abschnitt 3.4.2.2);
  - Schlammverbrennungsanlagen (außerhalb des Geltungsbereichs dieses Dokuments);
- Abgas(Abluft)behandlungsanlagen, wie:
  - Adsorber (siehe Abschnitt 3.5.1.2.3),
  - thermische oder katalytische Oxidation (siehe Abschnitt 3.5.1.3.5 und Abschnitt 3.5.1.3.6),
  - Fackelanlagen (siehe Abschnitt 3.5.1.6).
  - Biofilter oder Biowäscher (siehe Abschnitt 3.5.1.3.1 und Abschnitt 3.5.1.3.2).

Ein Beispiel für eine Kläranlage, die das Belebungsverfahren anwendet, ist in Abbildung 3.46 dargestellt.



Quelle: [21, Kunz 1990]

Abbildung 3.46: Beispiel für eine Kläranlage, die das Belebungsverfahren anwendet

Erzielte Umweltnutzen

Der wichtigste Parameter zur Überprüfung des Eliminationsgrads oder der Wirksamkeit der biologischen Behandlung ist der BSB. Der Abbau des TOC/CSB hängt dagegen vom Ausmaß der vorgeschalteten Vorbehandlung und dem Gehalt schwer abbaubarer Verunreinigungen ab. Refraktärer TOC/CSB (oder Schadstoffe, die den refraktären TOC/CSB verursachen) kann nicht biologisch behandelt werden und sollte deshalb so weit wie möglich von einer biologischen Kläranlage ferngehalten werden. Daher ist es sinnvoll, erreichbare TOC/CSB-Werte aufzulisten.

Medienübergreifende Effekte

Wie bereits in Abschnitt 3.3.2.3.5.4 beschrieben, sind die wichtigsten Auswirkungen der aeroben biologischen Behandlung der Energieverbrauch für die Belüftung in Kombination mit der Durchmischung im Belüftungsbecken, das Entstehen einer beträchtlichen Menge an Überschussschlamm, der entsorgt und behandelt werden muss, der Strippeffekt der Belüftung, der zur Freisetzung von Aerosolen und flüchtigen Geruchsstoffen führt, sowie der von den Behandlungsanlagen erzeugte Lärm.

Die Maßnahmen gegen die Emissionen in die Luft bestehen darin, die sensiblen Bereiche wie die Mischstation, das Vorklärbecken und das Belüftungsbecken abzukapseln oder abzudecken und den Abluftstrom zu einer Gasbehandlungsanlage zu leiten. Eine Kontrollmaßnahme gegen Lärm ist die Kapselung von Geräten wie Pumpen.

Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit konventionellen Belebtschlammanlagen sind angeführt in Tabelle 3.130.

Tabelle 3.130: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit Belebtschlammanlagen

Verbrauchsmaterial	Menge
Luft oder Sauerstoff	180–755 m^3 O_2/Tonne CSB-Zulauf ([1]) 1,21–3,06 t O_2/Tonne CSB-Zulauf ([1])
Neutralisationschemikalien	150–17900 t H_2SO_4 (75 %)/Jahr 10–1 500 t NaOH/Jahr
Flockungshilfsmittel	300–550 kg/Tonne CSB ([2, 3]) 0,5–1,9 kg/Tonne CSB ([4, 5])
Nährstoffe	23–42 kg/Tonne CSB ([3, 6]) 3–5 kg/Tonne CSB ([5, 6])
Energie (kWh/m^3)	9,5 ([3, 7]) 0,7–4,0 ([5]) 0,1 kWh pro EGW ([8])
Energie (kWh/kg CSB-gemindert)	0,7-33,4 ([1])

([1]) Die Angaben sind 21 Fragebögen entnommen. Auf 12 von ihnen wurden Energieverbrauchswerte < 1,5 kWh/kggeminderter CSB gemeldet. Auf den nächsten 6 Fragebögen wurden Werte zwischen 1,7 und 6,75 kWh/kg geminderter CSB gemeldet, während auf 3 weiteren Fragebögen Werte von 11,7 kWh/kg geminderter CSB (Kläranlage Nr. 61, dreistufige Behandlung), 18,4 kWh/kg geminderter CSB (Kläranlage Nr. 69, umfasst MBR-Behandlung) und 33,4 kWh/kg geminderter CSB (Kläranlage Nr. 041, biologische Behandlung mit Nitrifikation und teilweiser Denitrifikation) gemeldet wurden [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013]. An Chemiestandorten neigen die Zahlen für den Energieverbrauch wegen des Energieflusses durch den gesamten Standort hindurch in hohem Maße standortspezifisch zu sein.
([2]) Flockungsmittel: Eisensulfat.
([3]) [36, NOREC 2000].
([4]) Nur Abwasserbehandlungsteil.
([5]) [41, Bayer 2000].
([6]) *o*-Phosphorsäure.
([7]) einschließlich Schlammverbrennung.
([8]) [63, VITO 2010].

Die beim Belebungsverfahren anfallende Schlammmenge ist im Verhältnis zur Schadstofffracht nicht leicht zu quantifizieren. Sie überdeckt einen weiten Bereich zwischen 34 and 2 000 kg Trockenmasse pro Tonne eliminiertem CSB, durchschnittlich im Bereich von 250–720 kg Trockenmasse pro Tonne eliminiertem CSB [41, Bayer 2000].

Betriebsdaten

Überwachung

Die Überwachung der Abwassereinleitungen und -ableitungen einer Kläranlage ist in Abschnitt 3.2.2.1 dargestellt.

Die aus den Fragebögen gewonnenen Leistungsdaten wurden analysiert, und die Ergebnisse der Emissionswerte und der Eliminationsraten für die wichtigsten Parameter werden in Kapitel 2vorgestellt. Das vollständig durchmischte Belebungsverfahren ist das am häufigsten verwendete biologische Behandlungssystem [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013].

Beispieldaten von gut funktionierenden Kläranlagen, die ein Belebungsverfahren verwenden, werden in Tabelle 3.131 gezeigt. Nähere Angaben zu den Anlagenkonfigurationen finden sich in Abschnitt 7.2, Anhang II.

Tabelle 3.131: Beispieldaten von gut funktionierenden Kläranlagen mit einem Belebungsverfahren

Anlagen-code	Standort	BVT-Merkblätter	Jahr	Behandeltes Abwasservolumen in 10^3 m^3/Jahr	Konzentrationen in mg/l (meistens Jahresdurchschnitt)												
					Zufluss						Abfluss						
					BSB_5	CSB	TOC	TN	N_{inorg}	TP	BSB_5	CSB	TOC	TN	N_{inorg}	TP	AFS
Nr. 01	DE	OFC	2007	1 400	2 100	3 300	780	KI	85	6,1	1,9	82	25	KI	9	0,29	6
Nr. 02	DE	GAK, LVIC-AAF, LVIC-S, LVOC, OFC, POL, SIC	2007	120 000	640	1 200	419	KI	95	8,0	< 4	63	22	KI	12	0,99	11
Nr. 03	DE	GAK, LVOC, POL	2011	10 000	200	570	KI	KI	24	21	2	34	13	7	6,6	0,91	6
Nr. 07	DE	OFC	2007	3 000	1 000	KI	580	KI	75	4,8	5	KI	32	KI	7	0,6	11
Nr. 12	DE	OFC	2011	2 200 (1)	590 (1)	920	KI	KI	37	8,9	4 (1)	26	KI	KI	3	0,36	KI
Nr. 13	DE	OFC	2011	2 700	KI	760	KI	KI	KI	KI	KI	42	KI	KI	2,7	0,21	KI
Nr. 19	NL	OFC	2007	630	760	1 400	KI	KI	KI	KI	15	160	KI	9	KI	0,8	19
Nr. 40	FR	OFC, POL	2011	580	KI	1 000	KI	KI	KI	KI	8	61	KI	38 (2)	34	0,8	13
Nr. 45	IT	LVIC-AAF, LVIC-S, LVOC, OFC, POL	2007	11 000	KI	630	KI	KI	KI	KI	6,3	79	KI	8,3	3,5	0,5	22
Nr. 49	BE	GAK, LVIC-AAF, LVOC, POL	2011	12 000	710	1 200	430	190	KI	3,7	10	110	37	18	KI	3,0	21
Nr. 52	BE	POL	2007	120	2 500	3 100	KI	170	KI	3	7,5	67	KI	28	KI	1,8	KI
Nr. 60	FR	OFC, POL	2011	270 (1)	KI	3 000	KI	KI	KI	KI	5	120	KI	14 (3)	10 (3)	0,55 (3)	20
Nr. 62	CZ	LVOC, POL	2011	130 (1)	KI	KI	KI	KI	KI	KI	4,5	27	KI	KI	1,3	KI	8
Nr. 63	CZ	LVIC-AAF, LVOC, POL	2011	6 300	770	910	KI	85	KI	KI	3,3	21	KI	3,6	2,6	0,69	7,7
Nr. 64	FR	LVOC, OFC, POL	2007	4 700	350	900	KI	KI	KI	KI	11	110	KI	7	KI	KI	18
Nr. 75	DK	OFC	2011	160	3 900	KI	1 900	84	KI	KI	7	KI (1)	54	5	KI	0,8	10
Nr. 91	IT	LVOC, POL	2011	9 200	480	600	KI	1	0,7	3	20	40	KI	0,5	0,5	1	20
Nr. 96	PL	LVIC-AAF, LVOC	2011	2 400	680	1 500	KI	370	340	KI	5,4	54	KI	38	35	0,18	14

(1) In 2007.
(2) TN-Elimination in Frachten: 70 % in 2011.
(3) In 2008.

Anmerkung: BSB_5 = biochemischer Sauerstoffbedarf nach fünf Tagen; CSB = chemischer Sauerstoffbedarf; KI = Es liegen keine Informationen vor; N_{inorg} = anorganischer Gesamtstickstoff; TN = Gesamtstickstoff; TOC = gesamter organisch gebundener Kohlenstoff; TP = Gesamt Phosphor; AFS = gesamte abfiltrierbare Stoffe.

Quelle: [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013]

Anwendbarkeit
Das Belebungsverfahren wird bei komplexem Abwasser aus der Herstellung und der Verwendung organischer Chemikalien eingesetzt, vorausgesetzt, die Abwasserinhaltsstoffe sind biologisch abbaubar. Es ist eine allgemein verbreitete End-of-Pipe Technik in der chemischen Industrie, mit der die folgenden Schadstoffe eliminiert werden können: suspendierte Feststoffe, biologisch abbaubare Verbindungen und Nährstoffe (z.B. Stickstoff, Phosphor).

Abwasserströme mit beträchtlichen Mengen nicht zu diesen Gruppen gehörender Verunreinigungen erfordern entweder eine Vorbehandlung vor ihrer Einleitung in das Belebungsverfahren oder eine spezielle Behandlung (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4) unter Umgehung des Belebtschlammverfahrens. Abwasserströme, die mit biologisch abbaubaren Stoffen äußerst hoch belastet sind, werden für gewöhnlich auch vorbehandelt (siehe Abschnitte 3.3.2.3.5.2 bis 3.3.2.3.5.5).

Anwendungsgrenzen und Anwendungsbeschränkungen sind in den Abschnitten 3.3.2.3.5.4 und 3.3.2.3.5.5 angeführt:

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.132 angeführt.

Tabelle 3.132: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit konventionellen Belebtschlamm anlagen

Vorteile	Nachteile
• Große Abwassermengen werden behandelt. • Synergetische Effekte können die Wirksamkeit erhöhen. • Energieeffizienz ist im Vergleich zu Verfahren wie GAK-Adsorption, Verbrennung, Nassluftoxidation hoch. Die Energie wird zumeist durch nachhaltige Methoden produziert (Metabolismus von Mikroorganismen mit Luft und Wasser) • Normalerweise Abbau in weniger schädliche Verbindungen (einige Ausnahmen, falls Abbauprodukte zu neuen, aus der Herstellung von Pharmazeutika und Pestiziden bekannten Verbindungen reagieren)	• Biologische Prozesse können durch Verunreinigungen oder durch zu hohe Temperaturen (> 35 °) oder zu niedrige Temperaturen (< 12 °C) gehemmt werden. • Große Mengen an zu entsorgendem Überschussschlamm • Belüftungsverfahren verursachen Strippung flüchtiger Verbindungen, was zu Freisetzungen von flüchtigen Geruchsstoffen und/oder Aerosolen führt

Wirtschaftlichkeit
Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit konventionellen Belebtschlammanlagen sind angeführt in Tabelle 3.133 [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013].

Tabelle 3.133: Ökonomische Aspekte im Zusammenhang mit Belebtschlammanlagen

Art der Kosten	Kosten
Investitionskosten	2,5–33 Mio. EUR
Betriebskosten (d.h. Kosten für Betrieb, Instandhaltung, Verbrauchsmaterialien, einschließlich Energie, Laborkosten) ohne Kosten für die Schlammentsorgung	0,6–5,7 EUR/m^3 behandeltes Abwasser ([1])
Schlammentsorgung	0,2–1,4 EUR/kg Trockenmasse
([1]) An Chemiestandorten neigen die Zahlen für den Energieverbrauch wegen des Energieflusses durch den gesamten Standort hindurch in hohem Maße standortspezifisch zu sein.	

Die Investitions- und Betriebskosten hängen in hohem Maße von der Komplexität der vorbereitenden und nachfolgenden Trennvorgängen rund um die biologische Behandlung ab.

Anlass für die Umsetzung
Die Technik wird eingesetzt, um die in den Vorfluter eingeleitete organische Belastung zu verringern und so die Rechtsvorschriften über Wasserqualitätsnormen einzuhalten.

Beispielanlagen
Konventionelle Belebtschlammanlagen werden als zentrale Kläranlagen in vielen Industriezweigen und auch in kommunalen Kläranlagen in großem Umfang eingesetzt. Beispielanlagen sind in Abschnitt 2.2 und Abschnitt 7.2, Anhang II, aufgeführt.

Referenzliteratur
[21, Kunz 1990] [36, NOREC 2000] [41, Bayer 2000] [63, VITO 2010] [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013]

3.3.3.2 Membranbioreaktor

Beschreibung
Das Membranbioreaktor (MBR)-Verfahren ist eine Alternative zu herkömmlichen Belebungsverfahren für die biologische Abwasserbehandlung (siehe Abschnitt 3.3.3.1) und eine Option der Wahl für viele Haushaltsanwendungen und industrielle Anwendungen. Der MBR besteht aus der Kombination eines Membranverfahrens (z.B. Mikrofiltration oder Ultrafiltration) mit einem suspendierten Wachstumsbioreaktor. In einer MBR-Anlage zur biologischen Abwasserbehandlung werden das Nachklärbecken und die tertiäre Filtrationsstufe einer traditionellen belüfteten Schlammanlage durch eine Membranfiltration (Trennung von Schlamm und suspendierten Feststoffen) ersetzt. Typische Anordnungen bestehen aus vakuumbetriebenen Membrananlagen, die in den belüfteten Teil des Bioreaktors eingetaucht sind, oder aus druckbetriebenen Membrananlagen, die sich außerhalb des Bioreaktors befinden (siehe auch Abschnitt 3.3.2.3.5.4). Membranen sind typischerweise aus hohlen Röhrenfasern oder flachen Platten aufgebaut und weisen Porengrößen von 0,1 bis 0,4 Mikrometer auf.

Erzielte Umweltnutzen
Zu den erzielten Umweltvorteilen des Einsatzes eines Membranbioreaktors gehören:

- Reduzierung der Fracht an suspendierten Feststoffen, CSB, BSB, TOC, TP um 95–99 %;
- Verringerung des mikrobiologischen Gesundheitsrisikos auf ein Niveau, das der Richtlinie 2006/7/EG über die Qualität der Badegewässer entspricht [70, EG 2006];
- Verringerung des Schlammvolumens im Vergleich zur konventionellen belüfteten Schlammbehandlung;
- Reduzierung der Anlagengrundfläche im Vergleich zur konventionellen belüfteten Schlammbehandlung, insbesondere wenn eine tertiäre Filtration und eine UV-Desinfektionsanlage notwendig wären, um eine vergleichbare Qualität des Ausstoßes zu erreichen.

Daten über die Umweltleistung von MBR-Anlagen im Vergleich zu anderen biologischen Behandlungsanlagen finden Sie im Abschnitt 3.3.2.3.5.4.

Medienübergreifende Effekte
Zu den medienübergreifenden Effekten gehören der Energieverbrauch (hauptsächlich für das Pumpen und Belüften), der Chemikalienverbrauch (für die Membranreinigung) sowie der Membranaustausch.

Betriebsdaten
Wie auch bei anderen Membrantrennverfahren ist das Membranfouling das gravierendste Problem, das die Leistung von MBR-Anlagen beeinträchtigt. Fouling führt zu einem

signifikanten Anstieg des hydraulischen Widerstands, der sich als Abnahme des Permeatflusses oder Anstieg des Transmembrandrucks (TMP) äußert, wenn das Verfahren unter konstanten TMP- bzw. konstanten Flussbedingungen betrieben wird.

Daher ist häufiges Reinigen und Ersetzen der Membranen erforderlich, was die Betriebskosten erheblich erhöht. Das Membranfouling resultiert aus einer Wechselwirkung zwischen dem Membranmaterial und den Bestandteilen der Belebtschlammflüssigkeit, zu denen biologische Flocken gehören, die aus einer Vielzahl von lebenden Mikroorganismen sowie löslichen und kolloidalen Verbindungen bestehen. Obwohl verschiedene Membranhersteller unterschiedliche Techniken zur Eindämmung der Verschmutzung einsetzen, ist die primäre Methode zur Verschmutzung-Bekämpfung die Belüftung zusammen mit einer regelmäßigen chemischen Reinigung. Es wurde gemeldet, dass die Membranbelüftung zur Verschmutzungseindämmung 35 % bis 40 % des Gesamtstromverbrauchs eines MBR ausmacht [166, US EPA 2010].

Das MBR ist der Kern der zentralen biologischen Abwasserbehandlung im Chemiewerk der Roche Diagnostics GmbH in Penzberg, Deutschland. Die Anlage produziert biopharmazeutische Inhaltsstoffe mit Hilfe biologischer Prozesse [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013]. Die zentrale biologische Abwasserbehandlung besteht aus den folgenden Schritten:

Schritt 1: Hochleistungsbelebtschlammbehandlung von hochbelasteten Abwässern aus Produktionsanlagen nach Ausgleich der Konzentration (Belüftungsanlage mit raffiniertem Sauerstoff).

Schritt 2: Belebtschlammbehandlung von Abwasser aus Produktionsanlagen (nach Neutralisation) plus Abwässer aus Stufe 1, plus Sanitärabwässer nach mechanischer Behandlung (Siebung). Schritt 2 besteht aus sechs Belebungsbecken, die als biologische Kaskade betrieben werden; das letzte Becken ist als Membranbioreaktor konzipiert.

Die Anlage hat eine Behandlungskapazität von 3 800 m^3/d und kann 4 800 kg BSB_5/d behandeln. Die durchschnittliche behandelte Abwasserdurchflussmenge im Jahr 2007 betrug 1 366 m^3/d. Die Leistungsdaten für die Anlage sind in Tabelle 3.134 angegeben.

Tabelle 3.134: Beispiel für die Umweltleistung einer zentralen biologischen Kläranlage einschließlich eines Membranbioreaktors

Überwachter Parameter	Ausstoß aus der zentralen biologischen Behandlung		Eliminationsrate (%)
	Konzentration (mg/l im Jahresdurchschnitt)	Fracht (kg/d im Jahresdurchschnitt)	
TOC	12,1	16,7	95,2
BSB_5	1	1,4	99,7
CSB	28,3	39	95,2
Gesamter anorganischer Stickstoff (N_{inorg})	6,9	10	88,6
Nitrat (NO_3-N)	6,9	KI	KI
TP	1,2	1,6	95,2
Chlorid	745	1 016	KI
Sulfat	117	160	KI
Toxizität (Verdünnungsfaktor):			
Fisch oder Fischeier	1		KI
Daphnien	1		KI
Algen	1		KI
Leuchtbakterien	1		KI
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor. *Quelle:* [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013]			

Management von Notfallsituationen:

- Pufferbecken (insgesamt: 450 m^3).

Abgasbehandlung:

- geschlossene Bauweise aller Abteilungen der beiden Schritte, mit Ausnahme der drei Becken, die zur Belebtschlammanlage aus Schritt 2 gehören; geschlossene Bauweise des MBR;
- Biofilterbehandlung von stark riechstoffbildenden Abgasen.

Ein Chemiestandort in Deutschland, an dem Pharmazeutika und Metallalkyle hergestellt werden, setzt die MBR-Technologie zur biologischen Behandlung ein (Kläranlage Nr. 36). Die Kläranlage wurde 2004 in Betrieb genommen und behandelt jährlich 1,2 Millionen m^3 Abwasser. Die Kläranlage erreicht eine BSB-Elimination von mehr als 99 % und eine CSB-Elimination von etwa 90 % [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013].
In Frankreich verwenden zwei Anlagen von Sanofi-Chimie in Aramon und Sisteron seit dem Jahr 2000 MBR-Anlagen (Nachrüstungen konventioneller Belebtschlammanlagen). Die Anlage in Aramon stellt eine breite Palette pharmazeutischer Produkte her und verfügt über zwei parallel geschaltete MBR mit einem Volumen von jeweils 3 600 m^3. Das Belebungsbecken ist in drei Teile unterteilt: eine Zone für Hochlastbelebtschlamm, in der CSB-Elimination und Nitrifikation durchgeführt werden, eine anoxische Zone, in der Denitrifikation durchgeführt wird, und eine Zone für Niederlastbelebtschlamm, in der biologisch schwer abbaubarer CSB eliminiert wird [218, INERIS 2010].

Die Anlage hat eine Behandlungskapazität von 1 200 m^3 m/d und kann 15 000 kg BSB/d behandeln. Die durchschnittliche behandelte Abwasserdurchflussmenge im Jahr 2009 betrug 1 085 m^3/d. Die CSB-Fracht im Zulauf liegt im Bereich von 3-30 g/l (durchschnittlich 8,7 g/l), mit einer ziemlich großen Variabilität (hauptsächlich aufgrund der Variabilität der Produktion der Anlage). Leistungsdaten der Anlage sind in Tabelle 3.135 und die Variabilität der Zu- und Ablaufkonzentrationen bestimmter Schadstoffe ist in Tabelle 3.136 angegeben.

Tabelle 3.135: Beispiel für die Umweltleistung eines Membranbioreaktors zur Behandlung von Abwässern aus einer Anlage zur Herstellung pharmazeutischer Produkte

Parameter überwachter	Ausstoß aus der zentralen biologischen Behandlung – Jahresdurchschnitt (2009)		Eliminationsrate (%)
	Konzentration (mg/l)	Fracht (kg/d)	
AFS	2,9	3	97,9
BSB_5	2	2,1	99,9
CSB	285	313	96,3
TOC	57 (TOC = CSB/5)	63 (TOC = CSB/5)	KI
AOX	0,27	0,3	KI
TN (als N)	12	13	KI
Ammoniak (NH_4-N)	3,2	3,5	KI
TP ([1])	18,5	19,5	KI
Chlorid	3 500	3 845	KI

([1]) Ein für das Jahr 2011 geplante Projekt sollte die Leistung im Hinblick auf die P-Elimination verbessern.
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.
Quelle: [218, INERIS 2010]

Tabelle 3.136: Variabilität der Zu- und Ablaufkonzentrationen eines Membranbioreaktors zur Behandlung von Abwässern aus einer Anlage zur Herstellung pharmazeutischer Produkte

	Durch-fluss-menge (m^3/d)	CSB (mg/l)			BSB_5 (mg/l)			AFS (mg/l)		AOX
		Input Klär-anlage	Input MBR	Output	Input Klär-anlage	Input MBR	Output	Input Klär-anlage	Output	Output
Jährlicher Durchschnitt,	1100	8 700	6 700	285	4800	3 800	2	145	3	0,3
Durchschnitt-licher monatlicher Mindestwert (1)	800	7600	5 100	240	3 700	2 700	1,9	109	< LOQ	0,1
Durchschnitt-licher monatlicher Höchstwert (1)	1180	10 700	7 800	385	6600	4700	2,6	192	14	0,7
90. Perzentil (Jahresdurc-hschn.) (2)	KI	KI	KI	275	KI	KI	KI	KI	KI	KI

(1) Die durchschnittlichen monatlichen Mindest-/Höchstwerte bezeichnen die Mindest-/Höchstwerte der 12 monatlichen Durchschnittswerte des Jahres, bestimmt ohne abnormale Ableitungen.
(2) Der Wert für das 90. Perzentil wird folgendermaßen berechnet: monatlich werden die 10 % der höchsten Werte herausgefiltert, um den monatlichen Durchschnitt zu berechnen. Dann wird ganz normal der Jahresdurchschnitt aus diesen Monatsdurchschnitten berechnet.
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.
Quelle: [218, INERIS 2010]

Verbrauchsmaterialien sind angegeben in Tabelle 3.137.

Tabelle 3.137: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit einem Membran-Bioreaktor zur Behandlung von Abwässern aus einer Anlage zur Herstellung pharmazeutischer Produkte

Verbrauchsmaterial	Menge
Luft oder Sauerstoff	6 350 m^3 Äquivalent O_2/Tonne behandelter CSB 6,3 Tonnen-Äquivalent O_2/Tonne behandelter CSB (1) (Auf Bioreaktorebene)
Neutralisationschemikalien	~ 1 200 Tonnen-Äquivalent HCl (36 %)/Jahr (davon werden 90 % wiedergewonnen) (2) ~ 1 200 Tonnen-Äquivalent NaOH (30 %)/Jahr (davon werden 70 % vor Ort wiedergewonnen)
Flockungshilfsmittel	Ungefähr 10 kg/Tonne CSB
Nährstoffe	vernachlässigbar (N+P im Sommer)
Energie (ganze Kläranlage) (3)	12,5 kWh/m^3 1,6 kWh/kg eliminierter CSB
Energie (nur MBR) (3)	3,8 kWh/m^3 (=30 % des Gesamtverbrauchs der Kläranlage)

(1) Luf wird bei 80 °C eingespritzt, 1 000 m^3 an O_2 = 1 Tonne O_2.
(2) HCl wird aus dem nahegelegenen Abfallverbrennungsverfahren wiedergewonnen und als Säure für die Neutralisation verwendet.
(3) ohne Schlammverbrennung.
Quelle: [218, INERIS 2010]

Anwendbarkeit
Die Membranbioreaktortechnik ist nach einer hocheffizienten mechanischen Vorbehandlung (maximale Siebbreite von 1 mm) und zur Elimination von biologisch abbaubaren Verbindungen, suspendierten Feststoffen und mikrobiellen Verunreinigungen einsetzbar. Sie

kann mit der Stickstoff- und Phosphorelimination kombiniert werden. Membranbioreaktoren können bei der Nachrüstung bestehender Anlagen oder bei Neuinstallationen eingesetzt werden.

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.138 angeführt.

Tabelle 3.138: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit dem Membranbioreaktor

Vorteile	Nachteile
• Geringerer Platzbedarf • Kleinere Schlammmenge (im Vergleich zu konventionellen Belebtschlammanlagen) • Bei Mittel- bis Hochlastzuläufen (3 bis 30 g/l CSB) besteht ein großer Vorteil von MBR-Behandlungsanlagen darin, dass sie bei Schwankungen des CSB im Zulauf eine gute Effizienz beibehalten können, während die Beibehaltung der gleichen Leistung mit einer herkömmlichen Belebtschlammanlage größere Mengen- und Konzentrationsausgleichsbecken als bei MBR erfordert [218, INERIS 2010] • Im Gegensatz zu einem herkömmlichen Klärbecken kann die MBR-Anlage bei Störungen als physische Barriere wirken [218, INERIS 2010] • Kann bei viel höheren Feststoffkonzentrationen (typischerweise 8 000-12 000 mg/l) betrieben werden als das herkömmliche Belebtschlammanlagen (typischerweise 3 000-6 000 mg/l) [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009] • Sobald Abrieb und Druckschwankungen unter Kontrolle sind, haben Keramik-membranen eine konstante Leistung ohne Alterungsverlust [218, INERIS 2010]	• Hohe Betriebskosten (Energie) aufgrund des hohen Druckabfalls und der hohen Luftspülrate, die für den Betrieb erforderlich sind • Membranen reagieren empfindlich auf Abrieb, so dass bei der Nachrüstung einer bestehenden Kläranlage mit einer MBR-Anlage überprüft werden sollte, dass kein Abrieb auftritt (z.B. sollte die Qualität des Betons der Tanks überprüft werden) [218, INERIS 2010] • Silikone im Zulauf müssen verhindert werden, da sie die Membranen schnell verstopfen [218, INERIS 2010] • Druckschwankungen müssen kontrolliert werden, da Membranen ziemlich empfindlich sind und zerbrechen können [218, INERIS 2010]

Wirtschaftlichkeit

Die Kosten einer MBR-Anlage für die Sekundärverarbeitung sind immer noch höher als die einer herkömmlichen Belebtschlammanlage, aber mit zunehmender Anzahl von MBR-Anlagen und sinkenden Membrankosten dürfte der Unterschied bei den Lebenszykluskosten bald verschwinden, und die Verfahrensvorteile dürften zu einer raschen Akzeptanz der MBR-Anlagen in der Abwasserbehandlungsindustrie führen [214, Sutherland 2009].

Die Betriebs- und Investitionskosten können jedoch in konkreten Fällen niedriger sein als bei konventionellen Belebtschlammanlagen, die für eine vergleichbare Qualität des Ausstoßes ausgelegt sind. Es sind von Fall zu Fall individuelle Kostenabschätzungen durchzuführen.

Im Fall der oben genannten Beispielanlage von Roche wurde eine bestehende traditionelle zweistufige Anlage für belüfteten Schlamm mit einer Behandlungskapazität von 1 000 m^3/d durch Hinzufügen zusätzlicher belüfteter Becken und Auslegung des letzten Beckens als MBR auf eine Kapazität von 3 800 m^3/d erweitert. Der Energieverbrauch ist seitdem um 1,8 kWh/m^3 und 2,3 kWh/kg eliminiertem BSB_5 zurückgegangen im Vergleich zu dem Verbrauch vor dem Umbau (der Energieverbrauch für die Beispielanlage von Roche beträgt 3,6 kWh/m^3 behandeltes Abwasser und 3,1 kWh/kg eliminierter BSB_5).

Für die Beispielanlage von Aramon werden Betriebskosten in Höhe von 4–6 EUR/m^3 und 600–800 EUR/Tonne eliminierter CSB (ohne die Kosten für die Schlammentsorgung) gemeldet. Die Kosten für die Entsorgung des Schlamms liegen bei etwa 100 EUR pro Tonne Schlamm.

Anlass für die Umsetzung
Gründe für die Umsetzung der Technik sind unter anderem:

- Umbau einer bestehenden Kläranlage zur Erweiterung der Behandlungskapazität;
- Verbesserung der Qualität des Ausstoßes in Bezug auf die organische Fracht (Verringerung der Abwassergebühr); freiwillige Maßnahme (d.h. keine gesetzliche Verpflichtung);
- Verbesserung der Qualität des Ausstoßes in Bezug auf mikrobielle Schadstoffe (Einleitung in Oberflächengewässer, die öffentlich für Bade-/Freizeitaktivitäten genutzt werden); freiwillige Maßnahme (d.h. keine gesetzliche Verpflichtung);
- eine Kostenabschätzung auf der Grundlage der Ergebnisse des Betriebs der Pilotanlage, die den MBR als kosteneffektivsten Entwurf ermittelte;
- einhaltung der Richtlinie 2006/7/EG über die Qualität der Badegewässer und deren Bewirtschaftung [70, EG 2006].

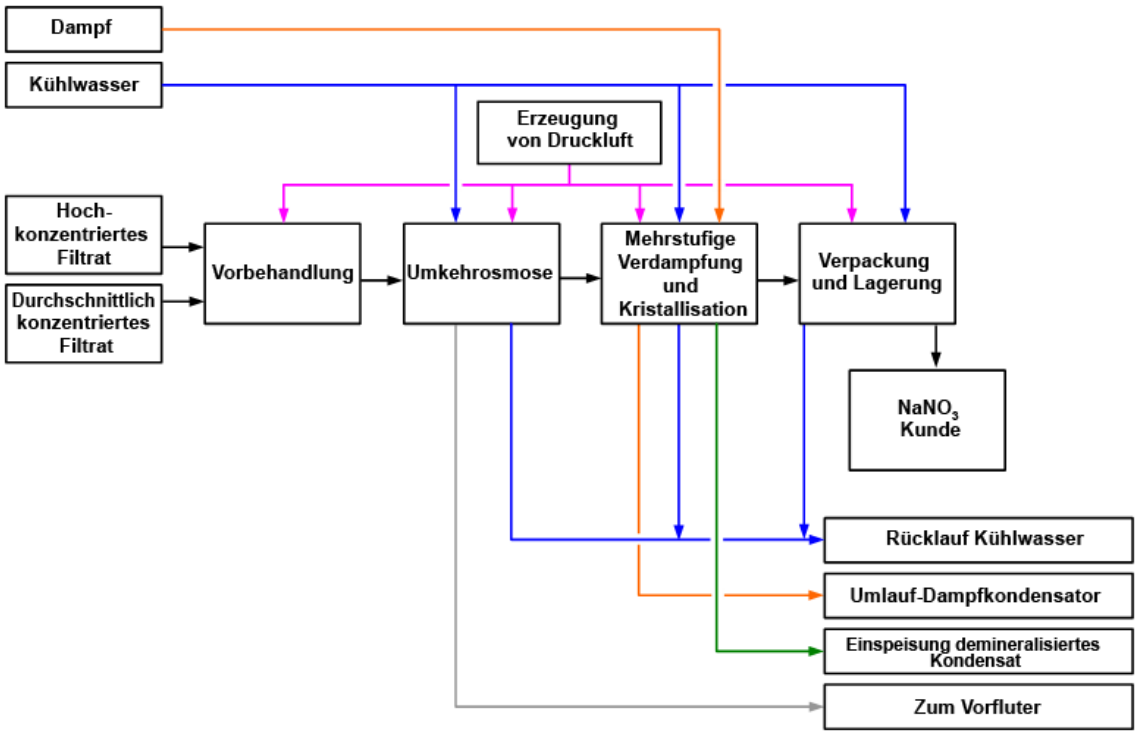
Beispielanlagen
Zusätzlich zu den oben genannten Beispielen sind MBR-Anlagen auch in Varsseveld, Niederlande, im Einsatz.

Weltweit werden inzwischen gut über 1 000 MBR-Anlagen betrieben, obwohl eine beträchtliche Anzahl dieser Anlagen lediglich Pilotanlagen sind [214, Sutherland 2009].

Referenzliteratur
[70, EG 2006] [138, UNSW 2009] [166, US EPA 2010] [214, Sutherland 2009] [218, INERIS 2010] [222, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2013] [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009]

3.3.3.3 Elimination und Wiederverwendung von Nitrat aus Abwasser

Beschreibung
An einem großen Chemiestandort in Deutschland, der CuZn-, Ni- und CuCr-Katalysatoren herstellt, werden Abwässer, die hohe Nitratkonzentrationen enthalten, zunächst vorbehandelt und dann einer Kombination aus Umkehrosmose (UO), Verdampfungs- und Kristallisationsverfahren unterzogen, um wertvolles Natriumnitrat wiederzuverwerten. Die Vorbehandlung und die anschließenden Behandlungsvorgänge werden in der sogenannten NITREA®-Behandlungsanlage (siehe Abbildung 3.47) durchgeführt.



Quelle: [137, LAWA 2008]

Abbildung 3.47: Flussdiagramm der NITREA®-Behandlungsanlage

In der chemischen Anlage fallen Abwässer an, die nur anorganische Stoffe enthalten (d.h. Schwermetallionen, feinkristalline Feststoffe, Natriumionen, Ammoniumionen, Nitratkarbonat und Chlorid).

Das Abwasservolumen, das in die NITREA®-Behandlungsanlage eingeleitet wird, besteht aus:

- einem hochkonzentrierten Filtrat (d.h. 82 m^3/d und 13 700 mg/l Nitrat);
- einem Filtrat mit mittlerer Konzentration (d.h. 150 m^3/d und 1 000 mg/l Nitrat);

Um reines, vermarktungsfähiges Natriumnitrat zu erhalten, müssen sämtliche Unreinheiten eliminiert werden, bevor das Abwasser in die Umkehrosmose geleitet wird. Diese Vorbehandlung wird wie folgt durchgeführt:

- pH-Einstellung (mit Salpetersäure);
- Fällung von Schwermetallen unter alkalischen Bedingungen und Flockung;
- Filtration;
- Ionenaustausch: Die im unteren ppm-Grenzbereich noch gelösten restlichen Schwermetallionen werden mit Hilfe eines Natriumionenaustauschers eliminiert (siehe Abschnitt 3.3.2.3.4.11);
- Ansäuerung mit Salpetersäure zur Elimination von (Hydrogen-)Karbonat (d.h. umgewandelt in CO_2).

Infolgedessen enthält das der UO zugeführte Abwasser nur Natriumionen, Ammoniumionen und Nitrationen.

Es ist nicht möglich, Ammoniumionen während der Vorbehandlung zu entfernen; sie werden zusammen mit dem Natriumnitrat in der UO konzentriert. Die Ammoniumionen reichern sich jedoch in der Abluft des Verdampfers an und werden über den NH_3-Stripper (Dampfstrippung) der Anlage für den internen Gebrauch rückgeleitet.

Auf die UO folgt eine mehrstufige Verdampfung mit anschließender Kristallisation.

Das aus dem Abwasser eliminierte $NaNO_3$ wird als kristallines $NaNO_3$ oder (selten) als konzentrierte Lösung verkauft. Der Markt für $NaNO_3$ besteht in der Düngemittelindustrie, der chemischen Industrie, der Glasindustrie, der Sprengstoffe/Pyrotechnikindustrie sowie der Bauprodukteindustrie, der metallverarbeitenden Industrie und dem Lebensmittelsektor. Die marktüblichen Spezifikationen können ohne Probleme erfüllt werden.

Eine alternative Behandlung zu der oben beschriebenen ist die Nitrifikation/Denitrifikation (siehe Abschnitt 3.3.2.3.5.5). Bei einer solchen Behandlung wird ein Reduktionsmittel benötigt. Da der pH-Wert während des Reduktionsprozesses ansteigt, wird Säure hinzugefügt, um den pH-Wert zu senken: Im Wesentlichen wird Nitrat durch das hinzugefügte Säureion ersetzt, so dass die tatsächliche Kochsalzbelastung unverändert bleibt und nicht abnimmt.

Erzielte Umweltnutzen
Im Vergleich zur Nitrifikation/Denitrifikation bietet das Verfahren mehrere Vorteile für die Umwelt, darunter:

- Vermeidung von Abwasserschlamm (Bakterienmasse), der ordnungsgemäß entsorgt werden sollte;
- Vermeidung von Emissionen des Treibhausgases N_2O;
- Rückführung von Natriumnitrat in die Wertschöpfungskette;
- Einsparung von Frischwasser;
- Verringerung der Schwermetall- und Salzfrachten (Chlorid/Sulfat) in den Vorfluter.

Medienübergreifende Effekte
Zu den medienübergreifenden Effekten gehört der Einsatz von Energie (hauptsächlich für die UO und die nachgeschaltete Verdampfungsanlage). Der Energieverbrauch der NITREA®-Anlage beträgt etwa 950 000 kWh und 5 340 Tonnen Dampf pro Jahr.

Mehrstufige Verdampfer benötigen beispielsweise zwar weniger Wärme, erfordern aber auch höhere Investitionen als einstufige Verdampfer. Die Anlagenbetreiber werden ihren Kostendeckungspunkt zwischen Investitions- und Betriebskosten individuell bestimmen müssen.

Betriebsdaten
Ein Beispiel für die mit der Elimination und Wiederverwendung von Nitrat aus Abwasser aus Abwässern verbundenen Eliminationsrate wird in Tabelle 3.139 angeführt.

Tabelle 3.139: Beispiel für die Umweltleistung bei der Elimination und Wiederverwendung von Nitrat aus Abwasser

Parameter	Vor der Installation der NITREA®-Anlage (Durchschnitt für 2001 bis 2005)	Nach der Installation der NITREA®-Anlage (2007)	Eliminations-grad (%)
Abgeleitetes Abwasser	67 281 m^3	3 954 m^3	94
Nitrat	1 598 000 kg	260 kg	99,99
Ammonium ($N\text{-}NH_4$)	1 254 kg	49 kg	96
Natriumchlorid	518 kg	0 kg	100
Schwermetalle	21 kg	0,14 kg	99
erzeugtes $NaNO_3$	0 kg	1 740 Tonnen	KI
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor. *Quelle:* [137, LAWA 2008]			

Anwendbarkeit
Das Verfahren ist in allen Anlagen mit rein anorganischem Abwasser anwendbar, nachdem alle Verunreinigungen (z.B. andere Ionen, Schwermetalle) vor der Umkehrosmosebehandlung eliminiert oder entfernt wurden.

Wirtschaftlichkeit
Die NITREA®-Anlage wurde im Jahr 2005 in Betrieb genommen. Die Gesamtinvestitionskosten beliefen sich auf etwa 9 000 000 EUR.

Die Betriebskosten belaufen sich auf etwa 580 EUR pro Tonne Produkt A (zum Vergleich mit den bisherigen Kosten für die Abwasserbehandlung sind die Kosten mit dem am meisten produzierten Produkt der Anlage verglichen worden: Produkt A). Die Kosten umfassen die Chemikalien für die Abwasserbehandlung, Energie, Arbeitskosten, Instandhaltung, Qualitätskontrolle, Abschreibung, Abwassergebühren, aber auch Einsparungen bei Abwassergebühren, entsalztem Wasser und Einnahmen aus Natriumnitrat. Zu Vergleichszwecken: die vorherigen Abwasserkosten pro Tonne Produkt A beliefen sich im Jahr 2008 auf etwa 1 400 EUR.

Es kann sein, dass die Technik für Verfahren mit niedrigen Nitratkonzentrationen im Zulauf wirtschaftlich nicht tragbar ist und die Denitrifikation könnte hier eine Alternative sein (siehe Abschnitt 3.3.2.3.5.5) [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009].

Anlass für die Umsetzung
Nachstehend werden die wichtigsten Anlässe für die Umsetzung angeführt:

- die regulatorischen Anreize zur Emissionsverringerung,
- wirtschaftliche Gründe.

Beispielanlagen
Clariant Produkte, Deutschland.

Referenzliteratur
[137, LAWA 2008] [227, Abwasser und Abgasbehandlung TWG 2009]

3.4 Abfall

3.4.1 Abfallmanagement

In chemischen Produktionsanlagen werden eine Vielzahl an Abfällen, darunter gefährliche Abfälle (laut Rechtsvorschriften) erzeugt, z.B. Lösemittel (halogenierte, nicht halogenierte), organische Flüssigkeiten, Spülwasser, Schlamm aus der Behandlung von Abflüssen, Salzlösungen, prozessbezogene Abfälle (z.B. Rückstände aus Destillationssäulen, Teer und Wachse, Schlämme in Reaktorbehältern), spezifikationsfremde Produkte.

Um die Abfallerzeugung zu verhindern/zu minimieren, gilt für das Abfallmanagement die folgende Maßnahmenhierarchie:

1. Abfallvermeidung;
2. Vorbereitung/Verarbeitung von Abfall für die Wiederverwendung/Wiederverwertung;
3. Wiederverwendung/Wiederverwertung von Abfall;
4. Sonstige Wiedergewinnung von Abfall, z.B. Energierückgewinnung;
5. Abfallentsorgung ohne Gefährdung von Mensch und Umwelt.

Zur Bewertung des Produktionsprozesses einer chemischen Anlage im Zusammenhang mit der Abfallvermeidung/-minimierung kann die Stoffstromanalyse verwendet werden. Ausgehend von den Eingangsrohstoffen kann der Anlagenbetreiber unter Berücksichtigung der Energieeffizienz verschiedener Produktions-/Recyclingtechniken sowie der Gesamtauswirkungen von Emissionen medienübergreifende Aspekte im Hinblick auf die Abfallvermeidung und Abfallverwertung berücksichtigen. Am Ende der Evaluierung und mit Hilfe geeigneter Indikatoren können vom Anlagenbetreiber technisch-wirtschaftliche Entscheidungen getroffen werden, um das Abfallaufkommen zu vermeiden/minimieren.

Abbildung 3.48 zeigt ein vereinfachtes Entscheidungsschema für eine umweltverträgliche Abfallbewirtschaftung am Beispiel von Sondermüll.

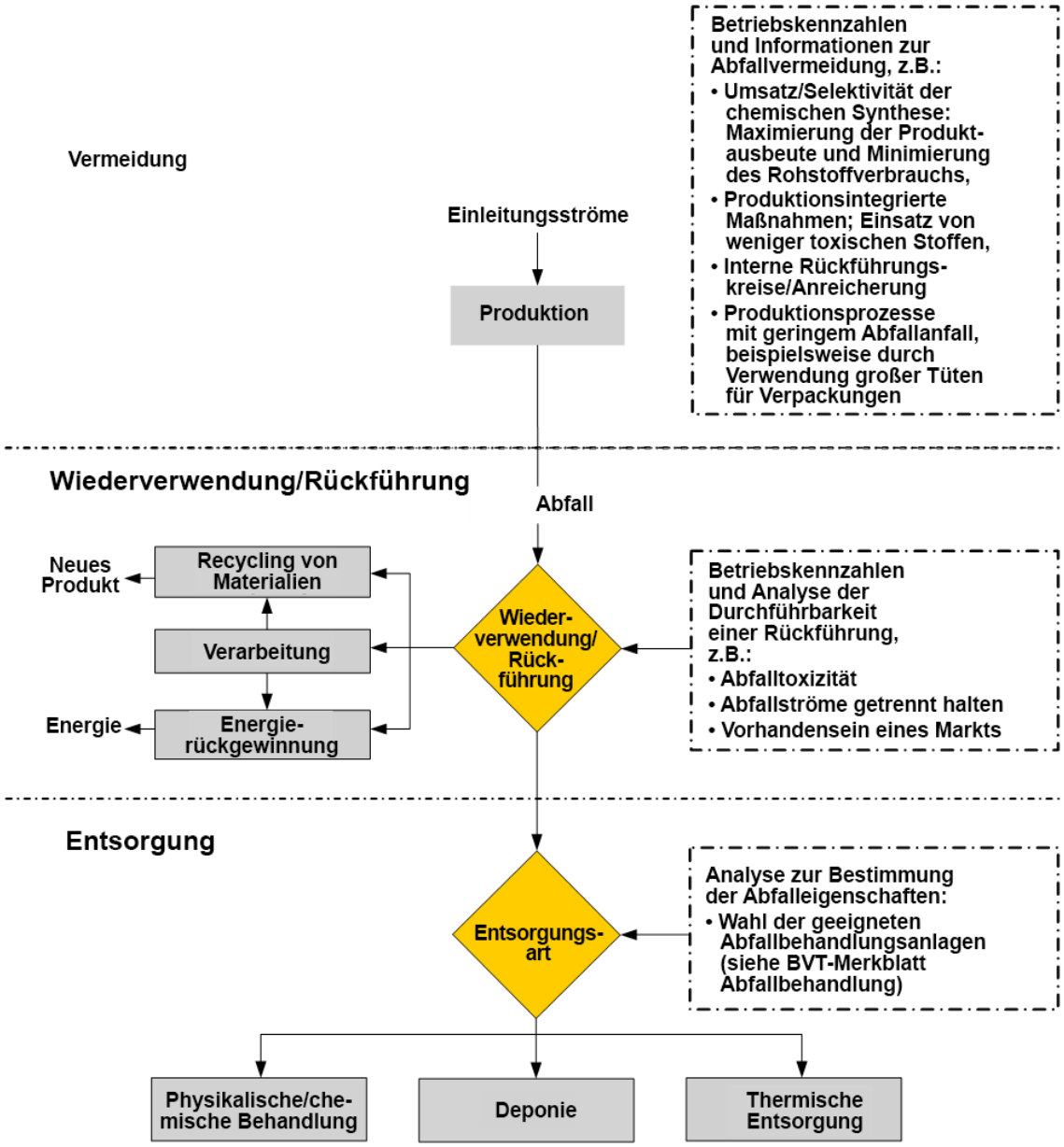


Abbildung 3.48: Vereinfachtes Entscheidungsschema für eine umweltverträgliche Abfallbewirtschaftung am Beispiel von Sondermüll

Chemiestandorte bieten oft die Möglichkeit, Abfälle in oder aus anderen Anlagen zu recyceln, seien es chemische oder nicht-chemische Anlagen.

Für weitere Informationen über die Behandlungen, die einen Abfall wiederverwendbar oder verwertbar machen können, wird dem Leser empfohlen, das BVT-Merkblatt Abfallbehandlung (WT) [109, COM 2006] zu konsultieren. Außerdem können die sektoralen BVT-Merkblätter für Chemikalien Informationen über die Vermeidung und Wiederverwendung/Wiederverwertung von Abfällen in den verschiedenen Sektoren der chemischen Industrie liefern.

3.4.2 Schlammbehandlungstechniken

3.4.2.1 Übersicht

Bei den meisten Abwasserbehandlungsverfahren fällt Schlamm an, obwohl Menge, Konsistenz und Gehalt vom Abwassergehalt und der Behandlungstechnik abhängen. In der Regel handelt es sich um eine Flüssigkeit oder eine halbfeste Flüssigkeit mit festen Inhaltsstoffen zwischen 0,25 Gew.-% und 12 Gew.-% [1, Metcalf and Eddy 1991], die vor allem die aus dem Abwasser eliminierten Schadstoffe enthält. Überschüssiger Belebtschlamm aus einer biologischen Kläranlage besteht hauptsächlich aus Abbauprodukten (Mineralisierungsprodukten) und bakteriellem Gewebe sowie anhaftenden Schadstoffen wie Schwermetallen.

Unbehandelter Schlamm eignet sich nicht zur Einleitung oder Entsorgung, weil:

- sein Gehalt an für die Luft schädlichen Schadstoffen seine Ablagerung verhindert;
- sein Gehalt an für Gewässer schädlichen Schadstoffen verhindert, dass es in einen Vorfluter eingeleitet werden kann;
- die große Menge an Wasser, die er enthält, die Verbrennung wegen des Energiebedarfs zu einer unattraktiven Option macht.

Schlamm, der aus Abwässern der chemischen Industrie stammt, ist im Allgemeinen nicht für landwirtschaftliche Zwecke geeignet, dies hängt jedoch von den Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten ab. Ein kritischer Aspekt ist der Gehalt an Schwermetallen, AOX/EOX und anderen persistenten Schlammbestandteilen.

Mechanische, thermische und/oder chemische Verfahren werden eingesetzt, um die Schlammbelastung zu verringern, mit dem Ziel, [164, Dewil et al. 2006]:

- die Menge an Klärschlamm zu reduzieren,
- die Entwässerung des Schlamms zu verbessern,
- die Freisetzung löslichen Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) aus dem Schlamm auszulösen,
- die fadenförmigen Mikroorganismen, die für die Blähschlammbildung verantwortlich sind, zu zerstören.

Behandlungstechniken für Klärschlamm sind:

- Vorbehandlungen (in diesem Dokument nicht beschrieben), wie zum Beispiel:
  - Mahlen,
  - Vermischen oder Mischen,
  - Lagerung,
  - Grobstaubelimination,

- Schlammeindickung (siehe Abschnitt 3.4.2.2), wie zum Beispiel:
  - Schwerkrafteindickung,
  - Zentrifugaleindickung,
  - Eindickung mittels Flotation (DAF),
  - Schwerkraftbandeindickung,
  - Eindickung mittels Rotationstrommel,

- Schlammstabilisierung (siehe Abschnitt 3.4.2.3), wie zum Beispiel:
  - chemische Stabilisierung (Kalk),
  - thermische Stabilisierung,
  - anaerobe Abbauverfahren,
  - aerobe Abbauverfahren,
  - duale Schlammstabilisierung,

- Schlammkonditionierung (siehe Abschnitt 3.4.2.3), wie zum Beispiel:
  - chemische Konditionierung,
  - thermische Konditionierung,

- Schlammentwässerungstechniken (siehe Abschnitt 3.4.2.2), wie zum Beispiel:
  - Zentrifugalentwässerung,
  - Bandfilterpressen,
  - Filterpressen,

- Trocknungstechniken (in diesem Dokument nicht beschrieben), wie zum Beispiel:
  - Rotationstrocknung,
  - Sprühtrocknung,
  - Entspannungstrocknung,
  - Verdampfung,

- thermische Schlammoxidation (außerhalb des Geltungsbereichs dieses Dokuments), unter Verwendung von Techniken wie:
  - Wirbelschichtverbrennung,
  - Etagenofentrocknung/-verbrennung,
  - Nassluftoxidation,
  - Tiefschachtoxidation,
  - Verbrennung mit anderem (z.B. festem) Abfall.

Die Behandlungsverfahren und Entsorgungswege können als einzelne Optionen oder als eine Kombination einzelner Optionen gesehen werden. Die Auflistung ist keinesfalls als Ranking zu verstehen und erfolgt hauptsächlich nach dem Ausmaß der Mengenverringerung. Die Verfügbarkeit (oder Nichtverfügbarkeit) eines Entsorgungswegs kann ein starker Antrieb für die Wahl der Abwasserbehandlungstechnik sein - zumindest auf der örtlichen Ebene.

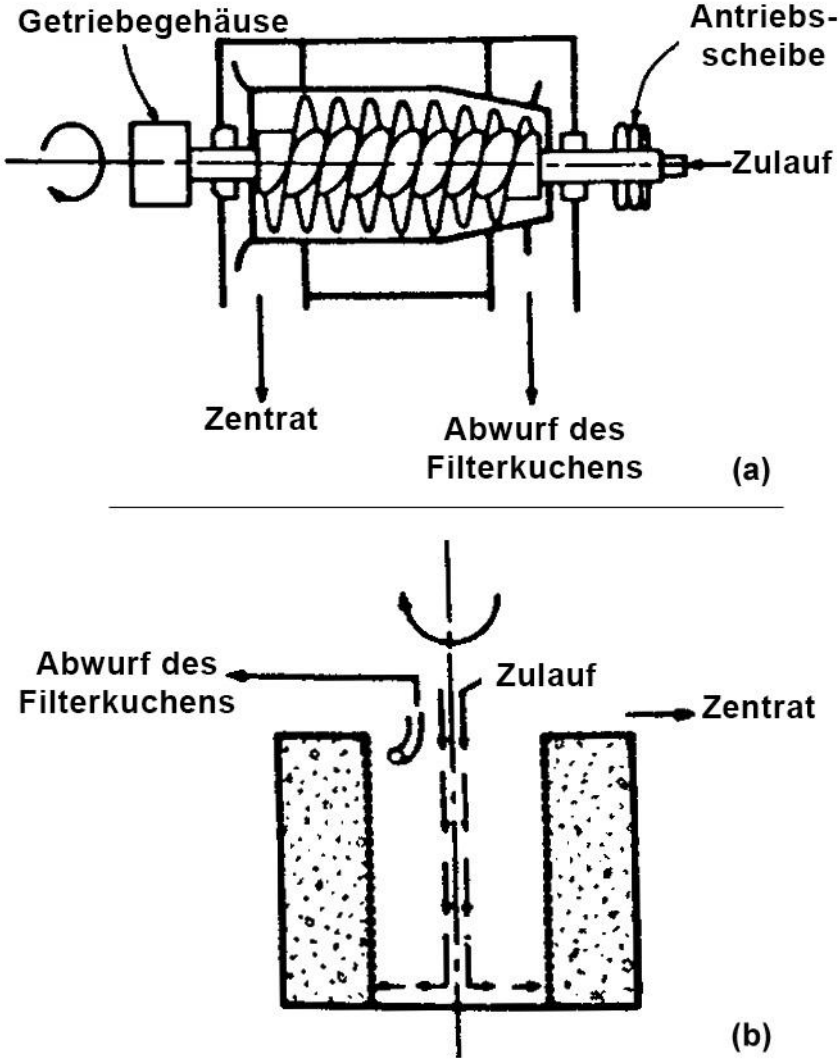
Schlamm, der aus einer industriellen Kläranlage stammt, kann unter bestimmten Bedingungen in einer kommunalen Kläranlage (z.B. in Linz, Österreich) behandelt werden.

3.4.2.2 Eindickung und Entwässerung

Beschreibung
Schlammeindickung und Schlammentwässerung stellen Verfahren zur Erhöhung des Feststoffgehalts des Schlamms und zum Entzug eines Teils des Wassergehalts dar. Ihr Nutzen liegt darin, dass das bei nachfolgenden Behandlungsverfahren zu handhabende Volumen um das mehrfache (etwa fünffache oder mehr) verringert wird, und die notwendige Größe und Kapazität der Behandlungsanlagen verringert wird. Beide Behandlungsverfahren unterscheiden sich nur durch das Ausmaß des Wasserentzugs

Übliche Techniken sind:

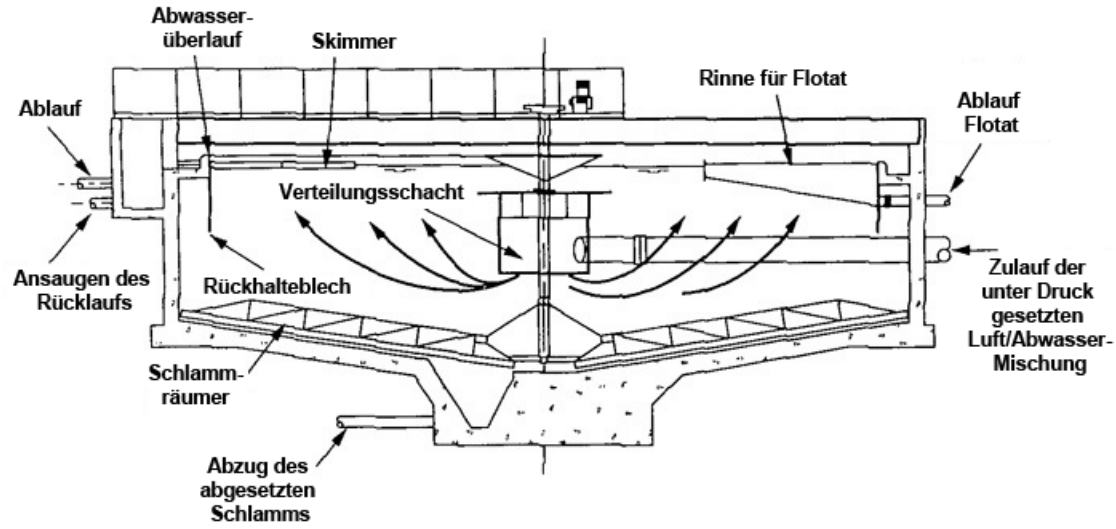
- Schwerkrafteindickung oder Sedimentation im Absetzbecken,
- Zentrifugaleindickung (auch als Entwässerungstechnik), ideal für hohen Feststoffrückhalt, die entweder als Vollmantelzentrifuge oder nicht perforierte Siebtrommelzentrifuge betrieben wird, dargestellt in Abbildung 3.49;



Anmerkung: (a) Vollmantelzentrifuge, (b) nicht perforierte Siebtrommelzentrifuge.
Quelle: [1, Metcalf and Eddy 1991]

Abbildung 3.49: Zentrifugalschlammeindicker

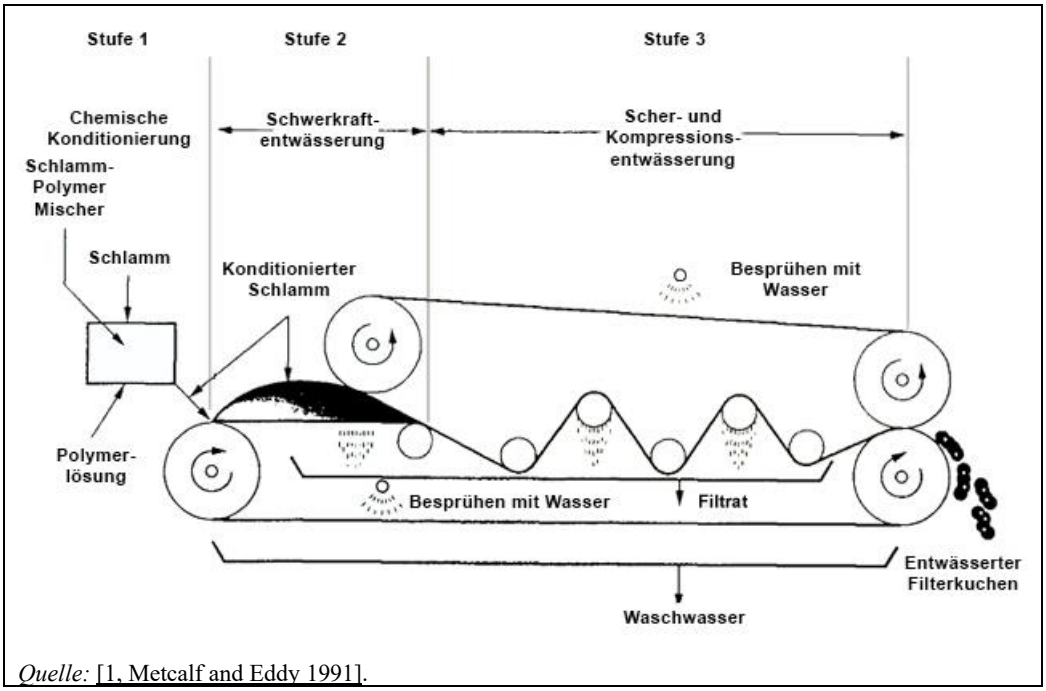
- Eindickung mittels Flotation, unter Verwendung der in Abbildung 3.50 dargestellten DAF-Anlagen;
- Schwerkraftbandeindickung, unter Verwendung eines Schwerkraftbands, das über angetriebene Walzen umgelenkt wird. Der konditionierte Schlamm wird am einen Ende in einen Zulaufverteiler-Behälter zugegeben, der sich bildende Schlammkuchen durch eine Reihe von Störkörpern zerteilt und durchkämmt und das freigesetzte Wasser kann unter Einwirkung der Schwerkraft durch das Siebband abfließen.
- Eindickung mittels Rotationstrommel. Die Anlage besteht aus einer Schlammkonditionierung mit Polymerzugabe und zylindrischen Sieben, wo Polymer und Dünnschlamm gemischt, ausgeflockt und in den rotierenden Siebtrommeln vomWasser getrennt werden.



Quelle: [1, Metcalf and Eddy 1991]

Abbildung 3.50: DAF-Eindicker für Abfall-Belebtschlamm

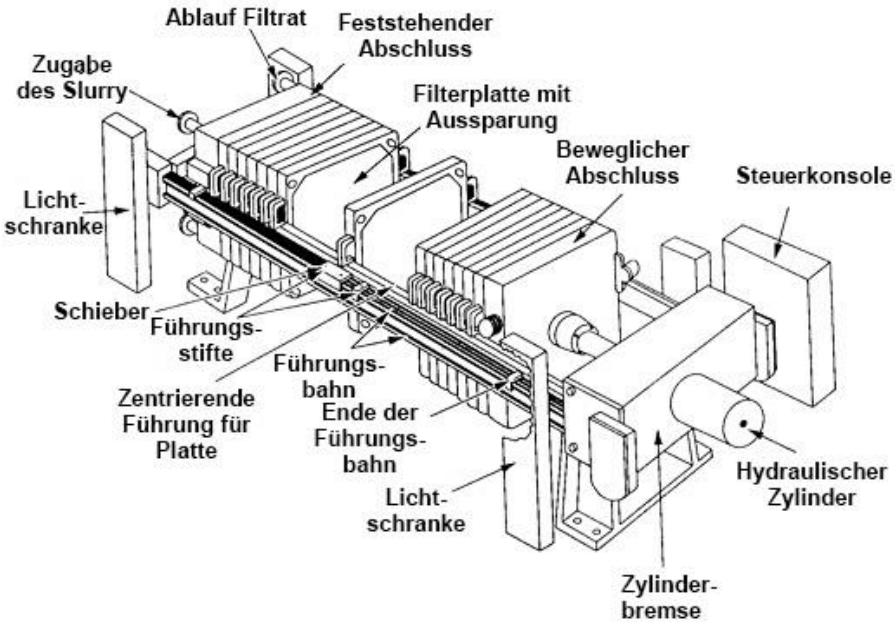
- Entwässerung in Bandfilterpressen, wo zunächst der konditionierte Schlamm in einen Schwerkraftentwässerungsbereich eingebracht, eingedickt und das Wasser durch Schwerkraft abgetrennt wird. Dieses Verfahren, welches gleichzeitig die Entwässerung verstärkt und Gerüche mindert, wird durch Vakuum unterstützt. In einem Niedrigdruckbereich wird dann Druck angewandt, wodurch der Schlamm zwischen die gegenüberliegenden porösen Bänder gedrückt und zusätzliches Wasser freigesetzt wird (siehe Abbildung 3.51)



Quelle: [1, Metcalf and Eddy 1991].

Abbildung 3.51: Bandfilterpressen

- Entwässerung in Filterpressen, wo die fest/flüssig-Trennung bei hohem Druck (0,7–1,5 MPa) stattfindet [1, Metcalf and Eddy 1991], der Schlamm durch eine Reihe von Filtertüchern gedrückt wird, um dispergierte Stoffe als Filterkuchen zurückzuhalten und das Filtrat zur Kläranlage zurückgeführt wird (siehe Abbildung 3.52).



Quelle: [1, Metcalf and Eddy 1991].

Abbildung 3.52: Festvolumen-Kammerfilterpresse

Erzielte Umweltnutzen

Leistungsgrade im Zusammenhang mit der Schlammeindickung und Entwässerung sind in Tabelle 3.140 angeführt.

Tabelle 3.140: Leistungsgrade im Zusammenhang mit der Schlammeindickung und -entwässerung

Technik	Schlamm-konzentration (%)	Feststoff-rückhalt (%)	Bemerkungen
Schwerkrafteindickung	2–10 ([1, 2])	80–92 [1]	abhängig von Schlammqualität
Eindickung mit Zentrifugen	3–8 [1]	80–98 [1]	–
Zentrifugalentwässerung	10–35 ([1, 2])	85–98 [1]	Mit Chemikalien
DAF-Eindickung	2–10 ([2])	80–98 [1]	–
Schwerkraftbandeindickung	4–6 ([2])	KI	–
Eindickung mittels Rotationstrommel	3–4 [1]	KI	–
	15–30 ([1, 2])	90–98 [1]	mit Vakuum
Entwässerung mit Bandfilterpressen	15–30 ([1, 2])	85–98 ([1])	Mit Chemikalien
Entwässerung mit Filterpressen	20–50 ([1])	90–98 ([1])	Mit Chemikalien
([1]) [1, Metcalf and Eddy 1991]. ([2]) [63, VITO 2010]. Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.			

Medienübergreifende Effekte

Schlammeindickung und -entwässerung stellen Vorbehandlungsmethoden dar, um den Schlamm bei seiner weiteren Behandlung besser handhabbar zu machen. Der resultierende Schlamm bedarf nach Eindickung und Entwässerung einer Endbehandlung. Das Trübwasser (aufschwimmende Stoffe, Filtrat) wird in die Kläranlage zurückgeführt.

Lärm und Gerüche werden durch Kapseln und/oder Einhausen der Anlagen gemindert.

Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit der Schlammeindickung und -entwässerung sind in Tabelle 3.141 angeführt.

Tabelle 3.141: Verbrauchsmaterialien im Zusammenhang mit der Schlammeindickung und -entwässerung

Verbrauchsmaterial	Menge	Bemerkungen
Konditionierungschemikalien	0–4 kg Polymer/Tonne Trockensubstanz ([1])	Vollmantelzentrifuge
	1–3 kg Polymer/Tonne Trockensubstanz ([1])	Siebtrommelzentrifuge
	2–5 kg Polymer/Tonne Trockensubstanz ([1])	DAF
	3–7 kg Polymer/Tonne Trockensubstanz ([1])	Schwerkraftband
Waschwasser	KI	Für Rückspülung der Filter
Energie (kWh/m^3)	2–6	Vollmantelzentrifuge
	2–3	Bandfilterpresse
	4–5	Filterpresse
([1]) [1, Metcalf and Eddy 1991]. Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.		

Betriebsdaten

Überwachung

Zur Vermeidung von Störungen muss das Eindickungsverfahren mindestens visuell überwacht werden. Die Zugabe des Schlamms und seine Konsistenz sollten häufig überwacht werden. Außerdem sollte die Trübung des Wasserablaufs gemessen werden. Auftretende Verklumpungen des Schlamms müssen erkannt werden, um Freisetzungen zu vermeiden.

Der Zulauf muss im Hinblick auf empfindliche Ausrüstung, wie Filtertücher, überwacht werden, um den Zutritt größerer oder anderweitig kritischer Feststoffe zu vermeiden.

Anwendbarkeit

Die verschiedenen Techniken und ihre Anwendung bei Schlammeigenschaften sind in Tabelle 3.142 angeführt.

Tabelle 3.142: Anwendbarkeit der Schlammeindickungs- und Entwässerungstechniken in Abhängigkeit zu den Schlammeigenschaften

Schwerkraft	• unbehandelter Primärschlamm • als Abfall anfallender Belebtschlamm • Mischung von unbehandeltem Primärschlamm und als Abfall anfallender Belebtschlamm
Zentrifuge	• Als Abfall anfallender Belebtschlamm, Zugabe von Flockungshilfsmitteln und Polymeren erforderlich
DAF	• Als Abfall anfallender Belebtschlamm • Mischung von unbehandeltem Primärschlamm und als Abfall anfallendem Belebtschlamm, Zugabe von Polymeren erforderlich
Schwerkraftband	• Als Abfall anfallender Belebtschlamm, insbesondere bei Feststoffgehalten < 2 %
Rotationstrommel	• Als Abfall anfallender Belebtschlamm
Bandfilterpresse	• Alle Arten von Schlamm, Zugabe von Flockungshilfsmitteln und Polymeren erforderlich
Filterpresse	• Alle Arten von Schlamm, Zugabe von Flockungshilfsmitteln und Polymeren erforderlich • Einsatz, falls geringe Gehalte suspendierter Feststoffe im Filtrat gefordert sind

Bei allen genannten Techniken kann die Zugabe von Flockungshilfsmitteln und Polymeren erforderlich sein.

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.143 angeführt.

Tabelle 3.143: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Schlammeindickung und -entwässerung

Vorteile	Nachteile
Schwerkrafteindickung • Sehr gute Ergebnisse bei unbehandeltem Primärschlamm. • Schwerkrafteindickung liefert im allgemeinen befriedigende Ergebnisse bei kleinen Anlagen und Schlammkonzentrationen zwischen 4 und 6%. • Geringer Energieverbrauch	Schwerkrafteindickung • Bei großen Anlagen schlechte Ergebnisse. • Bei als Abfall anfallendem Belebtschlamm nur geringe Feststoffgehalte erreichbar
Eindickung mit Zentrifugen • Wirksame Herstellung eines trockenen Schlammkuchens und guter Rückhalt schwierig zu filtrierender Feststoffe. • Im Vergleich zu anderen Entwässerungsmethoden relativ geringer Platzbedarf. • Leichter Einbau. • Minimale Geruchsprobleme. • Automatische Anpassung an Änderungen in der Schlammzusammensetzung • Automatischer Start/Stopp • Kein Bediener erforderlich • Kein Rückspülwasser erforderlich	Eindickung mit Zentrifugen • Hoher Energieverbrauch pro entwässerter Schlammcharge. • Führt von den genannten Entwässerungsmethoden zu den höchsten Feststoffkonzentrationen. In der Regel führt nur die Bandfilterpresse zu höheren Feststoffkonzentrationen als die Zentrifuge. • Verursacht Erschütterungen und Lärm. • Erfahrenes Instandhaltungspersonal erforderlich.
DAF-Eindickung • Guter Wirkungsgrad bei Schlamm aus biologischen Behandlungsprozessen.	DAF-Eindickung • Empfindlich gegenüber Einfrieren (Verstopfen der Belüfter). • Freisetzungen geruchsintensiver Stoffe (Strippeffekte). • Führt von den genannten Entwässerungsmethoden zu den niedrigsten Feststoffkonzentrationen
Schwerkraftbandeindickung • Gute Ergebnisse bei rohem und ausgefaultem Schlamm	KI
Eindickung mittels Rotationstrommel • Geringer Bedarf an Wartung, Energie und Platz	KI
Bandfilterpressen • Hohe Wirksamkeit bzgl. Entwässerung • Einfache Wartung	Bandfilterpressen • Hydraulische Beschränkungen • Sehr empfindlich gegenüber den Eigenschaften des zugegebenen Schlamms. • Kurze Materialstandzeit im Vergleich zu anderen Entwässerungsanlagen
Filterpressen: • Hohe Entwässerungsleistung und geringe Konzentration suspendierter Feststoffe im Filtrat	Filterpressen: • Chargenbetrieb • Besondere Anforderungen an Infrastruktur, Bodenflächen, Erfahrung des Personals • Begrenzte Standzeit der Filtertücher
Anmerkung: KI = es liegen keine Informationen vor.	

Für den Betrieb und die Instandhaltung der Schlammeindickungs- und Entwässerungstechniken ist qualifiziertes Personal erforderlich.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für die Umsetzung liegt darin, das bei nachfolgenden Behandlungsverfahren als Abfall anfallende Schlammvolumen und damit die notwendige Größe und Kapazität der Behandlungsanlagen zu verringern.

Beispielanlagen
Diese Technik wird von vielen Anlagen in ganz Europa eingesetzt.

Referenzliteratur
[1, Metcalf and Eddy 1991] [63, VITO 2010]

3.4.2.3 Stabilisierung und Konditionierung

Beschreibung
Stabilisierungstechniken sind [255, Ullmann's 2011]:

- chemische Stabilisierung, um den pH auf >12 anzuheben und damit pathogene Keime abzutöten, hauptsächlich mit Kalk entweder zur Vorbehandlung, d. h. vor Entwässerung, oder als Nachbehandlung, d. h. nach Entwässerung;
- thermische Stabilisierung, wobei der Schlamm in einem Druckbehälter auf Temperaturen bis zu 260 °C und Drücke bis zu 2,8 MPa über etwa 30 Minuten aufgeheizt wird, wird auch als Konditionierungsmethode eingesetzt;
- in einem Becken betriebene aerobe Abbauverfahren mit Luft oder Reinsauerstoff und ausreichendem Rühren – ähnlich dem aeroben Belebungsverfahren der Abwasserbehandlung. Dies führt zu einer 75–80 %-igen Verringerung des Belebtschlammgehalts [1, Metcalf and Eddy 1991]. Falls eine getrennte Schlammfaulung in Erwägung gezogen wird, stellt diese Technik eine attraktive Möglichkeit dar;
- aerobe Abbauverfahren, die in einem Behälter unter Luftausschluss entweder im mesophilen (30–38 °C) oder thermophilen (49–57 °C) Bereich betrieben wird, führt zu einer brennbaren Gasmischung (65–70 % Methan, 25–30 % Kohlendioxid, geringe Mengen an Stickstoff, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff etc.) mit geringem Heizwert von etwa 22 MJ/Nm^3;
- duale Schlammstabilisierung, bei der eine vorgeschaltete aerobe thermophile mit einer nachgeschalteten anaeroben mesophilen Faulung kombiniert wird.

Der Zweck der Schlamm**konditionierung** besteht in der Verbesserung der Voraussetzungen für die Eindickung und/oder Entwässerung. Konditionierungstechniken sind:

- chemische Konditionierung, unter Einsatz von z. B. Eisenchlorid, Kalk, Alaun und organischen Polymeren (Koagulations- und Flockungshilfsmittel),
- thermische Konditionierung, wo der Schlamm in einem Druckbehälter auf Temperaturen bis zu 60–80 °C (Niedrigtemperaturkonditionierung) oder 180–230 °C und 1–2,5 MPa (Hochtemperaturkonditionierung) aufgeheizt wird.

Erzielte Umweltnutzen
Die Stabilisierung von Klärschlamm ist ein Behandlungsverfahren, um [255, Ullmann's 2011]:

- die Menge an Geruchsstoffen zu verringern oder zu eliminieren,
- die Menge biologisch abbaubarer Feststoffe im Schlamm zu verringern,
- die Entwässerung zu verbessern,
- pathogene Keime zu vermindern,
- das Potential für Fäulnis zu verringern oder zu eliminieren.

Medienübergreifende Effekte

Chemische Stabilisierung und Konditionierung - mit Ausnahme der Konditionierung mit Polymeren - führen zu einem beträchtlichen Anstieg der zu entsorgenden Feststoffmenge. Da bei der Stabilisierung mit Kalk die für das Bakterienwachstum notwendigen organischen Stoffe nicht zerstört werden, muss der Schlamm mit einem Überschuss an Kalk behandelt oder entsorgt werden, bevor der pH-Wert deutlich sinkt. Der zugegebene Kalküberschuss kann bis zur 1,5-fachen Menge der für die Aufrechterhaltung des anfänglichen pH-Werts von 12 erforderlichen Menge betragen [1, Metcalf and Eddy 1991].

Die für Schlammstabilisierung erforderliche Kalkmenge ist in Tabelle 3.144 angeführt, die Polymermenge für Schlammkonditionierung in Tabelle 3.145.

Tabelle 3.144: Typische Kalkzugaben zur Stabilisierung von Flüssigschlamm

Schlamm	Feststoffkonzentration (%)	Kalkzugabe ([1]) (kg Kalk/kg Trockensubstanz)
Primärschlamm	3–6	120–340
Als Abfall anfallender Belebtschlamm	1–5	420–860
Aerob ausgefaulter Mischschlamm	6–7	280–500
Faulschlamm d.h. aus Faulbehälter)	1–4,5	180–1020
([1]) erforderliche Kalkmenge, um den pH-Wert von 12 für 30 Minuten aufrecht zu erhalten. *Quelle:* [1, Metcalf and Eddy 1991]		

Tabelle 3.145: Typische Werte für die Zugabe von Polymeren für verschiedene Schlammsorten und Entwässerungsverfahren

Schlamm	kg trockenes Polymer/Tonne Trockensubstanz		
	Vakuumrotations-trommelfilter	Bandfilter-presse	Vollmantel-zentrifuge
Primärschlamm	1–5	1–4	0,5–2,5
Primärschlamm und als Abfall anfallender Belebtschlamm	5–10	2–8	2–5
Primär- und Tropfkörperschlamm	1,3–2,5	2–8	KI
Abfall Belebtschlamm	7,5–15	4–10	5–8
Anaerob ausgefaulter Primärschlamm	3,5–7	2–5	3–5
Anaerob ausgefaulter Primärschlamm und Belebtschlamm aus der biologischen Abluftreinigung	1,5–8,5	1,5–8,5	2–5
Aerob ausgefaulter Primärschlamm und Belebtschlamm aus der biologischen Abluftreinigung	7,5–10	2–8	KI
Anmerkung: KI = Es liegen keine Informationen vor. *Quelle:* [1, Metcalf and Eddy 1991]			

Das Hauptthema der aeroben Schlammfaulung ist der Luft- oder Sauerstoffbedarf von etwa 2,3 kg O_2 pro kg verminderte Feststoffe.

Anaerobe Abbauverfahren führt zum Anfall eines brennbaren Gases, das als Brennstoff eingesetzt werden kann, aber wegen des Gehalts an dispergierten Stoffen und Schwefelwasserstoff vor seinem Einsatz gereinigt werden muss. Geeignete Abgasbehandlungstechniken sind trocken oder Nasswäschen. In großen Betrieben kann es als Brennstoff in Kesseln und betriebsinternen Verbrennungsanlagen eingesetzt werden.

Thermische Stabilisierung und Konditionierung sind energieintensive Verfahren, die hinsichtlich ihres Für und Wider angesichts ihrer besonderen Umstände bewertet werden müssen. Während des Betriebs können geruchsintensive Stoffe entstehen oder freigesetzt werden. Sie müssen entsprechend gemindert werden.

Anwendbarkeit
Stabilisierung und Konditionierung werden bei Schlämmen mit organischen Inhaltsstoffen eingesetzt, die eingedickt und/oder entwässert werden sollen. Die Eignung der verschiedenen Techniken hängt von spezifischen Bedingungen am Standort ab, z. B.:

- verfügbarer Platz für Faulbehälter,
- Verfügbarkeit von Energie, einem bei thermischen Techniken wichtigen Thema,
- der entstehenden Schlammmenge,
- einige Techniken sind nur bei größeren Betrieben rentabel.

Vorteile und Nachteile sind in Tabelle 3.146 angeführt.

Tabelle 3.146: Vorteile und Nachteile im Zusammenhang mit der Stabilisierung und Konditionierung von Schlamm

Vorteile	Nachteile
Chemische Stabilisierung und Konditionierung: • Standardtechnik ohne hohe technische Anforderungen. • Wirksames Verfahren zur Verbesserung der nachgeschalteten Filtration (Konditionierung) und zur Vermeidung geruchsintensiver Stoffe und pathogener Keime (Stabilisierung)	Chemische Stabilisierung und Konditionierung: • Beträchtliche Erhöhung des Feststoffanfalls (außer bei Konditionierung mit Polymeren)
Thermische Stabilisierung und Konditionierung: • Nur geringer Platzbedarf • Wirksame Behandlung ohne Einsatz zusätzlicher Chemikalien, die zu einem Schlamm in entwässerbarer Form mit zerstörten Bakterien führen. • Am besten anwendbar bei biologischen Schlämmen, die nur schwierig zu stabilisieren oder mit anderen Mitteln zu konditionieren sind.	Thermische Stabilisierung und Konditionierung: • Hohe Investitionskosten im Vergleich zu anderen Techniken. • Hoher Energiebedarf. • Freisetzung geruchsintensiver Stoffe stellt ein wichtiges Problem dar.
Aerobe Abbauverfahren • Im Vergleich zum anaeroben Abbauverfahren vergleichsweise starke Minderung flüchtiger Feststoffe. • Anfall eines geruchslosen, humusähnlichen, biologisch stabilen Produkts. • Relativ einfache Betriebsweise. • Geringere Investitionskosten als anaerobe Abbauverfahren	Aerobe Abbauverfahren • Hoher Energiebedarf für Rühren und Versorgung mit Luft oder Sauerstoff. • Anfall eines ausgefaulten Schlamms mit schlechten mechanischen Entwässerungseigenschaften. • Verfahren wird wesentlich durch Temperatur, Standort und Behältermaterial beeinflusst

Vorteile	Nachteile
Anaerobe Abbauverfahren • Die anfallenden Abgase können nach Behandlung, z. B. mit Trocken- oder Nasswäschern, als Brennstoff bei Verbrennungsprozessen eingesetzt werden. • Wirksam einsetzbar ohne Zugabe zusätzlicher Chemikalien. • Aufgrund der langen Verweilzeit wirksame Mineralisierung des Schlamms.	Anaerobe Abbauverfahren • Bei kleinen Standorten stellt der große Platzbedarf ein Problem dar.

Wirtschaftlichkeit
Es liegen keine Informationen vor.

Anlass für die Umsetzung
Der Anlass für die Umsetzung besteht in der Reduzierung der Geruchsemissionen und in der Verbesserung der nachfolgenden Behandlungsverfahren.

Beispielanlagen
Die Stabilisierung und Konditionierung von Schlamm wird in Europa weithin eingesetzt.

Referenzliteratur
[1, Metcalf and Eddy 1991] [255, Ullmann's 2011]

3.5 Emissions to air

3.5.1 Individual waste gas treatment techniques

3.5.1.1 Overview

Waste gas end-of-pipe treatment techniques are described here in a similar order to that used for waste water end-of-pipe techniques. The relationship between pollutant and typical treatment referred to in Section 1.6.3.3, is illustrated in Figure 3.53.

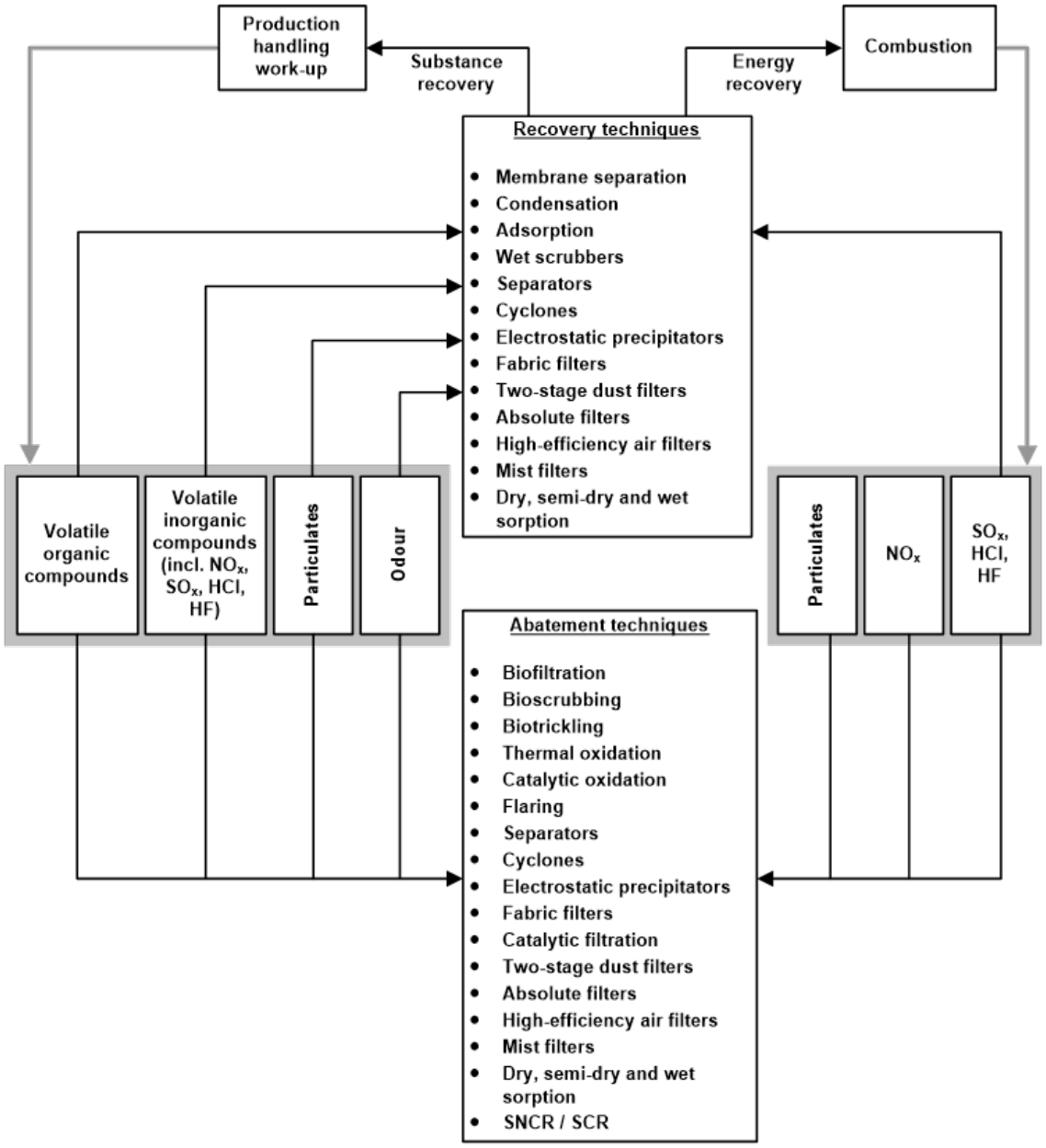


Figure 3.53: Range of waste gas end-of-pipe treatment techniques in relation to type of contaminants

The sources of waste gases to be treated are:

- low- to medium-temperature processes (< 300 °C), such as production, handling or work-up processes, with the main contaminants being:

  - volatile organic compounds, such as solvents;
  - inorganic compounds, such as hydrogen halides, hydrogen sulphide, ammonia, and carbon monoxide;
  - particulates in the form of dust;
  - odour;
- high-temperature processes (> 850 °C) (e.g. incineration processes), with the main contaminants being:
  - particulate matter (PM) in the form of ashes and dust, which might contain soot and metal oxides;
  - flue-gases such as carbon monoxide, hydrogen halides (e.g. HCl, HF), sulphur-oxygen compounds (SO_X) and nitrogen-oxygen compounds (NO_X);
  - odour.

Arising waste gases are treated by techniques by which the waste gas content is recovered and either recycled to the original process or used in another process as a raw material or energy carrier, or the contaminants are abated.

Compounds for which recovery is economically feasible (depending on the compounds' concentration in the waste gas, waste gas flow and variations in concentration and flow) include:

- VOCs, recovered from solvent vapours or vapours of low-boiling products;
- VOCs used as an energy carrier in incinerators/oxidisers or boilers;
- hydrogen chloride, to produce hydrochloric acid;
- ammonia to recycle into the production process;
- sulphur dioxide, transferred into sulphuric acid, sulphur or gypsum;
- dust which contains higher amounts of solid raw products or end-products.

The treatment techniques are – as per Figure 3.53 – classified as:

- recovery/abatement techniques for VOCs and inorganic compounds including:
  - membrane separation (see Section 3.5.1.2.1);
  - condensation and cryogenic condensation (see Section 3.5.1.2.2);
  - adsorption (see Section 3.5.1.2.3);
  - wet scrubbing (see Section 3.5.1.2.4);

- abatement techniques for VOCs and inorganic compounds including:
  - biofiltration (see Section 3.5.1.3.1);
  - bioscrubbing (see Section 3.5.1.3.2);
  - biotrickling (see Section 3.5.1.3.3);
  - moving-bed trickling (see Section 3.5.1.3.4);
  - thermal oxidation (see Section 3.5.1.3.5);
  - catalytic oxidation (see Section 3.5.1.3.6);
  - ionisation (see Section 3.5.1.3.7);
  - photo/UV oxidation (see Section 3.5.1.3.8);

- recovery and abatement techniques for particulates, using:
  - settling chamber/gravitational separator (see Section 3.5.1.4.2);
  - cyclone (see Section 3.5.1.4.3);
  - electrostatic precipitator (see Section 3.5.1.4.4);
  - wet dust scrubber (see Section 3.5.1.4.5);
  - fabric filter (see Section 3.5.1.4.6);
  - ceramic and metal filter (see Section 3.5.1.4.7);
  - catalytic filter (see Section 3.5.1.4.8);
  - two-stage dust filter (see Section 3.5.1.4.9);
  - absolute filter (see Section 3.5.1.4.10);

  - high-efficiency air filter (HEAF) (see Section 3.5.1.4.11);
  - mist filter (see Section 3.5.1.4.12);

- recovery and abatement techniques for combustion waste gases:
  - dry sorbent injection (see Section 3.5.1.5.2);
  - semi-dry sorbent injection (see Section 3.5.1.5.2);
  - wet sorbent injection (see Section 3.5.1.5.2);
  - selective non-catalytic reduction of NO_X (SNCR) (see Section 3.5.1.5.3);
  - selective catalytic reduction of NO_X (SCR) (see Section 3.5.1.5.3);
  - non-selective catalytic reduction of NO_X and N_2O (see Section 3.5.1.5.4);

- flaring for safety reasons or non-routine operational conditions (see Section 3.5.1.6).

Most of the recovery/abatement techniques mentioned above can be used to prevent or abate/minimise emissions of odorous substances (see Section 3.5.5).

The majority of treatment techniques cannot simply be classified as recovery or abatement techniques, because whether the contaminants are recovered depends on the application of additional separation stages.

Some of the described techniques are individual operations and/or processes, others are only used as secondary pretreatment methods to avoid damage to the main treatment facilities or just take the role of a prefilter, or they are used as a final polishing step. Others can be used as both individual or secondary technology. Examples are given in the sections that follow.

Most waste gas treatment techniques require further downstream treatment, either for arising waste water or waste gas generated during the process, and/or disposal of solid waste. This issue will be discussed in the relevant sections below.

Table 3.147 gives an overview of the waste gas end-of-pipe treatment techniques described in the following sections with respect to the pollutants to be recovered or abated.

Table 3.147: Overview of the waste gas treatment techniques with respect to the pollutants to be abated

Working principle	Technique	Removed pollutants											Section in this document
		Dry dust	Wet dust	Droplets/ aerosols	VOC	SO_2	H_2S	NO_X	NH_3	HCl/HF	Heavy metals	Dioxins/ furans	
Gravitational separation	Settling chamber/gravitational separator	◆	◆	✦									3.5.1.4.2
	Cyclones	◆	◆										3.5.1.4.3
Dust scrubbing	Wet dust scrubber	◆	◆		✦	✦	✦		✦	✦			3.5.1.4.5
	Spray tower	◆	◆		✦	✦	✦		✦	✦			3.5.1.4.5
	Venturi scrubber	◆	◆		✦	✦	✦		✦	✦			3.5.1.4.5
Filtration	Dry ESP	◆	◆										3.5.1.4.4
	Wet ESP	◆	◆										3.5.1.4.4
	Fabric filter	◆											3.5.1.3.5
	Ceramic and metal filter	◆				✦		✦		✦			3.5.1.4.7
	Catalytic filtration	◆			✦					✦		◆	3.5.1.4.8
	Two-stage dust filter	◆											3.5.1.4.9
	Absolute filter (HEPA)	◆									◆		3.5.1.4.10
	High-efficiency air filter (HEAF)			◆									3.5.1.4.11
	Mist filter		◆	◆									3.5.1.4.12
Condensation	Condenser				◆				◆				3.5.1.2.2
	Cryogenic condensation				◆								3.5.1.2.2
Adsorption	Adsorption (general)				◆							◆	3.5.1.2.3
	Adsorption (active coal)				◆		◆				◆	◆	3.5.1.2.3
	Adsorption (zeolites)				◆				◆				3.5.1.2.3
	Adsorption (polymeric)				◆								3.5.1.2.3
	Dry sorbent injection					◆				✦			3.5.1.5.2
	Semi-dry (or semi-wet) sorbent injection					◆				✦			3.5.1.5.2
	Wet sorbent injection					◆				✦			3.5.1.5.2
Absorption	Wet gas scrubber	✦	✦		◆	◆			◆	◆			3.5.1.2.4
	Acid gas scrubber	✦	✦		◆				◆				3.5.1.2.4
	Alkaline gas scrubber	✦	✦		◆	◆	◆			◆			3.5.1.2.4
Bioprocesses	Biofiltration				◆		✦		◆				3.5.1.3.1
	Bioscrubbing				◆		✦		◆				3.5.1.3.2

Working principle	Technique	Removed pollutants											Section in this document
		Dry dust	Wet dust	Droplets/ aerosols	VOC	SO_2	H_2S	NO_X	NH_3	HCl/HF	Heavy metals	Dioxins/ furans	
	Biotrickling				◆		✦		◆				3.5.1.3.3
	Moving-bed trickling filter				◆		✦						3.5.1.3.4
Thermal oxidation	Thermal oxidiser				◆								3.5.1.3.5
	Catalytic oxidiser				◆								3.5.1.3.6
	Flaring				◆								3.5.1.6
Cold oxidation	Ionisation				◆								3.5.1.3.7
	Photo/UV oxidation				◆		◆		◆				3.5.1.3.8
Chemical reduction	Selective non-catalytic reduction (SNCR)							◆					3.5.1.5.3
	Selective catalytic reduction (SCR)							◆					3.5.1.5.3
	Non-selective catalytic reduction (NSCR)				✦			◆					3.5.1.5.4
Other techniques	Membrane separation				◆								3.5.1.2.1
	Recovery of NO_X from waste gas							◆					3.5.1.5.5

NB: ◆ = the primary goal of the technique is the removal of (a) specific pollutant(s). ✦ = the primary goal of the technique is not the removal of specific pollutants, but these pollutants are also, in some cases partially, removed using the technique.

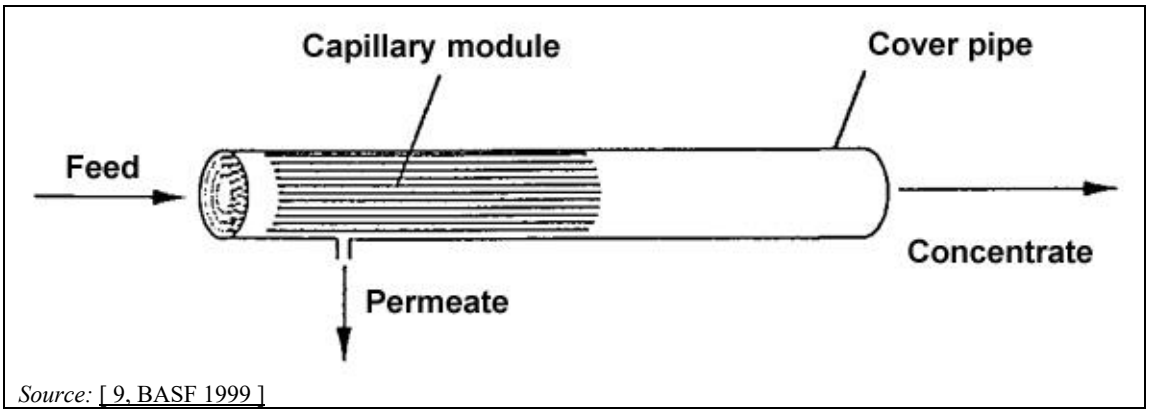
3.5.1.2 Recovery/abatement techniques for VOCs and inorganic compounds

3.5.1.2.1 Membrane separation

Description

Membrane separation of gases takes into account the selective permeability of organic vapours when permeating through a membrane. Organic vapours have a considerably higher permeation rate than oxygen, nitrogen, hydrogen or carbon dioxide (10 to 100 times higher [14, Hydrocarbon Processing 1998]). The waste gas stream is compressed and passed over the membrane. The enriched permeate can be recovered by methods such as condensation (see Section 3.5.1.2.2) or adsorption (see Section 3.5.1.2.3), or it can be abated, e.g. by catalytic oxidation (see Section 3.5.1.3.6). The process is most appropriate for higher vapour concentrations. Additional treatment is, in most cases, needed to achieve concentration levels low enough to discharge [20, HMIP 1994].

Membrane separators are designed as modules, e.g. as capillary modules (see Figure 3.54), manufactured as a polymer layer.



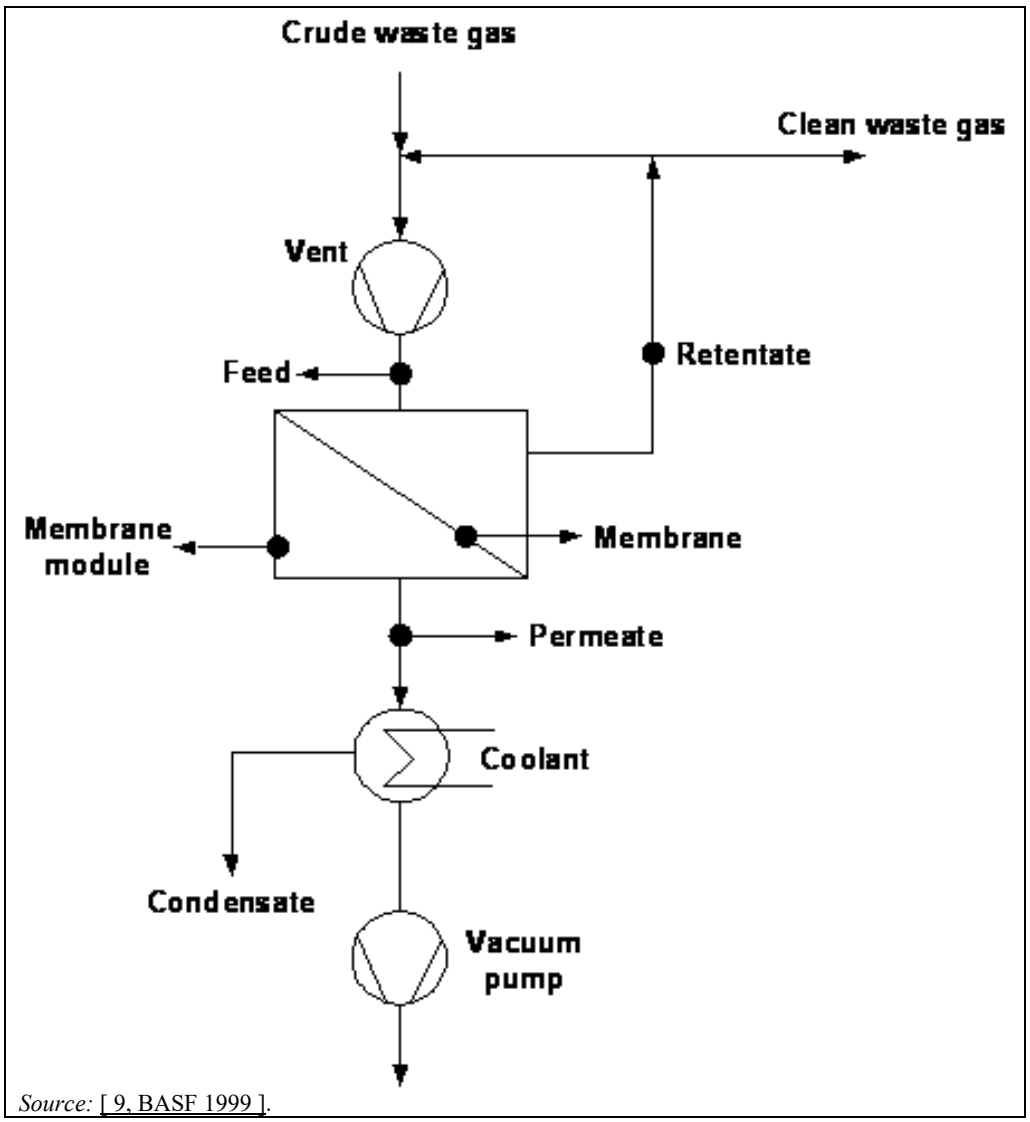
Source: [9, BASF 1999]

Figure 3.54: Typical membrane capillary module

The configuration of the membrane varies depending on the supplier (e.g. flat membranes, hollow fibre membranes). The material of the membranes can also vary (e.g. organic and inorganic membranes). The choice of the membrane system is made based on the characteristics of the waste gas to be treated (e.g. temperature, pressure) [176, Schenk et al. 2009].

A membrane separation system consists of (see Figure 3.55):

- the membrane modules;
- a compressor;
- a recovery unit (e.g. condenser, adsorber);
- vents and ducts;
- possibly a second stage for further treatment.



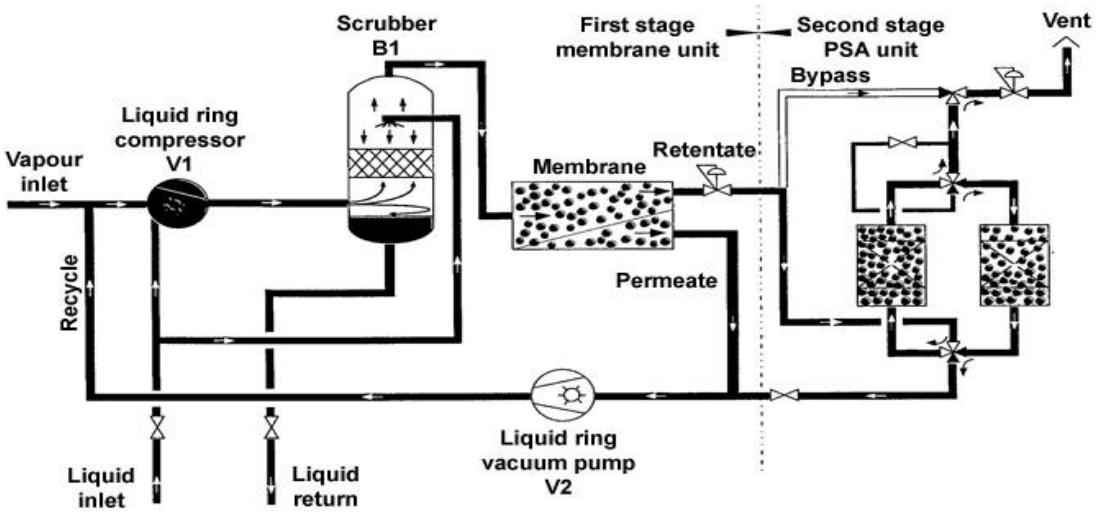
Source: [9, BASF 1999].

Figure 3.55: Common membrane separation system

To create the necessary pressure difference between the feed and permeate sides of the membrane (0.1–1 MPa), the system works by means of excess pressure on the feed side, by vacuum (about 0.2 kPa) on the permeate side or by both [9, BASF 1999].

During the rise of vapour concentration within the membrane unit, the concentration level can climb from lower to higher than the explosive limit and thus develop an explosive mixture. Safety is therefore a crucial issue that needs to be taken into account.

An example of a membrane separation process used as a vapour recovery unit (VRU) is illustrated in Figure 3.56. Here a second treatment stage (PSA, see Section 3.5.1.2.3) improves the emission, according to the defined emissions requirements. This technology is well-suited to systems with large vapour volumes because of the use of a compressor at the inlet to the membrane unit [113, COM 2006]. Where the upstream vapour volume is small, e.g. road tanker loading, then it is common practice to install a variable volume vapour-holding tank at the inlet to the VRU.



Source: [14, Hydrocarbon Processing 1998]

Figure 3.56: Application of a membrane separation process used as a vapour recovery unit (VRU)

Achieved environmental benefits

Achieved environmental benefits associated with membrane separation are given in Table 3.148.

Table 3.148: Abatement efficiencies and emission levels associated with membrane separation

Pollutant	Abatement efficiency (1) (%)	Emission level (2) (mg/Nm³)
VOCs	Up to 99.9	150–300
(1) Efficiency depends on the specific plant configuration and operating conditions; the performances indicated are based upon half-hourly averages. (2) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given have to be used with extreme caution for permitting. *Source:* [176, Schenk et al. 2009]		

Cross-media effects

Consumables associated with membrane separation are given in Table 3.149.

Table 3.149: Consumables associated with membrane separation

Consumable	Amount	Comments
Membrane material	NI	Membranes have to be replaced periodically, although they theoretically have a very long lifespan. The guarantee on the lifespan of membranes is often five years (1)
Cooling medium	NI	–
Energy (kWh/1 000 Nm³)	250 (1)–300 (1)	Electric energy for fan included
Pressure drop (MPa)	0.1–1 (2)	–
(1) [176, Schenk et al. 2009]. (2) [9, BASF 1999]. NB: NI = no information provided.		

Membrane separation requires a double set of vapour-moving equipment, e.g. a liquid ring vacuum pump and a compressor, so there is potential for high energy usage.

Membrane separation is frequently used as a concentration step to facilitate further recovery or treatment, such as:

- enrichment of VOCs in the gas phase which increases the dew point of the waste gas stream, so that subsequent condensation occurs more readily, thereby saving money;
- incinerating an enriched waste gas stream which reduces the need for additional fuel.

VOCs from membrane separation processes are usually recycled and no residues result from the actual membrane process. It can, however, cause waste in a subsequent treatment step, depending on the technique used. Residual emissions can arise from cooling water or the treated waste gas stream. These gas streams are released either to the atmosphere via a stack or to a subsequent waste gas treatment step, such as adsorption or incineration.

Operational data

Design and maintenance [176, Schenk et al. 2009]

The design of a membrane separation system is based on the waste gas flow to be treated, the concentration and type of pollutants in the waste gas, the type of membrane (surface pressure) used, and the degree of material recovery. Simple mechanical principle and little maintenance are required. LEL values should be taken into account at the design stage to prevent the risk of explosion.

Monitoring

The efficiency of the membrane separation system is determined by monitoring the concentration of VOCs before and after the membrane system. VOCs can be measured as total carbon, using a flame ionisation detector. The performance is improved by controlling the VOC concentration on both sides of the membrane. For safety reasons, the VOC/oxygen ratio should be carefully controlled (for explosion risk).

Applicability

Membrane separation is applied in the chemical industry, the petrochemical industry, and the pharmaceutical industry, etc. to recover solvent vapours from the waste gas. Examples are [14, Hydrocarbon Processing 1998] the recovery of:

- olefin monomers from polyolefin resin degassing streams;
- vinyl chloride from PVC manufacturing;
- solvent and hydrocarbon vapours from tank filling.

Recoverable compounds include alkanes, olefins, aromatics, chlorinated hydrocarbons, alcohols, ethers, ketones and esters.

Application limits and restrictions are given in Table 3.150.

Table 3.150: Application limits and restrictions associated with membrane separation

Issue	Limits/restrictions
Waste gas flow (Nm^3/h)	Dependent on membrane surface area, capacities of 2 100–3 000 Nm^3/h are known
Temperature	Ambient temperature, dependent on membrane material
Pressure (bar)	Dependent on membrane material ~ 3.5 (up to 100 with inorganic membranes)
Pressure drop (bar)	1–10
Dust content	Very low; dust can damage the membrane surface thus very low dust concentrations have to be achieved in advance
VOC concentration	From dilute to concentrated streams (containing up to 90 % VOCs); high concentrations can be treated
Source: [176, Schenk et al. 2009].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.151.

Table 3.151: Advantages and disadvantages associated with membrane separation

Advantages	Disadvantages
• The reuse of raw material is possible • The operation in itself is simple; little maintenance is required • No waste generated by the process	• Subsequent work-up and/or treatment step is necessary • Explosion risk • Only suitable for large – fixed – upstream vapour volumes because of potential safety issues with inlet compressor

Economics

Economics associated with membrane separation are given in Table 3.152.

Table 3.152: Economics associated with membrane separation

Type of costs	Costs	Comments
Investment costs	EUR 345 000	For a 200 Nm^3/h treatment system
Operating costs:	< EUR 50	Per 1 000 Nm^3/h
Labour	EUR 1 500/yr	4 days per year
Utilities	EUR 60 000/yr per 1 000 Nm^3/h	–
Cost-determining parameters	Gas flow, technical lifespan of membrane, required degree of material recovery, required final concentration	
Benefits	Potential material recovery	
NB: NI = no information provided. *Source:* [176, Schenk et al. 2009].		

Cost-relevant parameters are the waste gas flow rate and the technical service life of the membrane. Revenue is the recovered VOCs.

System costs vary in relation to the desired recovery target, capacity and design. Payback periods in connection with high-value products are reported to be between four months and one year under favourable conditions [14, Hydrocarbon Processing 1998]. On the other hand, there might be no payback at all. Combination with another process (e.g. adsorption or absorption) might prove to be more profitable than a one-step membrane separation.

Driving force for implementation
The driving force for implementation is material recovery.

Example plants
The technique is reported to be widely used in the (petro)chemical industry sector as well as in other sectors such as refineries.

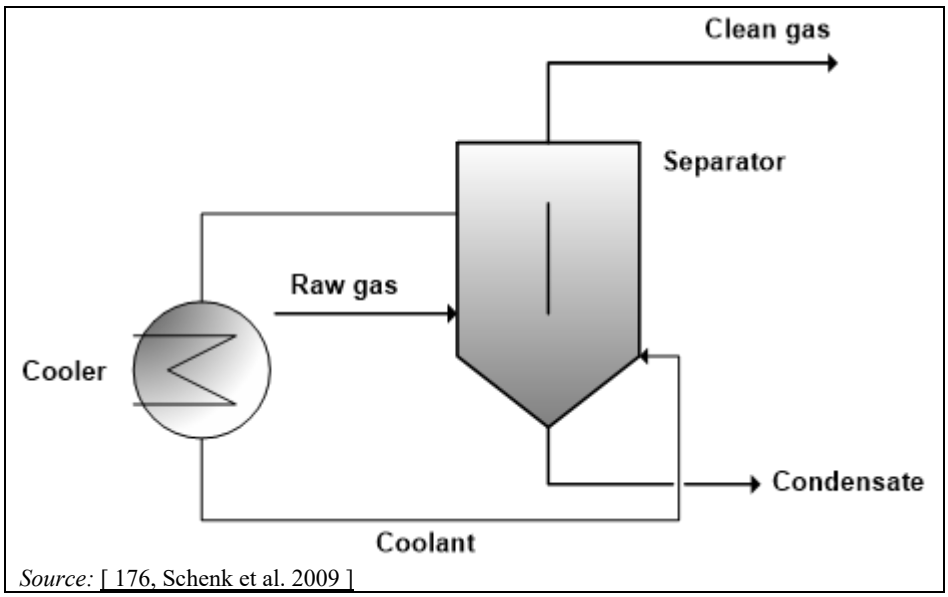
Reference literature
[9, BASF 1999] [14, Hydrocarbon Processing 1998] [20, HMIP 1994] [113, COM 2006] [176, Schenk et al. 2009]

3.5.1.2.2 Condensation and cryogenic condensation

Description
Condensation is a technique that eliminates solvent vapours from a waste gas stream by reducing its temperature below its dew point. There are different methods of condensation, depending on the operating temperature range and include:

- coolant condensation, for a condensation temperature down to about 25 °C;
- refrigerant condensation, for a condensation temperature down to about 2 °C;
- brine condensation, for a condensation temperature down to about -10 °C;
- ammonia brine condensation, for a condensation temperature down to about -40 °C (one-stage) or -60 °C (two-stage);
- cryogenic condensation, for a condensation temperature down to about -120 °C, in practice often operated between -40 °C and -80 °C in the condensation device;
- closed-cycle inert gas condensation.

Condensation is carried out by means of direct cooling (i.e. contact between gas and cooling liquid) or indirect cooling (i.e. cooling via a heat exchanger) (see Figure 3.57). Indirect condensation is preferred because direct condensation needs an additional separation stage. Recovery systems vary from simple, single condensers to more complex, multi-condenser systems designed to maximise energy and vapour recovery [12, ETBPP 1996].



Source: [176, Schenk et al. 2009]

Figure 3.57: Condenser system

The design and operation of condensers are highly dependent on the cooling medium used in the process. An example includes a device for liquid-cooled (i.e. not cryogenic) condensation which is operated with a conventional shell-and-tube heat exchanger or a spiral heat exchanger.

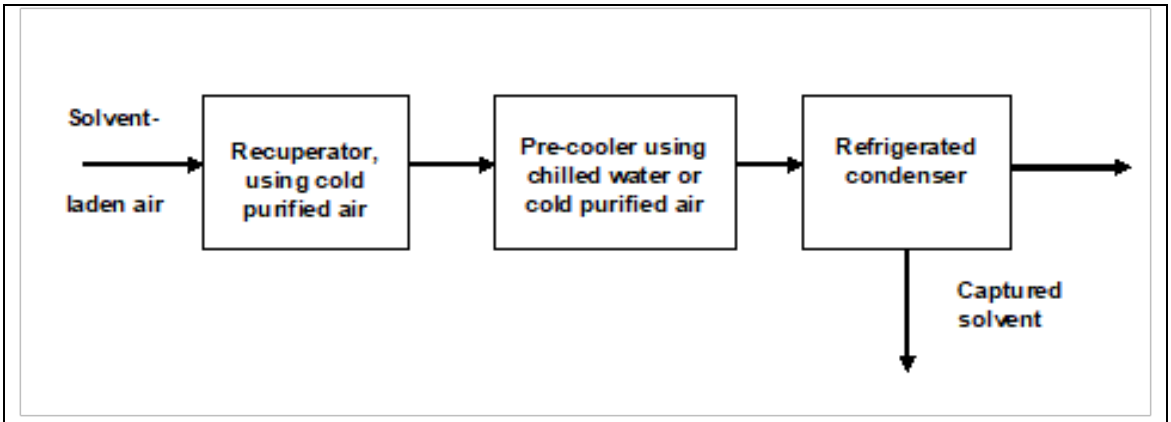
Conventional shell-and-tube heat exchanger

[12, ETBPP 1996] The conventional shell-and-tube heat exchanger is either water-cooled or air-cooled. The condensation efficiency can be improved by a two-stage operation, using water in the first stage and refrigerated liquid (water, brine, etc.) as a cooling medium in the second stage. Such a two-stage system consists of (see Figure 3.58):

- the recuperator, using the cold purified gas stream as a chilling agent;
- the precooler for further cooling, using chilled water or the cold purified gas stream;
- the main refrigerator condenser;
- vents and ducts.

Another option involves partial condensation at a slightly higher temperature followed by the removal of the remaining VOCs from the gas stream by a different technique, such as adsorption (see Section 3.5.1.2.3).

To minimise fog formation, a series of condensers can be used, as well as a demister supported by gas velocity reduction in the condenser.



Source: [12, ETBPP 1996]

Figure 3.58: Two-stage condensation system

Spiral heat exchanger

[12, ETBPP 1996] The spiral heat exchanger basically consists of two long strips of plate wrapped to form a pair of concentric spiral passages. The cooling medium enters through a peripheral nozzle, spirals to the centre and exits, via a pipe, to a nozzle on the periphery. Process vapours enter through the bottom of the condenser and flow upwards in cross-flow.

If cooling towers are included and/or surface water is used, the heat exchangers can tend to foul, which requires flushing programmes and/or cooling water treatment.

In the presence of acidic or alkaline compounds, a recirculation system which contains acid or an alkali dosage might be considered.

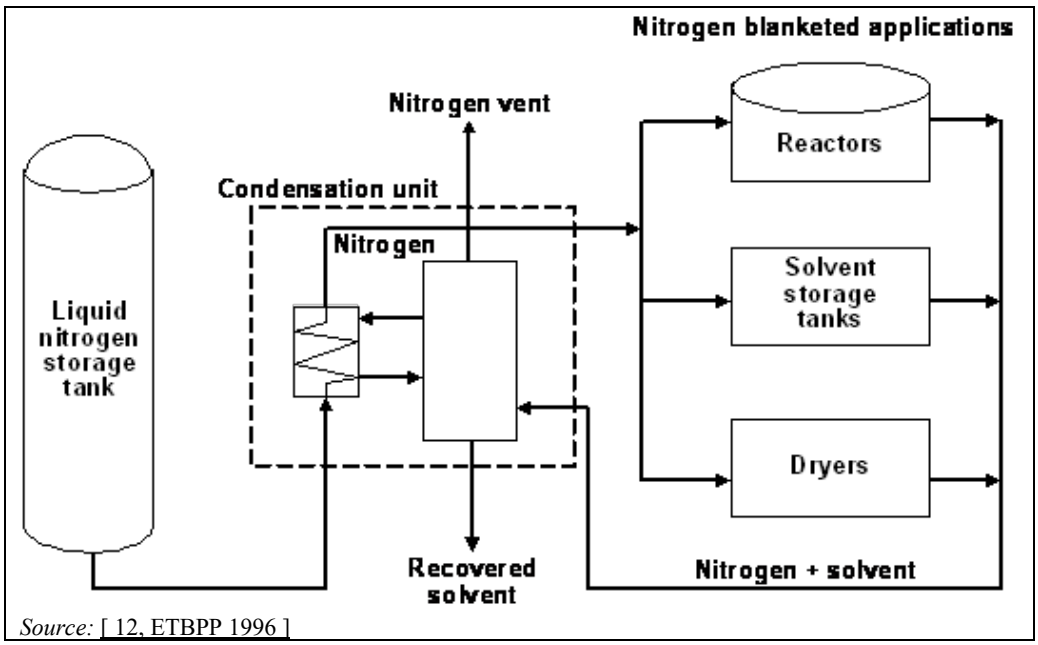
Cryogenic condensation

Cryogenic condensation is operated using the vaporisation of liquid nitrogen as a coolant medium to condense VOC vapour at the condenser surface. The evaporated nitrogen is used to provide inert blanketing.

The cryogenic condensation system consists of:

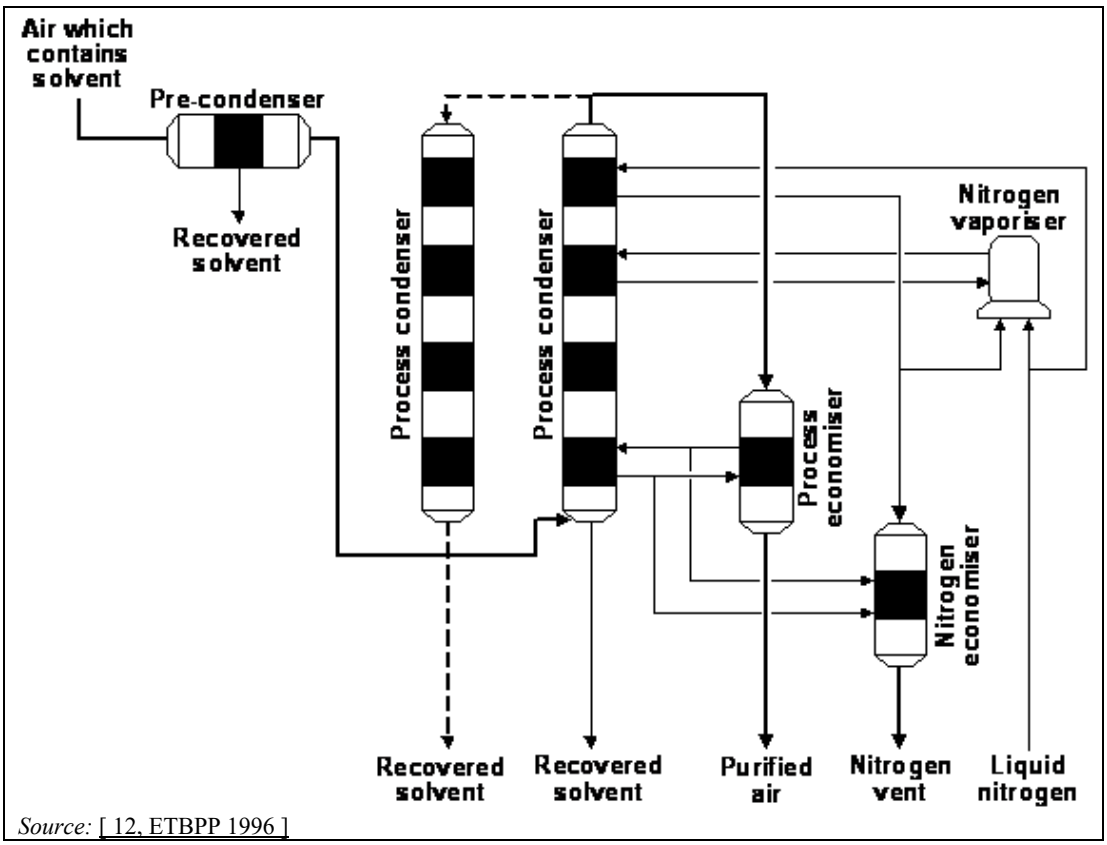
- the precondenser, using chilled water or glycol;
- the main process condenser(s);
- the process economiser;
- the nitrogen economiser;
- the nitrogen vaporiser;
- the necessary vents and ducts.

A variant is condensation under inert atmosphere, i.e. nitrogen, to enable the gas stream to contain higher concentrations of VOCs. Examples of cryogenic condensation are given in Figure 3.59 and Figure 3.60.



Source: [12, ETBPP 1996]

Figure 3.59: Cryogenic condensation integral recovery system with a typical nitrogen blanketing operation



Source: [12, ETBPP 1996]

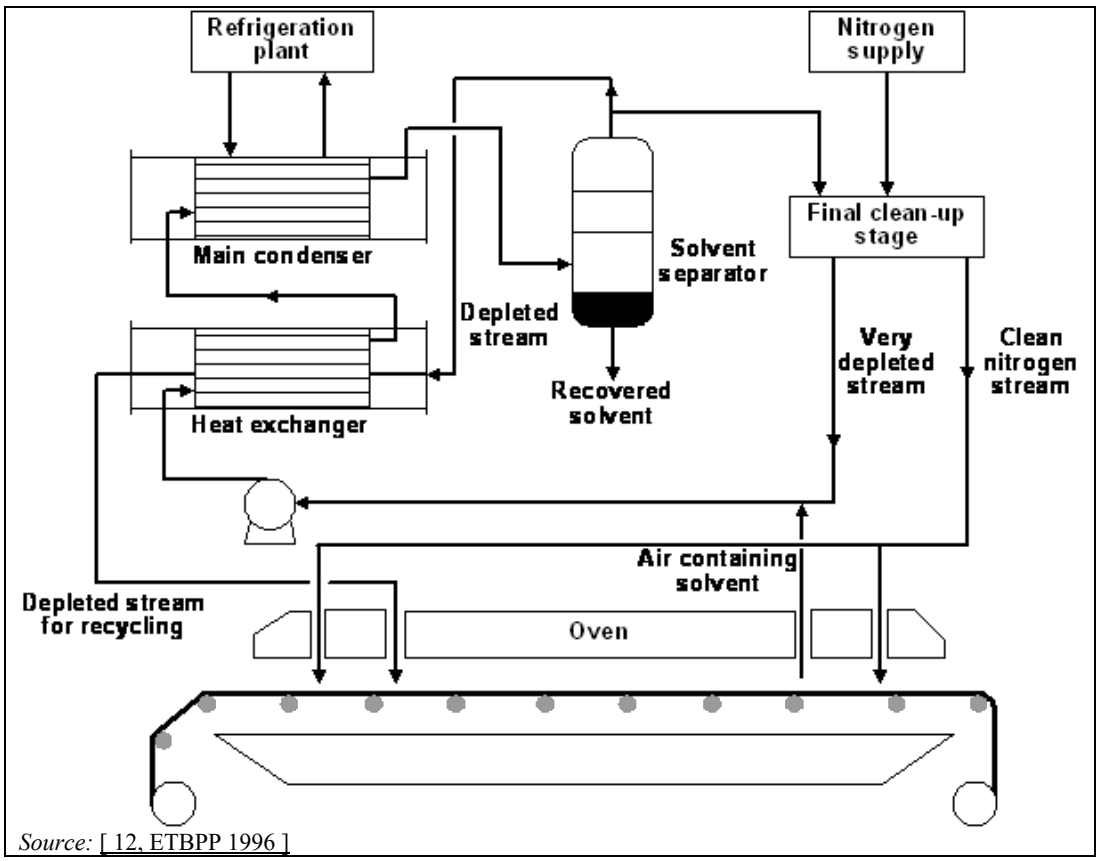
Figure 3.60: Cryogenic recovery system under inert atmosphere

Closed-cycle inert gas condensation

Closed-cycle inert gas condensation is designed for closed-cycle systems together with high vapour concentrations. A fixed volume of inert gas – generally nitrogen – is continuously recycled around the oven and the condensation unit. A proportion of the nitrogen/vapour mixture is continuously drawn into the recovery module, where a series of heat exchangers cools and condenses the vapours [12, ETBPP 1996].

A typical closed-cycle inert gas condensation system consists of (see Figure 3.61):

- the heat exchanger, precooling the gas stream;
- the main condenser, mechanically refrigerated to as low as -40 ºC;
- the solvent separator and the nitrogen supply.



Source: [12, ETBPP 1996]

Figure 3.61: Typical closed-cycle inert gas condensation system

Achieved environmental benefits

Achieved environmental benefits associated with condensation and cryogenic condensation are given in Table 3.153 and Table 3.154.

Coolant condensation

Abatement efficiencies and emission levels associated with condensation are given in Table 3.153.

Table 3.153: Abatement efficiencies and emission levels associated with condensation

Pollutant	Abatement efficiency (%)	Emission level (mg/Nm^3)	Comments
Odour	60–90 ([1])	NI	–
Ammonia	80–90 ([1])	NI	Initially 200–1 000 mg/Nm^3
Dust	80–90 ([1])	NI	–
([1]) Depending on the specific configuration and operational conditions. NB: NI = no information provided. *Source:* [176, Schenk et al. 2009].			

Cryogenic condensation

Abatement efficiencies and emission levels associated with cryogenic condensation are given in Table 3.154.

Table 3.154: Abatement efficiencies and emission levels associated with cryogenic condensation

Pollutant	Abatement efficiency (%)	Emission level (mg/Nm³)	Comments
Toluene	NI	< 100 (1)	At -65 °C, Initially 20–1 000 g/Nm³
Methyl ethyl ketone	NI	< 150 (1)	At -75 °C, Initially 20–1 000 g/Nm³
Acetone	NI	< 150 (1)	At -86 °C, Initially 20–1 000 g/Nm³
Methanol	NI	< 150 (1)	At -60 °C, Initially 20–1 000 g/Nm³
Dichloromethane	NI	< 20 (2)	–
VOC	> 99 (2)	< 150 (2)	Initially up to 1 000 g/Nm³

(1) [11, InfoMil 1999].
(2) Efficiency depends on the specific configuration and operational conditions; the performances indicated are based upon half-hourly averages [176, Schenk et al. 2009].
NB: NI = no information provided.

Cross-media effects

Consumables associated with condensation and cryogenic condensation are given in Table 3.155 and Table 3.156.

Coolant condensation

Table 3.155: Consumables associated with condensation

Consumable	Amount	Comments
Cooling medium (air, water, brine, ammonia-brine)	NI	Highly dependent on individual application
Energy (kWh/1 000 Nm³)	NI	Vents, pumps, cooling facilities
Pressure drop (kPa)	0.1–0.2 (1)	–
Corrosion inhibitors	NI	–
Biocides	NI	To prevent growth of microorganisms

(1) [11, InfoMil 1999].
NB: NI = no information provided.

The quantity of waste water generated by the condensation facility is directly proportional to the amount of condensate, which in turn is directly proportional to the moisture content and the chosen cooling temperature. Typical ranges of condensate contents are:

- condensation of VOC: 200–1 000 mg/l COD;
- condensation of ammonia/amines: 400–2 000 mg/l Kjeldahl-N.

Cryogenic condensation

Table 3.156: Consumables associated with cryogenic condensation

Consumable	Amount	Comments
Nitrogen as cooling medium	10–15 kg/kW cooling ([1, 2])	Depends on plant design, solvent type, etc.
Energy (kWh/1 000 Nm^3)	70 ([2])	If cooling takes place by a compression cooling system. Dependent on the cooling system and the damping temperature.
Pressure drop (kPa)	2–5 ([3])	–
([1]) [12, ETBPP 1996]. ([2]) [176, Schenk et al. 2009]. ([3]) [11, InfoMil 1999]. NB: NI = no information provided.		

Further consumables are:

- steam as a thawing agent when a condenser is frozen because of moisture in the waste gas stream;
- moisture-free compressed air for pneumatic operations.

The condensate can be reused, processed or disposed of as liquid waste.

The consumption of liquid nitrogen is divided into:

- standby processing (to maintain the temperature);
- the cooling of the incoming gas stream for condensation.

There are still moderately high VOC concentrations after condensation processes, which may require further treatment (e.g. adsorption, or incineration).

Use of equipment at very low temperatures can result in injury to personnel if exposed to the coolant (e.g. liquefied nitrogen) or the recovered product in case of a leak. Many light hydrocarbons form solid hydrates at subambient temperatures which can cause blockage of the condenser and associated pipework. Polymerisation problems may also need to be addressed [113, COM 2006].

Inert gas cycle condensation

Table 3.157: Consumables associated with inert gas cycle condensation

Consumable	Amount	Comments
Nitrogen as inert gas, for emergency purges and/or refrigeration (t/d)	1–2 ([1])	–
Energy (kWh/1 000 Nm^3)	NI	Vents, pumping, cooling facilities
Pressure drop (kPa)	NI	–
([1]) [12, ETBPP 1996]. NB: NI = no information provided.		

Operational data

Design and maintenance [176, Schenk et al. 2009]

For cryogenic condensation, almost any emission level can be achieved, as long as the cooling is strong enough. In practice, it has rarely been lower than -95 °C, with an average temperature between -50 °C and -80 °C. The final dimensioning is based on a careful assessment of the abatement efficiency, the remaining emission and the amount of recovered VOCs on the one hand and the investment and operating costs, including the nitrogen consumption, on the other. Most systems are applied on relatively small gas flows (up to 50 Nm^3/h) and for the treatment of batch emissions, for which the system is on standby during most of its operational time. Non-stop systems larger than 250 Nm^3/h are less common; the largest units in construction have a range of around 500 Nm^3/h. For applications larger than 1 000 Nm^3/h condensation temperatures are limited to -30 °C. Systems are usually designed to reach an efficiency of at least 99 %. If necessary, an adsorption technique (e.g. activated carbon and zeolites) is used afterwards in order to meet emission limit values.

Monitoring

The efficiency of the condensation system as an air cleaning system may be determined by monitoring the concentration of the compounds(s) to be abated (e.g. solvent vapours) before and after the condensation system. VOCs can be measured as total carbon, excluding particulate matter, using a flame ionisation detector. Abatement efficiencies for odorous emissions are determined by taking grab samples at appropriate sampling points and subsequently analysing them by olfactometry (the operating conditions of the plant/installation/unit at the time of the grab samples are usually recorded to allow further analysis of the cause of odorous emissions and possibilities for reduction). Ammonia can be chemically determined when wet. A measurement of the dust concentration should take place under isokinetic conditions [176, Schenk et al. 2009]. Cryogenic systems require pressure drop monitoring.

Cryogenic systems use standard programmable logic controllers to control nitrogen requirements for cooling. Automatic operation of the plant should be possible, provided alarms are set as required and routine checks are carried out by operators during each shift. The condenser has to be defrosted regularly in case ice forms. This can be done by periodically defrosting or by defrosting depending on the amount of ice on the condenser. The system can be fully automated. The pressure drop should be checked in order to prevent leaks [176, Schenk et al. 2009].

Additionally, in inert gas cycle systems, oxygen analysis is carried out to ensure that an inert atmosphere of less than 5 % oxygen is maintained – for safety reasons – in the oven vent stream. If the oxygen content is too high, nitrogen is injected to restore the inert atmosphere [12, ETBPP 1996].

Applicability

Coolant condensation

Coolant condensation is applied to relatively saturated gas streams (i.e. high dew point) of volatile compounds (organic and inorganic) and odorous substances, the latter being removed from a water-saturated gas stream where the condensed water acts as an absorbent (provided the substances targeted are soluble in water).

An essential application of coolant condensation is as the pretreatment or post-treatment for upstream or downstream waste gas treatment facilities. The removal of the main VOC load relieves treatment facilities such as adsorbers (see Section 3.5.1.2.3), scrubbers (see Section 3.5.1.2.4) and thermal oxidisers (see Section 3.5.1.3.5). On the other hand, condensation is a suitable post-treatment for enriched gas streams, e.g. from membrane separation (see Section 3.5.1.2.1) or waste water stripping (see Section 3.3.2.3.4.17) and distillation (see Section 3.3.2.3.4.14).

Application limits and restrictions are given in Table 3.158.

Table 3.158: Application limits and restrictions associated with coolant condensation

Issue	Limits/restrictions
Gas flow	100–100 000 Nm^3/h
Incoming gas temperature	50–125 °C
Water content	Gas needs to be essentially water-free when condensation is below 0 °C
Pressure	Atmospheric
Pressure drop	Some
Fluid level	Humid or saturated incoming gas stream. The water dew point should be at a temperature of 42 ºC or above
Dust	< 50 mg/Nm^3 (non-sticky)
Odour	> 50 000 ou_E/Nm^3. Can only be applied for (odour) compounds easily dissolvable in water
Ammonia	200–1 000 mg/Nm^3
Source: [176, Schenk et al. 2009].	

Cryogenic condensation

Cryogenic condensation can cope with all VOCs and volatile inorganic pollutants, irrespective of their individual vapour pressures. The low temperatures applied allow for very high condensation efficiencies in such a way that it is well-suited as a final VOC emission control technique. On the other hand, temperatures below the freezing point of water require an essentially water-free gas feed. Cryogenic condensation is able to respond instantly to changes in VOC flow rate and solvent loading and can recover virtually any VOC species even under varying conditions. This flexibility makes it particularly suitable for VOC control in multi-product, multi-purpose plants where batch or continuous processes are employed [77, US EPA 2001].

Application limits and restrictions are given in Table 3.159.

Table 3.159: Application limits and restrictions associated with cryogenic condensation

Issue	Limits/restrictions
Gas flow	Up to 5 000 Nm^3/h, standard about < 250 Nm^3/h
Incoming gas temperature	Up to 80 °C
Pressure	2–600 kPa
Pressure drop (mbar)	A few dozen
Fluid level	Dry gas stream; the forming of ice with the condensation may not occur, potentially by dehumidifying
Ingoing pollutant concentration	Up to 1 000 g/Nm^3 for acetone, methyl ethyl ketone, methanol, toluene, VOCs
Source: [176, Schenk et al. 2009].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.160.

Table 3.160: Advantages and disadvantages associated with condensation and cryogenic condensation

Advantages	Disadvantages
Coolant condensation • Compact and robust technology • Good process handling, emissions can at least be calculated approximately • Downstream treatment facilities are relieved of high loads and can therefore be operated more economically • Solvent recovery, provided the gas stream does not contain a VOC mixture that is difficult to separate • (Some) heat recovery is possible	Coolant condensation • The amount of cooling water is an issue in regions with water deficiency • Efficiency considerably dependent on gas flow rate and composition • Subsequent work-up and/or treatment step necessary
Cryogenic condensation • Compact technology • Recovery of organic solvents, provided they can be separated from the condensed mixture • High VOC removal efficiency, the required final concentration can be steered by carefully selecting the condenser temperature • Nitrogen gas is recycled • Good process handling is possible, emissions can at least be calculated approximately	Cryogenic condensation • Not suitable for wet gas streams because of ice formation that impedes heat transfer (in the case of humid gas streams, precautions have to be taken in order to minimise ice forming on the condenser, for example by dehumidifying) • Consumption of liquid nitrogen (needed for nitrogen generation facility), or external delivery of nitrogen instead

Retrofittability information is given in Table 3.161.

Table 3.161: Retrofittability associated with condensation, cryogenic condensation and closed-cycle inert gas condensation

Coolant condensation	Cryogenic condensation	Closed-cycle inert gas condensation
Readily retrofittable when cooling water is available, with the heat exchangers positioned near or on top of the relevant piece of equipment	Can be skid-mounted; may replace any existing nitrogen vaporisers; should be installed near a liquid nitrogen source to minimise the length of cryogenic pipeline; systems can either be retro-fitted to existing plants or integrated into new plants	Difficult to retrofit onto existing production plants; they are better suited to new plants
Source: [12, ETBPP 1996]		

Economics

Economics associated with coolant condensation, cryogenic condensation and closed-cycle inert gas condensation are given in Table 3.162.

Table 3.162: Economics associated with coolant condensation, cryogenic condensation and closed-cycle inert gas condensation

Type of cost (1)	Costs		
	Coolant condensation	Cryogenic condensation	Closed-cycle inert gas condensation
Investment costs (2)	EUR 7 500–15 000 (3)	EUR 400 000 (3, 4)	NI
Operating costs: Labour	2 hours per week + 1 staff day per year (5)	1 staff day per week (5)	NI
Cost-determining parameters	Coolant temperature and flow, airflow and temperature	Gas flow, cooling capacity, targeted emission level	NI
Benefits	Eventual recovery of remaining heat	Recovery of product (in some cases)	NI

(1) Costs related to the collection and disposal of waste gases are not reflected in this table but can significantly add to the total cost [227, CWW TWG 2009].
(2) Per 1 000 Nm^3/h.
(3) [176, Schenk et al. 2009].
(4) Excluding secondary techniques and nitrogen storage.
(5) [11, InfoMil 1999].
NB: NI = no information provided.

The revenue is the recovered VOCs.

Cost factors are given in Table 3.163.

Table 3.163: Cost factors associated with condensation, cryogenic condensation and closed-cycle inert gas condensation

Factors	Influence/results
Emission flow rate	Overall size of the system, utility requirement
Required temperature reduction, i.e. cooling load	Equipment costs (directly proportional), supply of cooling agent (directly proportional)
Solvent mixtures	Complexity of downstream separation techniques (directly proportional), energy intensity of separation techniques (directly proportional)
Solvent solubility	Complexity of downstream separation techniques (directly proportional), energy intensity of separation techniques (directly proportional)
Source: [12, ETBPP 1996]	

Driving force for implementation
The main driver for using condensation and cryogenic condensation is to pretreat or post-treat waste gases for upstream or downstream waste gas treatment facilities.

Example plants
The technique is reported to be widely used in the chemical industry sector as well as in other sectors such as waste treatments.

Reference literature
[11, InfoMil 1999] [12, ETBPP 1996] [77, US EPA; et al. 2001] [113, COM 2006] [176, Schenk et al. 2009] [227, CWW TWG 2009]

3.5.1.2.3 Adsorption

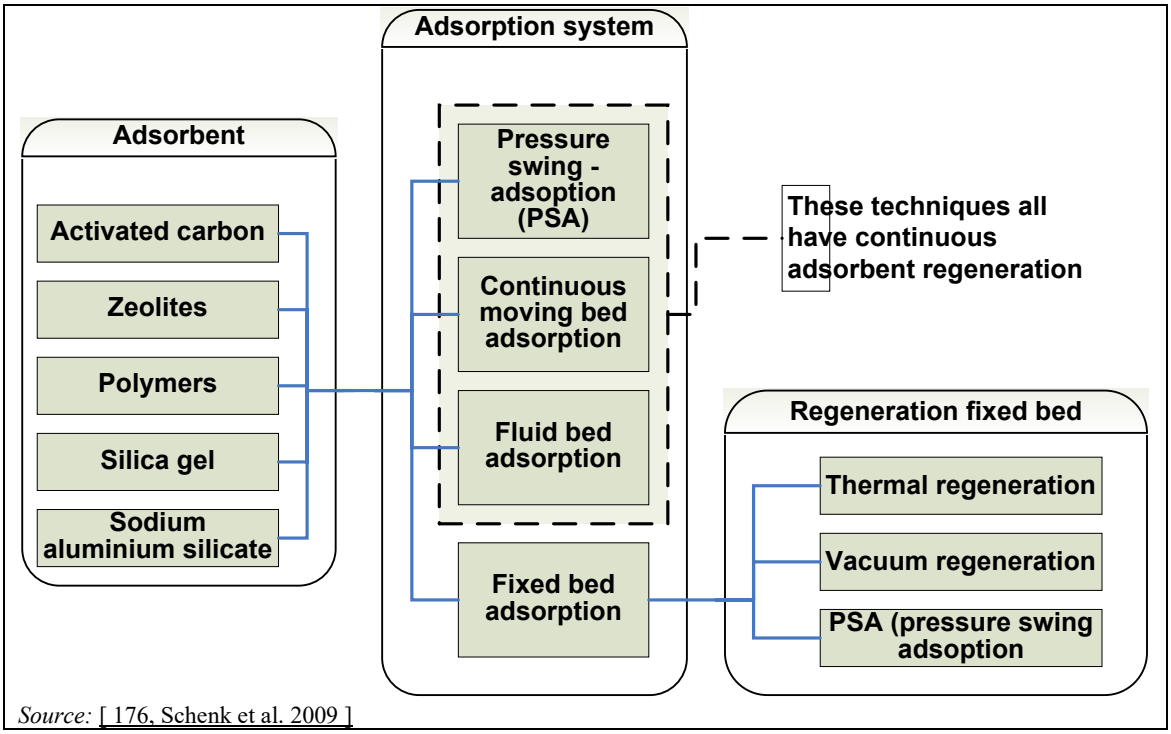
Description

Adsorption is a heterogeneous reaction in which gas molecules are retained on a solid or liquid surface (adsorbent also referred to as a molecular sieve) that prefers specific compounds to others and thus removes them from effluent streams. When the surface has adsorbed as much as it can, the adsorbed content is desorbed as part of the regeneration of the adsorbent. When desorbed, the contaminants are usually at a higher concentration and can either be recovered or disposed of.

Major types of adsorption systems are:

- fixed-bed adsorption;
- fluidised-bed adsorption;
- continuous moving-bed adsorption;
- pressure swing adsorption (PSA).

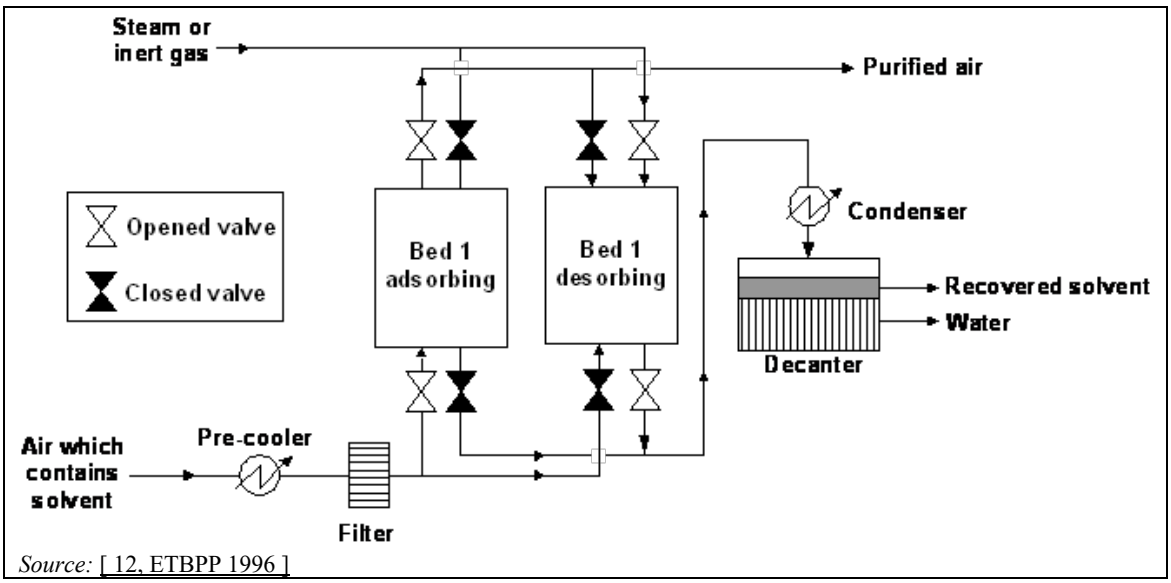
Figure 3.62 provides an overview of the different adsorption systems, adsorbents and regeneration processes used.



Source: [176, Schenk et al. 2009]

Figure 3.62: Overview of different adsorption systems, adsorbents and regeneration processes used

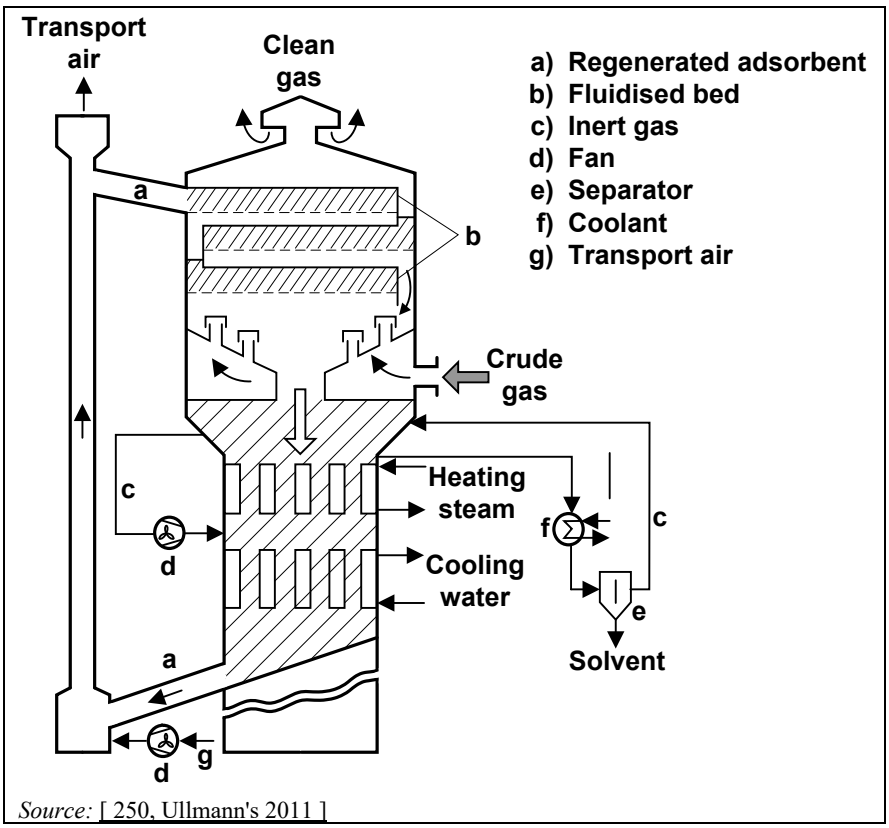
Fixed-bed adsorption processes (see Figure 3.63) are widely used. If needed, waste gases are conditioned upstream by cooling, partial condensation of water vapour and heating to reduce the relative humidity to minimise the co-adsorption of water. The gas is then fed at about 40 °C to the adsorber, passes upwards and leaves purified. To allow regeneration, adsorbers are normally operated as multiple-bed (two or more) facilities, i.e. one bed is loaded, the other regenerated and, optionally, a third bed is in standby mode. A twin bed adsorption process is illustrated in Figure 3.63.



Source: [12, ETBPP 1996]

Figure 3.63: Example of a twin bed adsorption process

Fluidised-bed processes (see Figure 3.64) use the gas velocity (mainly in the range of 0.8–1.2 m/s) to maintain the adsorbent in a fluidised state. These systems require attrition-resistant adsorbent beads. They are operated with continuous adsorption/desorption, with the adsorbent regenerated in a heat exchanger underneath the adsorber and subsequently returned pneumatically to the fluidised bed.



Source: [250, Ullmann's 2011]

Figure 3.64: Fluidised-bed adsorption

With **continuous moving-bed** processes (see Figure 3.65) the adsorbent is continuously fed into the top of the adsorber, passing the gas stream countercurrently. The saturated adsorbent at the bottom of the vessel is continuously transferred to a moving-bed regenerator.

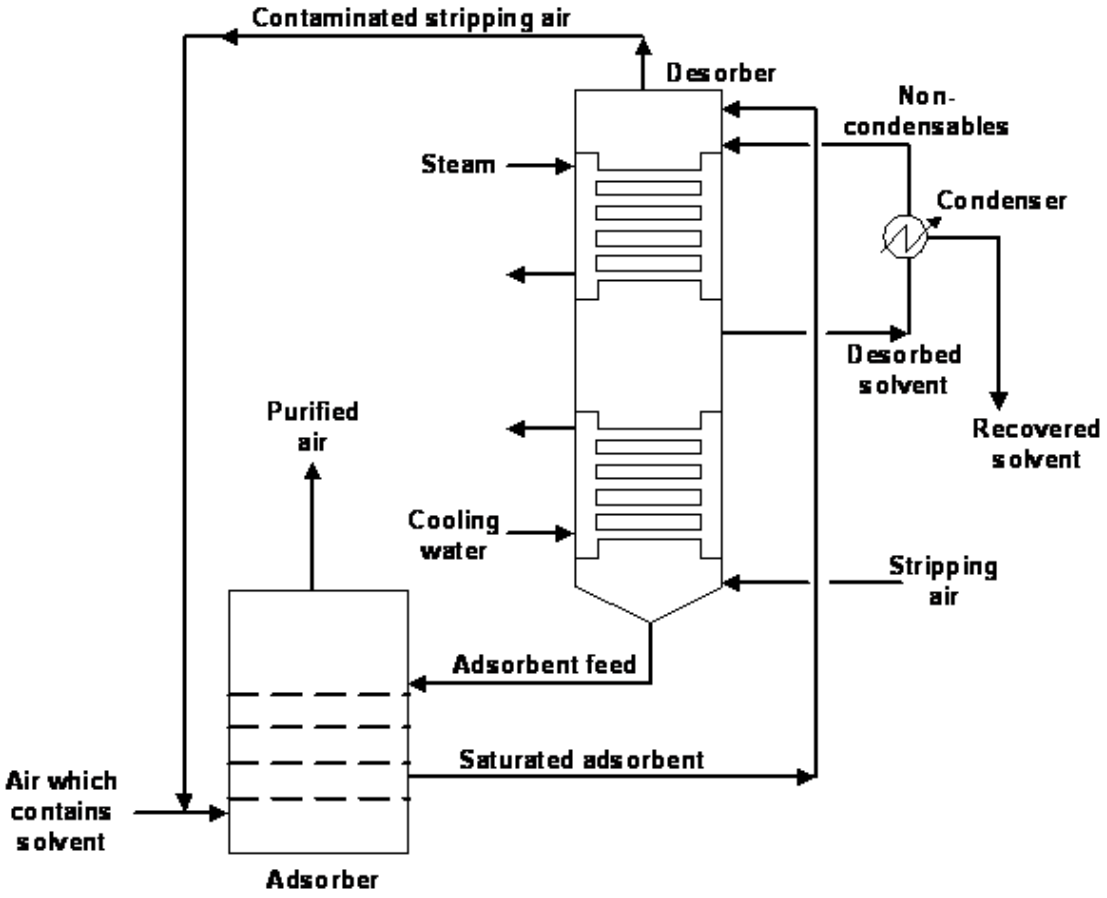


Figure 3.65: Continuous moving-bed adsorption and desorption

Pressure-swing adsorption (PSA) can separate gases or vapours in a waste gas mixture and simultaneously regenerate the adsorbent. It consists of four steps:

Step 1: pressure is built up by the gas streaming into the adsorber;
Step 2: adsorption at high pressure and hence the production of pure compounds;
Step 3: depressurisation;
Step 4: purging at low pressure or under vacuum.

This four-step process causes a separation of compounds according to the strength with which they bond to the adsorbent. With downstream treatment facilities, this technique improves the ability of waste gas mixtures to be recovered and reused.

Typical adsorbents include [12, ETBPP 1996]:

- **granular activated carbon** (GAC), the most common adsorbent with a wide efficiency range and not restricted to polar or non-polar compounds; GAC can be impregnated, e.g. with oxidants such as potassium permanganate or with sulphur compounds (improving the retention of heavy metals) [11, InfoMil 1999];
- **zeolites**, properties depending on their manufacturing, working either as mere molecular sieves, selective ion exchangers or hydrophobic VOC adsorbers;
- macroporous **polymer** particles, which are used as granules or beads, without being highly selective with respect to VOCs;
- silica gel;
- sodium-aluminium silicates.

Polymers can be used in combination with activated carbon and zeolites in an adsorption system. This can be done by using the different adsorbents in series, e.g. with the polymers in the first stage for separating the high VOC concentrations and the zeolites in the second stage for separating the lower VOC concentrations, or it can be done in a mixed bed [176, Schenk et al. 2009].

Besides the continuous and simultaneous regeneration methods described above, there are several methods to regenerate the adsorbent of fixed-bed adsorbers:

- thermal-swing regeneration,
- vacuum regeneration,
- PSA, described above.

Thermal-swing regeneration uses several heat sources:

- steam, as the most common,
- microwaves,
- embedded heaters,
- heated inert gas, for safety reasons (to avoid explosive mixture with VOCs).

Superheated steam is passed downward through the adsorbent and thus carries the loaded compounds down to a condensation and separation unit, such as gravitational separators (see Section 3.5.1.4.2) or distillation facilities (see Section 3.3.2.3.4.14). Superheated steam is the main regeneration method for GAC, but heated inert gases are also applied. Zeolites can be regenerated by hot air streams. Polymer adsorbers allow much lower regeneration temperatures for steam or hot gas (about 80 °C).

Vacuum regeneration enables desorption at ambient adsorbent temperature, and is suitable to recover and reuse vulnerable substances. This method is applied to GAC, zeolite and polymer adsorbents.

Achieved environmental benefits
Abatement efficiencies and emission levels associated with adsorption are given in Table 3.164.

Table 3.164: Abatement efficiencies and emission levels associated with adsorption

Pollutant	Abatement efficiency (%)	Emission level	Comments
VOCs	80–95 (1)	5–100 mg/Nm^3 (1)	GAC
	99 (1)	NI	Zeolites
	95–98 (1)	10–200 ppm (1)	Polymers
Formaldehyde	NI	< 1 ppm (1)	Polymers
Toluene	90 (1)	NI	GAC
Dioxins/furans	> 98 (1)	< 0.1 ng/Nm^3 TEQ (1)	GAC
Odour	80–95 (1)	NI	GAC
	80–95 (1)	NI	Zeolites
Mercury	> 98 (1, 2)	< 0.05 mg/Nm^3 (1)	GAC
Hydrogen sulphide (H_2S)	80–95 (1)	NI	GAC
	> 99 (3)	NI	GAC, < 10 ppmv of H_2S in the raw gas
	> 95 (3)	NI	GAC, > 10 ppmv of H_2S in the raw gas

(1) Depending on the specific configuration, operational conditions and reagents. Values are based upon half-hourly averages [176, Schenk et al. 2009].
(2) With a fixed-bed filter, removal efficiencies of up to 99.5 % are possible. When cleaning waste gas, powder coal is often used, making efficiencies of up to 98 % possible [176, Schenk et al. 2009].
(3) [167, ADEME 1999].
NB: NI = no information provided.

Cross-media effects

Consumables are given in Table 3.165.

Table 3.165: Consumables associated with adsorption

Consumable	Amount			Comments
	GAC	Zeolites	Polymers	
Steam (desorption) (kg/kg solvent regained)	1.5–6 (1)	(2)	NI	–
Nitrogen gas (hot gas desorption) (Nm^3/t solvent)	35 (1)	NI	NI	–
Cooling water (condensation) (m^3/t solvent)	35–60 (3) 100–150	NI	NI	For all 3 adsorption techniques
Loss of adsorbent (kg/t solvent)	0.5–1 (3)	NI	NI	–
Replacement of adsorbent (m^3 per 10 000 m^3/h of raw gas to treat)	5–15 (4)	NI	NI	To abate H_2S
Energy (kWh/t solvent)	35–100 (3) 130–260	NI	NI	–

(1) [12, ETBPP 1996].
(2) Waste water is produced when regenerating zeolite: 4–6 m^3/t regenerated zeolite [176, Schenk et al. 2009].
(3) [9, BASF 1999].
(4) [167, ADEME 1999].
NB: NI = no information provided.

Steam regeneration produces waste water with relatively high loads of contaminants which has to be discharged to waste water treatment. When there is no regeneration (e.g. when using GAC for abating H_2S [167, ADEME 1999]), the adsorbent has to be disposed of, i.e. normally transferred to incineration, a route that is not suitable for mercury-loaded adsorbent. Regeneration and/or disposal of adsorbent can also be done by external companies.

Small amounts of waste water from the demister are generated when using activated carbon to abate H_2S [167, ADEME 1999].

Further downstream gas treatment can be necessary, depending on legal requirements.

Since all adsorption processes are exothermic, they cause a temperature rise, which is not desirable for the adsorption of organic compounds. Carbon or metals on GAC as well as zeolites can catalyse the oxidation of some compounds when the adsorbent is hot, resulting in bed fires which also consume part or all of the GAC, but not the zeolite. This is a hazard when adsorbing certain hydrocarbons (such as ketones or comparable active compounds) at ambient temperatures that are close to those that cause the organic compound to oxidise. Such a GAC bed fire can either alter the pore size of the remainder of the bed, or oxidise the bed to ash, which is a serious incident that may burn down the whole facility. These fires may be suppressed by humidification of the air and by intentional cooling of the GAC. Potential high temperature incidents in carbon beds can also be prevented by monitoring and alarm procedures.

Operational data

Monitoring [19, HMIP 1994]

The abatement efficiency of the system is determined by monitoring the concentration of VOCs/odour before and after the adsorption system. VOCs can be measured as total carbon (excluding particulate matter), using a flame ionisation detector (FID). A qualitative analysis of the emissions can be carried out if grab samples of gas are taken at selected sampling points and are subsequently analysed by GC/MS or GC/FID. Abatement efficiencies for odorous emissions are determined by taking grab samples at appropriate sampling points and subsequently analysing them by olfactometry. The abatement efficiencies for sulphur compounds are determined using gas chromatography with flame photometric detection (GC-FPD) analysis.

The most important measurement is the pressure drop across the dust filters (if fitted) and across the adsorbent bed. Across the filters the pressure should rise steadily after renewal or cleaning. Too rapid a rise gives warning of too high a pressure drop later on due to an abnormal dust load.

Across the bed, the pressure should remain roughly constant. Any increase indicates either dust bypassing the dust filter or adsorbent dust from granule breakdown. There should also be an alarm for high pressure.

Temperature monitoring of the gas outlet of the GAC adsorber is required to prevent fire risk.

Adsorption systems are typically controlled by a programmable logic controller, with some new systems based on breakthrough sequencing of the beds: when the emission level from an operating bed reaches a preset level, the beds are switched over and regeneration starts. This is energy efficient as desorption is always performed on a saturated bed.

Subject to consideration of flammable hazards, control systems can be designed to allow a solvent concentration of up to 25 % of the LEL. This minimises both fan power and steam consumption. If flow rates and solvent loading are variable, power requirements can be optimised by fitting control dampers or variable speed drives for the fan [12, ETBPP 1996].

The adsorption process typically has a number of valves, which automatically open and close in sequence, generally on a time basis (of every 12 to 15 minutes). The units, therefore, require daily inspection to ensure continued efficient operation, and routine maintenance [113, COM 2006].

Applicability
The application of adsorption encompasses:

- the recovery of VOCs (raw material, product, solvent, etc.) for reuse or recirculation; it may be used as a stand-alone system, as a concentration step to improve the viability of further recovery operations such as membrane separation (see Section 3.5.1.2.1) or to treat the tail gas emissions from an abatement system;
- the abatement of pollutants (hazardous substances from production or treatment facilities (e.g. WWTP) such as VOCs, H_2S, odours, trace gases, etc.) that cannot be recirculated or otherwise used, possibly with GAC as an adsorbent, not regenerated but incinerated;
- the use as a guard filter after final treatment facilities.

The possibilities for VOC recovery may be restricted by the presence of H_2S. In that case, an additional GAC bed could be installed at the inlet which would need to be replaced periodically as it cannot be regenerated [228, CWW TWG 2011].

The application of adsorption as an abatement technology without recovery is not recommended for waste gases with very high VOC concentrations, because the consequent regeneration requirements would adversely affect profitability. There are normally more suitable techniques.

Adsorption technology is applicable to control, recover, recycle or prepare (for downstream treatment) VOCs and organic hazardous air pollutant emissions, e.g. emissions from:

- degreasing;
- paint spraying;
- solvent extraction;
- metal foil coating;
- plastic film coating;
- paper coating;
- pharmaceuticals.

Application limits and restrictions are given in Table 3.166.

Table 3.166: Application limits and restrictions associated with adsorption

Issue	Limits/restrictions		
	GAC	Zeolites	Polymers
Gas flow (Nm^3/h)	100–100 000 ([1])	< 100 000 ([1])	NI
Temperature (°C)	15–80 ([1]), Ideally about 20 ([2])	< 250 ([1])	Low ([2])
Pressure (MPa)	0.1–2 ([1])	Atmospheric ([1])	NI
Pressure drop (mbar)	10 to 50 ([2, 3, 4])	NI	NI
VOC content (mg/Nm^3)	Maximum 25 % of LEL 10–50 000 ([2])	Maximum 25 % LEL	Maximum 25 % LEL 500–2 000 ppm ([2])
Dioxins content (ng/Nm^3 TEQ)	10–100 ([1])	NI	NI
Odour content (ou_E/m^3)	5 000–100 000 ([2])	NI	NI
Mercury content (mg/Nm^3)	1–10 ([2])	NI	NI
H_2S content (ppm)	Maximum of 1 000	NI	NI
Dust content (mg/Nm^3) (PM size not identified)	Low concentration to prevent obstruction ([2])	Low concentration to prevent obstruction ([2])	Low concentration to prevent obstruction ([2])
Relative humidity of the waste gas	Maximum of 70 % ([5])	NI	Less critical than with GAC ([2])

([1]) [11, InfoMil 1999].
([2]) [176, Schenk et al. 2009].
([3]) [9, BASF 1999].
([4]) [228, CWW TWG 2011].
([5]) At humidity levels above 70 %, the efficiency will decrease because of the water taking up the active spaces in the activated carbon [176, Schenk et al. 2009].

NB: NI = no information provided.

Advantages and disadvantages are given in Table 3.167.

Table 3.167: Advantages and disadvantages associated with adsorption

Advantages	Disadvantages
General • High efficiency for VOC removal and recovery • Simple and robust technology • High saturation level of the adsorbent • Simple installation • Relatively simple maintenance • Suitable for discontinuous processes	General • Particulates in the waste gas stream can cause problems (i.e. clogging) • Mixtures can cause a fast bleeding of the bed
GAC • Wide efficiency range • Not restricted to polar or non-polar compounds	GAC • Usually not suitable for very high VOC concentrations (i.e. for VOC concentrations > 50 mg/Nm^3) • Not suitable for wet gases (not as critical with impregnated activated carbon) • Risk of bed fires • Potential for polymerisation of unsaturated organic compounds on GAC
Zeolites • Very suitable for low VOC concentrations • Not as sensitive to fluids/humidity as GAC [69, US EPA 1999]	Zeolites • Restrictions concerning adsorption area compared to other adsorption techniques [69, US EPA 1999] • Not suitable for wet waste gas streams • Risk of bed fires
Polymers • Easy desorption of the VOCs • No tendency towards catalytic reactions that cause self-ignition • Long lifespan • Not as sensitive to fluids/humidity as GAC • Suitable for discontinuous processes	Polymers • High initial costs

Economics

Economics associated with adsorption are given in Table 3.168.

Table 3.168: Economics associated with adsorption

Type of cost	GAC	Zeolites ([1])	Polymers	Comments
Investment costs (per 1 000 Nm^3/h)	EUR 10 000–50 000	Very variable, depending on application and design	NI	–
Operating costs: Labour	Low, except for the purchase of activated carbon A few days per year, depending on the specific design	1 000–3 000 EUR/t VOC	NI	–
Energy	Low	NI	NI	–
Consumables (EUR/kg of adsorbent replaced)	0.8–6	20–100	20–100	Including disposal. Polymers are about twenty times as expensive as GAC.
Cost-determining parameters	Concentration of pollutant, flow of gas stream, lifespan of the filter	Gas flow, filtering material, fabric load, odour load	NI	–
Benefits	Potential material recovery in the regeneration stage	No material recovery possible	No material recovery possible	–

([1]) Costs for zeolites concern hydrophobic zeolite.
NB: NI = no information provided.
Source: [176, Schenk et al. 2009].

Cost factors are given in Table 3.169.

Table 3.169: Cost factors associated with adsorption

Factors	Influence/results
Emission flow rate	Overall size of the system, utility requirement
Solvent adsorption efficiency, solvent concentration	Quantity of adsorbent required
Solvent type	Choice of adsorbent
Solvent solubility	Complexity of downstream separation techniques (directly proportional to solubility), energy intensity of separation techniques (directly proportional)
Solvent mixtures	Complexity of downstream separation techniques (directly proportional), energy intensity of separation techniques (directly proportional)
Solvent loading	Use of utilities (steam or electricity) in adsorption/desorption cycle and rate of adsorbent degradation
Presence of impurities	Reducing lifetime of adsorbent
Ease of solvent desorption	Desorption temperature
Source: [12, ETBPP 1996]	

Provided sufficient space is available, retrofitting an adsorption system to an existing manufacturing process is generally straightforward. The space requirement of a continuous adsorption/desorption unit is approximately 25 % that of a two-bed adsorber system [12, ETBPP 1996].

Driving force for implementation
Adsorption technology is used for abating, as well as to recover, recycle or prepare (for downstream treatment), inorganic compounds, VOCs and other organic hazardous air pollutant emissions.

Example plants
The technique is reported to be widely used in the chemical industry sector as well as in other sectors such as surface treatment using solvents, foundries, iron and steel production, the food industry, waste incineration, and waste treatments.

Reference literature
[9, BASF 1999] [11, InfoMil 1999] [12, ETBPP 1996] [19, HMIP 1994] [69, US EPA 1999] [104, COM 2003] [113, COM 2006] [167, ADEME 1999] [176, Schenk et al. 2009] [228, CWW TWG 2011] [250, Ullmann's 2011]

3.5.1.2.4 Wet gas scrubber

Description
Wet scrubbing (or absorption) is a mass transfer between a soluble gas and a solvent – often water – in contact with each other. Physical scrubbing is preferred for chemical recovery, whereas chemical scrubbing is restricted to removing and abating gaseous compounds. Physico-chemical scrubbing takes an intermediate position. The compound is dissolved in the absorbing liquid and involved in a reversible chemical reaction, which enables the recovery of the gaseous compound [250, Ullmann's 2011].

The major waste gas treatment applications of scrubbing processes are:

- the removal of gaseous pollutants, such as hydrogen halides, SO_2, ammonia, hydrogen sulphide (H_2S) or volatile organic solvents (see also Table 3.147);
- the removal of dust with certain types of scrubbers (see Section 3.5.1.4.5).

Depending on the pollutants to be removed, several aqueous scrubbing liquids are used including the following:

- Water, to remove solvents and gases such as hydrogen halides or ammonia, with the main aim being to recover and reuse these contaminants.
- Alkaline solutions (e.g. caustic soda – i.e. sodium hydroxide – and sodium carbonate), to remove acidic compounds such as hydrogen halides, sulphur dioxide, hydrogen sulphide (H_2S), phenols, chlorine; also used for second-stage scrubbing to remove residual hydrogen halides after first-stage aqueous absorption; biogas desulphurisation. The pH value of the alkaline scrubber depends on the pollutant to be removed; pH is often kept between 8.5 and 9.5 (for SO_2 removal a pH range of 6.5–7.5 is needed, whereas for H_2S removal a pH of 10 or more is required). The pH value should not be too high because of absorption of CO_2 in the water. A pH value of 10 and above will cause the dissolved CO_2 to be present in the water as carbonate, causing the alkaline consumption rate to increase dramatically. The calcium carbonate will also deposit on the gaskets, increasing the pressure drop. To avoid this, softened water can be used in an alkaline gas scrubber [176, Schenk et al. 2009].
- Alkaline oxidative solutions, i.e. alkaline solutions with oxidants such as sodium hypochlorite (NaOCl), chlorine dioxide (ClO_2), ozone (O_3) or hydrogen peroxide (H_2O_2) – see Section 3.5.5.4.2.2 for an application to treat odorous pollutants.
- Oxidising solutions – see Section 3.5.1.5.5 for an application to recover NO_X from concentrated waste gases.
- Sodium hydrogen sulphite solutions, to remove odour (e.g. aldehydes).
- Na_2S_4 solutions to remove mercury from waste gas.

- Acidic solutions, to remove alkaline compounds, e.g. ammonia, amines and esters. The dosing of the acid is done by means of pH regulation. In most cases, the pH is kept between 3 and 6. Sulphuric acid (H_2SO_4) is often the acid of choice for economic reasons. For specific applications, for example the removal of NH_3, nitric acid (HNO_3) is used [176, Schenk et al. 2009].
- Monoethanolamine and diethanolamine solutions, suitable for the absorption and recovery of hydrogen sulphide.
- Organic solvents with low volatility, e.g. chilled nonane for the recovery of light VOCs such as butanes and pentanes.

Various types of scrubbers are operated, such as:

- fibrous packing scrubbers;
- moving-bed scrubbers;
- packed-bed scrubbers;
- impingement plate scrubbers;
- spray towers.

Their choice depends on the following:

- requirements for performance efficiency,
- energy needs,
- reagents,
- properties of the waste gas stream.

An optimum design of scrubbing systems to achieve low exit concentrations includes high reliability, automatic operation and a countercurrent flow of liquid and gas. Scrubbers are commonly operated with precoolers (e.g. spray chambers and quenchers) to lower the inlet gas temperature and simultaneously saturate the gas stream, thus avoiding reduced absorption rates and solvent evaporation. Such additional devices exert low pressure drops.

Fibrous packing scrubber

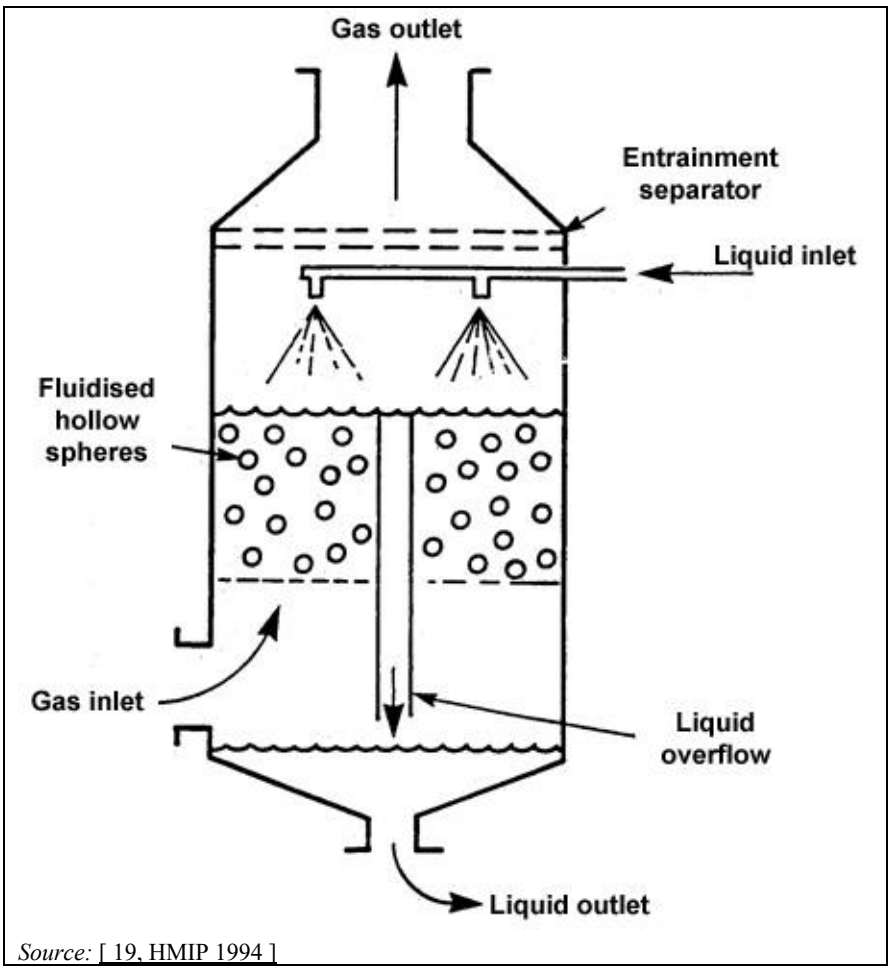
The fibrous packing scrubber (fibre-bed scrubber) consists of a chamber with a gas inlet and outlet, which contains mats of fibrous packing material which are sprayed with liquid. The units may be designed for horizontal or vertical gas flow. Typical fibre materials are glass, plastic and steel. They are used to remove acidic compounds (hydrogen fluoride, hydrogen chloride, sulphuric acid and chromic acid) and organic/inorganic compounds from effluent gas streams.

The blockage of nozzles, the plugging of fibre beds and the insufficient irrigation of fibrous mats might cause problems.

Waste gas streams are often cooled before entering fibrous packing scrubbers to condense as much of the liquid in the flow as possible and to increase the size of the existing aerosol particles through condensation. A prefilter is generally used to remove larger particles from the gas stream prior to its entering the scrubber [45, US EPA 2003].

Moving-bed scrubbers

Moving-bed scrubbers consist of zones of mobile packing, usually plastic spheres. The vessel shell contains support grids on which the packing material is placed, inlets and outlets for gas scrubbing liquor and a mist eliminator. Moving-bed scrubbers are applied to remove sulphur dioxide, hydrogen fluoride and odours. They are also used to treat waste gases that contain dust and when scales might be formed. A typical device is shown in Figure 3.66.



Source: [19, HMIP 1994]

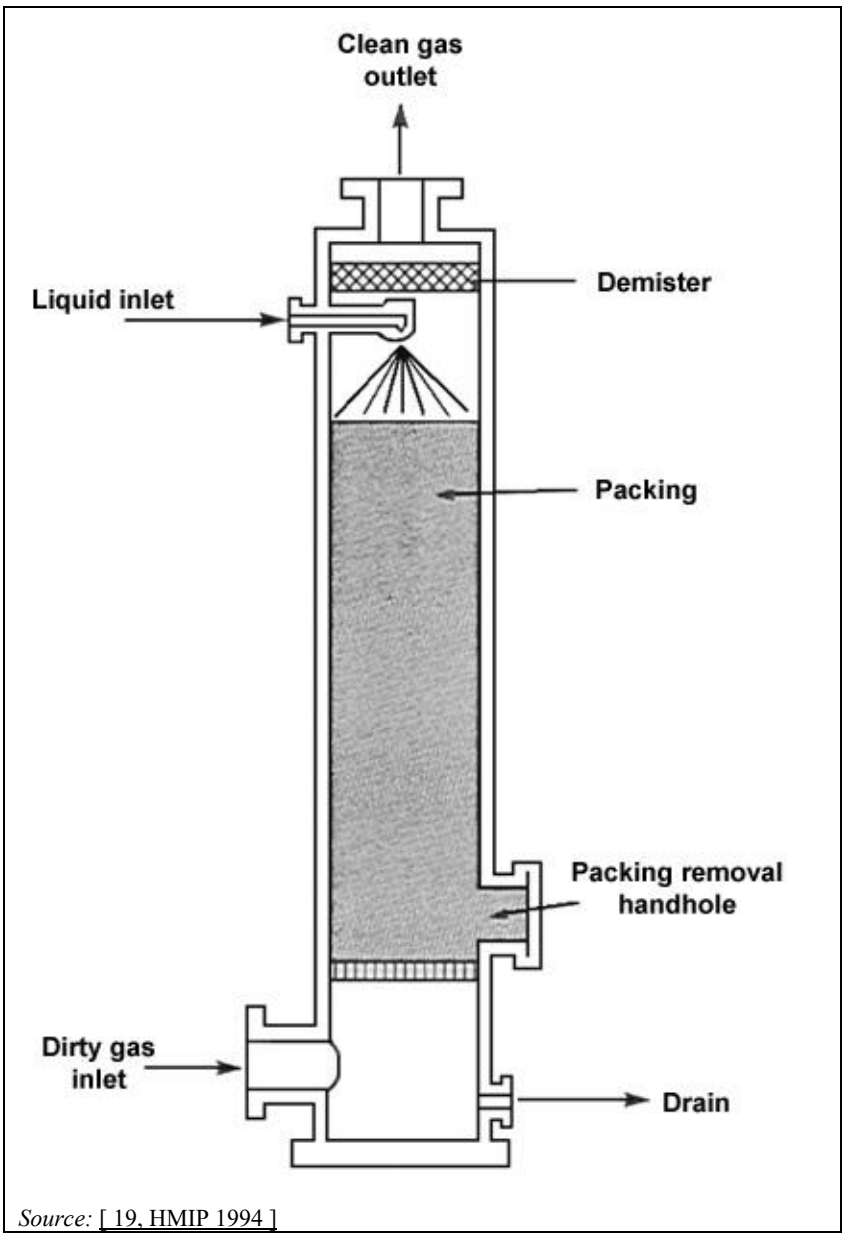
Figure 3.66: Moving-bed scrubber

Moving-bed scrubbers are packed with low-density plastic spheres that are free to move within the support grids. These scrubbers are less susceptible to plugging because the spherical, hollow plastic balls are kept in a constant state of agitation and fluidisation. The column-shaped mobile packing resists clogging. This constant movement and the smooth surface of the balls prevent scales from adhering to the packing.

Packed-bed scrubbers

Packed-bed scrubbers consist of an outer shell containing a bed of variously shaped packing material on support grids, liquid distributors, gas and liquid inlets and outlets and a mist eliminator. In vertical designs (packed towers), the gas stream flows up the chamber (countercurrent to the liquid). They are the most commonly used gas absorbers for pollution control. Packed-bed scrubbers, with appropriate reagents, are used to absorb sulphur dioxide, chromic acid, hydrogen sulphide, ammonia, chlorides, fluorides and VOCs. A typical example is shown in Figure 3.67.

Packed-bed scrubbers are not suitable for particle collection because of plugging. They are generally limited to applications in which the particle content is less than 0.5 g/Nm^3. Plugging and scaling are serious problems for packed-bed scrubbers because the packing is more difficult to access and clean than in other scrubber designs. Consequently a separate, very efficient, particulate abatement device may be necessary before a packed-bed absorber.



Source: [19, HMIP 1994]

Figure 3.67: Packed-bed scrubber

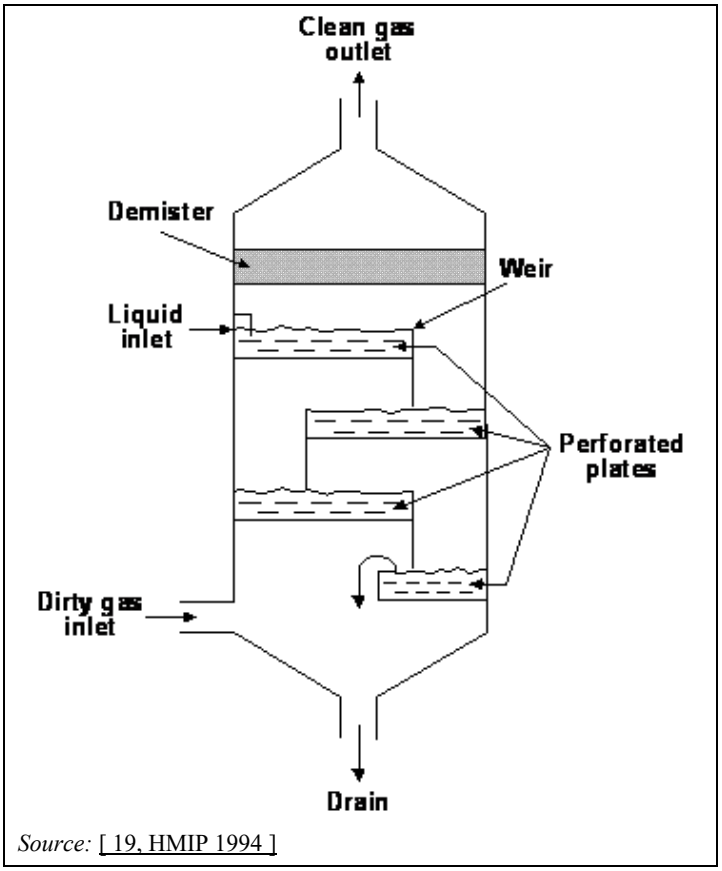
Impingement plate scrubbers

Impingement plate scrubbers consist of a vertical tower with several horizontal perforated (bubble cap or sieve) trays stacked in it. Baffles are situated a short distance above the apertures in the plates. The typical application for plate scrubbers is the absorption of acids, sulphur dioxide and odours. An example is given in Figure 3.68.

Plate scrubbers are not suitable for foaming liquids. When absorption is used to abate VOCs, packed scrubbers are usually more cost-effective than plate scrubbers. However, the impingement plate design is preferred over packed scrubbers when either internal cooling is desired, or where low liquid flow rates would not adequately wet the packing.

Plate scrubbers are typically used because of their high efficiency and easy maintenance. They are usually designed to provide operator access to each tray, making them relatively easy to clean and maintain. The height of the column and the amount of packing material and/or the number of metal trays, along with the pressure drop in the column, generally determine the waste gas flow. Pressure drop is a determining factor in the choice of scrubber and, in this respect, plate scrubbers compare most favourably with other gas cleaning methods on a cost-

efficiency basis. At high gas flow rates, plate towers exhibit larger pressure drops and have larger liquid hold-ups.



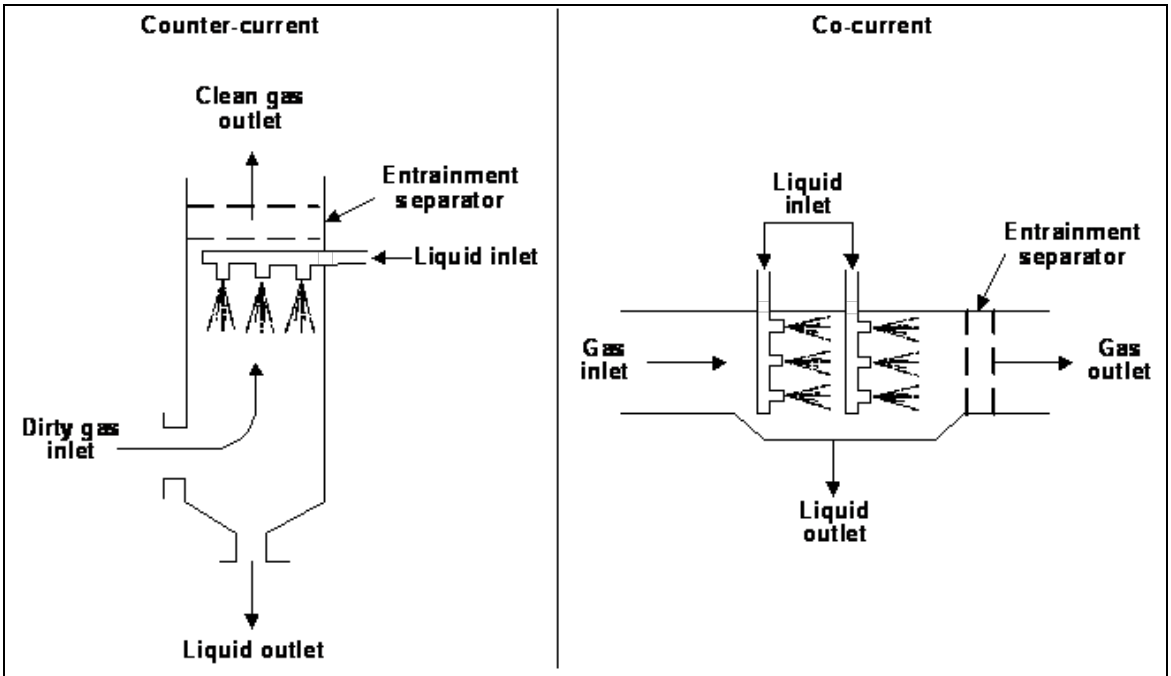
Source: [19, HMIP 1994]

Figure 3.68: Impingement or plate scrubber

The chemical absorption of noxious gaseous contaminants such as sulphur dioxide, chlorine and hydrogen sulphide can be achieved by contacting the air stream with suitable chemicals on the plates. Packed columns, however, are preferred to plate towers when acids and other corrosive materials are involved because tower construction can then be of fibreglass, PVC, or other less costly corrosion-resistant materials.

Spray towers

Spray towers (or spray scrubbers) consist of spray nozzles at the top of the tower, through which the scrubbing liquid enters, and a gas inlet near the bottom. Generally the waste gas stream passes up the tower countercurrent to the liquid flow. The typical application for spray towers is to remove acid gases and odours. An example is shown in Figure 3.69.



Source: [19, HMIP 1994]

Figure 3.69: Spray tower

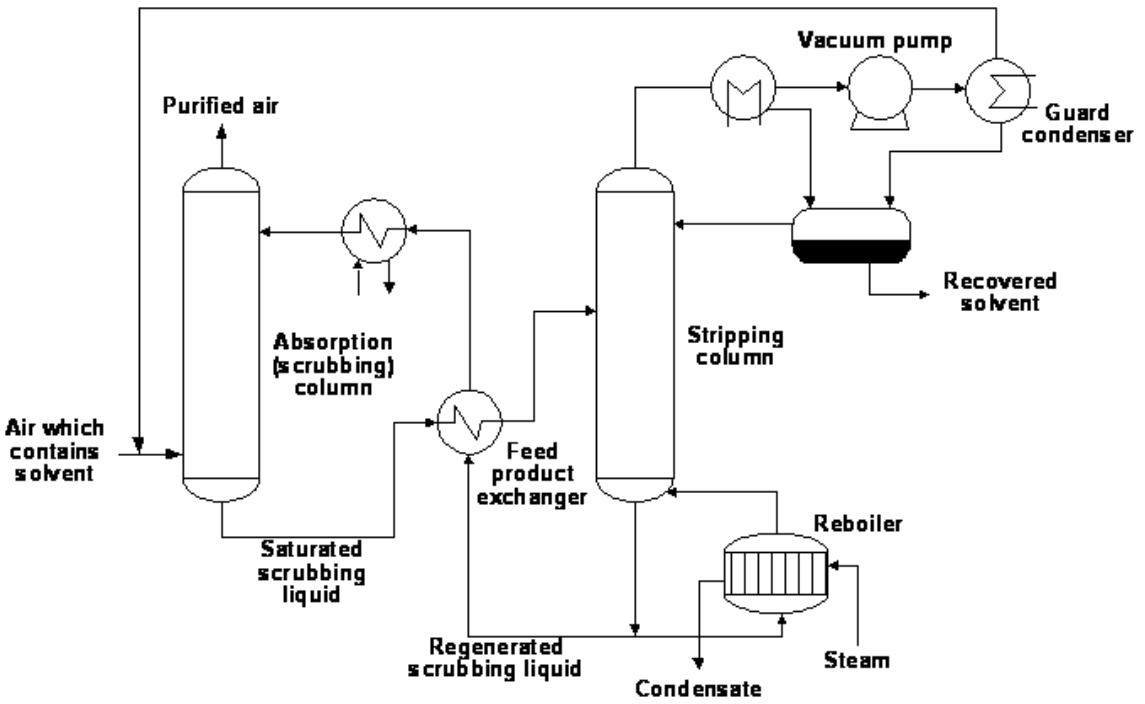
The plugging of spray nozzles might cause problems.

Spray towers are the traditional wet scrubber configurations used to bring waste gases into contact with a sorbent (see Section 3.5.1.5.2). They exert, however, the least effective mass transfer capability and so are generally limited to the removal of highly soluble gases.

Typical pollutant concentrations range from 100 mg/Nm^3 to 10 000 mg/Nm^3. Spray tower wet scrubbers are not as prone to fouling as packed scrubbers, but very high liquid to gas ratios (> 3 l/m^3) are required to capture fine particulate.

When absorbed gases are to be recovered, an additional desorption step is necessary. The usual method of regeneration of the adsorbed organic content is distillation (see Section 3.3.2.3.4.14) or steam stripping (see Section 3.3.2.3.4.17), transferring the gaseous content back to the gaseous phase. With stripping as regeneration, the stripped gas is subsequently condensed and collected. The condensate is either reused directly in the process or segregated into its components, e.g. by distillation. Stripping and distillation are carried out at a reduced pressure in order to reduce the temperature and minimise the degradation risk of the organic compounds [12, ETBPP 1996].

A typical absorption/desorption system is shown in Figure 3.70. The vacuum desorption, as described in Figure 3.70, is not generally applied, but is an option. It makes it easier to boil the scrubbing liquid (solvent), but makes its condensation more difficult.



Source: [12, ETBPP 1996]

Figure 3.70: Typical absorption/desorption system

Achieved environmental benefits

The abatement efficiency of gas scrubbers is dependent on the residence time of the gas in the absorption section, the type of packing used, the liquid to gas ratio (L/G), the refreshing rate, the temperature of the water and the addition of chemicals. Gravity and centrifugal force play a more important role in the removal of particles with dust scrubbers than with gas scrubbers (see Section 3.5.1.4.5). The addition of chemicals is more typical of gas scrubbers [176, Schenk et al. 2009].

Abatement efficiencies and emission levels associated with wet scrubbers for gas removal are given in Table 3.170.

Table 3.170: Abatement efficiencies and emission levels associated with wet scrubbers for gas removal

Pollutant	Abatement efficiency ([1]) (%)	Emission level (mg/Nm^3))([2])	Washing liquid
Alcohols	30–99 ([3])	> 100 ([3])	Water
Hydrogen fluoride	> 99 ([3, 4])	< 50 ([3, 5])	Water
	99 ([3])	< 1 ([3, 5])	Alkaline
Hydrogen chloride	99 ([3, 4])	< 10 ([3])	Water
	99 ([3])	< 10 ([3, 5])	Alkaline
Chromic acid	99 ([3])	< 10 ([3])	Water
Odour	20–45 ([6])	NI	Water
	60–85 ([3])	NI	Alkaline and water scrubbing
Ammonia	> 99 ([3])	< 1 ([5, 7])	Acid and water
Amines	> 99 ([4, 7])	< 1 ([5, 7])	Acid and water
Esters	80 ([3])	NI	Acid
Ethylene oxide	99 ([3])	NI	Acid
Sulphur dioxide	95–98 ([3])	< 10 ([3, 7])	Water
	> 85 ([8])–99 ([3, 9])	< 10 ([3, 9])	Alkaline
	NI	70–75 mg/Nm^3 ([10])	NI
Phenols	90 ([3])	NI	Alkaline
Hydrogen sulphide	90–95 ([4, 7])	< 10 ppm ([3])	Alkaline
	80–> 99 ([4, 11, 12])	NI	NI
Inorganic compounds	95–99 ([4, 11, 12, 13, 14, 15, 16])	NI	NI
VOCs	99 ([3])	NI	NI
	50–95 ([4, 13, 15, 17])	NI	NI
	70–> 99 ([4, 14, 16, 18, 19])	NI	NI

([1]) Efficiency depends on the specific plant configuration, operational conditions and reagents used; unless indicated otherwise, performances indicated are based upon half-hourly averages [176, Schenk et al. 2009].
([2]) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given have to be used with extreme caution for permitting [176, Schenk et al. 2009].
([3]) [176, Schenk et al. 2009].
([4]) High feed concentration.
([5]) Low feed concentration.
([6]) [227, CWW TWG 2009].
([7]) [11, InfoMil 1999].
([8]) [185, UBA DE 2009]
([9]) The SO_2 abatement efficiency of 99 % and emission level of < 10 mg/Nm^3 are pilot-scale performances of the wet scrubber. It was reported in October 2010 that a full-scale installation of the wet scrubber is under construction [177, van Berkel 2010].
([10]) Information provided by CEFIC [227, CWW TWG 2009].
([11]) Impingement plate scrubber.
([12]) [46, US EPA 2003].
([13]) Spray tower, several reagents.
([14]) Packed-bed scrubber.
([15]) [49, US EPA 2003].
([16]) [48, US EPA 2003].
([17]) May achieve > 99 %.
([18]) Fibrous packing scrubber.
([19]) [45, US EPA 2003].
NB: NI = no information provided.

Cross-media effects

The main utilities and consumables required for absorption systems are given in Table 3.171 [12, ETBPP 1996].

The consumption of scrubbing water depends to a great extent on the incoming and outgoing concentrations of gaseous compounds. Evaporation losses are primarily determined by the temperature and the humidity of the incoming gas stream. The outgoing gas stream is, in most cases, completely saturated with water vapour [176, Schenk et al. 2009].

Table 3.171: Consumables associated with wet scrubbers for gas removal

Consumable	Amount	Comments
Scrubbing water	Strongly depends on the application ([1])	–
Chemicals (acids, alkali, oxidants)	NI	–
Desorption facilities: cooling water for condenser, steam for steam stripper	30–40 kg/1 000 Nm^3 waste gas (steam 120 °C) ([2])	–
Energy (kWh/1 000 Nm^3)	0.2–0.5 ([1]) (general) 0.2–1 (acid scrubber) ([1]) 0.02–0.1 (alkaline scrubber) ([1])	Dependent on application, desorption not included
Pressure drop (kPa)	0.4–0.8 ([1])	Dependent on application
([1]) [176, Schenk et al. 2009]. ([2]) [12, ETBPP 1996]. NB: NI = no information provide.		

An additional work-up of the recirculating liquid is normally required, depending on its degradation (e.g. insoluble solid contents) and evaporation losses.

Scrubbing generates waste water which needs treatment, if the scrubbing liquid with its content is not otherwise used (in some cases it can be evaporated and processed for the recovery of products). In Germany, a waste incineration plant for liquid waste and waste gases recycles the scrubbing liquid back into the system and evaporates it in the combustion chamber which results in a waste water-free plant. Moreover, the energy generated in the waste incineration plant is used for the production of steam [191, UBA DE 2009].

Acid scrubbing water is partially drained in order to control the pH. The drained scrubbing water has to be treated before it is discharged [176, Schenk et al. 2009]. Alkaline scrubbing water is also partially drained, to regulate the pH or to prevent the deposition of salts. The drained water, in most cases, requires treatment before being discharged. In some cases, the water can be reused, for example in the production of plaster in the case of SO_2 removal [176, Schenk et al. 2009]. Adequate treatment is desorption of the waste gas content, which is carried out in any case when recovery of the gas is the aim of scrubbing. Desorption can cause emissions to air. Energy needs should be kept in mind.

Operational data

Design and maintenance [176, Schenk et al. 2009]

An optimally designed scrubbing system with low emissions requires a high level of reliability, full automation and a good level of maintenance. The most important design parameters are gas flow, operational temperature, maximum temperature and waste gas composition. When designing an acid or alkaline scrubbing system, synthetic material is used as the primary construction material.

Monitoring [19, HMIP 1994]

The abatement efficiency of the scrubbing system is determined by monitoring the gaseous pollutant concentration before and after the scrubbing system. Sulphur dioxide is usually monitored with infrared analysers; wet chemical methods are used for hydrogen halides. VOCs are measured as total carbon, excluding particulate matter, using a flame ionisation detector. A qualitative analysis of the emissions can be done if grab samples of gas are taken at selected sampling points and are subsequently analysed by GC/MS. Abatement efficiencies of odorous emissions are determined by taking grab samples at appropriate sampling points and subsequently analysing them by olfactometry.

Further routine measurement is necessary for:

- the pressure drop across the scrubber, as a means to discover operational anomalies that might require maintenance;
- the scrubber make-up water flow rate;
- the recycle water flow rate;
- the reagent flow rate;
- in some cases pH, temperature, electrical conductivity and reduction potential.

Wet scrubbers need regular inspection to identify any deterioration in the plant, such as corrosion or blockages. Access to the scrubber should be readily available. It is essential that operating failures be detected quickly, and adequate instrumentation with alarms be applied at the outlet vent of the absorption plant to ensure that warning is given if equipment fails.

A programmable logic controller (PLC) system or a digital computer system (DCS) is typically used to manage the operation of the plant automatically (e.g. operating at set pH and reduction potential values, optimised for high gas absorption). A program is available which can predict the optimum operating parameters, i.e. circulation and steam requirement, for a given waste gas composition. This is particularly useful where changes in the gas flow and/or solvent concentration are likely to be significant.

Action by plant operators is minimal, provided that automatic shutdown is fitted and alarms are set up on the control system, e.g. for low liquid flow or loss of vacuum.

Maintenance requirements are likely to be low. They are mainly limited to routine checks on the desorber system, because the quality of desorption is a key factor in the performance of the absorption, and equipment with moving parts [12, ETBPP 1996].

Applicability
Scrubbing or absorption is widely used as a raw material and/or product recovery technique for the separation and purification of gaseous streams which contain high concentrations of VOCs, especially compounds soluble in water such as alcohols, acetone or formaldehyde. The use of absorption as the primary control technique for organic vapours is subject to the availability of a suitable solvent, with a high solubility for the gas, low vapour pressure and low viscosity.

As a final control technique for emissions, gas scrubbing is commonly employed for inorganic compounds rather than for VOCs. Its suitability as a pollution control method depends on:

- the recovery value of the pollutant;
- the waste water disposal cost;
- the required removal efficiency;
- the pollutant concentration in the inlet waste gas;
- the availability of a suitable solvent/chemical reagent.

Absorption is enhanced by:

- larger contacting surfaces;
- higher liquid/gas ratios;
- higher concentrations in the gas stream;
- lower temperatures.

Low outlet gas concentrations will typically be required for hazardous VOCs, leading to impractically tall absorption towers, long contact times and high liquid to gas ratios that may not be cost-effective. Therefore, wet scrubbers are more effective for hazardous VOC control when used in combination with other control devices, such as GAC adsorbers (see Section 3.5.1.2.3) or waste gas oxidisers (see Sections 3.5.1.3.5 and 3.5.1.3.6).

Application limits and restrictions are given in Table 3.172.

Table 3.172: Application limits and restrictions associated with wet scrubbers for gas removal

Issue	Limits/restrictions
Gas flow (Nm^3/h)	50–500 000 ([1])
	1 800–170 000 (fibrous packing scrubber) ([2])
	900–130 000 (packed-bed scrubber) ([3])
	1 700–130 000 (impingement plate scrubber) ([4])
	2 500–170 000 (spray tower) ([5])
Temperature (°C)	5–80 (general) ([1])
	< 60 (fibrous packing scrubber) ([2])
	4–38 (packed-bed scrubber for gaseous pollutant control) ([3])
	4–38 (impingement plate scrubber for gaseous pollutant control) ([4])
	4–38 (spray tower for gaseous pollutant control) ([5])
	10–40 (alkaline oxidative scrubbing) ([1])
	30 (biogas desulphurisation) ([1])
	(high gas temperatures can lead to significant scrubbing liquid evaporation losses)
Pressure	Atmospheric
Pressure drop (mbar)	4–8 (acid scrubbing) ([6])
Pollutant loading (g/Nm^3)	0.2–11 (fibrous packing scrubber) ([2])
Particulates content (mg/Nm^3)	< 10; for a good performance low dust concentrations are required. Scrubbers that are designed for removing dust can work with higher dust concentrations (see Section 3.5.1.4.5) ([6])
Alcohols content (mg/Nm^3)	200–5 000 ([6, 7])
Ammonia content (mg/Nm^3)	200–1 000 (acid scrubbing) ([6])
Amines content (mg/Nm^3)	10–1 000 (acid scrubbing) ([6])
Esters content (mg/Nm^3)	> 100 (acid scrubbing) ([6])
HCl content (mg/Nm^3)	50–20 000 ([6, 8])
HF content (mg/Nm^3)	50–1 000 ([6])
Phenols content (mg/Nm^3)	< 5 000 ([6])
SO_2 content (mg/Nm^3)	100–10 000 ([6])
H_2S content (mg/Nm^3)	1 000–10 000 ppm ([6])

([1]) [11, InfoMil 1999].
([2]) [45, US EPA 2003].
([3]) [48, US EPA 2003].
([4]) [46, US EPA 2003].
([5]) [49, US EPA 2003].
([6]) [176, Schenk et al. 2009].
([7]) With water scrubbing.
([8]) With alkaline scrubbing.

Advantages and disadvantages are given in Table 3.173.

Table 3.173: Advantages and disadvantages associated with wet scrubbers for gas removal

Advantages	Disadvantages
General • Wide range of uses • Very high abatement efficiency can be achieved • Compact installation thanks to a favourable ratio between capacity and device volume • Simple and robust technology • Simple maintenance • Only few wear-sensitive components • Can handle flammable and explosive gases/dusts with little risk • Can also cool hot gas streams (quencher) • Can handle mists • Corrosive gases and dusts can be neutralised • Can be constructed in modules	General • Water or diluted chemicals are required for the replacement of the purged water and the evaporation losses • Waste water due to replacement of scrubbing liquid needs treatment • Conditioning agents (e.g. acids, bases, oxidants, softeners) are required for many applications • Dust, separated as sludge, needs to be treated either for reuse or for disposal operations • For roof fitting, support structures are needed • Sensitive to corrosion. For outdoor fitting, frost protection is needed (depending on climate) • Packing material sensitive to clogging because of dust or grease • Collected particulates may be contaminated and may not be recyclable • Off-gas may require reheating to avoid visible (steam) plume • For treating odour problems, pilot-scale tests are required in order to evaluate the abatement potential of the system • Recirculation of scrubbing liquid may cause an increase in odour emission
Packed-bed scrubbers • Low to medium pressure drop • Plastic and fibreglass-reinforced plastic (FRP) scrubbers can operate in highly corrosive atmospheres • High mass transfer efficiency • Ability to collect gases as well as particulates • Low investment costs • Small space requirements	Packed-bed scrubbers • Tendency to bed plugging • Relatively high maintenance costs, compared to other scrubber techniques • When FRP construction is used, it is sensitive to temperature • Relatively high maintenance costs
Impingement plate scrubbers • Flexibility in operating conditions (variation of flow rate) • High versatility in case of low gas flow rate, as they can also operate with low liquid flow • Provides gas absorption and dust collection in a single unit • Improves gas-slurry contact for SO_2 removal • Easy maintenance and operating	Impingement plate scrubbers • Dust build-up around valves and/or on plates • Higher costs than other wet scrubbers
Spray towers • Low pressure drop • FRP constructions can operate in highly corrosive atmospheres • Low energy consumption compared to other wet scrubbers • Low investment costs compared to other wet scrubbers • Relatively free of plugging • Relatively small space requirements • Capable of collecting gases as well as particulates	Spray towers • Low mass transfer efficiency • Low efficiency in removing fine particulates • When FRP construction is used, sensitive to temperature • High operating costs

Retrofitting to existing plants can be difficult because of limited space availability and/or complicated modifications to existing flue-gas piping systems, which could require a long plant shutdown for implementation of the scrubbing system. Retrofits of existing absorption systems with improved structured packing and/or liquids can also be carried out to improve the operation of recovery equipment [12, ETBPP 1996] [227, CWW TWG 2009].

Economics

Economics associated with wet scrubbers for gas removal are given in Table 3.174.

Table 3.174: Economics associated with wet scrubbers for gas removal (without waste water treatment)

Type of costs	Costs				
	Fibrous packing	**Moving bed**	**Packed-bed**	**Impingement plate**	**Spray towers**
Investment costs (per 1 000 Nm^3/h)	USD 600–1 800 (EUR 460–1 380) (1)	NI	USD 6 300–32 500 (EUR 6 730–34 700) (2)	USD 1 300–7 000 (EUR 1 390–7 480) (3)	USD 500–2 200 (EUR 540–2 350) (4)
	General: EUR 2 500–25 000 depending on the design (5) Acid scrubber: EUR 7 500–25 000 depending on the scale and design (5) Alkaline scrubber: EUR 2 500–35 000 depending on the scale and design (5)				
Annual operating costs (per 1 000 Nm^3/h)	USD 1 000–21 100 (EUR 770–16 100) (1)	NI	USD 9 300–28 900 (EUR 9 940–30 900) (2)	USD 1 500–42 000 (EUR 1 600–44 900) (3)	USD 800–28 100 (EUR 850–30 000) (4)
Operating costs: Time Labour Consumables	About 4 h/week (5) EUR 5 000–8 000/yr (5) About EUR 150/t (for acids); about EUR 200/t (for caustic soda) (5)				
Cost-effectiveness (per tonne per year of pollutant abated)	USD 40–710 (EUR 31–540) (1)	NI	USD 110–550 (EUR 120–590) (2)	USD 51–1 300 (EUR 54–1 390) (3)	USD 28–940 (EUR 30–1 000) (4)
Cost-determining parameters	Gas flow, reagents and eventual remaining emission treatment (waste water)				
Benefits	Potential recovery of products for water and acid scrubbers; commonly none for alkaline scrubbers				

(1) Cost data for 1995 [45, US EPA 2003]. Average currency conversion rate for 1995: EUR/USD = 1.307.
(2) Cost data for 2002 [48, US EPA 2003]. Average currency conversion rate for 2002: EUR/USD = 0.9359.
(3) Cost data for 2002 [46, US EPA 2003]. Average currency conversion rate for 2002: EUR/USD = 0.9359.
(4) Cost data for 2002 [49, US EPA 2003]. Average currency conversion rate for 2002: EUR/USD = 0.9359.
(5) [176, Schenk et al. 2009].

Cost factors are given in Table 3.175.

Table 3.175: Cost factors associated with wet scrubbers for gas removal

Factors	Influence/results
Emission flow rate	Overall size of the system, utility requirement
Recovery efficiency required	Height of the scrubbing column
Solvent absorption efficiency	Scrubbing liquid recirculation rate and hence pumping requirements
Solvent type	Choice of scrubbing liquid
Solvent solubility	Complexity of downstream separation techniques (directly proportional to solubility), energy intensity of separation techniques (directly proportional)
Solvent mixtures	Complexity of downstream separation techniques (directly proportional), energy intensity of separation techniques (directly proportional)
Solvent loading	Rate of desorption and subsequent utility requirements such as steam
Scrubbing liquid degradation	High purge rate of spent liquid and hence high treatment and/or disposal costs
Ease of solvent desorption	Desorption temperature
Source: [12, ETBPP 1996]	

Driving force for implementation
Drivers for using scrubbing are:

- raw material and/or product recovery in gaseous streams containing high concentrations of VOCs, especially compounds soluble in water such as alcohols, acetone or formaldehyde;
- abatement of inorganic compounds.

Example plants
Wet gas scrubbing is reported to be widely used in the chemical industry sector as well as in other sectors such as surface treatment, storage and handling of chemicals, and waste incineration.

Acidic scrubbing is commonly used in the chemical industry sector as well as in other sectors such as manure processing, composting, waste processing (ammonia, amines), foundries (amines), and the production of fish feed (amines).

Alkaline scrubbing is commonly used in the chemical industry sector as well as in other sectors such as storage and handling of chemicals, waste incineration (e.g. at a chemical site in Germany [185, UBA DE 2009]), sludge-processing installations, sewerage water pumping stations, and waste water treatment plants.

Example plants include central waste gas treatment and waste incineration plants in Germany [185, UBA DE 2009] [186, UBA DE 2009] [187, UBA DE 2009] [191, UBA DE 2009].

Reference literature
[11, InfoMil 1999] [12, ETBPP 1996] [19, HMIP 1994] [45, US EPA 2003] [46, US EPA 2003] [48, US EPA 2003] [49, US EPA 2003] [176, Schenk et al. 2009] [177, van Berkel 2010] [185, UBA DE 2009] [186, UBA DE 2009] [187, UBA DE 2009] [191, UBA DE 2009] [227, CWW TWG 2009] [250, Ullmann's 2011]

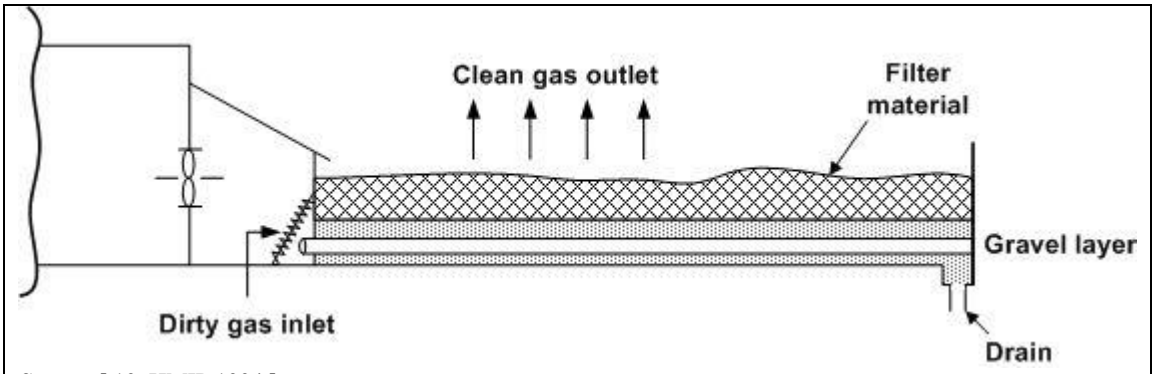
3.5.1.3 Abatement techniques for VOCs and inorganic compounds

3.5.1.3.1 Biofiltration

Description

The waste gas stream is passed through a bed of organic material (such as peat, heather, compost, root wood, tree bark, peat, compost, softwood and different kinds of combinations) or some inert material (such as clay, activated carbon, and polyurethane), where it is biologically oxidised by naturally occurring microorganisms into carbon dioxide, water, inorganic salts and biomass.

A biofilter construction is shown in Figure 3.71.



Source: [19, HMIP 1994]

Figure 3.71: Biofilter construction

Biofilters can be divided into:

- open biofilters;
- enclosed biofilters.

An open biofilter consists of a layer of porous biofiltering material underlaid by a network of pipes through which the contaminated air is blown to the filter. These filters require a long residence time and therefore tend to be large. They might be used for low gas rates. An alternative to this is the use of multi-level biofilters, where several layers set above one another obviate the need for a large area. In areas with a cold climate (frost), the suitability of open biofilters is restricted.

An enclosed biofilter consists of a layer of material supporting a suitable microbial population and placed under a distribution system which supplies the contaminated waste gas stream to the filter uniformly. The gas stream is drawn to the filter by electric fans. Gas flow is from top to bottom or vice versa. The blower, ventilation system and biofilter construction materials should minimise the effects of corrosive waste gas, excess condensate and dust/sludge.

The majority of biofilters in operation are open-bed filters, which are less costly than enclosed biofilters but also less efficient. Hence enclosed filter systems with controlled feed and outflow of off-gas might be preferred. It can be assumed that in many cases open filter systems do not allow a sufficient removal of emissions and often lack the technological features to achieve a comprehensive VOC reduction. Enclosed high-tech biofilters can be upgraded to achieve a reduction of a wide range of xenobiotic compounds.

The microorganisms are enclosed in a fixed bed. The height of the filter material is between 0.5 m and 1.5 m, with a maximum of two to three layers. The specific load of the filter bed is between 100 and 500 Nm^3/h per m^2 of filter surface. In France, best practices show that the

height of the filter material should be at least 1 m to obtain a residence time between 15 s and 60 s and the specific load is between 100 and 150 Nm^3/h per m^2 [227, CWW TWG 2009].

Parameters such as biofilter media pH, moisture content (relative gas moisture of about 95 % and more is required) and inlet gas temperatures affect odour removal capacity.

The moisture balance is regulated by a preconnected humidifier or gas scrubber, at times in combination with a moistening of the filter material. The relative humidity of the filter material should be below 60 % to avoid clogging. The moistening device needs protection against freezing in regions where temperatures are substantially below 0 °C.

For application to warm waste gas streams (> 35 ºC), cooling is necessary, either by mixing with air or introducing a gas scrubber or heat exchanger. Wet scrubbing can be applied as a pretreatment with the aim of decreasing excessive particulate content, pollutant load and amount of pollutants not suitable for biofiltration.

The residence time to allow an effective abatement, e.g. of odour, depends on the pollutant concentration. As a rough guide, a minimum residence time of 30 s to 45 s should be aimed for.

The material quality and the process operation of biofilter machinery need to offer protection against corrosion. The removal of condensed water from ducts needs to be ensured [4, Braun et al. 1994].

A typical biofilter process is shown in Figure 3.72. It includes a wet scrubber as a pretreatment facility.

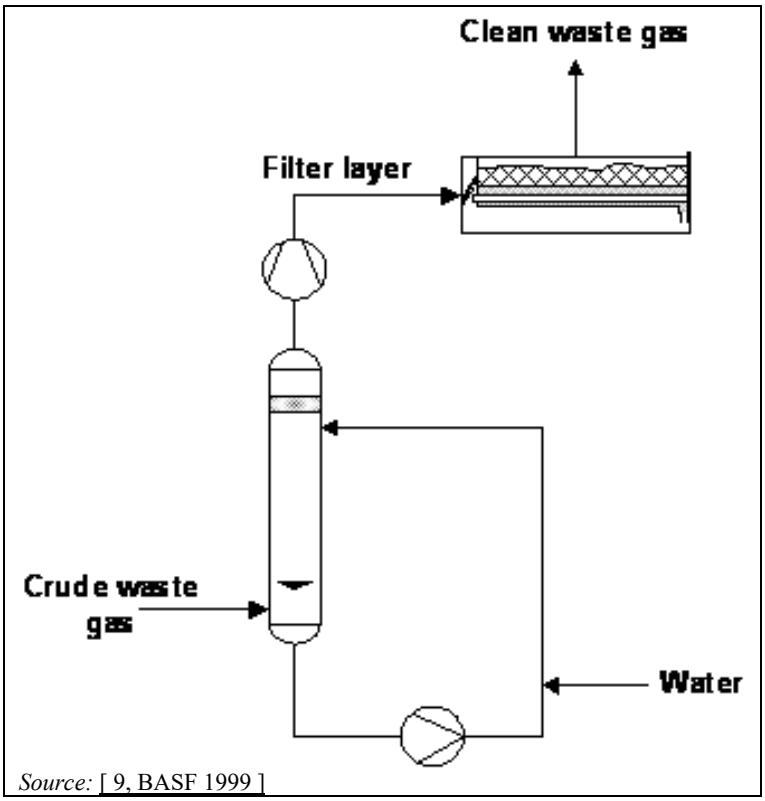


Figure 3.72: Typical biofilter process

Achieved environmental benefits

Abatement efficiencies and emission levels associated with biofiltration are given in Table 3.176.

Table 3.176: Abatement efficiencies and emission levels associated with biofiltration

Pollutant	Abatement efficiency ([1]) (%)	Emission level ([2]) (mg/Nm^3)	Comments
VOCs	75–95 ([3])	5–50 ([4])	–
Toluene	80–95 ([3])	5–20 ([4])	–
Styrene	80–90 ([3])	10–50 ([4])	–
Carboxylic acid esters	77–89 ([5])	10 ([5])	At a German plant with a waste gas volume of 30 000 Nm^3/h
Ethanol	> 90 ([6])	NI	–
Odour	70 ([2])–99 ([7])	< 1 000 ou_E/Nm^3 ([3])	–

([1]) Efficiency depends on the specific plant configuration and operational conditions; the performances indicated are based upon half-hourly averages [176, Schenk et al. 2009].
([2]) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given should be used with extreme caution for permitting [176, Schenk et al. 2009].
([3]) [176, Schenk et al. 2009].
([4]) [182, Martin 2010].
([5]) Concentration reported is the daily average value averaged across the filter area (volumetric flow-weighted average) [180, UBA DE 2009].
([6]) [200, Wang et al. 1996].
([7]) [104, COM 2003]: indicative application range 10 000–200 000 ou_E/Nm^3.
NB: NI = no information provided.

For some odorous compounds (e.g. mercaptans, H_2S), abatement efficiencies of 75 % are a minimum. Using a scrubber and biofilter in combination can increase performance. For other odorous compounds, the abatement efficiency is somewhat lower. Comparative research for odour abatement efficiencies between scrubbers (see Section 3.5.1.2.4) and biofilters show that biofilters achieve higher efficiencies [176, Schenk et al. 2009].

Cross-media effects
Percolate water from the biofilter is polluted with decomposition products (e.g. nitrate, sulphate) and organic materials. This waste water needs to be treated. Periodically, the filter bed material should be replaced and disposed of (e.g. composted or incinerated) [176, Schenk et al. 2009].

When no waste gas is being treated, fresh air has to be injected through the biofilter to keep the microorganisms alive [180, UBA DE 2009].

The consumables are given in Table 3.177.

Table 3.177: Consumables associated with biofiltration

Consumable	Amount	Comments
Filter material ([1])	NI	–
Chemicals (nutrients, alkali and acidic compounds for pH correction)	NI	–
Water (l/1 000 Nm^3)	5 ([2])	Used for the humidifier (the air stream is saturated with softened water). A quantity of percolate water will also be released from the filter material ([3])
Energy (kWh/1 000 Nm^3)	< 1 ([2])	Used to run the fans
Pressure drop (kPa)	0.5–2 ([2])	0.25 kPa for a coco filter ([3]) 1.5 kPa for a compost filter ([3])

([1]) The service life of filter material depends on its stress by acidification, poisoning and depletion. The filter material should be replaced periodically (every 0.5–5 years) depending on the type of packing material and the composition of the gases [176, Schenk et al. 2009].
([2]) [11, InfoMil 1999].
([3]) [176, Schenk et al. 2009].
NB: NI = no information provided.

The lifespan of the organic filtering material (e.g. root wood, tree bark, peat, compost, coco material and/or mixtures of these) is primarily determined by acidification (N, S and Cl), depletion and/or poisoning and pressure drop. Sometimes, additional nutrients need to be added if the organic filtering material degrades too slowly [176, Schenk et al. 2009].

With open biofilters the filter material has to be regularly worked up and disposed of from time to time. Waste gas channelisation can occur through the filter bed, thereby decreasing the biofilter efficiency. Since not all VOCs sent through the biofilter are biodegradable, there might be loaded filter material containing hazardous contaminants that has to be disposed of as waste (e.g. by incineration). The percolate water that is released from the filter material may contain organic residues and should be disposed of. Enclosed biofilters usually recirculate the leachate.

Operational data
The efficiency of biofiltration depends to a great extent on the composition of the waste gas stream. Also, sudden changes in biofilter media conditions (e.g. temperature) can adversely affect the performance of the system. If parameters do change slowly over time then the media become accustomed and efficiencies remain high [199, Fogarty and Curran 2005].

Design and maintenance [176, Schenk et al. 2009]
The typical surface pressure of a biofilter is around 50–500 $Nm^3/(m^2 \times h)$, but it can drop to 5 or rise to 500 $Nm^3/(m^2 \times h)$. When applying the packing, care must be taken to evenly spread the filtering material and make sure there are no tight or loose areas. These can cause short-circuit streams causing the air to be treated badly and the effective filtering surface to decrease in size. When the filter dehydrates because of short-circuit streams, the efficiency will decrease even more.

Cooling is necessary for applications with hot airflows (> 38 °C). This can be realised by a mixture of outside air, a (single-pass) water scrubber or a heat exchanger/condenser.

The filtering material should be replaced periodically (every 0.5–5 years), depending on the type of packing material and the composition of the gases.

Monitoring
Although biofilters are static in principle and require little mechanical maintenance, experience shows that regular inspection and monitoring are necessary. The abatement efficiency can be excellent during the first few years, but can decrease drastically over a short period of time

because of a lack of nutrients, problems with the fluid balance and/or the deterioration of the filter material [176, Schenk et al. 2009].

The moisture balance has to be carefully examined because it is critical for the accurate operation of biofilters.

The efficiency may be determined by assessing the inlet and outlet gases, the appropriate method depending on the pollutants to be abated. Regular pH examination of the percolate water released from the filter bed is required.

Applicability
Biofiltration is well-suited to low concentrations of pollutants that are easily soluble in water. It is normally not suitable, however, for waste gases containing many different and/or changing pollutants. Furthermore, methane is not abated, because the residence time needed would be too long for normal filter dimensions.

[176, Schenk et al. 2009] [198, Schlegelmilch et al. 2005] When concentrations of nitrogenous, sulphurous or chlorous organic or inorganic compounds are too high, the formation of nitric acid, sulphuric acid and hydrochloric acid respectively may acidify the filtering material, rendering it useless, and thus drastically increasing the required replacement frequency. When applying biofiltration, it is important that the filtering material has a pH value in the range of 7–8 to decompose organic compounds. At a pH value of 6.5 the decomposition speed decreases. The residence time of the gas in the filter should be at least 30–45 seconds in order to properly abate odorous compounds and solvents (e.g. toluene).

Application limits and restrictions are given in Table 3.178.

Table 3.178: Application limits and restrictions associated with biofiltration

Issue	Limits/restrictions
Gas flow (Nm^3/h)	100–200 000 ([1, 2]) 100–400 per m^2 of filter surface ([3])
Temperature (°C)	15–38 ([1]) 50–60 ([1]), with thermophilic bacteria
Pressure	Atmospheric ([1])
Pressure drop (mbar)	5–20 ([1])
Oxygen content	Near ambient level ([3])
Relative humidity (%)	> 95, nearly saturated with water ([3])
Content of dust, grease and fat	Can cause clogging, hence pretreatment is necessary ([4])
VOC concentration (mg/Nm^3)	200–2 000 ([1])
Ammonia concentration (mg/Nm^3)	5–20 ([1]) Can decrease efficiency of degradation for hydrocarbons Can be degraded to N_2O
Odour concentration (ou_E/Nm^3)	20 000–200 000 ([1])
Toluene concentration (mg/Nm^3)	20–100 ([1])
Styrene concentration (mg/Nm^3)	50–500 ([1])
Hydrogen sulphide (mg/Nm^3)	5–20 ([1])
Compounds containing N, S or Cl (mg/Nm^3)	5–20 (for chlorous compounds) ([1]) Can acidify and deactivate the biofilter without buffer capacity, which brings about an increase in replacement frequency
Climatic conditions	Frost, rain and high ambient temperature affect the filter material and decrease efficiency
([1]) [176, Schenk et al. 2009]. ([2]) [227, CWW TWG 2009]. ([3]) [9, BASF 1999]. ([4]) [250, Ullmann's 2011].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.179.

Table 3.179: Advantages and disadvantages associated with biofiltration

Advantages	Disadvantages
• Low investment and operating costs • Simple construction • In combination with adsorption and absorption, also suitable for barely soluble compounds • High efficiency for biodegradable compounds, e.g. odorous substances • Low amount of waste water (percolate water) and waste material	• Dried-out peat and compost filter beds are difficult to rewet • Relatively bulky design • Poisoning and acidification of the biomass must be prevented • Fluctuations in the waste gas stream conditions have a significant impact on performance • Packing is sensitive to dust clogging • Limited control (including pH) • Energy consumption where cooling of the incoming gas is necessary

Economics
Economics associated with biofiltration are given in Table 3.180.

Table 3.180: Economics associated with biofiltration

Type of costs	Costs	Comments
Investment costs (per 1 000 Nm^3/h)	EUR 8 000–14 000 (1)	–
Operating costs (2):	ATS 10 000–20 000 (EUR 740–1480) (3)	–
Labour	1 h per week per filter + two days per year (1)	–
Consumables	Water (litre/1 000 Nm^3): 5 (1)	Strongly depends on the saturation level of the incoming gas (1)
	Filtering material (EUR/m^3): < 200 (1)	–
Maintenance (4)	ATS 5 000–300 000 (EUR 370–22 000) (3) < ATS 1 000 (< EUR 74) (3, 5)	–
Cost-determining parameters	Waste gas flow rate, concentration and type of pollutants, desired abatement efficiency, type and characteristics of the filter material	
Benefits	None	
(1) [176, Schenk et al. 2009]. (2) Per year per 1 000 Nm^3/h capacity. (3) [4, Braun et al. 1994]. Average currency conversion rate for 1994: EUR/ATS = 13.53. (4) Per year. (5) Per year per 1 000 Nm^3/h capacity. NB: NI = no information provided.		

Operating and maintenance costs are generally low because no fuel or chemicals are needed. The cost of collecting and transporting the waste gas from the source to the biofilter is often more expensive than constructing the biofilter itself.

Driving force for implementation
Biofiltration is used to abate readily biodegradable compounds at relatively low concentrations in waste gases.

Example plants
The technique is reported to be used in the chemical industry sector (in particular in Germany [180, UBA DE 2009]) as well as in other sectors such as waste water treatment plants, composting facilities, the food industry, the meat processing industry, intensive livestock farming, and tobacco production and processing industries.

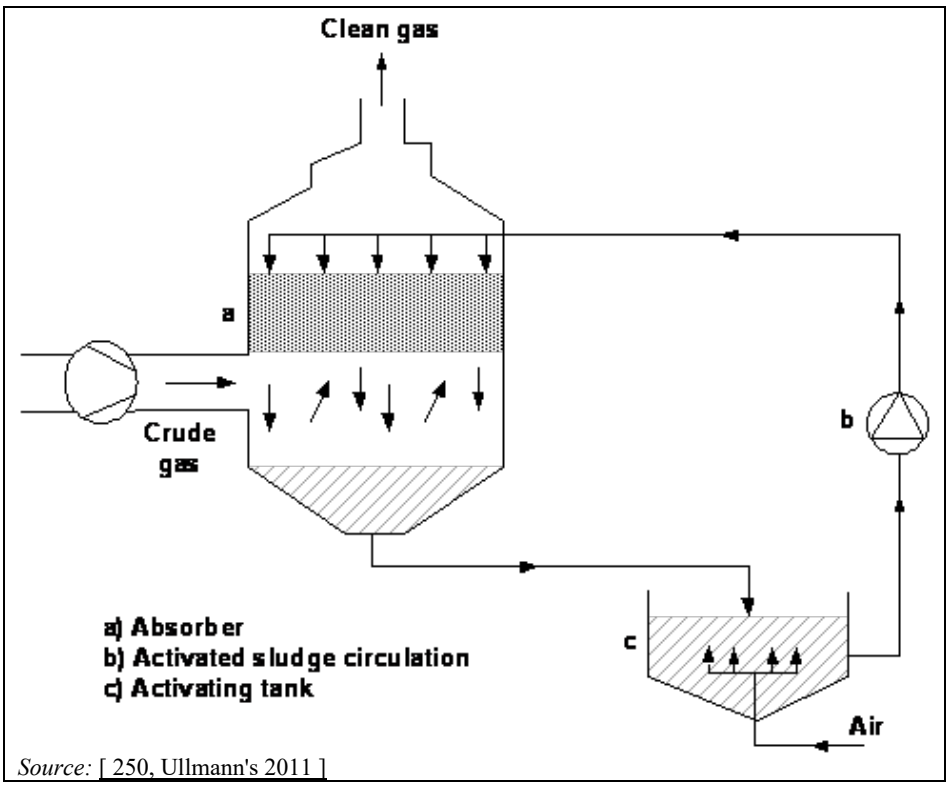
Reference literature
[4, Braun et al. 1994] [9, BASF 1999] [11, InfoMil 1999] [19, HMIP 1994] [104, COM 2003] [176, Schenk et al. 2009] [180, UBA DE 2009] [182, Martin 2010] [198, Schlegelmilch et al. 2005] [199, Fogarty and Curran 2005] [200, Wang et al. 1996] [227, CWW TWG 2009] [250, Ullmann's 2011]

3.5.1.3.2 Bioscrubbing

Description
Bioscrubbing combines wet gas scrubbing (absorption) (see Section 3.5.1.2.4) and biodegradation; the scrubbing water contains a population of microorganisms suitable to oxidise noxious gaseous compounds. The microorganisms are suspended in water. Hence, the conditions to use bioscrubbers are:

- the existence of the possibility to wash out the waste gas constituents;
- the washed-out constituents must be biodegradable under aerobic conditions.

A bioscrubber is shown in Figure 3.73.



Source: [250, Ullmann's 2011]

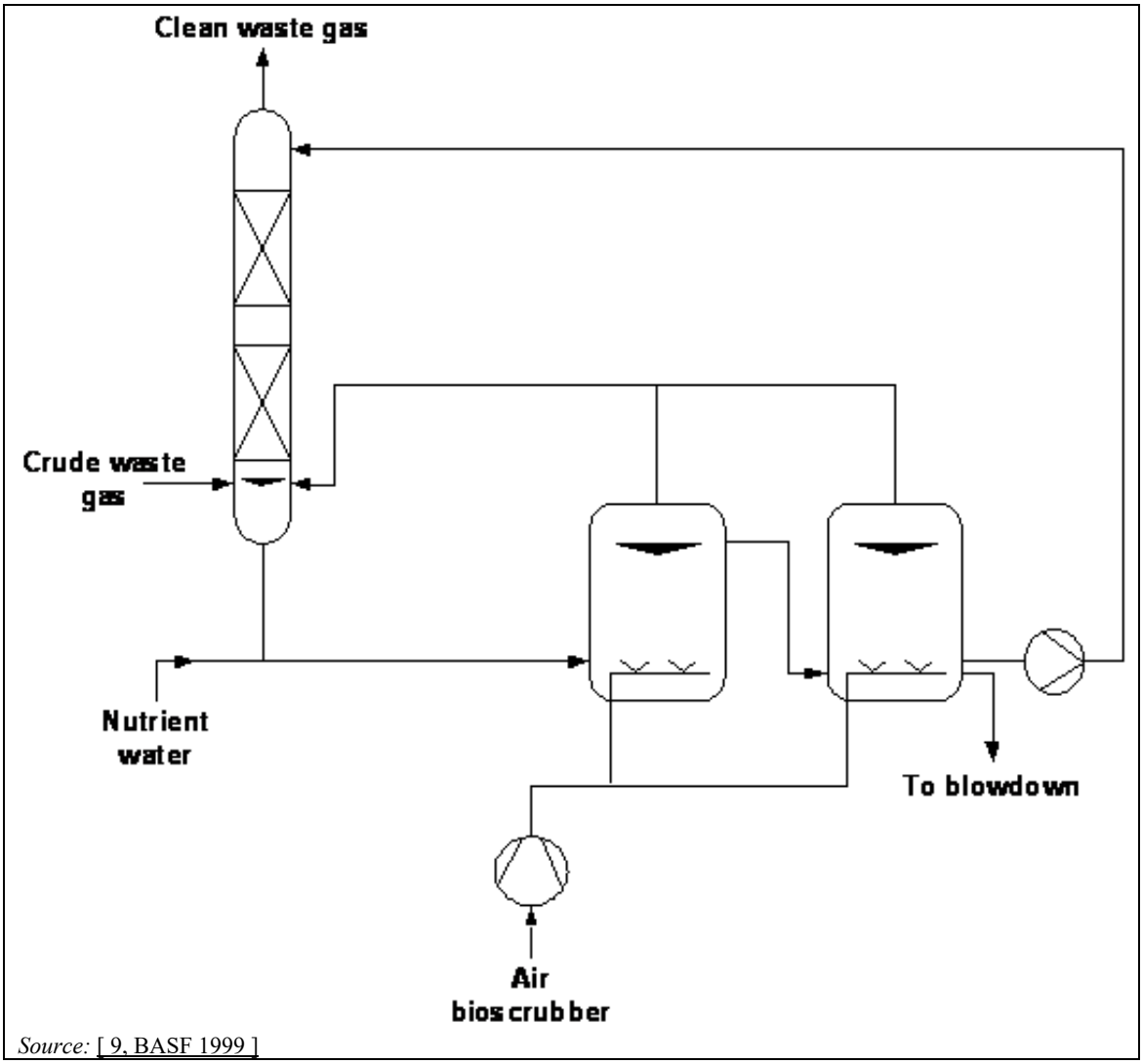
Figure 3.73: Typical bioscrubber

The bioreactor design is founded on an activated sludge or a sludge-on-carrier system (for more details see Section 3.3.2.3.5.2). The water sludge mixture is recirculated into the reactor. The absorbed pollutants are degraded in aerated sludge tanks. The scrubbing tower should be

designed in such a way that a contact time of about one second, depending on the contaminants, is provided.

Bioscrubbers are frequently inoculated with activated sludge, e.g. from a biological waste water treatment plant. Depending on the composition of the waste gas, the performance of the bioscrubber will only attain the desired level after some weeks of adaptation. Inoculation with cultures prepared in fermenters is particularly applied to contaminants that contain sulphur (mercaptans, hydrogen sulphide, dimethyl sulphide, etc.) or chlorine (chlorinated methanes or ethanes) [11, InfoMil 1999].

A typical bioscrubbing process is shown in Figure 3.74.



Source: [9, BASF 1999]

Figure 3.74: Typical bioscrubbing process

Evaporation accompanied by mineralisation and a dosage of nutrients (added to the scrubbing liquid to provide the microorganisms with lacking elements such as phosphorus, nitrogen or potassium [198, Schlegelmilch et al. 2005]) and/or neutralisation agents normally causes an increase in the salt content of the absorbent. This effect might inhibit the biological process, though it has been found that stable biodegradation rates can be maintained, even with salt concentrations corresponding to a conductivity of up to 5 000 µS/cm [8, VDI 1996].

Measures to prevent excessive salt formation include:

- adequate removal of absorbent and simultaneous addition of fresh water;
- operation with softened water;
- vapour saturation of the upstream waste gas.

Compounds which contain sulphur, chlorine and/or nitrogen lead to acidification (the formation of sulphuric, hydrochloric or nitric acid), which is corrected by pH control.

A residence time of the absorbent of 20–40 (maximum) days has proved to be sufficient.

Achieved environmental benefits

Abatement efficiencies and emission levels associated with bioscrubbing are given in Table 3.181.

Table 3.181: Abatement efficiencies and emission levels associated with bioscrubbing

Pollutant	Abatement efficiency ([1]) (%)	Emission level ([2]) (mg/Nm^3)	Comments
VOCs	80–90	NI	NI
Ammonia	80–95	NI	NI
Odour	70–80	100–150 ou_E/Nm^3	Phenols, mercaptans, H_2S, acetic acid and acetates contribute to the odour. Emission level reported by the tobacco industry.

([1]) Efficiency depends on the specific plant configuration and operational conditions; the performances indicated are based upon half-hourly averages.
([2]) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given should be used with extreme caution for permitting.
NB: NI = no information provided.
Source: [176, Schenk et al. 2009].

Cross-media effects

The main utilities and consumables are given in Table 3.182.

Table 3.182: Consumables associated with bioscrubbing

Consumable	Amount	Comments
Chemicals (nutrients, alkali compounds for pH correction)	NI	The composition and dosage of the nutrient mix is determined by the flue-gas composition. Normally, the nutrient mix consists of nitrogen, phosphorus, potassium and trace elements. ([1])
Make-up water	NI	To compensate for evaporation and drainage losses
Activated sludge	NI	–
Energy (kWh/1 000 Nm^3)	0.2–0.5 ([2])	Energy use for the recirculation pump. The bioscrubber's energy use is primarily determined by the aeration device. The size of the aeration device is determined by the load of the bioreactor, thus also the load of the air. This should be examined on a case-by-case basis. ([1])
Pressure drop (kPa)	0.2–0.5 ([2])	–

([1]) [175, VITO 2009].
([2]) [176, Schenk et al. 2009].
NB: NI = no information provided.

Because of biological activities in the bioscrubber, the salt concentration in the circulation water increases and thus has to be discharged from time to time. This waste water effluent has to be treated or disposed of in some other way.

Surplus activated sludge has to be disposed of, depending on the contaminants or degradation products, e.g. by incineration.

Odour might occasionally arise from the tanks storing the circulation water, so the collection of exhaust air and its subsequent ducting to a treatment facility might be necessary.

Operational data

Design and maintenance [176, Schenk et al. 2009]

The bioscrubber should be designed in such a way that the residence time of the gases is around one second. Depending on the solubility of the compounds, this may be slightly more or less. The bioscrubber requires a special open packing and special spray nozzles to prevent clogging due to the biological sludge. A hydraulic residence time of the scrubbing water of between 20 and 40 days gives the best results.

Monitoring

Efficiency is determined by chemical analysis or assessment of the odour of inlet and outlet gases. A control of the pH is required.

Applicability

Bioscrubbing is used in the chemical and petrochemical industry as well as in sewerage treatment plants. It is an abatement technique that removes readily biodegradable compounds, such as ammonia, amines, hydrocarbons, hydrogen sulphide and odorous contaminants. Bioscrubbing is well-suited to low concentrations of pollutants that are easily soluble in water.

Typical and proven applications of bioscrubbers are illustrated in Table 3.183.

Table 3.183: Typical bioscrubber applications

	Elimination of odours	Aliphatic hydrocarbons	Aromatic hydrocarbons	Oxygen-based compounds	Sulphur-based compounds	Nitrogen-based compounds	H_2S	NH_3	Ethereal oils
Activated sludge tanks of biological sewerage plants	X	X	X	X	X	X	X	X	–
Enzyme production	X	–	–	X	–	–	–	–	–
Odorant production	X	–	X	X	–	–	–	–	X
Rubber industry	X	–	–	–	X	–	X	–	–
Conditioning of paint wastes	X	X	X	X	–	X	–	–	–
Methionine production	X	–	–	–	X	–	–	–	–
Polymerisation production	X	–	–	X	–	–	–	–	–
Gases from hazardous waste dumps	X	X	X	X	–	X	X	X	–
Source: [8, VDI 1996]									

The applicability of bioscrubbing to different compound groups is given in Table 3.184.

Table 3.184: Applicability of bioscrubbing to compound groups

Well-suited	Generally suited	Not suited
Alcohols (methanol, ethanol, butanol, glycol, diglycol, butyl glycol) Aldehydes and ketones (formaldehyde, acetaldehyde, acetone, methyl isobutyl ketone, methyl ethyl ketone) Carboxylic acids and their esters (EDTA, acetic acid, propionic acid, butyric acid, *n*-butyl acetate, ethyl acetate, methyl methacrylate, glycolic acid ester) Phenols (phenol, cresol) Heterocyclic sulphur and nitrogen compounds Mercaptans Amines Chlorophenols Hydrogen sulphide	Naphthalene Thioethers (sulphides) Ammonia	Aliphatic hydrocarbons (methane, pentane, hexane, longer chain hydrocarbons, acetylene, cyclohexane, etc.) Aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, xylene, styrene), except naphthalene Ethers (tetrahydrofuran, diethyl ether, dioxane) Carbon disulphide Nitro compounds Halogenated hydrocarbons (dichloromethane, trichloro-ethene, perchloroethene, 1,1,1-trichloroethane, ethylene dichloride, vinyl chloride monomer), except chlorophenols
Source: [8, VDI 1996]		

Application limits and restrictions are given in Table 3.185.

Table 3.185: Application limits and restrictions associated with bioscrubbing

Issue	Limits/restrictions
Gas flow (Nm^3/h)	1 000–3 000 Nm^3/h per m^2 of column surface ([1])
Temperature (°C)	15–40 ([2]) 30–35 (optimum) ([3])
Pressure	Atmospheric ([2])
Pressure drop (mbar)	2–5 ([4])
Sludge concentration	Maximum 15 g/l dry matter ([5])
VOC concentration in waste gas (mg/Nm^3)	100–1 000 ([4])
Concentration of ammonia	50–200 mg/Nm^3 ([2])
Silt concentration (g/l)	6–8 ([4])
Odour concentration (ou_E/Nm^3)	> 10 000 ([4])
Conductivity (µS/cm)	< 5 000 ([4])
([1]) [9, BASF 1999]. ([2]) [11, InfoMil 1999]. ([3]) [8, VDI 1996]. ([4]) [176, Schenk et al. 2009]. ([5]) [175, VITO 2009].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.186.

Table 3.186: Advantages and disadvantages associated with bioscrubbing

Advantages	Disadvantages
• High concentrations of easily degradable compounds can be abated owing to high microbial conversion • High concentrations of compounds containing sulphur, chlorine, and/or nitrogen can be abated by controlling the pH • Peak emissions can be controlled better than with a biofilter or biotrickling filter	• Biomass builds up, needs to be disposed of as waste and can result in blockage of the circulating water • Primarily suited for easily soluble compounds, poorly soluble compounds are more difficult to abate • Compounds must be biologically degradable • Fluctuations, e.g. changing concentrations and flow in the gas stream, have a significant impact on performance • Percolate water needs treatment
Source: [175, VITO 2009].	

Economics
Economics associated with bioscrubbing are given in Table 3.187.

Table 3.187: Economics associated with bioscrubbing

Type of costs	Costs	Comments
Investment costs (per 1 000 Nm^3/h)	EUR 6 000–20 000 (1)	–
Operating costs: Total (per 1 000Nm^3/h) Labour Utilities Consumables	EUR 5–10 (for 5 000 Nm^3/h) (2) Half day per week (3) Relatively low	–
Cost-determining parameters	Flow, type and concentration of pollutants	
Benefits	None	
(1) [176, Schenk et al. 2009]. (2) [175, VITO 2009]. (3) [11, InfoMil 1999].		

Driving force for implementation
Bioscrubbing is used to abate low concentrations of pollutants that are easily soluble in water and readily biodegradable.

Example plants
The technique is reported to be used in the chemical industry sector as well as in other sectors such as the tobacco industry for odour removal (odour concentration is reduced from 5 000 ou_E/Nm^3 down to 200 ou_E/Nm^3), waste water treatment plants, the removal of odours arising from enzyme, aroma and polymer production, the rubber industry, the waste treatment industry, landfills for hazardous waste, intensive livestock farming, coffee-roasting houses, and slaughterhouses for odour removal.

Reference literature
[8, VDI 1996] [9, BASF 1999] [11, InfoMil 1999] [175, VITO 2009] [176, Schenk et al. 2009] [198, Schlegelmilch et al. 2005] [250, Ullmann's 2011]

3.5.1.3.3 Biotrickling

Description

Biotrickling works under similar conditions to bioscrubbing (see Section 3.5.1.3.2) but, in contrast to bioscrubbing, the microbes are fixed on supporting elements. The process is shown in Figure 3.75.

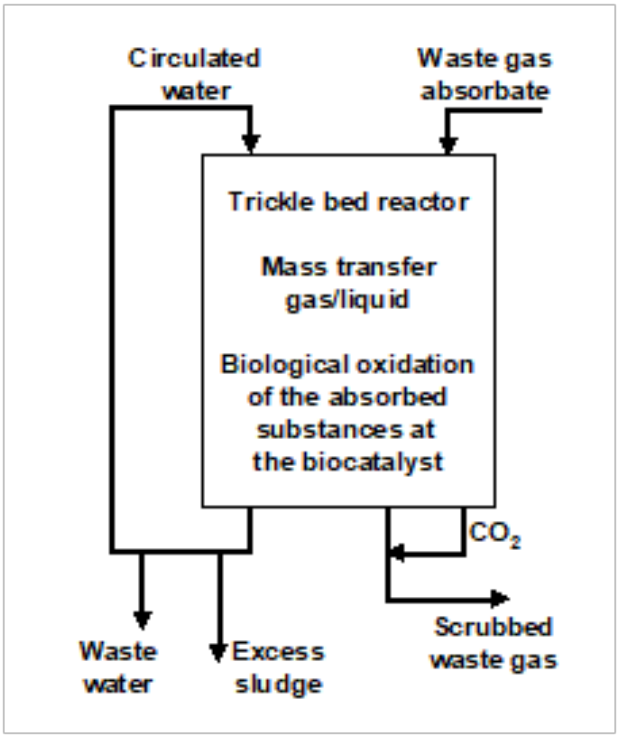


Figure 3.75: Flow sheet of the biotrickling process

In a biological trickle-bed reactor, an aqueous phase is continuously circulated through a bed of inert material. This packing can consist of irregular bulk material, such as rings, saddles, etc. or of structured packing. When selecting the packing material, it is necessary in every single case to ensure that, even in the event of an anticipated excess sludge formation, the reactor will not become choked in the long term. The surface properties should be such that the biofilm adheres to it firmly. The pollutants in the waste gas and the oxygen are absorbed by the water phase and transported to the biofilm, where the biological transformation takes place. The quality of the mass transfer from the gas to the liquid phase and the elimination performance of the reactor essentially depend on the wetted surface area of the packing. In order to achieve optimum elimination results, i.e. to maximise the wetted surface area, the liquid phase should be distributed uniformly over the surface of the biofilm [8, VDI 1996].

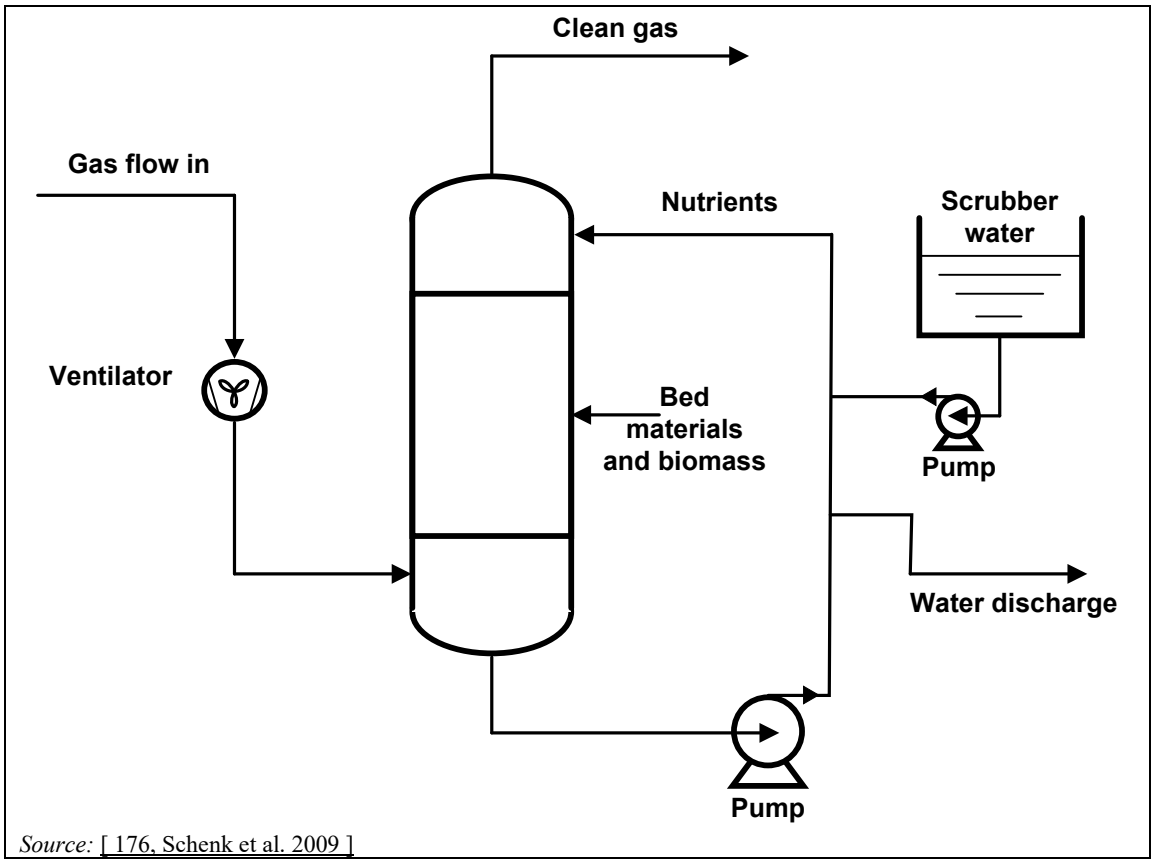
The immobilisation of the biomass and the formation of the biofilm are generally a naturally controlled process which starts after inoculation of the water phase. The continuously circulating liquid phase takes on the function of supplying the microbe population with the necessary nutrients. At the same time, excess activated sludge and reaction products which can also be inhibitors, e.g. hydrogen chloride during the degradation of dichloromethane, are washed out of the reactor. In the liquid phase, the essential conditions such as pH, nutrients and salt accumulation need to be controlled [8, VDI 1996].

As with bioscrubbing, an increase in the salt content of the absorbent takes place. Measures to prevent excessive salt formation include:

- adequate removal of the absorbent and simultaneous addition of fresh water;

- operation with softened water;
- vapour saturation of the upstream waste gas.

A biotrickling facility is illustrated in Figure 3.76.



Source: [176, Schenk et al. 2009]

Figure 3.76: Typical biotrickling facility

Achieved environmental benefits

Abatement efficiencies and emission levels associated with biotrickling are given in Table 3.188.

Table 3.188: Abatement efficiencies and emission levels associated with biotrickling

Pollutant	Abatement efficiency ([1]) (%)	Emission level ([2]) (mg/Nm^3)	Comments
VOCs	70–99 ([3])	NI	—
Ammonia	80–95 ([3])	NI	—
Odour	70–90 ([3])	NI	—
Hydrogen sulphide	80–99 ([3])	< 1 ([3])	—
Mercaptans	70–90 ([3])	NI	—
Carbon disulphide	98–99 ([3, 4])	NI	Inlet concentration of 100 mg/Nm^3
Alcohols such as ethanol, propane	90–95 ([3])	NI	Inlet concentration of 50–5 000 mg/Nm^3
Ethyl acetate	70–90 ([3])	NI	Inlet concentration of 50–5 000 mg/Nm^3
Toluene, xylene	70–90 ([3])	NI	Inlet concentration of 50–5 000 mg/Nm^3
Styrene	80 ([3, 4])	NI	Inlet concentration of 100 mg/Nm^3
Vinyl chloride monomer	99 ([3, 4])	NI	Inlet concentration of 100 mg/Nm^3

([1]) Efficiency depends on the specific plant configuration and operational conditions; the performance indicated are based upon half-hourly averages [176, Schenk et al. 2009].
([2]) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given should be used with extreme caution for permitting [176, Schenk et al. 2009].
([3]) [176, Schenk et al. 2009].
([4]) [8, VDI 1996].
NB: NI = no information provided.

Cross-media effects

The main utilities and consumables are given in Table 3.189.

Table 3.189: Consumables associated with biotrickling

Consumable	Amount	Comments
Chemicals (nutrients, alkali compounds for pH correction)	NI	—
Filtering material (synthetic foam, packing constructed from lava or plastic)	NI	—
Grafting material	NI	Depending on the type of pollutant, it may be necessary to perform grafting with a microorganism specifically bred and selected for this application. The grafting is usually done once.
Water	NI	Supplementary water to compensate for the evaporation and drainage losses
Energy (kWh/1 000 Nm^3)	< 1	Value is excluding the ventilator
Pressure drop (kPa)	0.1–1	Depends on the gas load of the system and the amount of biological growth

NB: NI = no information provided.
Source: [176, Schenk et al. 2009].

Because of biological activities in the biotrickler, the salt concentration in the circulation water increases and thus should be discharged from time to time. This waste water effluent should be treated or disposed of in some other way.

Surplus activated sludge has to be disposed of, depending on the contaminants or degradation products, e.g. by incineration.

Odour might occasionally arise from the tanks storing the circulation water, in such cases collection of exhaust air and its treatment is advised.

Operational data

Design and maintenance [176, Schenk et al. 2009]

The handling of the biological film layer (biofilm) of the packing is essential: too much growth can lead to (local) clogging that finally results in preferential streams, causing the size of the exchange surface and thus the performance of the biotrickling filter to worsen. The growth and thickness of the biofilm can be controlled by adjusting the thickness with mechanics (like varying the humidification) or by adjusting the growth of the microorganisms by varying the degree of acidity and/or the salt content. In biotrickling filters that process high H_2S concentrations, there is a chance of elementary sulphur forming because of incomplete biological oxidation. This can be recognised by the yellow granular textures and can eventually lead to clogging and preferential currents. Biotrickling filters that process high concentrations of inorganic compounds (e.g. NH_3 or H_2S) usually have microorganisms that use CO_2 from the air as a source of carbon. Given the relatively high concentrations of CO_2 in the air, extra precautions should be taken to avoid excessive growth of the biofilm.

Monitoring

The effectiveness of the biotrickling system is determined by the gas feed and outlet concentrations. The composition of the absorbing water should be monitored by continuous measuring of the parameters pH, temperature, oxygen concentration and conductivity [8, VDI 1996].

Applicability

The application of biotrickling is comparable to that of bioscrubbing. Slight differences are found in the pollutant compounds for which both treatment techniques are suitable.

The applicability of biotrickling to different compound groups is given in Table 3.190 (compare with the corresponding table in Section 3.5.1.3.2).

Table 3.190: Applicability of biotrickling to compound groups

Well-suited	Generally suited	Not suited
Alcohols (methanol, ethanol, butanol, glycol, diglycol, butyl glycol) Aldehydes and ketones (formaldehyde, acetaldehyde, acetone, methyl isobutyl ketone) Carboxylic acids and their esters (acetic acid, propionic acid, butyric acid, *n*-butyl acetate, ethyl acetate, methyl methacrylate, glycolic acid ester) Phenols (phenol, cresol) Mercaptans Nitrogen compounds (amines, ammonia, heterocyclic nitrogen compounds) Dichloromethane, 1,2-dichloroethane, chlorophenols Hydrogen sulphide	Styrene, naphthalene Heterocyclic sulphur compounds Carbon disulphide Trichloroethene, vinyl chloride monomer	Aliphatic hydrocarbons (methane, pentane) Perchloroethene 1,1,1-trichloroethane
Source: [8, VDI 1996]		

Application limits and restrictions are given in Table 3.191.

Table 3.191: Application limits and restrictions associated with biotrickling

Issue	Limits/restrictions
Flow (Nm^3/h)	1 000–500 000 (1)
Temperature (°C)	15–40 (1) 30–35 (optimum)
Pressure	Atmospheric (1)
Pressure drop (mbar)	1–10 (1)
Concentration of microorganisms	> 15 g/l dry matter (2)
VOC concentration in waste gas (mg/Nm^3)	400–4 000 (1)
Ammonia concentration (mg/Nm^3)	100–400 (1)
Odour concentration (ou_E/Nm^3)	> 10 000 (1)
Hydrogen sulphide concentration (mg/Nm^3)	5–1 000 (1)
Mercaptan concentration (mg/Nm^3)	100 (1)
(1) [176, Schenk et al. 2009]. (2) [8, VDI 1996].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.192.

Table 3.192: Advantages and disadvantages associated with biotrickling

Advantages	Disadvantages
• Biodegradation of absorbed compounds • Suitable for medium concentrations of acidifying compounds which contain sulphur, chlorine and nitrogen • Small pH corrections are possible • Low pressure drop • Average investment and operating costs • Compact construction and reasonable space requirements • Low energy consumption and thus limited CO_2 emissions • Little use of additives • Better reliability than a biofilter	• Fluctuations in intake air stream conditions (type and concentration of pollutants) have a significant impact on effectiveness • Poorly soluble compounds are more difficult to abate • High concentrations of toxic and acidifying substances should be prevented • The biomass can obstruct the packing • More complex to construct than a biofilter • Production of waste water, depending on the compounds abated

Economics

Economics associated with biotrickling are given in Table 3.193.

Table 3.193: Economics associated with biotrickling

Type of costs	Costs	Comments
Investment costs (per 1 000 Nm^3/h)	EUR 10 000–30 000	–
Operating costs: Labour Utilities Consumables	Minimal 4 hours per week	Labour trongly dependent on the situation
Cost-determining parameters	Flow	
Benefits	None	
Source: [176, Schenk et al. 2009].		

Driving force for implementation
Biotrickling is used to abate low concentrations of pollutants that are easily soluble in water and readily biodegradable.

Example plants
The technique is reported to be used in the (petro)chemical industry as well as in other sectors such as waste water treatment plants (for H_2S abatement), the textile industry, the tobacco industry (to abate odours), printer shops, the wood processing industry, the metal processing industry (to abate NMVOC), the food industry, sludge-processing installations, waste-processing installations, and sewerage water pumping stations.

Reference literature
[8, VDI 1996] [176, Schenk et al. 2009]

3.5.1.3.4 Moving-bed trickling filter

Description
The moving-bed trickling filter (MBTF) is a variant of the biotrickling filter (see Section 3.5.1.3.3). The MBTF is used for the combined, or possibly separate, cleaning of air and water streams. The MBTF primarily consists of a synthetic tank. The tank is filled with 50 m^3 to 150 m^3 of specially shaped synthetic balls. On and in these grooved balls, microorganisms grow and decompose the incoming pollutants. The untreated water is pumped to the top of the reactor by an adjustable circulation pump and spread over the bed by a rotating spraying arm. The treated water is caught in the buffer/settling chamber where any sludge particles present can settle. The untreated air is blown into the reactor along with the water by an external ventilator. At the bottom, special sections of the sieve plate ensure a good separation of the air and water, after which the treated air is emitted to the atmosphere. As with any biological cleaning, part of the incoming pollutants is transformed into biomass. Thus the amount of biomass in the reactor will increase. Without precautions this will lead to clogging in conventional trickling filters. In the MBTF, clogging is prevented by pumping some of the bioballs to the top of the reactor where they will be dumped onto a sieve plate by a cyclone. A large part of the biomass on the balls is removed by the cyclone and then dropped onto the plate. The cleaned balls fall on top of the bed and can be introduced into the cleaning process again. The separated sludge is periodically disposed of.

A picture of a MBTF is shown in Figure 3.77.



Figure 3.77: Moving-bed trickling filter

Achieved environmental benefits

Abatement efficiencies and emission levels associated with moving-bed trickling filters are given in Table 3.194.

Table 3.194: Abatement efficiencies and emission levels associated with moving-bed trickling filters

Pollutant	Abatement efficiency ([1]) (%)	Emission level ([2]) (mg/Nm^3)	Comments
VOCs	80–> 95	NI	–
Odour	> 90 ([3])	> 2 500 ou_E/Nm^3 ([3])	Emission level reported from a chemical plant
Hydrogen sulphide	> 98	NI	–
Mercaptans	> 95	NI	–
Styrene	> 90	NI	–

([1]) Efficiency depends on the specific plant configuration, and operational conditions; the performances indicated are based upon half-hourly averages.
([2]) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given should be used with extreme caution for permitting.
([3]) The minimum odour concentration at which 90 % has been met was 2 500 ou_E/Nm^3. For this specific chemical plant, the maximum influent concentration has not been fixed at the time of reviewing this document (January 2011). At full scale, the MBTF has been applied for flows containing odour concentrations of approximately 2 106 ou_E/Nm^3. For low inlet odour concentrations, a removal efficiency of 90 % cannot be reached simply because of the odour emissions from the MBTF unit itself as it generates its own odour in the same way as any biological system does.
NB: NI = no information provided.
Source: [176, Schenk et al. 2009]

Cross-media effects

The main utilities and consumables are given in Table 3.195.

Table 3.195: Consumables associated with moving-bed trickling filters

Consumable	Amount	Comments
Nutrients	NI	Only necessary if they are not present in the waste water
Chemicals	NI	–
Water	NI	Without the treatment of waste water, additional water is needed for the removal of the remaining compounds (e.g. chloride and sulphate) and compensation of evaporation losses. In such cases, surface water can be used
Energy (kWh/1 000 Nm^3/h)	< 1–5	Varies widely; primarily determined by the ventilator
Pressure drop (mbar)	~ 40	–

NB: NI = no information provided.
Source: [176, Schenk et al. 2009].

The sludge produced should be disposed of. The drained water is already cleaned.

Operational data

Design and maintenance

The MBTF is primarily dimensioned for the waste input (air and water) and the airflow. Typical design values include [176, Schenk et al. 2009]:

- COD load: 10–20 kg/(m^3×d);
- gas load: 200–2 000 Nm^3/(m^3×h).

For the treatment of gas streams that contain compounds that are not easily soluble in water, the design should include a much higher recirculation capacity. In practice, the MBTF is filled with about 80 % of the designed volume. After starting, the system could be additionally loaded. Eventual additions to the carrying construction are always possible. Maintenance is restricted to pumps, etc. [176, Schenk et al. 2009].

Monitoring

The effectiveness of the MBTF system is determined by the gas feed and outlet concentrations. The composition of the absorbing water should be monitored by continuous measuring of the parameters pH, temperature, oxygen concentration and conductivity.

Applicability

Application limits and restrictions are given in Table 3.196.

Table 3.196: Application limits and restrictions associated with moving-bed trickling filters

Issue	Limits/restrictions
Waste gas flow (Nm^3/h) Waste water flow (m^3/h)	5 000–40 000 < 200
Temperature (°C)	10–45
Pressure	Atmospheric
Pressure drop (mbar)	1–10
Dust concentration	No restrictions
VOC concentration (mg/Nm^3)	100–10 000
Odour concentration (ou_E/Nm^3)	> 10 000
Hydrogen sulphide concentration (mg/Nm^3)	10–500
Styrene concentration (mg/Nm^3)	< 200 at 500 Nm^3/(m^2×h) < 500 at 200 Nm^3/(m^2×h)
Source: [176, Schenk et al. 2009]	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.197.

Table 3.197: Advantages and disadvantages associated with moving-bed trickling filters

Advantages	Disadvantages
• Combined or separate treatment of waste water and waste gas is possible, leading to a compact installation • Can handle very large loads • Free of clogging • Suited for gas streams with very fast and large variations in concentration • Barely sensitive to acidification when processing nitrogen, sulphur or chlorine compounds	• Investment costs depend to a great extent on the prices of raw materials • Less suited for small gas streams (< 5 000 Nm^3/h). No limitation when processed simultaneously with waste water • Construction height up to 20 m

Economics
Economics associated with moving-bed trickling filters are given in Table 3.198.

Table 3.198: Economics associated with moving-bed trickling filter

Type of costs	Costs	Comments
Investment costs (per 1 000 Nm^3/h)	EUR 20 000–50 000	–
Operating costs: Labour Utilities Consumables	Small 1–2 hours per week	–
Cost-determining parameters	Waste load, airflow	
Benefits	Simultaneous cleaning of air and water leads to significant economic savings. The payback time is typically around 2–3 years.	
Source: [176, Schenk et al. 2009].		

Driving force for implementation
The technique is used for the combined cleaning of air and water streams mainly contaminated with organic substances that are soluble in water.

Example plants
The technique is reported to be used in the (petro)chemical industry sector as well as in other sectors such as waste processing and the meat and fish processing industry.

The technique is used in the poultry processing industry (Plusfood – Oosterwolde, NL) and at a WWTP (VED Milieu – Dronten, NL).

Reference literature
[176, Schenk et al. 2009]

3.5.1.3.5 Thermal oxidation

Description
Thermal oxidation (also often referred to as 'incineration', 'thermal incineration' or 'oxidative combustion') is the oxidation process of combustible gases and odorants in a waste gas stream by heating a mixture of contaminants with air or oxygen above its autoignition point in a combustion chamber and maintaining it at a high temperature for sufficient time to complete combustion to carbon dioxide and water. The combined incineration of liquid waste and waste gases is dealt with in Section 3.5.3.

After thermal oxidation, the main constituents of the treated waste gas are water vapour, nitrogen, carbon dioxide and oxygen. Depending on the pollutant content of the raw waste gas being incinerated and on the operating conditions of the thermal oxidiser, other pollutants may be present in the treated waste gas such as CO, HCl, HF, HBr, HI, NO_X, SO_2, VOCs, PCDDs/PCDFs, PCBs, and heavy metal compounds (among others). It may require upstream treatment depending on the raw waste gas composition or additional downstream treatment of the treated waste gas (see Sections 3.5.1.2.4 and 3.5.1.5). Depending on the combustion temperatures during the main stages of incineration, volatile heavy metals and inorganic compounds (e.g. salts) are totally or partially evaporated. These substances are transferred from the input waste to both the treated waste gas and the fly ash it contains. A mineral residue fly ash (dust) and heavier solid ash (bottom ash) are created.

This section provides an overview of thermal oxidation in the chemical industry sector as a technique to treat waste gases, and more particularly waste gases mainly loaded with VOCs. More general information on thermal oxidation can be found in the Waste Incineration (WI) BREF [108, COM 2006].

Time, temperature (about 200–400 °C above autoignition), turbulence (for mixing) and the availability of oxygen all affect the rate and efficiency of the combustion process. These factors provide the basic design parameters for VOC oxidation systems.

Normally there is only negligible dioxin formation with the combustion of waste gas streams. However, when halogenated VOCs are present, special conditions might be needed to suppress the generation (or de novo synthesis) of dioxins/furans (PCDDs/PCDFs). These special conditions (which are indicated in Chapter IV of Directive 2010/75/EU on industrial emissions [5, Directive 2010/75/EU 2010]) include:

- temperature > 1 100 °C (850 °C when incinerating waste with less than 1 % of halogenated, organic substances);
- residence time > 2 s;
- oxygen content > 3 %.

In addition, conditions that favour the formation of dioxins/furans immediately following combustion are to be prevented. This is achieved by a 'fast-quench' of post-combustion gases by cooling them very quickly from high temperatures to below the temperature window of dioxins/furans' reformation.

These measures are designed to keep PCDD/PCDF emissions below 0.1 ng TEQ/Nm^3. In the case of the combustion of halogenated VOC substances, an HCl scrubber is necessary.

Additional facilities, e.g. alkaline scrubbers, need to be installed to remove hydrogen halides.

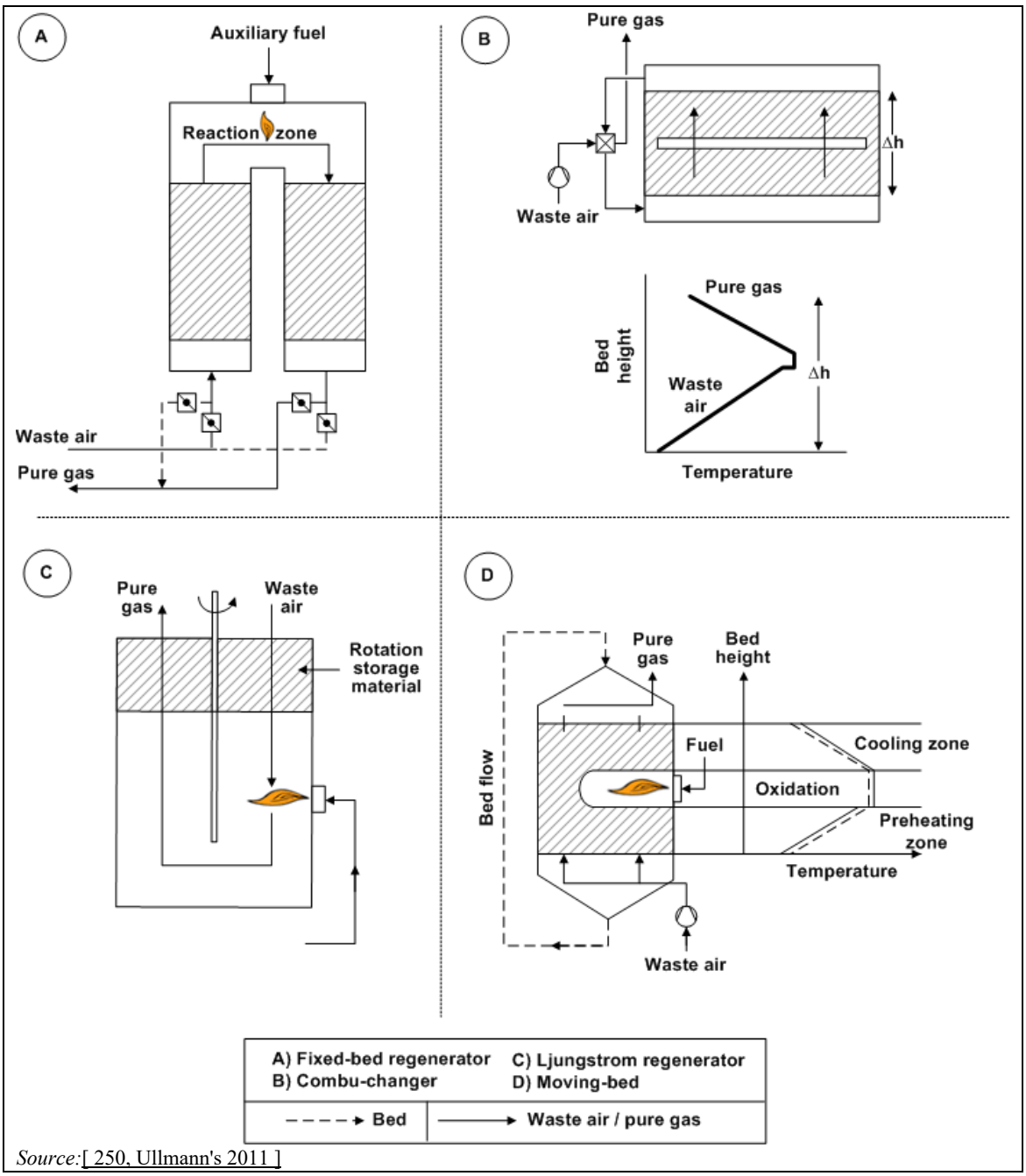
Several types of thermal oxidisers are operated:

- The **straight thermal oxidiser**, comprised of a combustion chamber and not including any heat recovery of flue-gas.
- The **regenerative thermal oxidiser**, using the following steps [250, Ullmann's 2011]:
  - waste gas stream entering the oxidiser through the common inlet and passing into a regenerative chamber through a butterfly valve;
  - then passing through a ceramic heat exchange matrix, which raises the gas temperature almost to oxidation temperature;
  - then entering the combustion chamber, which is maintained at 800–1 000 °C by burners, the released heat decreasing the fuel consumption of the burners;
  - then leaving the combustion chamber through a second ceramic heat exchanger matrix, transferring its thermal energy to be reused for preheating the next cycle;
  - releasing the clean gas stream through an outlet valve to discharge.

Due to the relatively high combustion space temperature, the large excess of air and the small influence of the flame, only small amounts of carbon monoxide and NO_X are formed.

This system is particularly suitable for waste gas streams with flow rates in the range of 5 000–10 000 Nm^3/h. Generally, 90–97 % heat recovery (waste gas preheating) is achieved [250, Ullmann's 2011].

Examples of regenerative thermal oxidation systems are schematically given in Figure 3.78.



Source:[250, Ullmann's 2011]

Figure 3.78: Schemes of various regenerative combustion systems

- The **recuperative thermal oxidiser**, comprised of a combustion chamber, the waste gas preheater and, if appropriate, a secondary energy recovery heat exchanger, the heat continuously transferred to the preheater. This system is particularly suitable for waste

gas stream flow rates in the range of 1 000–50 000 Nm^3/h. Generally, 50–80 % heat recovery is achieved [250, Ullmann's 2011].

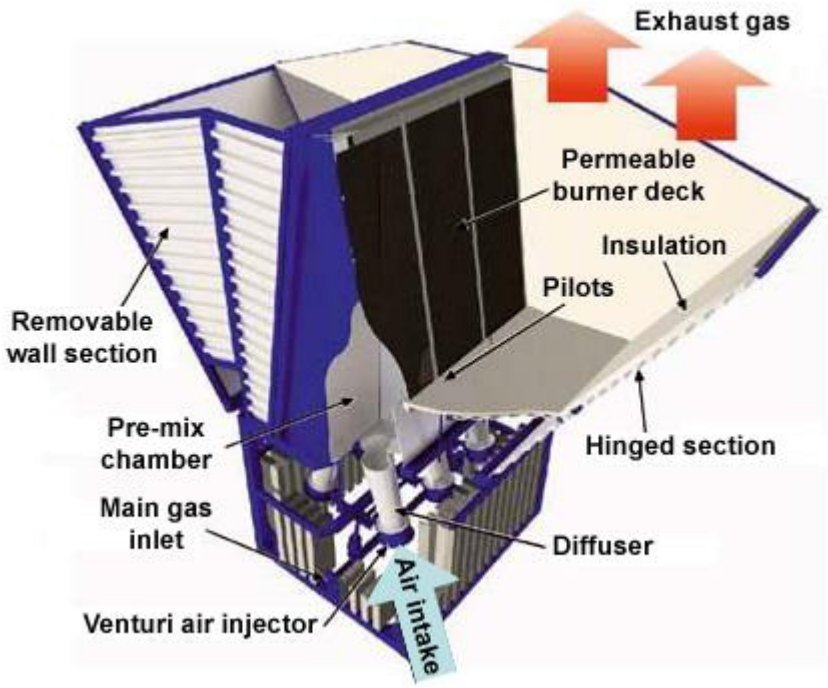
- **Gas engines and/or steam boilers** [68, UBA AT 2000], with 57–67 % energy recovery. The waste gas is burnt in the engine. The concentration of the inlet gas has to be controlled to ensure that it is burnt efficiently in the engine. If necessary, natural gas can be added as support fuel or the waste stream may need to be diluted. Downstream generators produce electricity. The engine contains a catalytic converter, principally to oxidise the carbon monoxide in the gas stream. The engine is coupled with a steam boiler to use the waste heat of the flue-gas for the production of steam. The boiler feed water is preheated by the engine cooling water. With low combustion temperatures, the formation of NO_X is low. The flue-gas leaving the gas engine is led over oxidation catalysts to reduce the carbon monoxide content.

Straight thermal oxidation is a technique similar to flaring (see Section 3.5.1.6). Muffle and screen/shielded flares are, in fact, thermal oxidisers. The reason is that through their physical construction, the reaction zone is, in fact, a (semi-open or open) combustion chamber, consisting of a shielded area, with or without a controlled air supply (screen or muffle). The reaction takes place in a more controlled way, so that higher efficiencies are obtained than with other flares. Typically, the residence time exceeds one second, and a high temperature is guaranteed through the specific construction of the chamber and the supplies for waste gas streams and utilities. This type of technique can be found for both elevated or for lower-level (ground) versions [141, VITO 2009].

Muffle flares are used to treat waste gases with low to high calorific values. The minimum incineration temperature is ensured by additional fuel, the maximum temperature is restricted by airflow. Additional oxygen may be needed if the waste gas composition does not have enough oxygen. The incineration temperature is controlled [179, UBA DE 2009].

Shielded flares are used to treat waste gases with high calorific values, and which are self-flammable and capable of reaching the incineration temperature without additional fuel. The volume of excess air is self-adjusted by the aerodynamic design of the air gap around the bottom of the shield. The shield length and volume ensure the minimum residence time above the minimum temperature inside the shield under the maximum allowable flow rates. The proper operation of the pilot burner is controlled to ensure the intended incineration in the combustion chamber [179, UBA DE 2009].

Another type of enclosed burner works as a premixed surface combustion system, where premixed gas and air burns on a permeable medium. The permeable medium consists of several layers of metal fibres and withstands temperatures of up to 1 300 °C. The gas is fed to a Venturi injector at the bottom end of the burner system, the injector drawing in the air needed for stoichiometric combustion. Air ratios of between 1/12 and 1/19 can be achieved. In the diffusor directly above the Venturi injector, the velocity of the mixture is decreased and hence the pressure increased, which increases the efficiency of the Venturi injector and causes static pressure to let the gas mixture flow through the permeable medium. From the diffusor, the gas mixture enters the premix chamber and flows through the permeable medium, where it is ignited by a pilot burner. The combustion takes place just above the permeable medium. Heat is released in a convective way, making energy recovery with a heat exchanger an option. The enclosed combustion zone prevents discharge of heat and light [80, World Oil Magazine 2000] [94, Bekaert 2012]. The technique is shown in Figure 3.79.



Source: [80, World Oil Magazine 2000]

Figure 3.79: Principal components of the Clean Enclosed Burner®

Achieved environmental benefits

Abatement efficiencies and emission levels associated with straight thermal oxidation are given in Table 3.199.

Table 3.199: Abatement efficiencies and emission levels associated with straight thermal oxidation

Pollutant	Abatement efficiency (1) (%)	Emission level (2) (mg/Nm³)	Comments
VOCs as TOC	98–> 99.9 (3)	< 1–20 (4)	Oxygen content 3 vol-%
PM_{10}	25–99.9 (3)	NI	–
	50–99.9 (3)	NI	–
Dust (PM size not identified)	98–99.9 (5)	NI	–
Odour	98–99.9 (5)	NI	–
CO	NI	39 mg/m³ (6)	At a German incineration plant treating waste gases from three installations for a total of about 68 000 Nm³/h. The heat generated in the process is used for energy generation (combined heat and power)
NO_X as NO_2	NI	346 mg/m³ (6)	At a German incineration plant treating waste gases from three installations for a total of about 68 000 Nm³/h. The heat generated in the process is used for energy generation (combined heat and power)

(1) Efficiency depends on the specific plant configuration and operational conditions; unless stipulated otherwise, the performances indicated are based upon half-hourly averages [176, Schenk et al. 2009].
(2) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given have to be used with extreme caution for permitting [176, Schenk et al. 2009].
(3) [55, US EPA 2003].
(4) Low levels for hazardous substances, high levels for less hazardous substances.
(5) [176, Schenk et al. 2009].
(6) Daily average, 90th percentile [183, UBA DE 2009].
NB: NI = no information provided.

Abatement efficiencies and emission levels associated with regenerative thermal oxidation are given in Table 3.200.

Table 3.200: Abatement efficiencies and emission levels associated with regenerative thermal oxidation

Pollutant	Abatement efficiency ([1]) (%)	Emission level ([2]) (mg/Nm^3)	Comments
VOCs as TOC	95–99 ([3]) 98–99.9 ([4])	< 1–20 ([4]) ([5])	Oxygen content 3 vol-%
VOCs (predominantly carboxylic acid esters) as TOC	99.6 ([6])	13 ([7])	At a German waste gas incineration plant with a waste gas volume of 3 000 Nm^3/h
PM_{10}	98–99.9 ([4])	NI	—
CO	98–99.9 ([4])	NI	—
Odour	98–99.9 ([4])	NI	—

([1]) Efficiency depends on the specific plant configuration and operational conditions; unless stipulated otherwise, the performances indicated are based upon half-hourly averages [176, Schenk et al. 2009].
([2]) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given have to be used with extreme caution for permitting [176, Schenk et al. 2009].
([3]) [54, US EPA 2003].
([4]) [176, Schenk et al. 2009].
([5]) Low levels for hazardous substances, high levels for less hazardous substances.
([6]) [181, UBA DE 2009].
([7]) Daily average, 90th percentile. Organic substances as TOC in raw gas are reported to be in the range 1 600–2 800 mg/Nm^3 (30-minute arithmetic mean value) and 2 050 mg/Nm^3 (daily average, 50th percentile) [181, UBA DE 2009].
NB: NI = no information provided.

Abatement efficiencies and emission levels associated with recuperative thermal oxidation are given in Table 3.201.

Table 3.201: Abatement efficiencies and emission levels associated with recuperative thermal oxidation

Pollutant	Abatement efficiency ([1]) (%)	Emission level ([2]) (mg/Nm^3)	Comments
VOCs as TOC	98–> 99.999 9 ([3]) 98–99.9 ([4])	< 1–20 ([4]) ([5])	Oxygen content 3 vol-%
PM_{10}	25–99.9 ([3])	NI	Petroleum and coal products
	50–99.9 ([3])	NI	Chemical and allied products
	98–99.9 ([4])	NI	—
CO	98–99.9 ([4])	NI	—
Odour	98–99.9 ([4])	NI	—

([1]) Efficiency depends on the specific plant configuration and operational conditions; unless stipulated otherwise, the performances indicated are based upon half-hourly averages [176, Schenk et al. 2009].
([2]) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given have to be used with extreme caution for permitting [176, Schenk et al. 2009].
([3]) [53, US EPA 2003].
([4]) [176, Schenk et al. 2009].
([5]) Low levels for hazardous substances, high levels for less hazardous substances.
NB: NI = no information provided.

The efficiency of thermal oxidation to abate VOCs is higher than that of catalytic oxidation.

The heat from the thermal oxidation can be used to generate steam and electricity to be used on site or off site (cogeneration of heat and power). This is applicable when continuous waste gas flows are sent to the thermal oxidisers [183, UBA DE 2009] [184, UBA DE 2009].

Cross-media effects
The main utilities and consumables are given in Table 3.202.

Table 3.202: Consumables associated with thermal oxidation

Consumable	Amount	Comments
Fuel during start-up and non-autothermal conditions (1)	NI	e.g. natural gas
Energy (kWh/1 000 Nm^3)	3–8 (2, 3, 4) (straight thermal oxidiser) 1.5–2.25 (4) (regenerative oxidiser)	–
Pressure drop (kPa)	1–5 (1)	–
(1) Autothermal range for VOCs: 1–10 g/Nm^3 (2). (2) [11, InfoMil 1999]. (3) [36, NOREC 2000]. (4) [176, Schenk et al. 2009]. NB: NI = no information provided.		

Besides the emissions of carbon dioxide, there are traces of carbon monoxide and NO_X in the effluent gas, depending on the raw waste gas content and the operation of the thermal oxidiser. The content of carbon monoxide is abated, e.g. by application of an appropriate catalyst; relevant NO_X amounts can undergo further treatment (see Section 3.5.1.5.3). The presence of sulphur and halogens require further flue-gas treatment, e.g. water or alkaline scrubbing (see Section 3.5.1.2.4) to absorb hydrogen halides, lime injection (see Section 3.5.1.5.2) to absorb sulphur dioxide or GAC adsorption (see Section 3.5.1.2.3) to abate dioxins, if dioxin combination/recombination is not prevented during the incineration process. The presence of organosilicon compounds can cause highly dispersed amorphous silicon dioxide which needs abatement by suitable filter techniques. Additional gas treatment can cause waste water which should be treated as well, e.g. by sedimentation (see Section 3.3.2.3.3.4) or neutralisation (see Section 3.3.2.3.2).

Operational data
Design and maintenance [176, Schenk et al. 2009]
The design criteria for a thermal oxidiser system depend mainly on the nature of the waste gas stream (i.e. chemical and physical characteristics such as particle size, composition, and also thermal characteristics such as calorific value and moisture level), which determines the combustion conditions. Some of the most important items are the following:

- The burners
  Some types of burners are described in Table 3.203 [19, HMIP 1994].

Table 3.203: Types of burner

Burner	Characteristics
Distributed burner	Gives much better mixing of the fuel and combustion air and of hot gases with the bypass air. This produces short flames and thus allows for a greater residence time. However, only clean gases and gaseous fuels can be used. There is limited turndown (ratio between full and minimum output) and combustion air with a high oxygen content may be required.
Single source burner	Less expensive than distributed burners.
Premix burner	Provides efficient combustion, but can only take gaseous fuel and clean air.
Diffusion burner	Can take liquid or gaseous fuel and clean or dirty air.
Vortex burner	Provides efficient combustion and a short flame, but a fan capable of delivering a pressure of 500 mm water gauge is needed, there is low turndown and a tendency to foul.
Oil burner	Gives longer flames, is more expensive, requires more maintenance, has more limited turndown and is generally not as clean as a gas burner.

- The mixing section [19, HMIP 1994]
  Good mixing can be achieved by:
  - natural diffusion between turbulent streams;
  - impingement of gas streams at an angle;
  - changes in direction of flow, round corners or past baffles.

- The combustion chamber [19, HMIP 1994]
  Conditions for dimensioning the combustion chamber include:
  - the diameter must allow turbulent flow;
  - it has to be large enough to take the flame without quenching;
  - its length is determined by the length of the flame plus the length needed to achieve mixing;
  - it should be resistant to temperature and corrosion;
  - it must withstand frequent expansion and contraction.

- Waste gas pretreatment [19, HMIP 1994]
  When pretreatment is necessary before entering the thermal oxidiser, the following has to be considered:
  - condensing out water vapour from a wet waste gas;
  - removal of solid and liquid contaminants;
  - concentration (e.g. by GAC or zeolite adsorption and subsequent desorption) to reduce the total gas volume to be treated by the oxidiser;
  - preheating, which reduces fuel requirements.

- Safety equipment [19, HMIP 1994]
  Necessary safety procedures include:
  - protection against flame flashback by devices, e.g. parallel plate flame arrestors, multiple screen flame arrestors, and/or water seals;
  - implementing a burner purge period on start-up of the thermal oxidiser;
  - shutting off flows in the event of flame failure;
  - limiting of peak temperatures.

  Special systems for protection against explosions might be necessary depending on the type of waste gas to be incinerated [184, UBA DE 2009].

Thermal oxidisers should be inspected regularly and, if necessary, cleaned to maintain good performance and efficiency. When excess depositions occur, preventive actions have to be taken by cleaning the incoming gas before it enters the oxidiser. Experience with recuperative oxidisers shows that the warm side of the welds of the heat exchangers may fail, causing the

maintenance costs to increase. There are companies that changed to regenerative oxidisers for this reason. [176, Schenk et al. 2009]

Monitoring [19, HMIP 1994]
Monitored parameters which should trigger an alarm when set values are exceeded include:

- combustion temperature;
- concentration of VOCs;
- concentration of carbon monoxide;
- pressure;
- feed of liquefied gas;
- feed of compressed air.

A further important parameter to monitor is the oxygen content of the effluent gas, which provides information about the combustion conditions. This is crucial when halogen compounds are thermally oxidised.

The abatement efficiency of the system may be determined by monitoring the concentration of VOCs and/or odour before and after the thermal oxidiser. Operational conditions on site are usually recorded to confirm that the abatement efficiency determined corresponds to normal operating conditions. VOCs can be measured as total carbon, using a flame ionisation detector. A qualitative analysis of the emissions can be done by taking grab samples at selected sampling points and by subsequently analysing them using GC/MS. Abatement efficiencies for odorous emissions are determined by taking grab samples at an appropriate sampling point and subsequently analysing them by olfactometry. In that case, VOC concentrations during odour sampling (according to EN 13725) should also be taken because they give information on temporal emission variability.

Burners have to be inspected regularly and, if necessary, cleaned. If deposits build up rapidly, preventive action needs to be taken. Effective pretreatment may be necessary to clean the contaminated waste gas before it enters the burner. If the deposits are due to carbon, this may indicate the use of the wrong waste gas/fuel ratio and the need to check the control settings.

Applicability
Thermal oxidisers are used to reduce emissions from almost all VOC sources, including reactor vents, distillation vents, solvent operations and operations performed in ovens, dryers and kilns. They can handle minor fluctuations in flow, but large fluctuations require the use of a flare (see Section 3.5.1.6). Their fuel consumption can be high, when low-loaded waste gases are fed, so thermal units are best suited for smaller process applications with moderate to high VOC loadings. Thermal oxidisers are used to control VOCs from a wide variety of industrial processes, such as:

- the storing and loading/unloading of volatile organic liquids;
- vessel cleaning (rail tank cars, road tankers, and barges);
- venting of processes in the synthetic organic chemicals manufacturing industry;
- paint manufacturing;
- rubber products and polymer manufacturing;
- flexible vinyl and urethane coating;
- hazardous waste treatment storage and disposal facilities.

Application limits and restrictions are given in Table 3.204 [11, InfoMil 1999].

Table 3.204: Application limits and restrictions associated with thermal oxidation

Issue	Limits/Restrictions
Typical gas flows (Nm^3/h)	900–86 000 (straight and regenerative thermal oxidiser) ([1, 2]) 90–86 000 (recuperative thermal oxidiser) ([3])
Temperature (°C)	750–1 000 ([4]) (depending on the type of pollutant ([5])) 980–1 200 with hazardous compounds ([1, 2, 3])
Pressure	Atmospheric ([5])
Pressure drop (mbar)	10–50 ([5])
VOC concentration in waste gas	< 25 % LEL ([1, 2, 3])
Dust concentration in waste gas	< 3 ([5])
Residence time (s)	0.5–2 ([6]) (dependent on temperature)
Substances	No substances that can generate corrosive compounds when gas engines or steam boilers are used
([1]) [55, US EPA 2003]. ([2]) [54, US EPA 2003]. ([3]) [53, US EPA 2003]. ([4]) [250, Ullmann's 2011]. ([5]) [176, Schenk et al. 2009]. ([6]) [9, BASF 1999].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.205.

Table 3.205: Advantages and disadvantages associated with thermal oxidation

Advantages	Disadvantages
• Good and constant performance • Simple principle • Reliable in operation • Recuperative and regenerative oxidation have a high thermal efficiency, with the effect of lowering extra fuel consumption and hence lowering carbon dioxide emission • Process integration of waste heat or steam generation is possible	• Emission of carbon monoxide and nitrogen oxides • Risk of dioxin formation, when chlorinated compounds are incinerated • Flue-gas treatment necessary for VOCs which contain sulphur and/or halogens • Additional fuel needed, at least for start-up operations, and VOC concentration below auto-ignition point (not cost-effective with low concentrations and high flow)

Economics

Economics associated with the thermal oxidation are given in Table 3.206.

Table 3.206: Economics associated with thermal oxidation

Type of costs	Costs		
	Straight	**Regenerative**	**Recuperative**
Investment costs (per 1 000 Nm^3/h)	NI	USD 24 000–89 000 (EUR 25 600–95 100) ([1])	NI
	EUR 10 000–40 000 ([2])	EUR 20 000–40 000 ([2, 3])	EUR 10 000–50 000 ([2])
Annual operating costs (per 1 000 Nm^3/h)	USD 24 000–45 000 (EUR 25 600–48 100) ([4])	USD 2 400–5 900 (EUR 2 560–6 300) ([1])	USD 2 800–14 800 (EUR 2 990–15 800) ([5])
	NI	FIM 6 500 (EUR 1 100) ([6])	NI
Labour Utilities Consumables (per year per 1 000 Nm^3/h)	2 days per year ([3]) NI EUR 24 000–45 000 ([7])	2 days per year NI NI	5 days per year ([3]) NI NI
Cost-effectiveness (per tonne of pollutant per year)	USD 440–3 600 (EUR 470–3 850) ([4])	USD 110–21 000 (EUR 120–22 400) ([1])	USD 110–2 200 (EUR 120–2 350) ([5])
Cost-determining parameters ([8])	Waste gas flow rate, heat content of waste gases, combustion temperature (influences construction material), required removal efficiency, type of catalyst, instrumentation, heat recovery options, installation requirements (indoor, outdoor, ground level, rooftop etc.).		
Benefits	Benefits are derived if energy is recovered or if heat or electricity is produced		

([1]) Cost data for 2002 [54, US EPA 2003]. Average currency conversion rate for 2002: EUR/USD = 0.9359.
([2]) [11, InfoMil 1999].
([3]) [176, Schenk et al. 2009].
([4]) Cost data for 2002 [55, US EPA 2003]. Average currency conversion rate for 2002: EUR/USD = 0.9359.
([5]) Cost data for 2002 [53, US EPA 2003]. Average currency conversion rate for 2002: EUR/USD = 0.9359.
([6]) [36, NOREC 2000]. Fixed currency conversion rate from January 1999 onwards: EUR/FIM = 5.946.
([7]) Potentially needed for additional fuel [176, Schenk et al. 2009].
([8]) [20, HMIP 1994].
NB: NI = no information provided.

Kilns and boilers can be used for the thermal oxidation of VOCs if the temperature and residence time are in the correct range. This can be an attractive option when the kiln or boiler is already on site.

Driving force for implementation
A driver for the use of thermal oxidisers is the reduction of VOC emissions with moderate to high VOC loadings when there are minor fluctuations in flow (excess fluctuations require the use of a flare).

Example plants
The technique is reported to be widely used to abate odour and total organic compounds (TOC) in practically all industrial sectors.

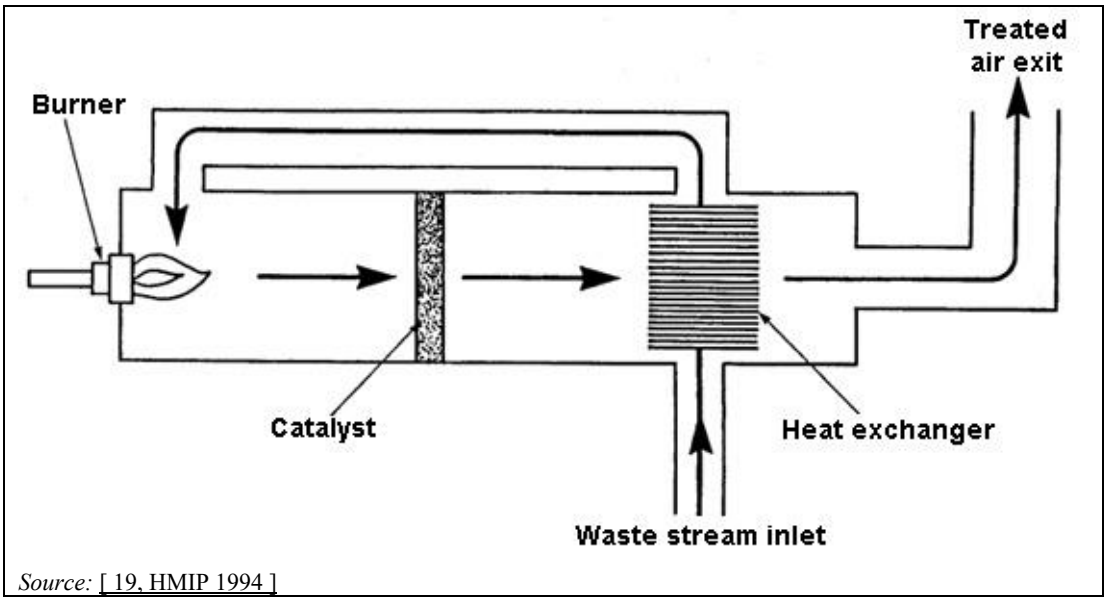
Central incineration plants (i.e. treating waste gases from several installations) are in operation at several chemical plants in Germany [183, UBA DE 2009] [184, UBA DE 2009] [185, UBA DE 2009] [186, UBA DE 2009] [187, UBA DE 2009] [188, UBA DE 2009] [192, UBA DE 2009].

Reference literature
[5, Directive 2010/75/EU 2010][108, COM 2006] [9, BASF 1999] [11, InfoMil 1999] [19, HMIP 1994] [20, HMIP 1994] [36, NOREC 2000] [53, US EPA 2003] [54, US EPA 2003] [55, US EPA 2003] [68, UBA AT 2000] [80, World Oil Magazine 2000] [94, Bekaert 2012] [141, VITO 2009] [176, Schenk et al. 2009] [179, UBA DE 2009] [181, UBA DE 2009] [183, UBA DE 2009] [184, UBA DE 2009] [185, UBA DE 2009] [186, UBA DE 2009] [187, UBA DE 2009] [188, UBA DE 2009] [191, UBA DE 2009] [192, UBA DE 2009] [250, Ullmann's 2011]

3.5.1.3.6 Catalytic oxidation

Description

Catalytic oxidisers operate in a very similar way to thermal oxidisers (see Section 3.5.1.3.5), with the main difference being that the gas, after passing through the flame area, passes through a catalyst bed. The catalyst has the effect of increasing the oxidation reaction rate, enabling conversion at lower reaction temperatures than in thermal oxidation units. Catalysts, therefore, also allow smaller oxidisers to be used. The principle is illustrated in Figure 3.80.



Source: [19, HMIP 1994]

Figure 3.80: Principle of catalytic oxidation

The waste gas is heated by auxiliary burners to approximately 300–500 °C before entering the catalyst bed. The maximum design waste gas temperature of the catalyst is typically 500–700 °C [51, US EPA 2003]. There are low-temperature catalysts that work at temperatures of 200–250 °C [176, Schenk et al. 2009].

The method of contacting the gas stream with the catalyst serves to distinguish catalytic oxidation systems. Both fixed-bed and fluidised-bed systems are used.

The fixed-bed catalytic oxidiser may use a monolith catalyst or a packed-bed catalyst. The monolith catalyst is a porous solid block containing parallel, non-intersecting channels aligned in the direction of the gas flow. Its advantage is minimal attrition due to thermal expansion/contraction during start-up/shutdown and a low overall pressure drop. The packed-bed catalyst consists of particles which are supported either in a tube or in shallow trays through which the gas passes. Compared to the monolith catalyst, its pressure drop is inherently high and the catalyst particles tend to break due to thermal expansion when the confined catalyst bed is heated/cooled during start-up/shutdown.

Fluidised-bed catalytic oxidisers have the advantage of very high mass transfer rates, although the overall pressure drop is somewhat higher than for a monolith. An additional advantage of fluidised beds is the high bed-side heat transfer compared to a normal gas heat transfer coefficient. A further advantage is their higher tolerance of particulate matter in the gas stream than either fixed-bed or monolithic catalysts. This is due to the constant abrasion of the fluidised catalyst pellets, which helps remove particulates from the exterior of the catalysts in a continuous manner. A disadvantage is the gradual loss of catalysts by attrition.

Catalysts for VOC oxidation are typically either precious metals, such as platinum, palladium and rhodium, supported on ceramic or metal, or base metals supported on ceramic pellets, single or mixed metal oxides, often supported by a mechanically strong carrier, such as oxides of copper, chromium, manganese, nickel, cobalt, etc.
Catalysts such as chromia/alumina, cobalt oxide and copper oxide/manganese oxide are used for the oxidation of gases which contain chlorinated compounds. Platinum-based catalysts are active for the oxidation of sulphur-containing VOCs, whereas they are rapidly deactivated by the presence of chlorine.

The presence of catalyst poisons or masking (blinding) agents in the waste gas stream, such as particulates or reactive chemicals, can have a significant impact on the working life of the catalyst. Poisoning by blinding can be reversible, e.g. coating of the catalyst surface by oils or fats reduces its efficiency but the coating can be burnt off by raising the temperature. However, if certain chemicals are present, the poisoning of the catalyst becomes irreversible. Such catalyst poisons include:

- fast-acting inhibitors, such as phosphorus, bismuth, arsenic, antimony, lead, mercury, causing an irreversible loss of catalytic activity at a rate dependent on concentration and temperature;
- slow-acting inhibitors, such as iron, tin, silicon, causing an irreversible loss of activity, but higher concentrations than those of fast-acting inhibitors may be tolerated;
- reversible inhibitors, such as sulphur, halogens, zinc, causing – depending on the catalyst – a reversible surface coating of catalyst-active area at a rate dependent on temperature and concentration;
- surface maskers, such as organic solids, causing a reversible coating of active surfaces;
- surface eroders and maskers, such as inert particles, causing the coating of active surfaces, plus the erosion of catalysts at a rate dependent on particle size, grain loading and gas velocity [20, HMIP 1994].

As with thermal oxidation (see Section 3.5.1.3.5), several types of oxidisers are used:

- the straight catalytic oxidiser;
- the regenerative catalytic oxidiser;
- the recuperative catalytic oxidiser.

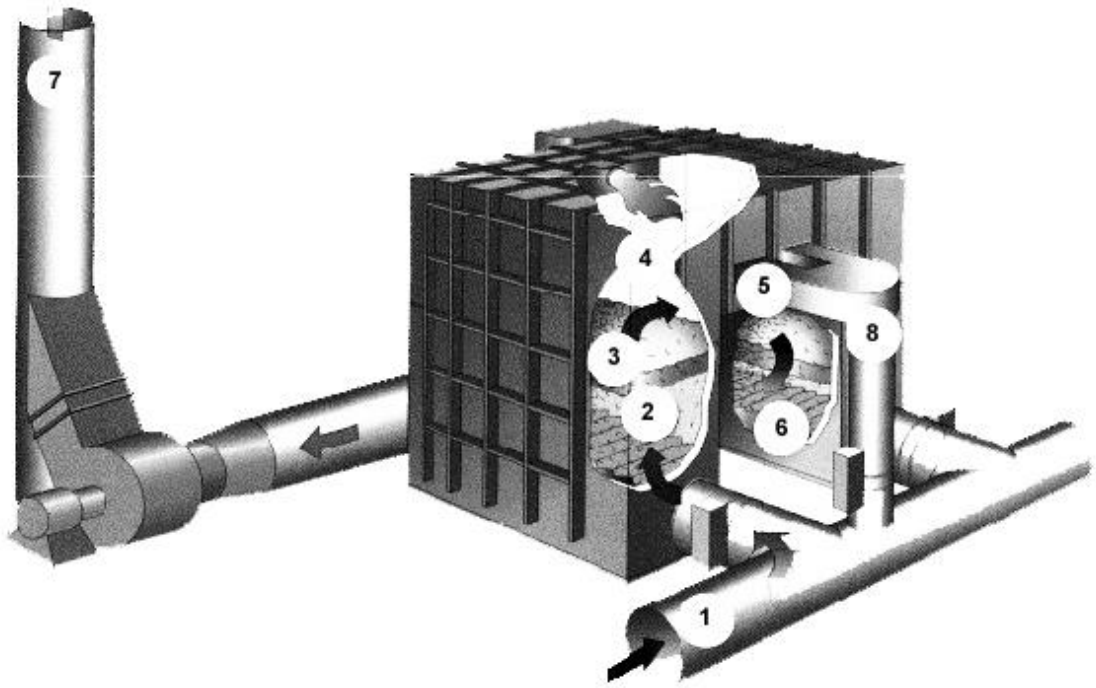
Normal operating conditions for catalytic oxidisers include:

- natural gas as the preferred fuel (when additional fuel is needed);
- a distributed burner as a suitable burner;
- chambers constructed of stainless steel or carbon steel;
- a burner section with a sufficient length to provide an even flow and temperature distribution across the catalyst surface;
- flat flow profile across the catalyst surface;
- waste gas moving through the catalyst bed in 'plug flow' with minimum back mixing;
- a typical residence time of 0.3–0.5 seconds.

As with thermal oxidation (see Section 3.5.1.3.5), some waste gas pretreatment can be necessary, such as condensing the water vapour from a wet waste gas, the removal of solids and liquids and – typical for the catalytic system – the removal of catalyst poisons. The safety requirements are almost the same as for thermal oxidation (see Section 3.5.1.3.5).

The catalytic oxidation should be designed in such a way as to facilitate the removal of the catalyst for cleaning or replacement purposes.

An example of a regenerative catalytic oxidiser is given in Figure 3.81.



Source: [250, Ullmann's 2011]

Figure 3.81: Regenerative catalytic oxidiser

Achieved environmental benefits

Abatement efficiencies and emission levels associated with catalytic oxidation are given in Table 3.207.

Table 3.207: Abatement efficiencies and emission levels associated with catalytic oxidation

Pollutant	Abatement efficiency ([1]) (%)			Emission level (mg/Nm^3)	Comments
	Straight	Regenerative	Recuperative	NI	
VOC	95 ([2])	90–99 ([3])	NI	NI	–
	98–99 ([2, 4])	NI	NI	NI	–
	95–99 ([5, 6])			< 1–20 ([5, 6])	Type of oxidiser not specified
PM_{10}	25–99.9 ([2])	NI	NI	NI	Petroleum and coal products
	50–99.9 ([2])	NI	NI	NI	Chemical and allied products
	< 99 ([5, 6])			NI	Type of oxidiser not specified
CO	NI	> 98 ([6, 7])	NI	NI	–
Odour	80–95 ([5, 6])			NI	Type of oxidiser not specified

([1]) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given should be used with extreme caution for permitting [176, Schenk et al. 2009].
([2]) [51, US EPA 2003].
([3]) [54, US EPA 2003].
([4]) Require larger catalyst volumes and/or higher temperatures.
([5]) Efficiency depends on the specific plant configuration and operational conditions; the performances indicated are based upon half-hourly averages [176, Schenk et al. 2009].
([6]) [176, Schenk et al. 2009].
([7]) Precious metal-based catalyst.

NB: NI = no information provided.

Cross-media effects
The main utilities and consumables of the technique are given in Table 3.208.

Table 3.208: Consumables associated with catalytic oxidation

Consumable	Amount
Fuel during start-up and non-autothermal conditions (1) (Nm^3 methane per 1 000 Nm^3)	0–100
Energy (kWh/1 000 Nm^3)	1–2 (2)
Pressure drop (kPa)	1–5 (2)
(1) Autothermal range for VOCs: 1–2 g/Nm^3 (2) (regenerative system) and 3–5 g/Nm^3 (recuperative system). (2) [11, InfoMil 1999].	

The catalyst has a working life of two years and probably more. It then has to be regenerated or disposed of as chemical or even hazardous waste.

When the oxidised VOCs contain sulphur and/or halogens, further emissions of sulphur dioxide and/or hydrogen halides might be expected. These have to be abated with suitable techniques.

Operational data
Design and maintenance [176, Schenk et al. 2009]
Catalytic oxidisers should be inspected regularly, and, if necessary, cleaned to maintain good performance and efficiency. When excess depositions occur, preventive actions should be taken by (partially) cleaning the incoming gas before it enters the oxidiser.

Monitoring [19, HMIP 1994]
The catalyst bed temperature, the pressure drop across the catalyst bed, the combustion temperature and the carbon monoxide and oxygen content of the effluent gas stream should be monitored to maintain optimal combustion conditions.

The abatement efficiency of the system may be determined by monitoring the concentration of VOCs and/or odour before and after the oxidiser. VOCs can be measured as total carbon, using a flame ionisation detector. A qualitative analysis of emissions can be done by taking grab samples at selected sampling points and by subsequently analysing them using GC/MS. Abatement efficiencies for odorous emissions are determined by taking grab samples at an appropriate sampling point and subsequently analysing them by olfactometry.

Burners should be inspected regularly and, if necessary, cleaned. If deposits build up rapidly, preventive action needs to be taken. Effective pretreatment may be necessary to clean the contaminated waste gas before it enters the burner. If the deposits are due to carbon this may indicate the use of the wrong waste gas/fuel ratio and the need to check the control setting.

Applicability
Catalytic oxidation is used to reduce emissions from a variety of stationary sources. The main emission source is VOCs from solvent evaporation, and catalytic oxidation is widely used by many industry sectors in this category. Examples from the chemical and related sectors are:

- process vents in the synthetic organic chemical manufacturing industry;
- rubber products and polymer manufacturing;
- polyethylene, polystyrene and polyester resin manufacturing.

Catalytic oxidation is most suited to systems with lower waste gas volumes, when there is little variation in the type and concentration of VOCs, and where catalyst poisons or other fouling contaminants are not present. Other compounds to abate are carbon monoxide and – to a certain degree – particulates, though the latter require special operational devices.
Application limits and restrictions are given in Table 3.209.

Table 3.209: Application limits and restrictions associated with catalytic oxidation

Issue	Limits/restrictions
Typical gas flows (Nm^3/h)	1 200–90 000 (straight and regenerative catalytic oxidisers) ([1, 2, 3])
	90–90 000 (recuperative catalytic oxidiser) ([3, 4])
Temperature (°C)	300–500 before the catalyst 500–700 after the catalyst
Pressure	atmospheric ([3])
Pressure drop (mbar)	10–50 ([3])
Dust concentration in waste gas (mg/Nm^3) (PM size not identified)	< 3 ([3])
VOC concentration in waste gas	< 25 % LEL ([1])
Residence time (s)	0.3–0.5 (dependent on catalyst bed volume)
([1]) [51, US EPA 2003]. ([2]) [54, US EPA 2003]. ([3]) [176, Schenk et al. 2009]. ([4]) [53, US EPA 2003].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.210.

Table 3.210: Advantages and disadvantages associated with catalytic oxidation

Advantages	Disadvantages
• More compact than thermal oxidisers • Requires lower temperatures (i.e. less energy consumption required, less isolation required, lower risk of fire) and less additional fuel than thermal oxidisers • Little or no NO_X produced from atmospheric fixation (about 20–30 % of the amount formed by thermal oxidation) • CO in the waste gas stream is simultaneously abated by the catalyst • Good, constant and reliable performance is possible • Recuperative and regenerative oxidation have a high thermal efficiency, with the effect of lower extra fuel consumption and lower carbon dioxide emission • Process integration of residual heat or steam generation is possible • Little or no insulation requirements • Reduced fire hazards compared with thermal oxidation	• Higher investment costs than with thermal oxidation • Lower efficiency in VOC destruction than thermal oxidation • System sensitive to changes in the energy content of the waste gas • Risk of dioxin formation, when chlorinated compounds are present in the waste gas • All catalysts susceptible to poisoning agents, fouling agents and activity suppressants • Particulates must often be removed first • Spent catalyst that cannot be regenerated may need to be disposed of

Economics
Economics associated with the use of catalytic oxidation are given in Table 3.211.

Table 3.211: Economics associated with catalytic oxidation

Type of costs	Costs		
	Straight	**Regenerative**	**Recuperative**
Investment costs (EUR per 1 000 Nm^3/h)	10 000–80 000 ([1])	25 000–89 000 ([2])	10 000–50 000 ([2])
Annual operating costs: (EUR per 1 000 Nm^3/h)	2 500–20 000 ([2])	3 500–12 000 ([2])	NI
Labour	3 hours per week	2 hours per week	NI
Energy (kWh/1 000 Nm^3/h)	1–2 ([2])	Lower than with straight catalytic oxidation	
Consumables (catalyst)	EUR/kg 35–250 depending on the type ([4])		
Cost-effectiveness (per tonne of pollutant per year)	NI	NI	NI
Cost-determining parameters ([3])	Waste gas flow rate (influences the dimensions of the combustion chamber), heat content of waste gas (influences the design of combustion equipment, the support fuel requirement), solvent destruction efficiency required (influences space velocity and consequently the amount of catalyst required), catalyst type, instrumentation, type of heat exchanger and installation requirements (indoor, outdoor, ground level, rooftop etc.).		
Benefits	None		

([1]) [11, InfoMil 1999].
([2]) [176, Schenk et al. 2009].
([3]) [20, HMIP 1994].
NB: NI = no information provided.

Driving force for implementation
The main driver to use catalytic oxidation is the reduction of VOC emissions.

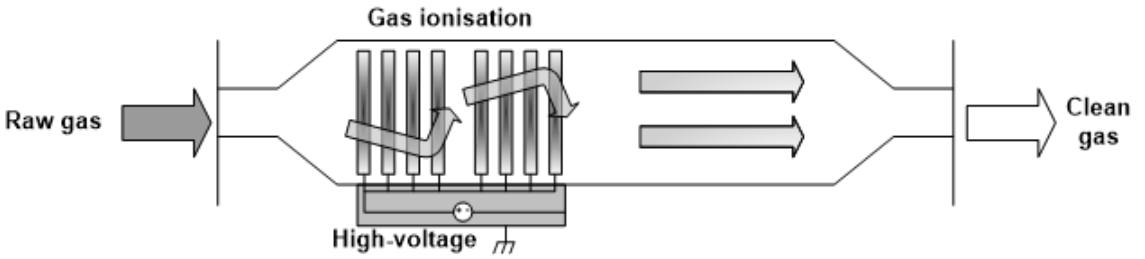
Example plants
The technique is reported to be used in the chemical industry sector (e.g. production of organic chemicals, rubbers, polymers, polyethylene, polystyrene and polyester resins) as well as in other sectors such as the pulp and paper industry.

Reference literature
[11, InfoMil 1999] [19, HMIP 1994] [20, HMIP 1994] [51, US EPA 2003] [53, US EPA 2003] [54, US EPA 2003] [176, Schenk et al. 2009] [250, Ullmann's 2011]

3.5.1.3.7 Ionisation

Description
In ionisation (also referred to as direct cold plasma technique), the air or the incoming gas flow is led through a reaction chamber where it is submitted to a very strong electrical field (20–30 kV) generated by electrodes, causing ions, free electrons, radicals and other highly reactive particles to be formed. However, no notable rise in temperature takes place. The highly reactive compounds cause the decomposition and (partial) oxidation of the pollutants present in the incoming gas. The most active particles in this process are the N, O and OH radicals. They are formed of nitrogen (N_2), oxygen (O_2) and water (H_2O). If the gas flow is sent directly into the plasma reactor, it acts as an electrostatic precipitator (see Section 3.5.1.4.4) with a dust removal efficiency of > 90 %. In order to keep the reactor clean, a (self-) cleaning system should be installed. The cleaning may occur through vibration, compressed air or water. In dust-free air streams, this cleaning system is not necessary. With direct treatment, the removal of organic chemicals is possible. In the case of injection of an ionised air stream, a modification of the odour molecules occurs and, to a lesser extent, a removal of the organic load.

A schematic diagram of an ionisation system is shown in Figure 3.82.



Source: [176, Schenk et al. 2009]

Figure 3.82: Ionisation system

Achieved environmental benefits

Abatement efficiencies and emission levels associated with ionisation are given in Table 3.212.

Table 3.212: Abatement efficiencies and emission levels associated with ionisation

Pollutant	Abatement efficiency (1) (%)	Emission level (2) (mg/Nm³)	Comments
VOCs	80–> 99.9	NI	Performance achieved in the wood industry
Odour	80–98	1 000–20 000 ou_E/Nm^3	Strongly dependent on the application and the layout of the installation (directly into the gas stream or side stream, see variants)
NO_X	80–95	NI	Achieved with the Low-temperature oxidation system (LoTox) variant
SO_2	NI	NI	–

(1) Efficiency depends on the specific plant configuration, operational conditions; the performances indicated are based upon half-hourly averages.
(2) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given should be used with extreme caution for permitting.
NB: NI = no information provided.
Source: [176, Schenk et al. 2009].

Cross-media effects

The decomposition of VOCs can generate emissions of CO_2, H_2O_2, CO, NO_X, etc. which can be treated using a catalyst system [236, Bai et al. 2009].

The main utilities and consumables are given in Table 3.213.

Table 3.213: Consumables associated with ionisation

Consumable	Amount	Comments
Catalyst (if ionisation is combined with a catalyst)	NI	Lifespan around 8 000 working hours; can be regenerated
Energy (kW/1 000 Nm^3)	0.3–3	For applications in odour removal, the lower part of the range applies. The consumption is dependent on the concentration and type of compounds to be removed and the air humidity

NB: NI = no information provided.
Source: [176, Schenk et al. 2009].

Ozone created in the electrical field is a side product. If it is not completely reacted it leads to ozone emissions. Ozone has a distinctive smell and can be harmful in high concentrations. Under normal atmospheric conditions, ozone is quickly transformed into oxygen. When placing a catalyst in series after the ioniser, the ozone is completely removed. In industrial applications, the ozone emission stays below one ppm.

Waste water is emitted as a small quantity of drainage water.

When dust is present in the gas stream it needs to be disposed of as solid waste.

Operational data

Design and maintenance

The maintenance is minimal. If the unit is used to collect dust collector as well as to abate odour, a 'wash-down' once a week may be needed and an internal inspection once a month would be recommended [237, FTU 2007].

Monitoring

Voltage is the main parameter that is to be monitored.

Applicability

Ionisation is normally used to treat waste gases with low concentrations of VOCs and in cases where thermal/catalytic oxidation is not effective.

Application limits and restrictions are given in Table 3.214 [176, Schenk et al. 2009].

Table 3.214: Application limits and restrictions associated with ionisation

Issue	Limits/restrictions
Waste gas flow (Nm^3/h)	20–200 000
Temperature (°C)	20–80 Higher temperatures are possible (up to 120) with plasma oxidation
Pressure	Atmospheric
Pressure drop (mbar)	Some
Relative humidity (%)	Not too high because of risks of condensation and short-circuiting. A heightened humidity improves the performance in a side stream set-up
Dust concentration (PM size not identified)	If applied directly into the gas stream, this should include relatively low amounts of dust. The ioniser will then act as an electrostatic precipitator
Energy	Ionisation is primarily suited for gas streams with a low energy level (low concentrations of VOCs) because of the low energy consumption compared to thermal oxidisers
Source: [176, Schenk et al. 2009].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.215.

Table 3.215: Advantages and disadvantages associated with ionisation

Advantages	Disadvantages
• Low energy consumption compared to thermal oxidisers (for gas streams with low-energy levels) • Very compact • May be turned on and off at will (almost no start-up time) • Relatively simple operation • Not sensitive to variations in the gas stream • The ionisation process takes place at a low temperature • When operating in bypass, not sensitive to dust	• Electricity consumption • Test installation is preferred for the proper evaluation of situation-specific effects and possible removal efficiency • Only suitable for VOC removal when the system is applied directly to the gas stream • Risk of electromagnetic radiation. This risk is limited when the casing is made of metals

Economics

Economics associated with ionisation are given in Table 3.216.

Table 3.216: Economics associated with ionisation

Type of costs	Costs	Comments
Investment costs: (per 1 000 Nm^3/h)	Up to EUR 50 000 (1)	Strongly dependent on the application
Injector	EUR 2 600 (2)	–
Catalyst	Up to EUR 660 (for 8 000-hour lifespan) (2)	–
Operating costs:		
Labour	3–5 % of investment costs 1–2 man-days per year (1)	–
Utilities		
Consumables	0.3–3 kWh/1 000 Nm^3 (3)	
Cost-determining parameters	Incoming airflow	
Benefits	None	

(1) [176, Schenk et al. 2009].
(2) Part of the total investment costs mentioned above [176, Schenk et al. 2009].
(3) [227, CWW TWG 2009].
NB: NI = no information provided.

Driving force for implementation

The driving force for using ionisation is the reduction of VOC (including odorous) emissions.

Example plants

The technique is reported to be used in industry sectors such as waste water treatment plants, sludge processing, slaughterhouses, the feed and food industry (in 2007, 25 cold plasma units were in operation in the pet food industry [237, FTU 2007]).

Reference literature

[176, Schenk et al. 2009] [227, CWW TWG 2009] [236, Bai et al. 2009] [237, FTU 2007]

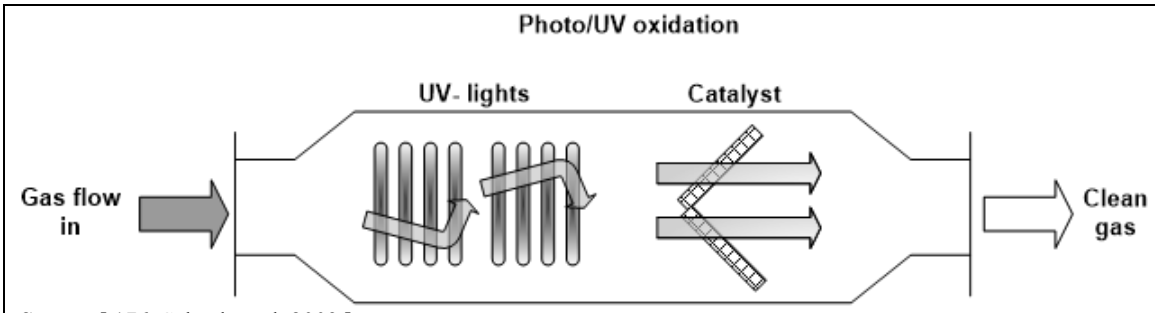
3.5.1.3.8 Photo/UV oxidation

Description

The incoming waste gas stream is led through a reaction chamber and radiated with UV waves (100–280 nm). This radiation causes the decomposition of the undesired compounds. This decomposition takes place in two ways:

- direct photolysis: compounds such as VOCs, NH_3, H_2S and amines are directly broken down by the radiation;
- oxidation by reactive oxygen radicals: the presence of highly reactive oxygen radicals oxidises compounds that are not broken down by direct photolysis and reaction products from the photolysis.

A schematic diagram of a photo/UV oxidation system is shown in Figure 3.83.



Source: [176, Schenk et al. 2009]

Figure 3.83: Photo/UV oxidation system

Some suppliers install a catalyst (activated carbon) or a second set of lamps with a different wavelength after the first photo oxidation phase to reach the highest possible removal rate. This extra phase also serves to break down the remaining ozone into oxygen.

Achieved environmental benefits

Abatement efficiencies and emission levels associated with photo/UV oxidation are given in Table 3.217.

Table 3.217: Abatement efficiencies and emission levels associated with photo/UV oxidation

Pollutant	Abatement efficiency (1) (%)	Emission level (2) (mg/Nm^3)
VOCs	95	25–50
Odour	80–98	NI
H_2S, NH_3, amines, mercaptans	< 98	NI

(1) Efficiency depends on the specific plant configuration, operational conditions; the performances indicated are based upon half-hourly averages.

(2) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given should be used with extreme caution for permitting.

NB: NI = no information provided.

Source: [176, Schenk et al. 2009].

Cross-media effects
The treated gas could contain ozone. Under normal conditions however, ozone is quickly decomposed into oxygen. Besides spent UV lamps (expected lifespan of about 8 000 hours), no waste is created. The energy consumption is in the range of 0.3–1.5 kWh/1 000 Nm^3 [227, CWW TWG 2009].

Operational data
No information provided.

Applicability
Application limits and restrictions are given in Table 3.218 [176, Schenk et al. 2009].

Table 3.218: Application limits and restrictions associated with photo/UV oxidation

Issue	Limits/restrictions
Waste gas flow (Nm^3/h)	2 000–58 000 (in theory not very critical)
Temperature (°C)	< 60
Pressure	Atmospheric
Pressure drop (mbar)	NI
Relative humidity (%)	< 85 (max. dew point, no mist)
VOC concentration (mg/Nm^3)	< 500
H_2S, NH_3, amines, mercaptans (ppm)	< 50
Dust concentration	Dust removal should preferably be carried out
NB: NI = no information provided. *Source:* [176, Schenk et al. 2009].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.219.

Table 3.219: Advantages and disadvantages associated with photo/UV oxidation

Advantages	Disadvantages
• Compact and modular system • Close to no start-up time • Operation at low temperature • Low energy consumption • Noise-free	• Not suitable for high concentrations of pollutants

Economics
Economics associated with photo/UV oxidation are given in Table 3.220.

Table 3.220: Economics associated with photo/UV oxidation

Type of costs	Costs
Investment costs (per 1 000 Nm^3/h)	EUR 5 000–7 000
Operating costs (EUR/kg VOCs abated)	3–25
Consumables (EUR/1 000 Nm^3/h): UV lamps Catalyst Energy	 0.06–0.2 0.06–0.12 0.3–1.5 kWh
Cost-determining parameters	UV lamps, catalyst
Benefits	None
Source: [176, Schenk et al. 2009].	

Driving force for implementation
No information provided.

Example plants
The technique is reported to be used in industry sectors such as coating installations, waste water treatment plants, waste-processing installations, fermentation processes and the food industry.

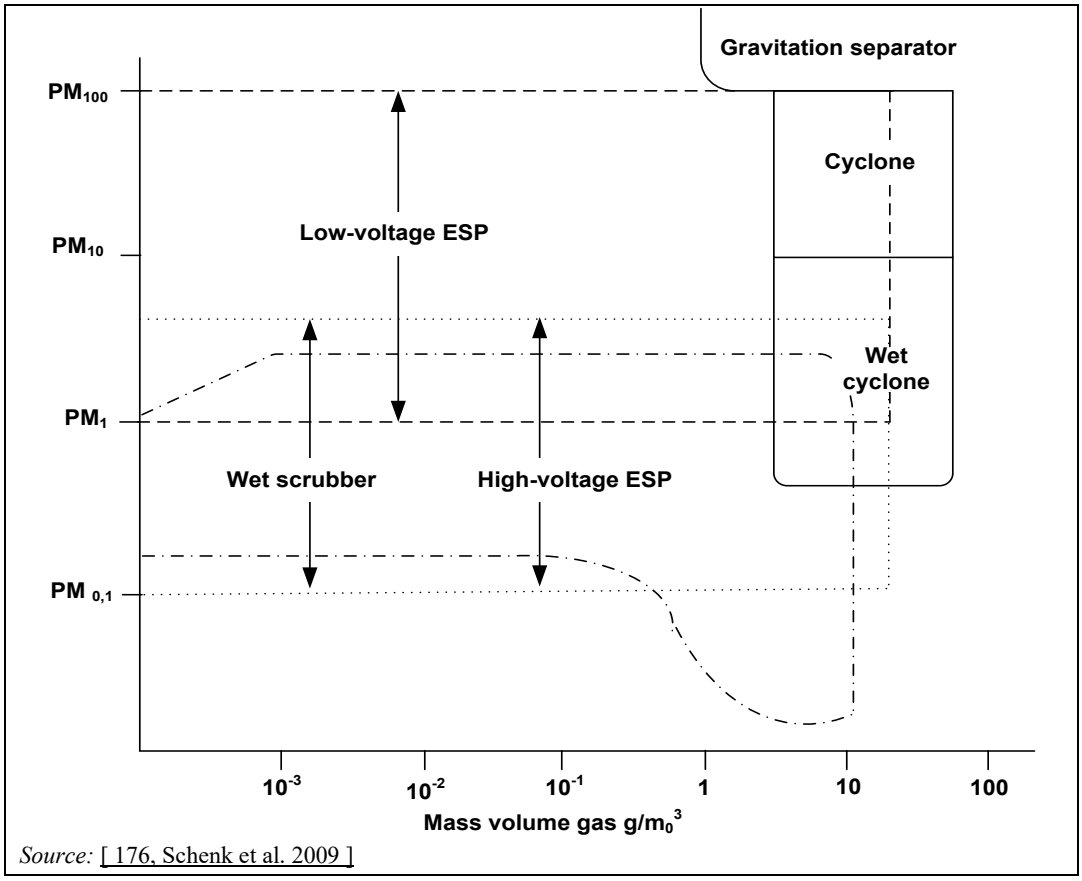
Reference literature
[176, Schenk et al. 2009] [227, CWW TWG 2009]

3.5.1.4 Recovery and abatement techniques for particulates

3.5.1.4.1 Overview

Particulate pollutants (also referred to as particulate matter, PM) are dust, heavy metals and their compounds, aerosols, mist and soot, which can frequently be found in waste gas streams in the chemical industry. Dust particles and heavy metals (and/or compounds) are found in production waste gas streams when solids and powdery compounds are handled, formed and/or stored, as well as in flue-gases from combustion, e.g. power plants or waste incineration. Aerosols and mists appear, for example, during reaction and work-up of production mixtures.

Figure 3.84 provides an indicative overview of some of the techniques that can be used to recover and abate particulate matter.



Source: [176, Schenk et al. 2009]

Figure 3.84: Indicative overview of some of the techniques that can be used to recover and abate (fine) particulate matter

The common treatment techniques used to recover and abate particulates are described below.

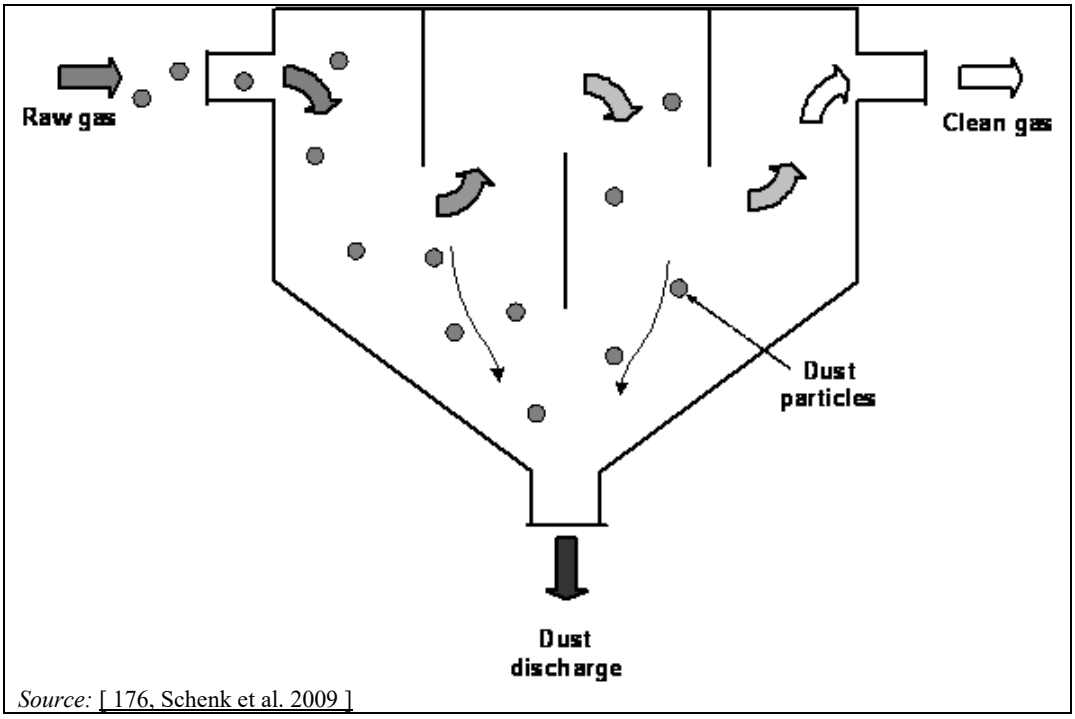
3.5.1.4.2 Settling chamber/gravitational separator

Description

The waste gas stream is passed into a chamber where the dust, aerosols and/or droplets are separated from the gas under the influence of gravity/mass inertia. The separating effect is increased by reducing the gas velocity by design means, e.g. baffles, lamellae or metal gauze (see Figure 3.85).

The design should ensure a uniform speed distribution inside the chamber. Preferential flows have an adverse effect on efficiency. The employment of internal obstructions in the inertia separator enables operation at higher speeds, which represents a reduction in the volume of the separator compared with the settling chamber. The drawback is the increasing pressure drop.

This technique is part of the group of air pollution control techniques referred to as precleaners.



Source: [176, Schenk et al. 2009]

Figure 3.85: Settling chamber

Achieved environmental benefits

Abatement efficiencies and emission levels associated with settling chambers are given in Table 3.221.

Table 3.221: Abatement efficiencies and emission levels associated with settling chambers

Pollutant	Abatement efficiency(%)	Emission level (mg/Nm^3)	Comments
Dust (PM size not identified)	10–90 ([1, 2])	High; > 100 possible ([2])	Strongly dependent on PM size; large particles are better removed than small particles
Droplets	NI	100 ([1])	In demisters

([1]) [11, InfoMil 1999].
([2]) [176, Schenk et al. 2009]; Efficiency depends on the specific plant configuration and operational conditions; the performances indicated are based upon half-hourly averages.
NB: NI = no information provided.

Cross-media effects
Consumables associated with settling chambers are given in Table 3.222.

Table 3.222: Consumables associated with settling chambers

Consumable	Amount	Comments
Water (optional cleaning system for baffles or lamellae)	100–200 l/m^2	Depends on the particular application
Energy (kWh/1 000 Nm^3)	NI	Only for the fan
Pressure drop (kPa)	< 0.5	–
NB: NI = no information provided. *Source:* [11, InfoMil 1999].		

Residues are the separated dust and/or the separated droplets which have to be disposed of when reuse/recirculation is not possible. Depending on its source, the separated dust might be contaminated with toxic or hazardous contents which need to be considered for further treatment or disposal.

Operational data
Design and maintenance [176, Schenk et al. 2009]
Settling chambers may be constructed of various materials, including steel and synthetic material, depending on the composition of the waste gas stream.

In the application of settling chambers, a uniform speed distribution is essential. Preferential streams have a negative effect on the functioning of the settling chamber. By using internal obstructions, work at higher speeds can be achieved, resulting in a smaller settling chamber. The downside to this is the increase in the pressure drop of the system. Leakage of cold air into the settling chamber must be avoided to prevent condensation of the gas stream. Condensation may lead to corrosion, dust accumulation and an obstruction of the dust outlet.

Monitoring [176, Schenk et al. 2009]
The most frequently occurring cause of malfunction is obstruction of the chamber by dust. This can be prevented through constant monitoring and periodic inspections of the chamber.

Applicability
A gravitational separator is usually installed as a preliminary step in various dust filter systems, scrubbers, cooling towers, etc. It is used, for example, to prevent entrainment of the washing liquid with the purified waste gas and/or to remove hot or abrasive particles. It is not applicable to treat particulates in flue-gas.

Application limits and restrictions are given in Table 3.223.

Table 3.223: Application limits and restrictions associated with settling chambers

Issue	Limits/restrictions
Waste gas flow (Nm^3/h)	100–100 000 ([1])
PM content (g/Nm^3)	No restriction
PM size	$PM_{>10}$, better efficiency for $PM_{>50}$ ([2])
Temperature	Normally up to about 540 °C, limited by the construction materials used for the settling chamber ([2])
Pressure (bar)	No restriction ([3])
Fluid percentage	Above dew point ([3])
([1]) [11, InfoMil 1999]. ([2]) [44, US EPA 2003]. ([3]) [176, Schenk et al. 2009].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.224.

Table 3.224: Advantages and disadvantages associated with settling chambers

Advantages	Disadvantages
• Simple construction, no moving parts, hence low maintenance and operating costs • Very low pressure drop • Suitable for higher temperatures • Low investment costs • Low energy consumption • Can be applied to processes with large fluctuations, e.g. with high and low temperatures	• Poor removal efficiency, especially for small particles • Unsuitable for sticky particles • Not suitable when the density difference between gas and particulates is small • Relatively large equipment
Source: [176, Schenk et al. 2009].	

Economics
Economics associated with settling chambers are given in Table 3.225.

Table 3.225: Economics associated with settling chambers

Investment costs (EUR/1 000 Nm^3/h)	Low if the system is integrated into other systems
Operating costs (EUR/1 000 Nm^3/h)	Low
Consumables/additives	None
Energy costs (i.e. electricity)	Low (i.e. to power the fans)
Costs determining parameters	Pressure drop
Benefits	None, unless dust is recovered and reused/recycled
Source: [176, Schenk et al. 2009].	

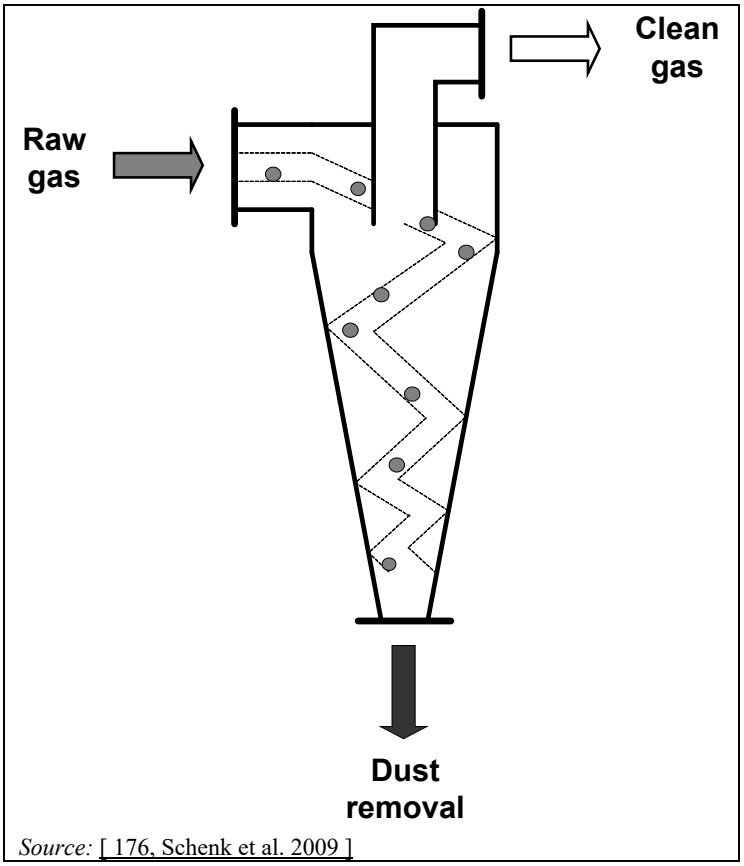
Driving force for implementation
Reduction of particulate matter emissions as well as material recovery are the main driving forces for implementation of the technique.

Example plants
The technique is reported to be widely used in the chemical industry sector as well as in other sectors such as the wood and furniture industry, the construction sector, ceramics production, the glass industry, the storage and handling of dusty materials, and the iron and steel and non-ferrous metals industries.

Reference literature
[11, InfoMil 1999] [44, US EPA 2003] [176, Schenk et al. 2009]

3.5.1.4.3 Cyclones

Description
Cyclones use inertia to remove particles from the waste gas stream, imparting centrifugal forces, usually within a conical chamber.



Source: [176, Schenk et al. 2009]

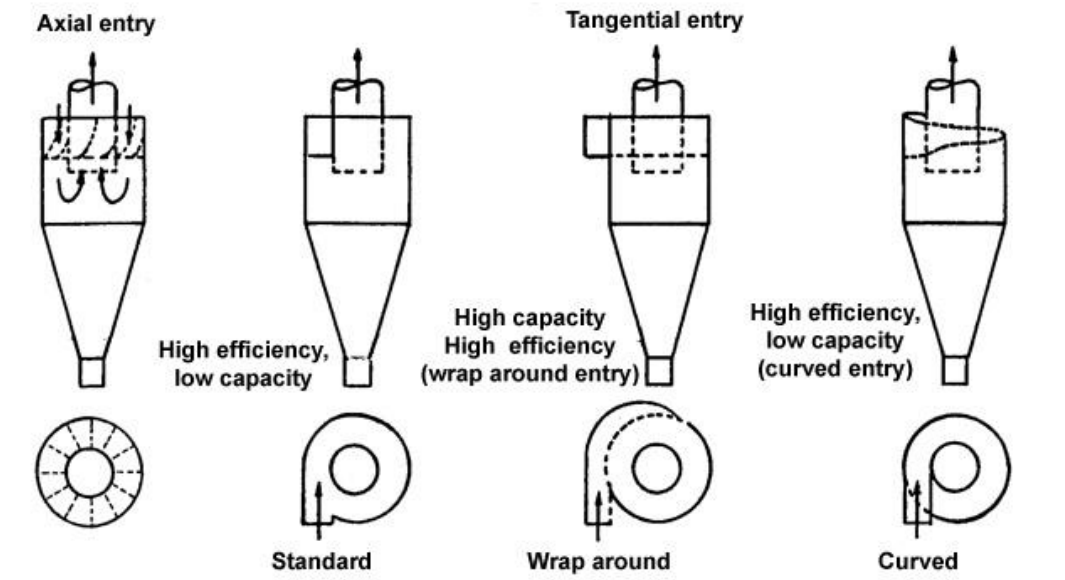
Figure 3.86: Cyclone

Cyclones operate by creating a double vortex inside the cyclone body. The incoming gas is forced into circular motion down the cyclone near the inner surface of the cyclone tube. At the bottom, the gas turns and spirals up through the centre of the tube and out of the top of the cyclone. Particles in the gas stream are forced towards the cyclone walls by the centrifugal force of the spinning gas but are opposed by the fluid drag force of the gas travelling through and out of the cyclone. Large particles reach the cyclone wall and are collected in a bottom hopper, whereas small particles leave the cyclone with the exiting gas and may need to be abated by other treatment techniques (e.g. scrubbers, electrostatic precipitators, fabric filters). A schematic of a cyclone is shown in Figure 3.86.

Wet cyclones are highly efficient units, spraying water into the waste gas stream to increase the weight of the particulate material and hence also removing fine material and increasing the separation efficiency.

There are two types of cyclones: reverse flow and straight-through cyclones [19, HMIP 1994] and these are described below.

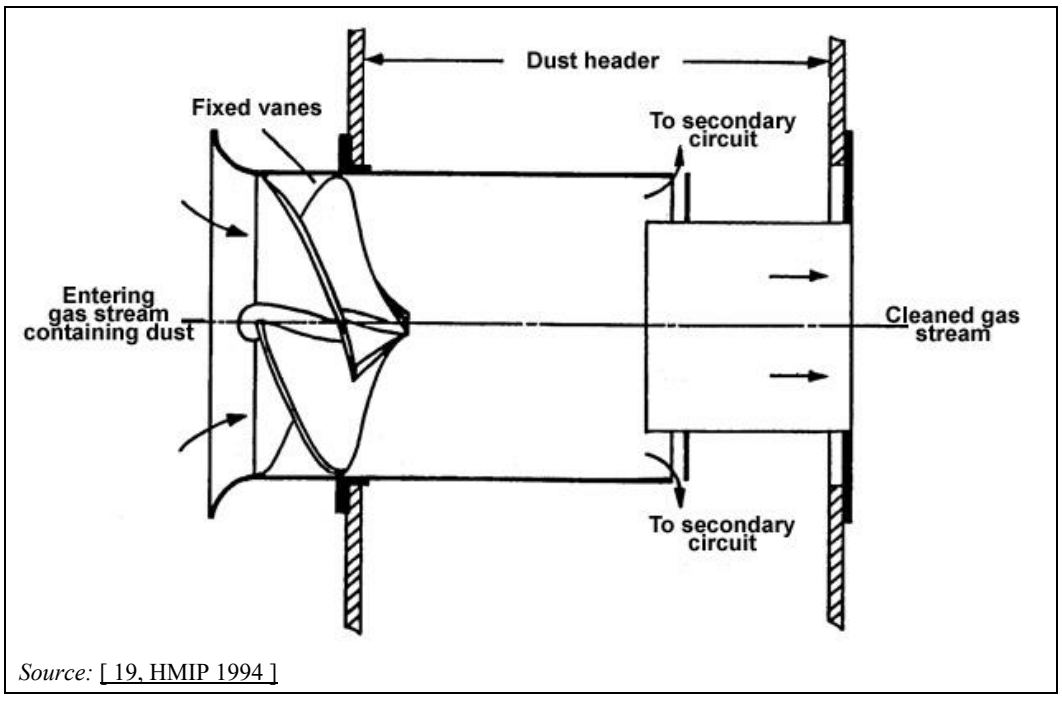
- **The reverse flow cyclone** (see Figure 3.87), which is the most common, consists of:
  - a cylindrical shell with a conical base;
  - a dust collection hopper;
  - an air inlet, either tangential or axial;
  - outlets.



Source: [19, HMIP 1994]

Figure 3.87: Reverse flow cyclone

- **The straight-through cyclone** (see Figure 3.88) is equipped with fixed or moving impellers, the inlet gas channelling into a spiral, the clean gas concentrating along the centre axis and particulates concentrating near the wall.



Source: [19, HMIP 1994]

Figure 3.88: Straight-through cyclone

High-throughput cyclones have a diameter of more than 1.5 m and are suitable for the removal of particles of 20 µm and up [176, Schenk et al. 2009].

High-efficiency cyclones have a diameter that varies between 0.4 m and 1.5 m and are applicable for the removal of particles of 10 µm and up [176, Schenk et al. 2009].

Multi-cyclones are constructed in parallel out of cyclones with a diameter ranging between 0.005 m and 0.3 m. Here the gas feed occurs tangentially or axially, after which the gas is brought into rotation by blades. A multi-cyclone is sensitive to the good distribution of the gas amongst the smaller cyclones. If the distribution is wrong, a reversal or clogging of the gas may occur. Multi-cyclones can reach a high removal efficiency of over 99 %, depending on particle size [176, Schenk et al. 2009].

Achieved environmental benefits
Cyclones perform more efficiently with higher pollutant loadings, provided that the device does not become choked. Higher pollutant loadings are generally associated with higher flow designs [43, US EPA 2003].

The collection efficiency of cyclones varies as a function of particle size and cyclone design. It increases with [43, US EPA 2003]:

- particle size and/or density;
- inlet duct velocity;
- cyclone body length;
- the number of gas revolutions in the cyclone;
- the ratio of cyclone body diameter to gas exit diameter;
- dust loading;
- smoothness of the cyclone inner wall.

The collection efficiency decreases with [43, US EPA 2003]:

- increasing gas viscosity;
- increasing gas density;
- increasing the duct area of the gas inlet;
- leakage of air into the dust outlet.

Abatement efficiencies associated with cyclones are given in Table 3.226.

Table 3.226: Abatement efficiencies associated with cyclones

Pollutant	Abatement efficiency(%)				Comments
	Conventional	High-efficiency	High-throughput	Multi-cyclone	
$PM_{>50}$	99 (1)				Type of cyclone not specified
$PM_{>10}$	90 (1)				Type of cyclone not specified. Remaining emissions of dust 100 mg/Nm³ (1)
Dust (PM size not identified)	70–90 (2)	80–99 (2)	80–99 (2)	NI	–
PM_{10}	30–90 (2)	60–95 (2)	10–40 (2)	NI	
$PM_{6–10}$	50 (1)				Type of cyclone not specified
PM_5	NI	90 (2)	NI	80–95 (2)	–
$PM_{2.5}$	0–40 (2)	20–70 (2)	0–10 (2)	NI	–
$PM_{<1}$	5 (1)				Type of cyclone not specified

(1) [176, Schenk et al. 2009]; Efficiency depends on the specific plant configurations and operational conditions; the performances indicated are based upon half-hourly averages.
(2) [43, US EPA 2003].
NB: NI = no information provided.

Cross-media effects
Consumables associated with cyclones are given in Table 3.227.

Table 3.227: Consumables associated with cyclones

Consumable	Amount	Comments
Water (wet cyclones)	NI	–
Energy (kWh/1 000 Nm^3)	0.25–1.5 ([1])	–
Pressure drop (kPa)	0.5–1 ([2])	Low-efficiency units (high throughput)
	1–1.5 ([2])	Conventional
	2–2.5 ([2])	High-efficiency units
([1]) [9, BASF 1999]. ([2]) [43, US EPA 2003]. NB: NI = no information provided.		

Dust is emitted as a residue and has to be disposed of if it cannot be reused or recycled. The amount depends on the dust load of the waste gas. Depending on its source, the separated dust can be contaminated with toxic and/or hazardous substances. The dust slurry of a wet cyclone is treated in a waste water treatment plant.

The operation of cyclones is a significant source of noise, which has to be abated, e.g. by enclosing the equipment.

Operational data

Design and maintenance [176, Schenk et al. 2009]

Cyclones are most efficient at high air speeds, with small diameters and long cylinder lengths. The high-throughput cyclone with its high capacity and thus large size is generally not as efficient as a cyclone with lower throughput.

The air speed of a cyclone is between 10 m/s and 20 m/s and the average speed is about 16 m/s. Fluctuations in this speed (lower speed) cause the removal efficiency to drop sharply. The efficiency of a cyclone is determined by the particle size and the design of the cyclone.

The efficiency is improved when the following parameters are increased:

- particle size and density;
- cyclone length;
- circulation of the incoming gas stream in the cyclone;
- dust load;
- the smoothness of the inside of the cyclone.

The efficiency is decreased by an increase in:

- the diameter of the cyclone chamber;
- the diameter of the outgoing gas stream;
- the surface of the entry point of the incoming gas stream;
- the gas density.

Maintenance requirements for cyclones are low; there should be easy access to enable a periodic inspection of the cyclone for erosion or corrosion. The pressure drop across the cyclone is routinely monitored and the dust-catching system is checked for blockages.

Monitoring [19, HMIP 1994]

The performance level of a cyclone can be determined by monitoring the particulate concentrations in the effluent gas stream, using an isokinetic sampling probe or a meter based, for example, on UV/visible opacity, beta rays or particle impingement.

Applicability
Cyclones are used to control particulate material, and primarily PM_{10}. There are, however, high-efficiency cyclones (e.g. multi-cyclones) designed to be effective even for $PM_{2.5}$ [43, US EPA 2003].

Cyclones themselves are generally not adequate for meeting air pollution regulation limits, but they serve a purpose as precleaners for more expensive final control devices such as fabric filters (see Section 3.5.1.4.6) or electrostatic precipitators (see Section 3.5.1.4.4). They are extensively used after spray-drying operations and after crushing, grinding and calcining operations. Fossil fuel-fired industrial fuel combustion units commonly use multiple cyclones which operate with greater efficiency than a single cyclone and can separate $PM_{2.5}$.

Application limits and restrictions are given in Table 3.228.

Table 3.228: Application limits and restrictions associated with cyclones

Issue	Limits/restrictions
Waste gas flow (Nm^3/h)	1–100 000 ([1, 2]), (single cyclone unit)
	Up to 180 000 ([2]) (multiple cyclones in parallel)
Dust content (g/Nm^3)	1–16 000 ([2])
Particulate size	$PM_{<2.5–200}$ ([2])
Temperature	Dependent on vessel material, can be > 1 200 °C ([1])
([1]) [250, Ullmann's 2011]. ([2]) [43, US EPA 2003].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.229.

Table 3.229: Advantages and disadvantages associated with cyclones

Advantages	Disadvantages
• Simplicity of the installation • Recovery of raw material • No moving parts, hence few maintenance requirements and low operating costs • Low investment costs • Dry collection and disposal, except for wet cyclones • Relatively small space requirements	• Relatively low PM abatement efficiency, particularly for PM_{10} • Relatively high pressure drop • Axial entry cyclones cannot be used with particles likely to cause excessive erosion or clogging of the vanes in the inlet • Unable to handle sticky or tacky materials • Emissions to waste water with wet cyclones • Noise

Economics
Economics associated with cyclones are given in Table 3.230.

Table 3.230: Economics associated with cyclones

Type of costs	Costs	
	Single conventional cyclone	Multiple cyclones
Investment costs (per 1 000 Nm^3/h)	EUR 1 200 ([1])	NI
	EUR 900 ([2])	NI
Annual operating costs: (per 1 000 Nm^3/h)	EUR 200 ([2])	NI
Labour	Up to 2 hours per week	
Cost-effectiveness (per tonne of pollutant controlled per year)	NI	NI
Cost-determining parameters	Gas flow, pressure drop	
Benefits	None, unless dust material is recovered and reused/recycled	
([1]) [176, Schenk et al. 2009]. ([2]) [11, InfoMil 1999]. NB: NI = no information provided.		

For the conventional single cyclone, flow rates are assumed to be between 1 800 Nm^3/h and 43 000 Nm^3/h, PM loading between 2.3 g/Nm^3 and 230 g/Nm^3 and control efficiency to be 90 %. For the multi-cyclone, these are assumed to be between 36 000 Nm^3/h and 180 000 Nm^3/h with the same range of pollutant loading and control efficiency.

As a rule, smaller units controlling a waste gas stream with a low PM concentration will be more expensive (per unit flow rate and per quantity of pollutant controlled) than a large unit controlling a waste gas stream with a high PM concentration.

Driving force for implementation
Reduction of particulate matter emissions as well as material recovery are the main driving forces for implementation of the technique.

Example plants
The technique is reported to be widely used in the chemical industry sector as well as in other sectors such as the wood and furniture industry, the construction sector, ceramics production, the glass industry [115, COM 2013], the storage and handling of dusty materials, waste incineration [108, COM 2006], coffee roasting [118, COM 2006], and the iron and steel and non-ferrous metals industries.

Reference literature
[9, BASF 1999] [11, InfoMil 1999] [19, HMIP 1994] [43, US EPA 2003] [176, Schenk et al. 2009] [108, COM 2006] [115, COM 2013] [118, COM 2006] [250, Ullmann's 2011]

3.5.1.4.4 Electrostatic precipitator

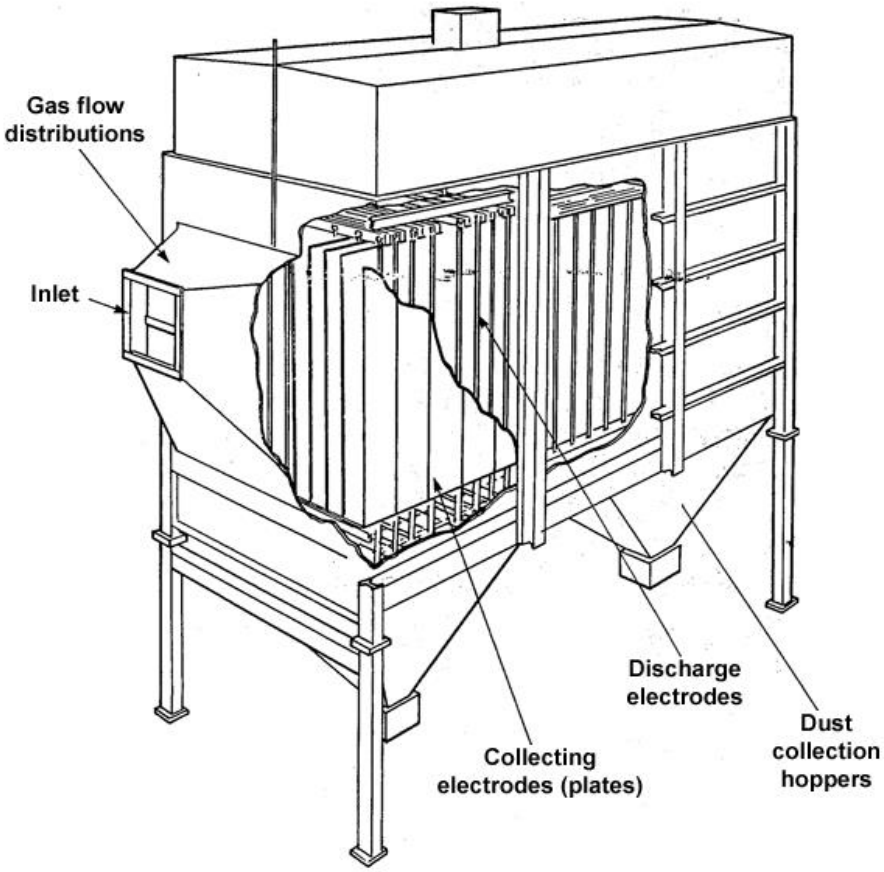
Description
An electrostatic precipitator (ESP) is a particulate control device that uses electrical forces to move particles entrained within a waste gas stream onto collector plates. The entrained particles are given an electrical charge when they pass through a corona where gaseous ions flow. Electrodes in the centre of the flow lane are maintained at a high voltage and generate the electrical field that forces the particles to the collector walls. The pulsating DC voltage required is in the range of 20–100 kV.

There are several types of ESPs:

- dry wire plate ESP,
- dry wire pipe ESP,
- wet wire plate ESP,
- wet wire pipe ESP.

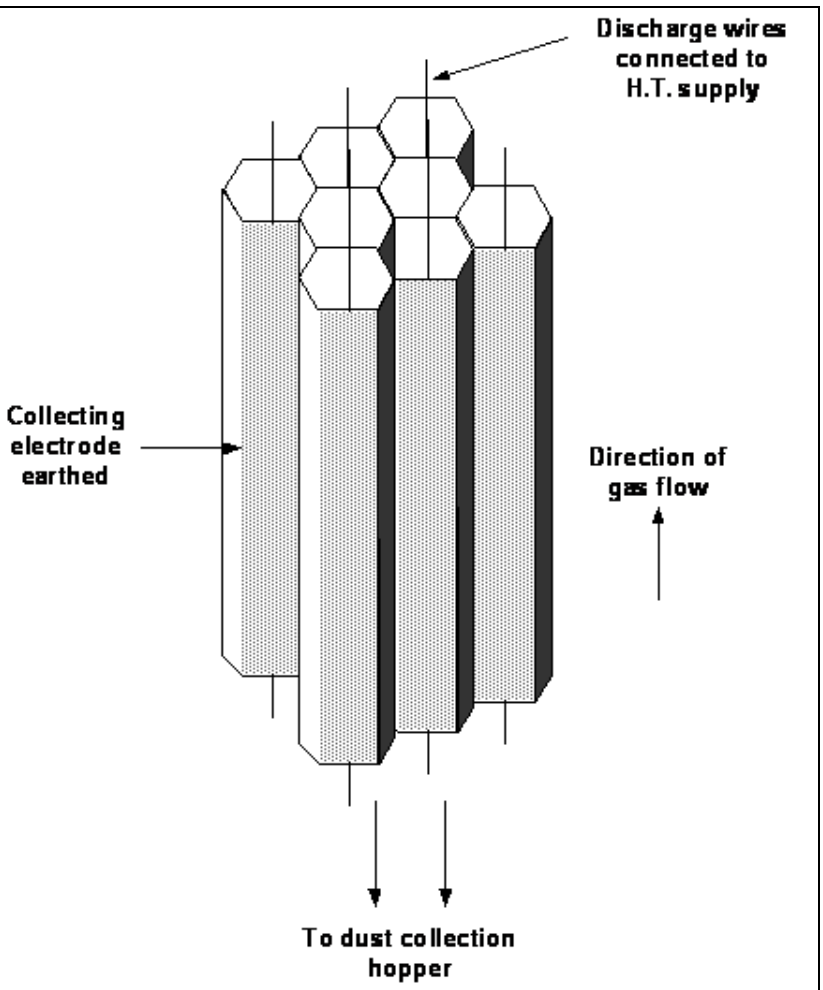
In the **wire plate ESP** (see Figure 3.89), the waste gas flows horizontally and parallel to vertical plates of sheet material. The high-voltage electrodes are long wires that are weighted and hang between the plates. Within each flow path, gas flow must pass each wire in sequence as it flows through the unit.

In the **wire pipe ESP** or tubular ESP (see Figure 3.90), the waste gas flows vertically through conductive tubes, generally with many tubes operating in parallel. The high-voltage electrodes are long wires suspended from a frame in the upper part of the ESP that run through the axis of each tube.



Source: [19, HMIP 1994]

Figure 3.89: Wire plate ESP



Source: [19, HMIP 1994]

Figure 3.90: Dry wire pipe ESP

In dry ESPs, the collectors are knocked or rapped by various mechanical means to dislodge the particulate matter, which slides downwards into a hopper. The rapping procedure can project some of the particles back into the gas stream. The particles re-entrained in the last section of the ESP cannot be recaptured and so escape the unit. Part of the waste gas might also flow around the charging zones. For this reason, anti-sneakage baffles are placed to force the sneakage flow to mix with the main gas stream.

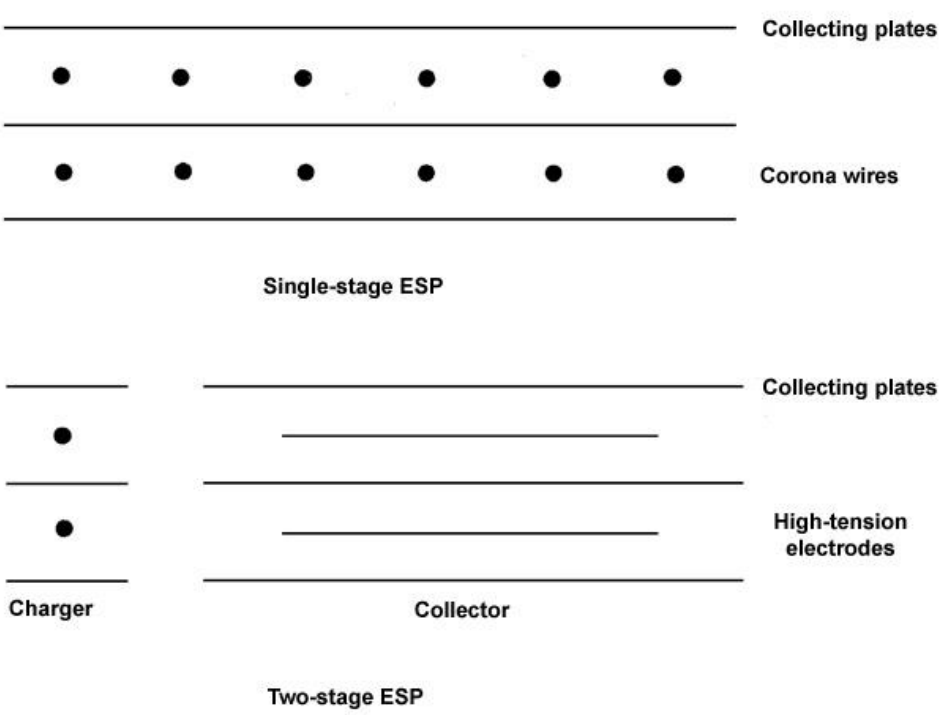
Dry wire pipe ESPs can be cleaned acoustically with sonic horns. In contrast to wire plate ESPs, wire pipe ESPs provide no sneakage paths around the collecting region, but field non-uniformities may allow some particles to avoid charging.

In wet ESPs, the collectors are either intermittently or continuously washed by a spray of water, and the collection hoppers are replaced with a drainage system. The wet effluent is collected and treated. Wet ESPs require a source of wash water to be injected or sprayed near the top of the collector pipes either continuously or at timed intervals. This wash system replaces the rapping or acoustic mechanism usually used by dry ESPs. The water flows with the collected particles into a sump from which the fluid is pumped or drained. A portion of the fluid may be recycled to reduce the total amount of water required.

ESPs work as single- or two-stage ESPs. In single-stage ESPs, the electric field that generates the corona discharge is also employed to attract and hence remove the charged particles, with charging and discharging taking place in one appliance. In a two-stage ESP, charging and

removal of the particles occur in separate electric fields, the second one being purely electrostatic.

The principal difference between single-stage and two-stage ESPs is illustrated in Figure 3.91.



Source: [19, HMIP 1994]

Figure 3.91: Single-stage and two-stage ESPs

One of the main operation parameters is the specific collection area (SCA) – the ratio of the surface area of the collection electrodes to the gas flow. A higher SCA equates to better removal efficiencies but also requires larger collectors. SCA are normally in the range of 40–160 s/m.

Systems with high risks, such as of explosion and fire, must be equipped with safety devices, e.g. explosion hatches or sprinkler systems.

Achieved environmental benefits
Abatement efficiencies and emission levels associated with electrostatic precipitators are given in Table 3.231.

Table 3.231: Abatement efficiencies and emission levels associated with electrostatic precipitators

Pollutant	Abatement efficiency (%)		Comments
	Dry ESP	Wet ESP	
Dust (PM size not identified)	NI	99.0–99.2 (1)	—
Dust, aerosols PM_1 PM_2 PM_5	NI > 97 (2) > 98 (2) > 99.9 (2)	97–99 (1, 2) NI NI NI	Remaining emissions of 5–20 mg/Nm³ (3)
PM_5	> 99.9 (3)	NI	—
$PM_{2.5}$	NI	97–99.2 (1)	—
PM_2	> 98 (3)	NI	—
PM_1	> 97 (3)	NI	—
Parameter	**Emission level (4)** (mg/Nm³)		**Comments**
	Dry ESP	**Wet ESP**	
Dust, aerosols	5–20 (2)	NI	—

(1) [62, US EPA 2003].
(2) [176, Schenk et al. 2009].
(3) [111, COM 2006] and [176, Schenk et al. 2009]; Efficiency depends on the specific plant configuration and operational conditions; the performances indicated are based upon half-hourly averages.
(4) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given should be used with extreme caution for permitting [176, Schenk et al. 2009].
NB: NI = no information provided.

Cross-media effects

Consumables associated with electrostatic precipitators are given in Table 3.232.

Table 3.232: Consumables associated with electrostatic precipitators

Consumable	Amount	Comments
SO_3 (if injected to reduce particle resistivity)	NI	—
NH_3 (if injected to reduce particle resistivity)	NI	—
Water (for wet ESP)	NI	—
Energy (kWh/1 000 Nm³)	0.5–2 (1)	—
	0.2–1 (2)	Wet and dry ESP
DC voltage at the electrodes (kV)	20–100	—
Pressure drop (kPa)	0.05–0.3 (1, 2)	Single-stage ESP
	0.5	Two-stage ESP

(1) [9, BASF 1999].
(2) [11, InfoMil 1999].
NB: NI = no information provided.

With dry ESPs, the separated dust is emitted as a residue; with wet ESPs, the separated dust merges with the rinsing water, which is treated as waste water. Wet ESPs require sufficient water to quench the waste gas to saturation, in addition to the water required for washing the plates. This continuous load is likely to be much higher than the wash water load [227, CWW TWG 2009].

Depending on its source, the separated dust can be contaminated, e.g. dust originating from incineration might contain dioxins and/or heavy metals and their oxides. This type of dust might be classified as hazardous waste that should be disposed of accordingly.

Operational data
The size of the ESP is the main factor in determining the collection efficiency. Other parameters that affect the collection efficiency are:

- particle resistivity;
- composition of particles and gas stream;
- particle temperature and gas temperature;
- particle size and size distribution.

Particle resistivity can be reduced by injecting one or more of the following upstream of the precipitator:

- sulphur trioxide (SO_3),
- ammonia (NH_3),
- water.

However, by adding new reagents or water, the particles might no longer be reusable.

Design, construction and maintenance: [176, Schenk et al. 2009]
Typical design specifications are as follows:

- material of choice: steel;
- dimensioning basis (for dry ESP): gas flow, gas speed in filter (0.6–1 m/s);
- capacity (m^3/1 000 Nm^3/h): 1.4–2.8.

Because of the electrodes being tapped, the removed dust can be collected in the dust funnel. However, when too many plates are being cleaned at the same time, the remaining emissions will be temporarily higher. It is thus beneficial to limit the amount of electrodes being tapped simultaneously. The plates should be tapped frequently in order to prevent the layer of fly ash from becoming too thick and thus decreasing the abatement efficiency. However, when the plates are tapped too often, the fly ash layer does not become thick enough and breaks off into pieces and is sucked away with the gas stream. The configuration of the plates is important in this regard, with low gas speed zones and the correct height/width ratio of the plates being essential for proper efficiency.

Monitoring [19, HMIP 1994]
The mass emission needed to assess the performance of an ESP can be determined by monitoring the particulate concentration in the effluent gas stream using an isokinetic sampling probe or a meter based, for example, on UV/visible opacity, beta rays or particle impingement.

Meters based on UV/opacity and beta rays should be calibrated periodically based on isokinetic sampling [227, CWW TWG 2009].

The current and voltage across the ESP, the rapping rate and the temperature need to be routinely monitored. The dust outlet from the collection hopper has to be maintained free of blockages so that the hopper does not become overfilled and thus cause short-circuiting of the ESP.

ESPs need to be regularly inspected to detect any deterioration, e.g. corrosion of the electrodes, insulating materials or rapping system. Hence, access to the precipitator needs to be free of obstruction, but within safety standards.

Applicability
ESPs are applied to remove particulate matter down to $PM_{2.5}$ and smaller, and hazardous air pollutants, such as most metals.

Application areas in the industry are given in Table 3.233.

Table 3.233: Application of electrostatic precipitators

Sector	ESP type
Boilers	Dry wire plate
Chemical manufacturing (e.g. sulphuric acid)	Dry and wet wire plate, dry and wet wire pipe
Refineries, cement manufacturing, ferroalloy production, pulp and paper	Dry wire plate
Incineration	Dry wire plate, dry and wet wire pipe
Textile industry, pulp and paper industry, metallurgical industry (including coke ovens and hazardous waste incinerators)	Dry and wet wire pipe
Source: [59, US EPA 2003] [60, US EPA 2003] [61, US EPA 2003] [62, US EPA 2003].	

The applicability of dry ESPs to treat waste gases from units that combust liquid fuel can be limited due to a number of factors, including:

- very low particle resistivity;
- the type of particles (e.g. high cenosphere content);
- unfavourable flue-gas composition.

Wet ESPs are used in situations for which dry ESPs are not suited, such as:

- removal of particulates which are wet and sticky;
- treatment of flammable/explosive mixtures;
- control of aerosols, fumes and acid mists.

The single-stage ESP is used in large complex flue-gas treatment systems, e.g. in power stations (see the LCP BREF [111, COM 2006]) and waste incinerators (see the WI BREF [108, COM 2006]) as a dust and fly ash abatement. As part of the dust, heavy metals and their compounds are eliminated as well and disposed of together with the other particulates. A single-stage ESP is also suitable for separating aerosols and mists.

The two-stage ESP is applied to remove dust and oil mists. It is an alternative to surface filtration (HEPA filter). The two-stage ESP is common where small waste gas streams (< 25 Nm^3/s) and a high proportion of submicron particles, e.g. smoke or oil mist, are involved.

Application limits and restrictions are given in Table 3.234.

Table 3.234: Application limits and restrictions associated with electrostatic precipitators

Issue	Limits/restrictions
Typical waste gas flow (Nm^3/h)	1 800–180 000 (dry wire pipe) ([1, 2])
	360 000–2 000 000 (dry wire plate) ([1]) 360 000–1 800 000 (dry wire plate) ([3])
	1 800–180 000 (wet wire pipe) ([1, 4])
	180 000–900 000 (wet wire plate) ([1, 5])
Temperature (°C)	Up to 700 (dry ESP) ([1, 2, 3])
	80–90 (wet ESP) ([1, 4, 5])
Pressure (mbar)	Atmospheric
Pressure drop (mbar)	0.5–3 ([1]) (dry ESP) Some pressure drop ([1]) (wet ESP)
Typical dust content (g/Nm^3)	1–10 (wire pipe) ([1, 2, 4]) 2–110 (wire plate) ([1, 3, 5])
Resistivity (Ω×cm)	5×10^3–10^{10} ([2, 3]) (dry ESP) 5×10^3–10^{13} ([6]) (dry ESP)
Particulate size	$PM_{>1.0}$ (dry ESP)
([1]) [176, Schenk et al. 2009]. ([2]) [59, US EPA 2003]. ([3]) [60, US EPA 2003]. ([4]) [61, US EPA 2003]. ([5]) [62, US EPA 2003]. ([6]) [227, CWW TWG 2009].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.235.

Table 3.235: Advantages and disadvantages associated with electrostatic precipitators

Advantages	Disadvantages
• High abatement efficiency (> 97 %) even for small particles (efficiency can be increased by adding fields or zones) • Low-pressure drop, hence energy requirement tends to be low (in some applications, an induced or forced draft fan is needed to overcome system pressure drop) • Suitable for a wide range of temperatures, pressures and gas flows • Dust can be removed dry, making reuse possible (for dry ESP) • Partial removal of acid fumes (for wet ESP) • Wet ESPs can abate sticky particles, mists and highly resistive or explosive dusts • At a voltage of > 50 kV, abatement efficiency is independent of the residence time, enabling more compact construction (for wet ESP)	• Less suited for processes with varying gas streams, temperatures or dust concentrations. This, however, can be compensated for by automatic adjustments. Varying operational conditions are no problem, if the installation is designed for the worst case situation. • Re-entrainment can be a problem due to high gas velocities, poor rapping or poor gas flow • Sensitive to maintenance and settings • Relatively large space required • Highly qualified personnel is required • Special precautions to protect personnel from the high voltage • Explosion risk with dry ESPs • The abatement capacity depends on the resistivity of dust particles (with dry ESPs) • Dry ESPs not recommended for the removal of sticky or moist particles • Corrosion near the top of the wires because of air leakage and acid condensation, which is also an issue with wet ESPs • Wet ESPs are relatively expensive

Economics

Economics associated with ESPs are given in Table 3.236.

Table 3.236: Economics associated with electrostatic precipitators

Type of costs	Costs			
	Dry ESP	Comments	Wet ESP	Comments
Investment costs (k EUR/1 000 Nm^3/h)	50–500 ([1, 2])	–	Typically 30 % higher than for dry ESP	–
Operating costs (EUR/1 000 Nm^3/h)	0.05–0.1	For systems of > 50 000 Nm^3/h	0.05–0.1	For systems of > 50 000 Nm^3/h
Labour (h/d)	~ 0.25	Maintenance of electrodes	~ 0.25	Maintenance of electrodes
Waste treatment (EUR/t)	~ 75	Non-hazardous waste	~ 75	Non-hazardous waste
	150–250	Hazardous waste	150–250	Hazardous waste
Cost-determining parameters	Gas flow, waste gas temperature, dust concentration, abatement efficiency			
Benefits	None, unless dust materials is recovered and reused/recycled			

([1]) [227, CWW TWG 2009].
([2]) A revamp project executed in France (completed by the end of 2008) which consists of adding an ESP on the stack of a boiler burning heavy fuel resulted in total construction costs of EUR 27.4 million for a flow rate of 311 kNm^3/h which leads to a cost of 88 k EUR/kNm^3 [189, de Borman 2010].
NB: NI = no information provided.
Source: [176, Schenk et al. 2009].

Costs can be substantially higher than the ranges shown for pollutants which require an unusually high level of control, or which require the ESP to be constructed of special materials such as stainless steel or titanium. In general, smaller units controlling a low-concentration waste gas stream will not be as cost-effective as a large unit cleaning a high pollutant load flow.

Driving force for implementation
Reduction of particulate matter emissions as well as material recovery are the main driving forces for implementation of the technique.

Example plants
Dry ESPs are reported to be used in the chemical industry sector as well as in other sectors such as large combustion plants, refineries, and waste incineration.

Wet ESPs are reported to be used in small-scale waste gas cleaning systems in the metal industry and the chemical industry where dry ESPs do not suffice when handling wet and sticky matter, flammable and explosive mixes and material with a high resistance.

Reference literature
[9, BASF 1999] [11, InfoMil 1999] [19, HMIP 1994] [59, US EPA 2003] [60, US EPA 2003] [61, US EPA 2003] [62, US EPA 2003] [108, COM 2006] [111, COM 2006] [176, Schenk et al. 2009] [189, de Borman 2010] [227, CWW TWG 2009]

3.5.1.4.5 Wet dust scrubber

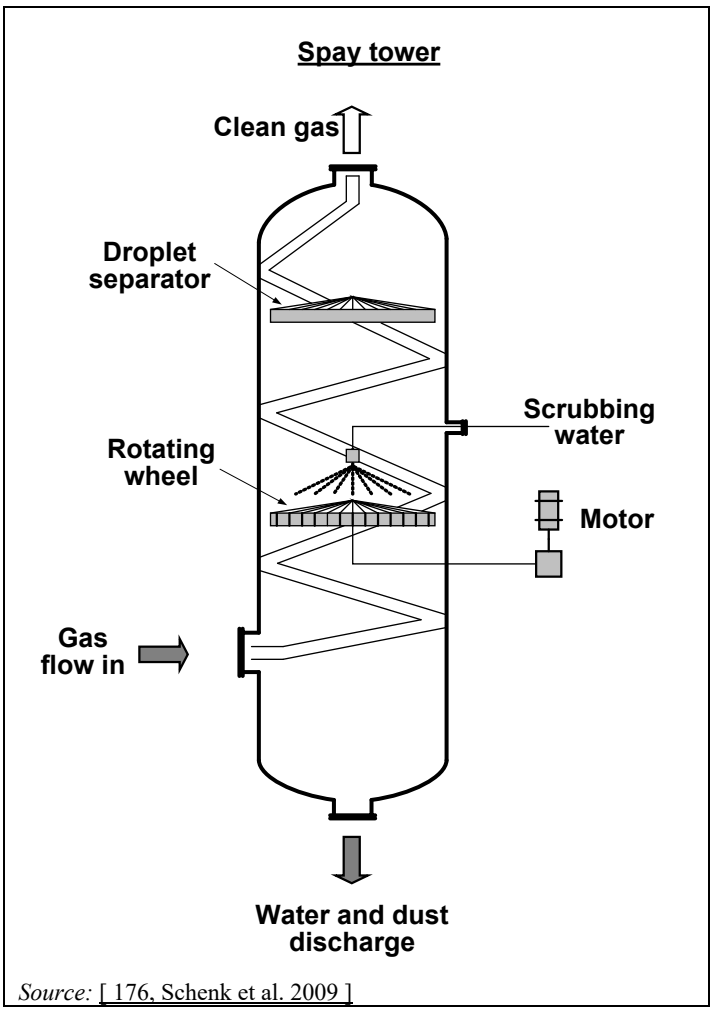
Description

Wet dust scrubbing is a variation of wet gas scrubbing (see Section 3.5.1.2.4), using the same or equivalent techniques to abate or recover particulate matter in addition to gaseous compounds.

Wet dust scrubbing entails separating the dust by intensively mixing the incoming gas with water, usually combined with a removal of the coarse particles through the use of centrifugal force. In order to achieve this, the gas is inserted tangentially (at an angle from the side). The removed solid dust is collected at the bottom of the dust scrubber. Aside from the dust, inorganic chemicals such as SO_2, NH_3, NH_4Cl, VOCs and heavy metals that may be attached to the dust are removed. The major goal for which the scrubber is applied is the removal of the dust.

The different scrubbers operated are mainly the following:

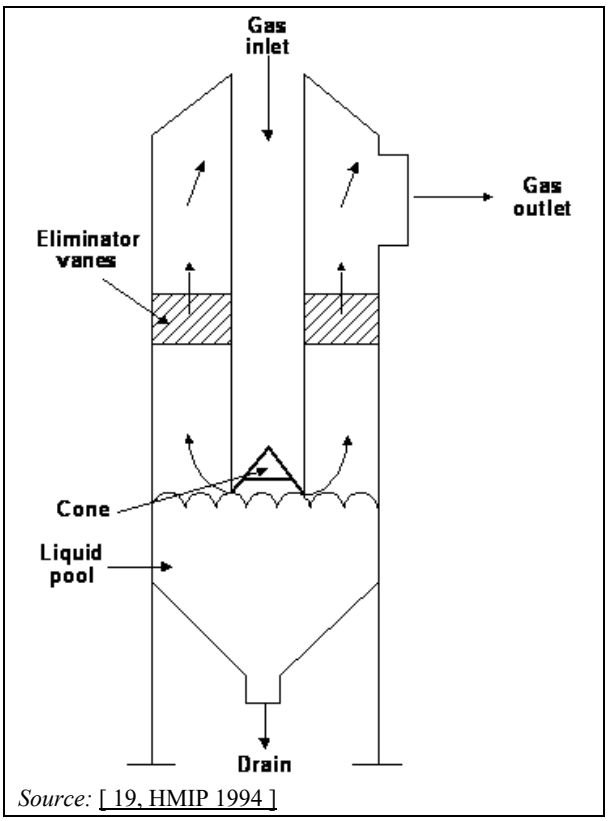
- **Fibrous packing scrubbers** which are mainly suitable for gaseous contaminants. For particulate matter, they are restricted to collecting fine and/or soluble particulate matter, aerosols and mists. Insoluble and/or coarse particulates clog the fibre bed (see Section 3.5.1.2.4).
- **Moving-bed scrubbers** (see Section 3.5.1.2.4).
- **Plate scrubbers** the primary application being for particle removal (See Section 3.5.1.2.4).
- **Spray towers** in which the washing liquid is sprayed or scattered by a fast-spinning nebuliser disc or rotating sprays, creating a large contact surface for the drops and the inlet gas. There are variations of the spraying tower that do not have a spinning turbine. The gas is inserted tangentially (at an angle from the side) into the dust removal chamber. The centrifugal forces and the rotating nebulas drag the dust particles to the chamber wall, making high removal efficiency possible. The primary application of spray towers is small particle removal ($PM_{<10}$). Spray towers are not as prone to fouling as packed scrubbers, but very high liquid to gas ratios (> 3 l/m^3) are required to capture fine particulate matter (see Section 3.5.1.2.4). A schematic of a spray tower scrubber is shown in Figure 3.92.



Source: [176, Schenk et al. 2009]

Figure 3.92: Spray tower

- **Impingement entrainment scrubbers** which contain a mechanism to accelerate the inlet gas stream towards a liquid surface and an entrainment separator. They are generally not suitable for mass transfer applications, e.g. trace gas removal, but to handle high or low gas streams and operate at lower pressure drops than Venturi scrubbers. A schematic of an impingement entrainment scrubber is given in Figure 3.93.



Source: [19, HMIP 1994]

Figure 3.93: Impingement entrainment scrubber

- **Venturi scrubbers**, the characteristic feature being the constriction of the duct – Venturi throat – causing an increase in gas velocity. Liquid is introduced into the scrubber and forms a film on the walls, which is atomised by the gas stream in the Venturi throat. Alternatively, with ejector Venturi scrubbers, the liquid is sprayed into the Venturi throat. Venturi scrubbers are highly efficient particle scrubbing devices because they are suitable for particles down to submicron size. They can also be used to remove trace gases, particularly reactive slurries. An example is given in Figure 3.94.

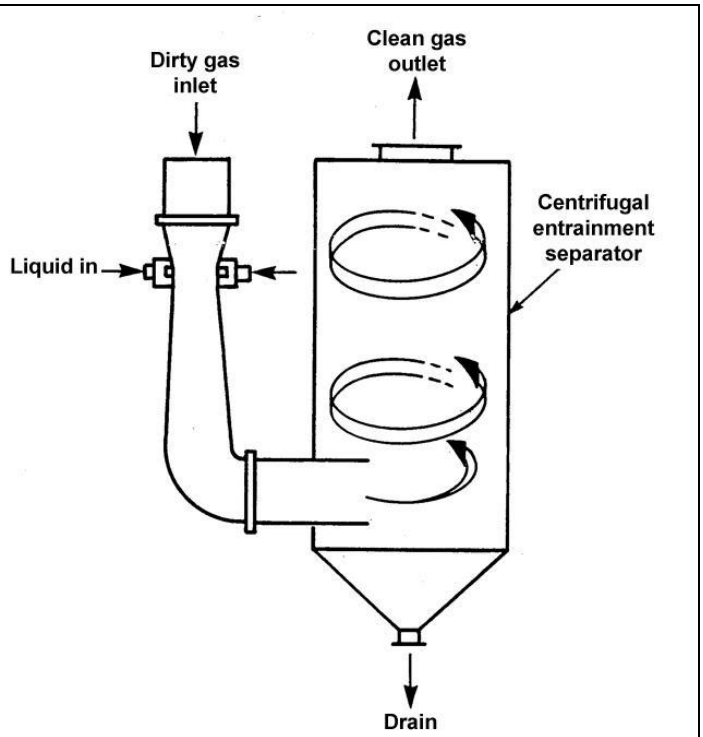
  A problem encountered with this technique is the erosion that can occur due to high throat velocities. The Venturi throat is sometimes fitted with a refractory lining to resist abrasion by dust particles. A flooded elbow located after the Venturi throat reduces wear from abrasive particles. The Venturi is constructed of corrosion-resistant material designed for maximum life expectancy. The final choice of material depends on factors such as temperature, abrasion, corrosion and chemical attacks.

  The collection efficiency increases with gas velocity and pressure drop. Several Venturi scrubbers have been designed to allow velocity control by varying the width of the Venturi throat.

  Generally, no pretreatment is required for Venturi scrubbers, though in some cases the waste gas is quenched to reduce the temperature for scrubbers made of materials that can be affected by high temperatures.

  When the waste gas stream contains both particulate matter and gases to be controlled, Venturi scrubbers can be used as a pretreatment device that removes the particulate matter to prevent clogging of a downstream waste gas treatment facility, such as a packed-bed scrubber.

  A variant of the Venturi scrubber is the vane-cage scrubber containing internal static blades creating a mist [176, Schenk et al. 2009].



Source: [19, HMIP 1994]

Figure 3.94: Venturi scrubber

Achieved environmental benefits

The performance of wet dust scrubbing techniques is highly dependent on the size of the particulate matter and the aerosols to be collected. The abatement efficiencies are given in Table 3.237.

Cross-media effects

The consumables are given in Table 3.237.

With a wet dust removal technique, pollution is transferred into the washing medium (water) and waste water treatment is therefore needed.

Depending on its source, the separated dust can be contaminated, e.g. dust originating from incineration might contain dioxins and/or heavy metals and their oxides. This type of dust might be classified as hazardous waste that has to be disposed of accordingly.

Table 3.237: Abatement efficiency, consumables and costs of the wet dust scrubber variants

Pollutant [1]	Abatement efficiency (%)					
	Fibrous packing	Moving-bed	Plate	Spray tower	Impingement entrainment	Venturi
Dust (PM size not identified)	70–> 99 [2]	NI	50–99 [3]	70–> 99 [4, 5, 6]	80–99 [7]	70–> 99 [8, 9]
PM_{10}	NI	NI	NI	70–> 99 [5, 6]	NI	70–99 [10]
$PM_{0.3–0.5}$	NI	NI	NI	NI	NI	< 50 [5, 11]
VOCs	70–> 99 (mists) [2]	NI	NI	50–95 [4]	NI	NI
SO_2	NI	NI	80–> 99 [3]	80–> 99 [4]	NI	NI
HCl	NI	NI	NI	NI	NI	50–90 [5]
HF	NI	NI	NI	NI	NI	50–90 [5]
NH_3	NI	NI	NI	94–99 [12]	NI	94–99 [12]
Consumable	**Amount of consumables**					
Scrubbing water (l/Nm³)	NI	NI	NI	> 3 [4]	NI	0.5–5 [13]
Chemical additives to improve precipitation	NI					
Energy (kWh/1 000 Nm³/h)	NI	NI	NI	0.4–2.7 [13] depending on design	1–2 [13]	0.5–7 [13]
Pressure drop (kPa)	NI	NI	NI	Low	1.5–2.8 [13]	2.5–20 [9, 13]
Type of costs	**Costs**					
Investment costs (per 1 000 Nm³/h)	USD 600–1 800 (EUR 460–1 380) [2]	NI	USD 1 300–7 000 (EUR 1 390–7 480) [3]	EUR 5 000–25 000 [14, 15]	USD 2 800–10 000 (EUR 2 140–7 650) [7]	EUR 5 000–7 000 [14]
Operating costs (per 1 000 Nm³/h)	USD 1 000–21 100 (EUR 770–16 100) [2]	NI	USD 1 500–41 100 (EUR 1 600–43 900) [3]	EUR 1 000–30 000 [14]	USD 2 200–42 000 (EUR 1 680–32 100) [7]	EUR 2 000–50 000 [14] [16]
Labour (h/month)	~ 4					
Treatment of residues (EUR/t)	NI	NI	NI	EUR 100–250 [14]	NI	NI
Cost-effectiveness (per t of pollutant abated)	USD 40–710 (EUR 31–540) [2]	NI	USD 51–1 300 (EUR 54–1 390) [3]	USD 28–940 (EUR 30–1 000) [4]	USD 88–1 400 (EUR 67–1 070) [7]	USD 84–2 300 (EUR 90–2 460) [8]

Pollutant ([1])	Abatement efficiency (%)					
	Fibrous packing	Moving-bed	Plate	Spray tower	Impingement entrainment	Venturi
Cost-determining parameters	Scale of scrubber and potentially special treatment of gas stream					
Benefits	None					

([1]) PM is the pollutant targeted by the technique, other pollutants are abated as a positive side effect.
([2]) Cost data for 1995 [45, US EPA 2003]. Average currency conversion rate for 1995: EUR/USD = 1.307.
([3]) Cost data for 2002 [46, US EPA 2003]. Average currency conversion rate for 2002: EUR/USD = 0.9359.
([4]) Cost data for 2002 [49, US EPA 2003]. Average currency conversion rate for 2002: EUR/USD = 0.9359.
([5]) [176, Schenk et al. 2009]; Remaining emissions may be < 10 mg/Nm^3; efficiency depends on the specific plant configuration and operational conditions; the performances indicated are based upon half-hourly averages.
([6]) Including particles down to 1–2 µm [176, Schenk et al. 2009].
([7]) Cost data for 1995 [47, US EPA 2003]. Average currency conversion rate for 1995: EUR/USD = 1.307.
([8]) Cost data for 2002 [50, US EPA 2003]. Average currency conversion rate for 2002: EUR/USD = 0.9359.
([9]) [11, InfoMil 1999].
([10]) Depending on the particle sizes [176, Schenk et al. 2009].
([11]) The efficiency is particularly low with pollutants that are not easily humidified [176, Schenk et al. 2009].
([12]) [71, US EPA 1995] Fertiliser industry, phosphoric acid as a scrubbing liquor.
([13]) [250, Ullmann's 2011].
([14]) [176, Schenk et al. 2009].
([15]) For capacities of > 10 000 Nm^3/h, an upscaling to the power of 0.3 applies (i.e. additional costs > $price^{0.3}$ for extra capacities beyond 10 000 Nm^3/h) [176, Schenk et al. 2009].
([16]) EUR (2 500 + 100 × (flow/1 000)).
NB: NI = no information provided.

Scrubbing devices are sources of noise, which needs to be abated accordingly, e.g. by enclosing the equipment.

Operational data

Design and maintenance

The liquid to gas ratio of a dust scrubber is the ratio between the gas flow and the scrubber liquid flow. For the proper dimensioning and evaluation of the performance of a dust scrubber, it is important to know how much liquid per Nm^3 is necessary to achieve the targeted emission level. The performance depends to a great extent on the degree of pollution of the dust scrubber. Regular inspection, maintenance and cleaning are all necessary for a proper performance.

The **Venturi scrubber** itself has a small volume capacity. The total size of the installation is primarily determined by the demister, which may be several times the size of the scrubber. A liquid to gas (L/G) ratio of 1–5 m^3 per 1 000 Nm^3/h can be used as a guideline. The Venturi is often constructed of erosion-proof and corrosion-proof material in order to significantly lengthen its lifespan. The drip catcher should be checked for pollution regularly. In general, the Venturi scrubber requires very little maintenance.

Monitoring [11, InfoMil 1999]

The performance of a wet scrubber can be determined by monitoring the particulate concentration in the effluent gas stream using an isokinetic sampling probe or a meter based, for example, on UV/visible opacity, beta rays or particle impingement. Meters based on UV/opacity and beta rays should be calibrated periodically based on isokinetic sampling. The pressure drop across the scrubber, the liquid/reagent flow rate and the feed pressure need to be routinely monitored. The liquid/gas ratio, liquid blowdown rate and pH also need regular control. Wet scrubbers should be inspected regularly to identify any deterioration in the plant, such as corrosion or blockages. There should be easy access to the scrubbers.

Applicability

Applicability and application limits of wet dust scrubber systems are given in Table 3.238.

Table 3.238: Applicability, application limits and restrictions associated with different wet dust scrubbers

Issue	Fibrous packing	Moving-bed	Plate	Spray towers	Impingement entrainment	Venturi
	Collects fine and/or soluble PM. Used as a mist eliminator to collect liquid aerosols, inorganics and VOCs. Controls aerosol emissions from chemicals, plastics, asphalt, sulphuric acid, and surface coating industry. Only limited acceptance for dust collection ([1])	NI	Collection of PM_{10}, $PM_{2.5}$, PM_{HAP}, inorganic fumes, vapours, gases, VOC ([2])	Collection of PM_{10}, $PM_{2.5}$, PM_{HAP}, inorganic fumes, vapours, gases, VOCs. Often used as part of flue-gas desulphurisation. Only limited usage for fine PM ([3])	Collection of PM_{10}, $PM_{2.5}$, down to PM_2. Used in pharmaceutical processing and packaging, manufacturing of chemicals, rubber, plastics, ceramics, and fertilisers. Processes controlled include drying, cooking, crushing and grinding operations, spraying, ventilation, material handling ([4])	Collection of $\leq PM_{10}$, $\leq PM_{2.5}$, down to submicron sizes. Controls PM emissions from utility, industrial, commercial and institutional boilers fired with coal, oil, wood and liquid waste. Controls emission sources in chemical and related industries. Typically applied where high collection efficiencies for fine PM are required ([5])
Gas flow (Nm^3/h)	1 800–170 000 ([1])	NI	1 700–130 000 ([2])	2 500–170 000 ([3])	1 700–90 000 ([4])	720–100 000 ([5])
Temperature (°C)	< 60 ([1])	NI	4–370 (PM) ([2])	4–370 (PM) ([3])	Up to 150 ([4])	4–370 ([5, 6])
	NI	NI	4–38 (gases) ([2])	4–38 (gases) ([3])		
Pollutant loading (PM) (g/Nm^3)	0.2–11 ([1])	NI	No limits	No limits	Up to 23 ([4])	1–115 ([5])
Pressure	Atmospheric ([7])					
Pressure drop (mbar)	20–50 ([7])					25–200 ([7])

([1]) [45, US EPA 2003].
([2]) [46, US EPA 2003].
([3]) [49, US EPA 2003].
([4]) [47, US EPA 2003].
([5]) [50, US EPA 2003].
([6]) The Venturi scrubber is also used as a cooler to quench hot gases (up to 1 000 °C) [176, Schenk et al. 2009].
([7]) [176, Schenk et al. 2009].
NB: NI = no information provided.

Advantages and disadvantages are given in Table 3.239.

Table 3.239: Advantages and disadvantages associated with wet dust scrubbers

Advantages	Disadvantages
General • Can handle gas streams which contain flammable and explosive chemicals with low risk • Provides cooling for hot gases • Corrosive gases can be neutralised • Simultaneous removal of dust and inorganic compounds	General • Significant water usage and generation of waste water • Relatively large space required • Waste (or by-product if reused or recycled) collected wet • Protection against freezing required • Collected PM may be contaminated and/or not recyclable • Off-gas may require reheating to avoid visible plume
Fibrous packing scrubber • Can handle mists • Relatively low pressure drop	Fibrous packing scrubber • High potential for corrosion problems (can be solved with proper material selection) • Not really suitable for collecting PM, only for fine and/or soluble PM
Plate scrubbers • Provides gas absorption and dust collection in a single unit • Can handle mists • Collection efficiency can vary • Improves gas slurry contact for SO_2 removal	Plate scrubbers • High potential for corrosion problems (can be solved with proper material selection)
Spray towers • Ability to collect even small PM as well as gases • Relatively free from plugging • Relatively small space requirements • Relatively low pressure drop • Insensitive to fluctuating gas flow	Spray towers • Relatively low mass transfer efficiencies • With FRP construction, sensitive to temperature • Relatively high energy consumption • Relatively large investment costs
Impingement entrainment scrubbers • Can handle mists • Relatively low water recirculation rate • Collection efficiency can vary	Impingement entrainment scrubbers • High potential for corrosion problems (can be solved with proper material selection)
Venturi scrubbers • Can handle mists • Relatively low maintenance • High removal efficiency rate • Simple and compact in design and easy to install • Insensitive to fluctuating gas flow • Collection efficiency can be varied • Also removes reactive gaseous contaminants • Free from clogging	Venturi scrubbers • High potential for corrosion problems (can be solved with proper material selection) • Relatively high pressure drop, and hence high energy requirement for some Venturi scrubbers • Noise may be a problem since gas velocity at the Venturi throat is high • Limited to the control of PM and gases with high solubility in water

Economics

The cost ranges for wet dust scrubbers are given in Table 3.237. The estimated costs are based on an assumed inlet loading of particulate matter of approximately 7 g/Nm^3. For applications which require expensive materials, solvents or treatment methods, actual costs can be substantially higher than the ranges shown. As a rule, smaller units controlling a low-concentration waste gas stream will be much more expensive (per unit flow rate) than a large unit cleaning a high pollutant load flow.

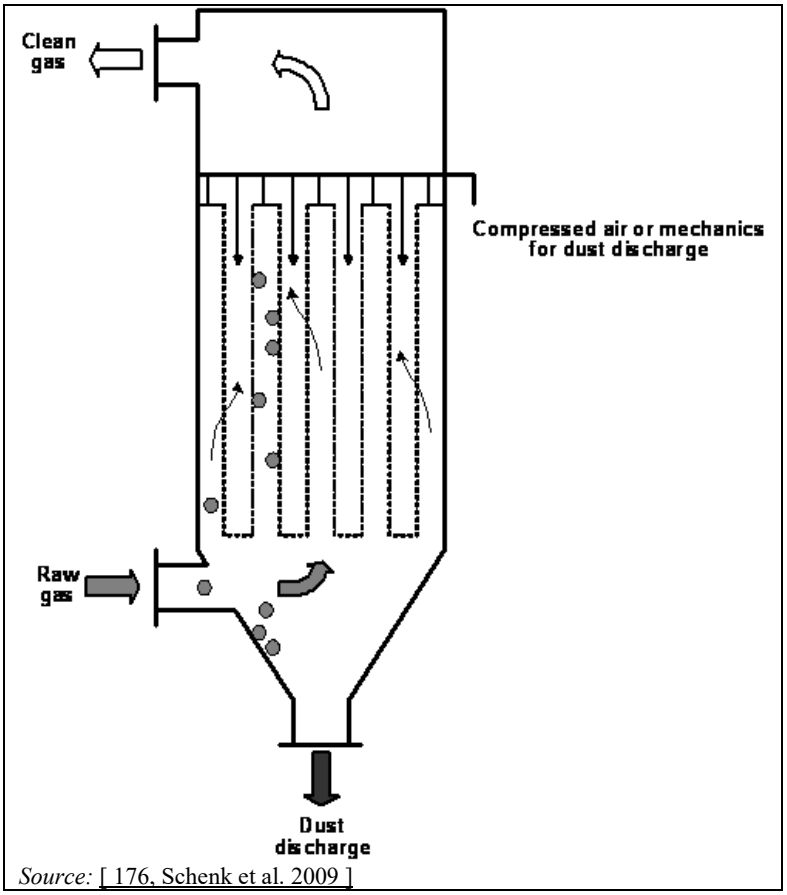
Driving force for implementation
Abatement of particulate matter emissions as well as abatement of inorganic chemicals (such as SO_2, NH_3, NH_4Cl, VOCs) and heavy metals that may be attached to the dust are the main driving forces for implementation of the technique.

Example plants
The technique is reported to be widely used in the chemical industry sector as well as in other sectors such as in asphalt production, the metal industry, waste incineration, the potato processing industry (for the removal of amylum), the pulp and paper industry, the glass industry, refineries (used on catalytic crackers), and foundries.

Reference literature
[11, InfoMil 1999] [19, HMIP 1994] [45, US EPA 2003] [46, US EPA 2003] [47, US EPA 2003] [49, US EPA 2003] [50, US EPA 2003] [71, US EPA 1995] [176, Schenk et al. 2009] [250, Ullmann's 2011]

3.5.1.4.6 Fabric filter

Description
In a fabric filter (also called a bag filter), waste gas is passed through a tightly woven or felted fabric, causing particulate matter to be collected on the fabric by use of a sieve or other mechanisms (see Figure 3.95). Fabric filters can be in the form of sheets, cartridges or bags (the most common type) with a number of the individual fabric filter units housed together in a group. The dust cake that forms on the filter can significantly increase the collection efficiency.



Source: [176, Schenk et al. 2009]

Figure 3.95: Fabric filter

Operating conditions are important determinants in the choice of fabrics. Some commonly used fabrics are shown in Table 3.240.

Table 3.240: Commonly used fabrics

Generic name of fibre	Chemical resistance to		Continuous operating temp. in moist heat (°C)	Continuous operating temp. (°C)	Maximum peak temp. (°C)	Material supports combustion
	Acids	Alkalis				
Polyester	Good	Fair	94	132	150	Yes
Acrylic copolymer	Good	Fair	110	120	130	No
m-Aramid	Good	Good	177	200	240	No
Polyphenylensulphide	Excellent	Excellent	190	190	232	No
Ethylene chlorotrifluoroethene	Excellent	Excellent	177	177	190	No
Polytetrafluoroethene (PTFE)	Excellent	Excellent	260	260	290	No
Polyimide	Good	Good	240	260	280	No
Glass	Very good	Fair	260	260	290	No
Stainless steel	Good	Excellent	550	550	600	No
Ceramic	Very good	Good	760	760	1 204	No

The practical application of fabric filters requires the use of a large fabric area to avoid an unacceptable pressure drop across the fabric. An unacceptable pressure drop can cause failure of the filter housing, resulting in fugitive dust emissions. Baghouse size for a particular unit is determined by the choice of the ratio of volumetric airflow to cloth area (A/C ratio). The selection of A/C ratio depends on the particular loading and characteristics and the cleaning method used. A high particulate loading will require the use of a larger baghouse to avoid forming too heavy a dust cake, which would result in an excessive pressure drop.

Cleaning intensity and frequencies are important variables in determining removal efficiency. Because the dust cake can provide a significant fraction of the fine particulate removal capability of a fabric, cleaning which is too frequent or too intense will lower the removal efficiency. If removal is too infrequent or too ineffective, then the pressure drop will become too high.

Common fabric filter types according to their cleaning method are as follows:

- **Reverse-air (or reverse-jet) cleaned fabric filter** which uses a gentler but sometimes less effective cleaning mechanism than mechanical shaking. Typically, the bags are open on the bottom, closed on top, and the dust is captured on the inside or the outside of the bags. To clean the filter, it is taken offline and clean air is forced through it in the opposite direction, and the dust cake falls off into the hopper. The typical cleaning cycle lasts < 5 minutes per compartment. Reverse-air cleaning alone is used only in cases where the dust releases easily from the fabric. In many instances, it is used in conjunction with shaking, pulsing or sonic horns.
- **Mechanical shaker cleaned fabric filter** which uses a simple and effective cleaning mechanism. The waste gas enters an inlet pipe equipped with a baffle plate where large particles are removed when they strike the baffle plate and fall into the hopper. The laden gas is drawn from beneath a cell plate in the floor into the filter bags and passes from the inside to the outside, and the particles are collected on the inside bag surface. The tops of the bags are attached to a shaker bar, which is moved briskly to clean the bags.

- **Pulse-jet cleaned fabric filters** which uses a relatively new method that can treat high dust loads, operate at a constant pressure drop and occupy less space than other fabric filter types. It can only operate as an external dust collection device. The bags are closed at the bottom, open at the top and supported by internal retainers. The laden gas flows from the outside to the inside of the bags, using diffusers to prevent oversized particles from damaging the bags, and the particles are collected on the outside of the bags and drop into the hopper. Pulse-jet cleaning means the injection of a short burst (0.03–0.1 seconds) of highly pressurised (0.4–0.8 MPa) air into the bags. This mechanism ensures that the waste gas flow does not have to be stopped during cleaning. Felted, i.e. non-woven, fabrics are used in pulse-jet fabric filters because they do not require a dust cake to achieve high collection efficiencies. Woven fabrics are found to leak a great deal of dust after cleaning when they are used with pulse-jet fabric filters.

Sonic horns are increasingly being used to enhance the collection efficiency of mechanical shaker and reverse-air fabric filters. They are operated with compressed air (0.3–0.6 MPa). Sonic horn cleaning significantly reduces the residual dust load on the bags and decreases the pressure drop across the filter fabric by 20–60 % as well as the mechanical stress on the bags, resulting in a longer operational life.

Corrosion of filter and housing material can be a problem if the gas stream consists of acidic compounds, especially at temperatures below dew point. For appropriate filter fabrics see Table 3.240.

Other filters related/similar to fabric filters are the following:

- **The compact filter** which is also known as a cassette filter or an envelope filter and is a version of the fabric filter. The distinction lies in the compact way in which the filter material is fitted. It is pleated, e.g. like a concertina, to obtain a far larger specific filtration surface. The space saving, however, is partially cancelled out by the lower fabric load of this type of filter.
- **The improved compact filter** which is also known as sintamatic, sinter lamellae filter or Spirot tube, is another version of the fabric filter. It consists of porous sintered material with pleated filter elements for the sintamatic or sinter lamellae filter, which provides a longer service life and thereby reduced maintenance costs. Additional information on this type of filter can be found in the Ceramic Manufacturing Industry (CER) BREF [117, COM 2007].

The gas temperature needs to be above the dew point of all the constituents because otherwise the filter fabric clogs and the filtration process stops. To prevent this, the baghouse might need to be insulated and possibly heated.

Systems with a high risk, such as of explosion and fire, should be equipped with safety facilities, e.g. explosion hatches or sprinkler systems. On the inlet side of the filter, there should be a relief valve that opens to a safe place, e.g. outside the building. A trap for very hot particles, released from boilers and furnaces, may be required to prevent fire and hence fabric damage. Sparks or flames must not be permitted.

Achieved environmental benefits
For a given combination of filter design and dust, the effluent particle concentration from a fabric filter is nearly constant, whereas the overall efficiency is more likely to vary with particulate loading. Thus, fabric filters can be considered constant outlet devices rather than constant efficiency devices. Abatement efficiencies and emission levels associated with fabric filters are given in Table 3.241.

Table 3.241: Abatement efficiencies and emission levels associated with fabric filters

Pollutant	Abatement efficiency ([1]) (%)	Emission level ([2]) (mg/Nm^3)
Dust (PM size not identified)	99–99.9 ([3])	2–10 ([3])
	99.95 ([4])	< 5 ([4])
Dioxins/furans ([5])	NI	0.1 ng/Nm^3 TEQ ([4])

([1]) Depending on the specific configuration, operational conditions and reagents. Values are based upon half-hourly averages [176, Schenk et al. 2009].
([2]) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given should be used with extreme caution for permitting [176, Schenk et al. 2009].
([3]) [58, US EPA 2003].
([4]) [176, Schenk et al. 2009].
([5]) Dioxins/furans in the gas phase can be abated when activated carbon is injected into the waste gas upstream of the filter.
NB: NI = no information provided.

Cross-media effects

Consumables associated with fabric filters are given in Table 3.242.

Table 3.242: Consumables associated with fabric filters

Consumable	Amount	Comments
Filter fabric (m^2 per 1 000 Nm^3/h)	11–17	A/C ratio 1–1.5 m/min
Precoating material (optional)	NI	For sticky or static dust or as fabric protection
Compressed air (kPa)	300–700	Filter cleaning
Energy (kWh/1 000 Nm^3)	0.2–2	–
Pressure drop (kPa)	< 1.5	–

NB: NI = no information provided.
Source: [176, Schenk et al. 2009].

The separated dust – possibly mixed with precoating material – is the only residue. Its quantity depends on the dust content of the incoming gas stream. Depending on its source, the separated dust can be contaminated, e.g. dust originating from incineration might contain dioxins and/or heavy metals and their oxides. This type of dust might be classified as hazardous waste that should be disposed of accordingly.

Operational data

Design and maintenance [176, Schenk et al. 2009]

The most important design parameters are as follows:

- Incoming gas flow.
- Working temperature and maximum temperature.
- Incoming gas composition.
- Fabric filter load (filter ratio). The fabric filter load is dependent on the type and nature of the cloth material, the dust load and the type and size of the particles. Examples are glass fibre: 60–120 m/h; and PTFE (Teflon): 80–100 m/h.
- The ease of cleaning and the design of the exterior, important for hygiene reasons in the food industry.

Monitoring [19, HMIP 1994]
Performance and maintenance have to be carefully monitored. The performance of a fabric filter can be determined by monitoring the particulate concentration in the effluent waste gas stream, using an isokinetic sampling probe or a meter based, for example, on, UV/visible opacity, triboelectric flow, beta rays or particle impingement.

Temperature and pressure drop across the fabric filter need to be routinely monitored. The latter is used to indicate when the cleaning cycle has to start. Fabric filters should be inspected regularly to identify any deterioration of fabric or housing. Hence access to the fabric filter should be available. Each baghouse should be equipped with a bag leak detection system with an alarm.

Applicability
Primarily the fabric filter is used to remove particulate matter down to $PM_{2.5}$ and hazardous air pollutants in particulate form (PM_{HAP}), such as metals (except mercury). In combination with injection systems (including adsorption – see Section 3.5.1.2.3, and dry lime/sodium bicarbonate injection and semi-dry lime injection – see Section 3.5.1.5.2) upstream of the baghouse, it can also be applied to remove specific gaseous contaminants.

Fabric filters are useful for collecting particulate matter with electrical resistivities either too low or too high for ESPs (see Section 3.5.1.4.4), hence they are suitable to collect fly ash from low-sulphur coal or fly ash which contains high levels of unburnt carbon. The addition of a baghouse downstream of an ESP has been found to achieve very low particulate emissions.
When the waste gas loading consists of relatively large particulates, upstream mechanical collectors such as cyclones, ESPs or spray coolers may be used to reduce the load for the fabric filter, especially at high inlet concentrations.

Application limits and restrictions are given in Table 3.243.

Table 3.243: Application limits and restrictions associated with fabric filters

Issue	Limits/restrictions
Typical waste gas flow (Nm^3/h)	300–1 800 000 ([1, 2])
Temperature (°C)	See Table 3.240. Above the dew point of all condensables in the gas stream, otherwise the filter clogs. < 280, depending on the type of cloth ([2])
Pressure	Range -6.4–6.4 kPa around atmospheric pressure ([1])
Dust content (g/Nm^3)	0.1–230 ([1, 2]) 1–23 (typical) ([1])
Particle properties	Sticky dusts are difficult to remove from the filter media, hence they need to be avoided
A/C ratio ([3]) (m/min)	≤ 1 ([4]) (reverse-air filter)
	< 0.5 ([4]) (mechanical shaker filter)
	1–1.5 (2.0) ([4, 5]) (pulse-jet filter)
([1]) [58, US EPA 2003]. ([2]) [176, Schenk et al. 2009]. ([3]) Recommended to ensure proper operation (see above). ([4]) Personal communication. ([5]) Higher value for special arrangements.	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.244.

Table 3.244: Advantages and disadvantages associated with fabric filters

Advantages	Disadvantages
• In general, fabric filters provide high abatement efficiencies for coarse and fine particles • Efficiency and pressure drop of continuously cleaned filters are relatively unaffected by large changes in inlet dust loads • Dust is separated dry without using consumables. The separated dust might be reused in the preceding process or recycled • Residual emissions are virtually independent of the intake concentration • Relatively simple operation • Reliability	• Fabric filters are not suitable for wet or sticky dusts because of the risk of filter clogging • Heating the waste gas stream prevents condensation of fluid on the ceramic filters • Static electricity may hinder the cake from being removed from the fabric • Takes up a lot of space

Economics

The working life of filter material is about five years for fabric filters. Economics associated with fabric filters are given in Table 3.245.

Table 3.245: Economics associated with fabric filters

Type of costs	Costs		
	Fabric filter		
	Reverse-air	Mechanical shaker	Pulse-jet
Investment costs (per 1 000 Nm^3/h)	EUR 1 000–4 500 (1)		
Filter material costs (2) (per 1 000 Nm^3/h)	EUR 660–920 (1)		
Sonic horn costs (2) (per 1 000 Nm^3/h)	USD 300–400 (EUR 320–430) (3, 5)	USD 300–400 (EUR 320–430) (4, 5)	NI
Reverse-jet equipment costs (2) (per 1 000 Nm^3/h)	USD 600–1 200 (EUR 640–1 280) (3, 5)	NI	NI
Operating costs (per 1 000 Nm^3/h)	EUR 200–1 500 (1)		
Waste treatment costs (per t)	NI	NI	NI
Labour (h/week)	2 (1)		
Cost-effectiveness (per tonne of pollutant)	USD 58–372 (EUR 62–397) (3, 5)	USD 41–334 (EUR 44–357) (4, 5)	USD 46–293 (EUR 49–313) (5, 6)
Cost-determining parameters	Pressure drop, and potential costs for conveying dust		
Benefits	Savings in costs of raw materials when reuse/recycling is possible, for instance in the glass industry		

(1) [176, Schenk et al. 2009].
(2) On top of the investment costs.
(3) Cost data for 2002 [58, US EPA 2003]. Average currency conversion rate for 2002: EUR/USD = 0.9359.
(4) Cost data for 2002 [56, US EPA 2003]. Average currency conversion rate for 2002: EUR/USD = 0.9359.
(5) For pollutant loads of 9 g/Nm^3 and flow rates of between 1 700 000 Nm^3/h (minimum costs) and 3 500 Nm^3/h (maximum costs).
(6) Cost data for 2002 [57, US EPA 2003]. Average currency conversion rate for 2002: EUR/USD = 0.9359.
NB: NI = no information provided.

The cost estimates assume a conventional design under typical operating conditions and do not include auxiliary equipment such as fans and ductwork. Costs are primarily driven by the volumetric flow rate and pollutant loading of the waste gas stream. In general, a small unit controlling a low pollutant loading will not be as cost-effective as a large unit controlling a high pollutant loading.

Pollutants that require an unusually high level of control or that require the fabric filter bags or the unit itself to be constructed of special materials will increase the costs of the system.

Driving force for implementation
The driving forces for implementation include legal requirements and raw material savings.

Example plants
The technique is reported to be widely used in the chemical industry sector as well as in other sectors such as the food, drink and milk industries, the waste processing industry, the metal industry, waste incineration, large combustion plants, ceramics manufacturing and the glass industry.

Reference literature
[9, BASF 1999] [11, InfoMil 1999] [19, HMIP 1994] [56, US EPA 2003] [57, US EPA 2003] [58, US EPA 2003] [117, COM 2007] [154, Startin 2008] [176, Schenk et al. 2009]

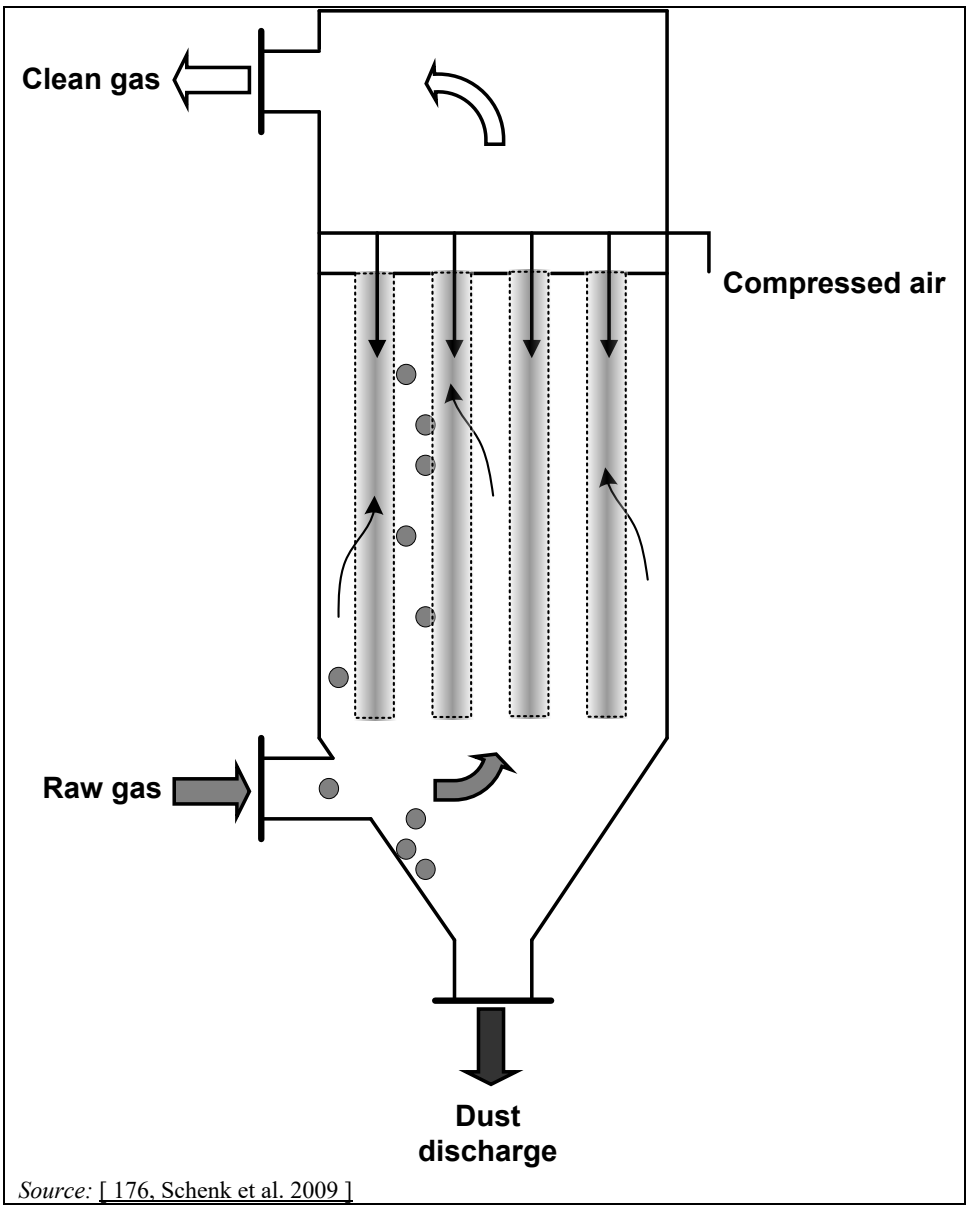
3.5.1.4.7 Ceramic and metal filters

Description
Ceramic filters
In a ceramic filter (see Figure 3.96), the contaminated gas is led through the filtering material, in a process comparable to that of a fabric filter. The difference with a fabric filter is that the filtering material is ceramic. There are also designs where acidic compounds such as HCI, NO_X, SO_X and dioxins are removed. In such a case, the filtering material is fitted with catalysts and the injection of reagents may be necessary (see Section 3.5.1.5.2).

The filtering material of a ceramic filter can be applied in many different forms. It is possible to convert the ceramic material into cloth, fibre felt, fibre elements, sinter elements or filter candles. Table 3.246 below gives an overview of the different applications.

Table 3.246: Overview of different filtering materials in ceramic filters

Filter medium	Filter cloth	Fibre felt	Fibre element	Sinter element
Design	Bag with supporting basket	Bag with supporting materials	Pipe, self-carrying	Pipe, candle, self-carrying
Surface weights (g/m^2)	1 000–2 000	2 500–3 000	2 000–4 500	12 500–22 800
Mechanical qualities	Flexible, not very grating-proof	Flexible, not very grating-proof	Semi-flexible, somewhat grating-proof	Stiff, grating-proof
Air transparency	High	Average	Average	Low
Source: [176, Schenk et al. 2009].				



Source: [176, Schenk et al. 2009]

Figure 3.96: Ceramic filter

Metal filters

In metal filters, surface filtration is carried out by sintered porous metal filter elements. Metal filters can withstand temperatures of up to 1 000 °C and pressure in excess of 69 bar.

Sintered metal filter media are typically applied in automatically regenerated filter systems, installed in processes where regular, conventional synthetic (textile) or glass fibre filter media are no longer suitable due to the excessively high operating temperature (> 300 °C). The elements can be easily reverse- (or pulse-) jet cleaned by means of compressed air, nitrogen or clean process gas, depending on the composition.

Sintered metal filter media supersede ceramic filter elements when it comes to mechanical strength and resistance against thermal shock. Ceramic filter media are very sensitive to temperature fluctuations.

Besides the high temperature resistance of the porous sintered metal filter elements, there is a wide range of materials available that can be selected for each specific process. The most commonly used materials are SS304, SS316, Inconel, Hastelloy and Fecralloy, dependent on the required chemical resistance.

Due to the high porosity, the differential pressure drop is typically very low (< < 10 mbar). Emission levels below < 1 mg/Nm^3 can be achieved.
Sintered metal filter elements are relatively expensive compared to other conventional filter media. However, due to their specific excellent properties, sintered porous metal filter elements are typically applied in heavy-duty, industrial applications, e.g. for emission reduction (mainly catalyst fines) at petrochemical plants as well as for solids removal from bottom products like Fluidised Catalytic Cracking Units and Coker Units. The mechanical and thermal strength of sintered porous metal media makes them very suitable for high-temperature processes, where lifetimes of > 4 years without unplanned stops need to be guaranteed [239, Hage 2009].

Achieved environmental benefits
Abatement efficiencies and emission levels associated with ceramic and metal filters are given in Table 3.247.

Table 3.247: Abatement efficiencies and emission levels associated with ceramic and metal filters

Pollutant	Ceramic filters		Metal filters	
	Abatement efficiency(1) (%)	Emission level (2) (mg/Nm^3)	Abatement efficiency (%)	Emission level (mg/Nm^3)
Dust (PM size not identified)	99–99.99 (3)	< 1 (4)–< 2 (3)	> 99.99 (5)	NI
Dioxins/furans (6)	99 (3)	NI	NI	NI
HCl	95 (3)	NI	NI	NI
SO_2	80 (3)	NI	NI	NI
NO_X	95 (3)	< 200 (3)	NI	NI

(1) Depending on the specific configuration, operational conditions and reagents. Values are based upon half-hourly averages [176, Schenk et al. 2009].
(2) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given should be used with extreme caution for permitting [176, Schenk et al. 2009].
(3) [176, Schenk et al. 2009].
(4) [117, COM 2007].
(5) [223, Pall Corporation 2009].
(6) Dioxins/furans in the gas phase can be abated when activated carbon is injected into the waste gas upstream of the filter.
NB: NI = no information provided.

Cross-media effects
Consumables associated with ceramic filters are given in Table 3.248.

Table 3.248: Consumables associated with ceramic filters

Consumable	Amount	Comments
Ceramic medium (m^2 per 1 000 Nm^3/h)	NI	–
Compressed air (kPa)	NI	Filter cleaning
Energy (kWh/1 000 Nm^3)	0.2–2	–
Pressure drop (kPa)	25	–

NB: NI = no information provided.
Source: [176, Schenk et al. 2009].

The separated dust – possibly mixed with precoating material – is the only residue. Its quantity depends on the dust content of the incoming gas stream. Depending on its source, the separated dust can be contaminated, e.g. dust originating from incineration might contain dioxins and/or heavy metals and their oxides. This type of dust might be classified as hazardous waste that should be disposed of accordingly.

Operational data
Design and maintenance [176, Schenk et al. 2009]
The most important design parameters are the following:

- Incoming gas flow.
- Working temperature and maximum temperature.
- Incoming gas composition.
- Fabric filter load (filter ratio). The fabric filter load is dependent on the type and nature of the cloth material, the dust load and the type and size of the particles. Examples are glass fibre: 60–120 m/h; and PTFE (Teflon): 80–100 m/h.
- The ease of cleaning and the design of the exterior, important for hygiene reasons in the food industry.

Ceramic filters require a relatively high level of maintenance and regular inspection in order to prevent the clogging and poor performance of the filtering elements. For these reasons, it may be decided to lower the process temperatures and to install fabric filters instead, for they are easier to maintain.

Applicability
Ceramic filters are mostly applied for dust removal at high temperatures, especially at combustion installations and gasification systems when coal is used as the fuel, in the waste processing industry, the plastics processing industry, the chemical industry and the glass industry.

Application limits and restrictions are given in Table 3.249.

Table 3.249: Application limits and restrictions associated with ceramic filters

Issue	Limits/restrictions
Typical waste gas flow (Nm^3/h)	300–1 800 000 ([1, 2])
Temperature (°C)	Ceramic filters are particularly adapted for high-temperature filtration (up to about 1 200 °C) and where temperature is variable or subject to surges which could damage conventional fabric media ([2, 3])
Pressure	~ 50 mbar higher or lower than atmospheric ([2])
Dust content (g/Nm^3)	< 20 ([2])
Particle properties	Sticky dusts need to be avoided ([2])
([1]) [58, US EPA 2003]. ([2]) [176, Schenk et al. 2009] ([3]) [154, Startin 2008].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.250.

Table 3.250: Advantages and disadvantages associated with ceramic filters

Advantages	Disadvantages
• In general, ceramic filters provide high abatement efficiencies for coarse and fine particles (ceramic filters generally achieve better efficiencies than fabric filters) • Efficiency and pressure drop of continuously cleaned filters are relatively unaffected by large changes in inlet dust loads • High resistance against abrasive wear from rough particles (for ceramic filters) • Dust is separated dry without using consumables. The separated dust might be reused in the preceding process or recycled • Residual emissions are virtually independent of the intake concentration • Relatively simple operation • Reliability • Modular construction • Can handle high and varying capacities • Can withstand acid and base chemicals	• Vulnerable (ceramic material) • Relatively high pressure drop • Less suitable for wet and/or sticky chemicals • There is an explosion risk in case of flammable chemicals • Baghouse fires are possible if very hot particles are released from furnaces or because of pyrophoric materials • Takes up a lot of space • Relatively high maintenance and operating costs (ceramic filters are more costly than fabric filters)

Economics

The lifespan of the filtering material is dependent on the design and application [176, Schenk et al. 2009]. Economics associated with ceramic filters are given in Table 3.251.

Table 3.251: Economics associated with ceramic filters

Type of costs	Costs
Investment costs (per 1 000 Nm^3/h)	30 000–55 000
Filter material costs (per 1 000 Nm^3/h)	NI
Operating costs (per 1 000 Nm^3/h)	about EUR 1 000
Waste treatment costs (per t)	EUR 75 (solid, non-hazardous) about EUR 250 (hazardous)
Labour (h/week)	NI
Cost-determining parameters	Gas flow, filtering material, surface pressure
Benefits	Savings in costs of raw materials when reuse/recycling is possible, for instance in the glass industry
NB: NI = no information provided. *Source:* [176, Schenk et al. 2009].	

The cost estimates assume a conventional design under typical operating conditions and do not include auxiliary equipment such as fans and ductwork. Costs are primarily driven by the volumetric flow rate and pollutant loading of the waste gas stream. In general, a small unit controlling a low pollutant loading will not be as cost-effective as a large unit controlling a high pollutant loading.

Pollutants that require an unusually high level of control or that require the unit itself to be constructed of special materials will increase the costs of the system.

Driving force for implementation
The driving forces for implementation include legal requirements and raw material savings.

Example plants
The technique is reported to be widely used in the chemical industry sector as well as in other sectors such as the food, drink and milk industries, the waste processing industry, the metal industry, waste incineration, large combustion plants, ceramics manufacturing and the glass industry.

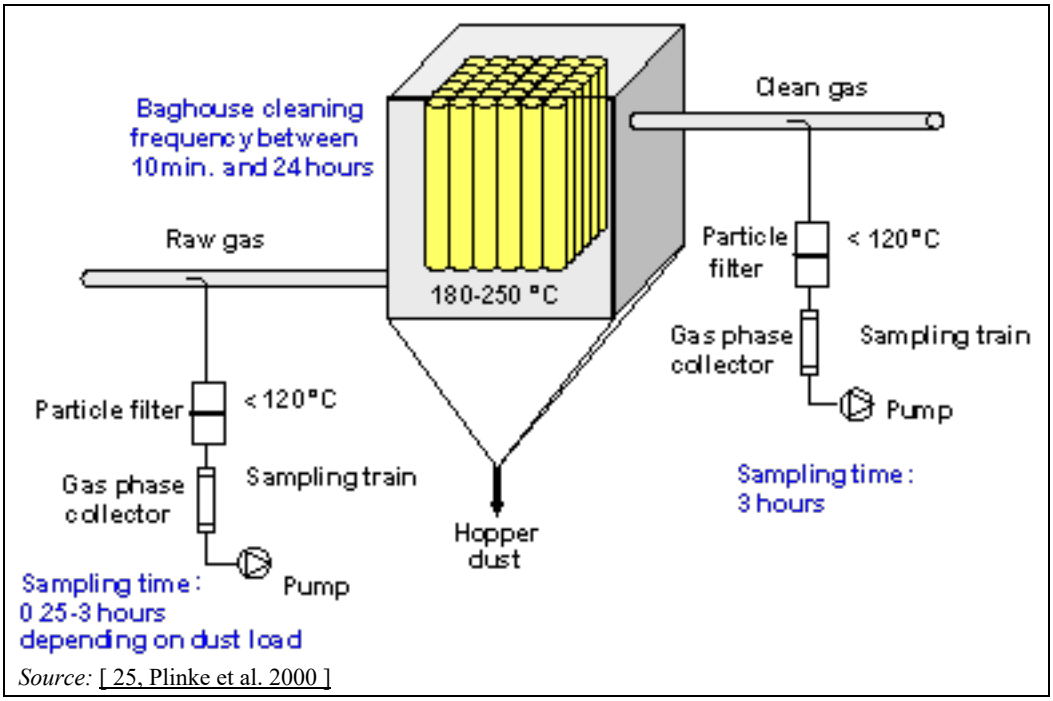
Reference literature
[9, BASF 1999] [11, InfoMil 1999] [19, HMIP 1994] [56, US EPA 2003] [57, US EPA 2003] [58, US EPA 2003] [117, COM 2007] [154, Startin 2008] [176, Schenk et al. 2009] [223, Pall Corporation 2009] [239, Hage 2009]

3.5.1.4.8 Catalytic filtration

Description
Catalytic filtration is the elimination of gaseous compounds accompanied by particulate separation. It is comparable to the operation of fabric and ceramic filters (see Section 3.5.1.4.7). The distinction is between the filter materials, the catalytic filter being loaded with a catalyst (normally a titanium/vanadium-based catalyst) that destroys pollutants by catalytical gas reaction (e.g. to oxidise dioxins and furans or to reduce NO_X when ammonia or urea is injected). The catalyst is also effective at oxidising VOCs where the operating temperature is sufficiently high (> 220 °C) [154, Startin 2008]. The separated dust is removed and recycled/reused or disposed of separately.

The catalyst filter can consist of an expanded polytetrafluoroethylene (ePTFE) membrane, laminated to a catalytic felt substrate. It can also be made using rigid low-density ceramic filter elements (also called candles) incorporating an integral catalyst [154, Startin 2008].

The catalyst is inserted into the felt substrate. The catalytic filter is installed as a module in a baghouse, shown in Figure 3.97, in such a way that it can easily be fitted to an existing plant.



Source: [25, Plinke et al. 2000]

Figure 3.97: Catalytic filter baghouse, including sampling trains

When combined with neutralisation (with the injection, e.g. of sodium bicarbonate or lime, upstream of the catalytic filter) and adsorption systems (downstream of the ceramic and catalytic filters), catalytic filtration can be used to abate acid pollutants (e.g. HCl, SO_2, HF) and heavy metals, in addition to dust, NO_X and dioxins and furans (see Section 5.2.2).

Achieved environmental benefits

Abatement efficiencies and emission levels associated with catalytic filtration are given in Table 3.252.

Table 3.252: Abatement efficiencies and emission levels associated with catalytic filtration

Pollutant	Abatement efficiency (%)	Emission level ([1])	Comments
Dust (PM size not identified)	NI	< 1 mg/Nm³ ([2])	Typical
	> 99 ([3])	NI	Treatment of an incinerator/oxidiser off-gas
NO_X	NI	NI	–
VOCs	NI	NI	–
PCDDs/PCDFs (TEQ)	> 99 ([2, 4])	< 0.004–0.040 ng/Nm³ ([2])	Waste incinerators/oxidisers
	NI	< 0.075 ng/Nm³ ([2])	–

([1]) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given should be used with extreme caution for permitting [176, Schenk et al. 2009].
([2]) Information from manufacturer.
([3]) Results from a full-scale pilot plant [154, Startin 2008].
([4]) Up to 99.8 % observed.
NB: NI = no information provided.

Cross-media effects

The separated dust possibly mixed with acid gas sorbent material is the only residue for which disposal is required. The filtered dust contains up to 90 % fewer dioxins and furans than when activated carbon is used. The dust is normally classified as non-hazardous waste.

The main utilities and consumables are given in Table 3.253.

Table 3.253: Consumables associated with catalytic filtration

Consumable	Amount	Comments
Filter material	NI	Working life of filter and catalyst about 5 years or even longer
Catalyst	NI	
Energy (kWh/1 000 Nm³)	NI	–
Pressure drop (kPa)	NI	–
NB: NI = no information provided.		

Operational data

Monitoring [19, HMIP 1994]

Performance and maintenance should be monitored carefully. The mass emission needed to assess the performance of the filter can be determined by monitoring the particulate concentration in the effluent waste gas stream, using an isokinetic sampling probe or a meter based, for example, on UV/visible opacity, beta rays or particle impingement. Catalyst activity can be monitored by testing an individual filter removed from the baghouse. If there are reasons

to suspect a fall in catalytic activity, monitoring of dioxins and furans via stack sampling can be performed.

Temperature and pressure drop across the bag filter need to be routinely monitored. The latter is used to indicate whether it is necessary to begin the cleaning cycle. Bag filters should be inspected regularly to identify any deterioration in the filter housing or filters. Hence access to the filter should be available.

Applicability
Catalytic filtration is used to separate particulates and eliminate hazardous contaminants from the gaseous phase. The chief contaminants this technique is applied for are dioxins and furans (PCDDs/PCDFs). However, other contaminants such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated benzenes, polychlorinated biphenyls (PCBs), VOCs and chlorinated phenols can be eliminated as well.

Application limits and restrictions are given in Table 3.254.

Table 3.254: Application limits and restrictions associated with catalytic filtration

Issue	Limits/restrictions
Recommended continuous operating temperature range	160–260 ºC ([1]) if fabric is used as the filter medium. Up to 450 ºC if ceramic is used as the filter medium
Ammonia content	< 200 ppm
Sulphur oxides content	< 50 ppm
Moisture content	5–35 %
Filtration velocity	48–84 m/h
Critical substances	Deactivation of the catalyst, e.g. by arsenic, potassium, calcium, sulphur
([1]) The upper limit of the temperature range is determined by the maximum continuous operating temperature of the filter medium (260 ºC). The recommended maximum operating temperature is 250 °C to avoid over-temperature spikes. The lower limit of the temperature range is determined by the temperature at which dioxins and furans are adequately destroyed. Successful testing has been conducted at temperatures as low as 155 °C.	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.255.

Table 3.255: Advantages and disadvantages associated with catalytic filtration

Advantages	Disadvantages
• Destruction of hazardous gaseous compounds without contaminated residues • Reduction in the total release of hazardous pollutants to the environment • Easily retrofittable • No additional operating and maintenance costs • No additional solid waste to be disposed of • No change in standard operating procedures • Cost comparable to using powdered activated carbon	• Restricted to a maximum continuous operating temperature of 260 ºC if fabric is used as the filter medium, and up to about 450 ºC if ceramic is used as the filter medium • Although the filter removes organics in general, and dioxins and furans specifically at all temperatures, a minimum continuous operating temperature of about 155 °C is recommended for the adequate destruction of dioxins and furans. At lower temperatures, they are adsorbed by the catalyst

Economics
Some cost elements can be found in Section 5.2.2.

Driving force for implementation
Driving forces for implementation include:

- reducing the costs of abatement and increasing depollution efficiency;
- fulfilling environmental legislation.

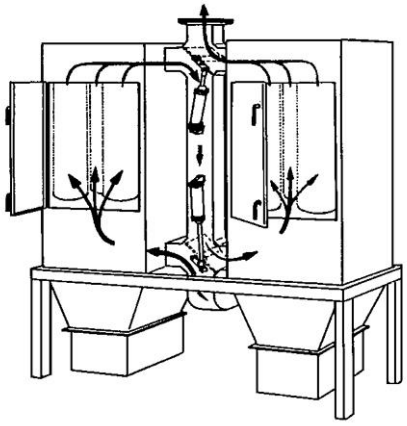
Example plants
The technique is reported to be used for waste incineration and the processing of metals.

Reference literature
[19, HMIP 1994] [25, Plinke et al. 2000] [154, Startin 2008]

3.5.1.4.9 Two-stage dust filter

Description
The two-stage dust filter contains metal gauze as the filter material. A filter cake is built up in the first filtration stage and the actual filtration takes place in the second stage. Depending on the pressure drop across the filter, the second stage is cleaned and the system switches between the two stages (step one becomes the second and vice versa). A mechanism to remove the filtered dust is integrated into the system. The dust drops to the bottom of the chamber where it has to be removed. An example is shown in Figure 3.98.

Since metal gauze has a larger load capacity than a fabric filter, less filter area (i.e. less filter material) is required. This advantage, however, is usually negated because of the two-stage system.

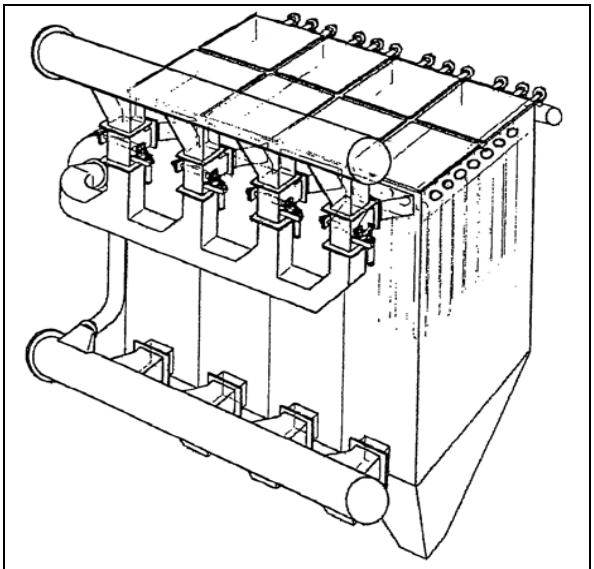


Source: [11, InfoMil 1999]

Figure 3.98: Two-stage dust filter

A special variant is the metal mesh filter with recaking process, which is illustrated in Figure 3.99. This filter is constructed to overcome the loss of filtration efficiency after cleaning by re-establishing the base cake before allowing the cleaned element back into the gas stream. Under normal operation, the filter works with only some of the filter chambers, while the others are on standby (in the example three chambers are working, the fourth is on standby). The filter continues in this mode until a cleaning cycle has been signalled. Then the previously cleaned and recaked standby chambers come online. The chamber needing cleaning is taken offline and isolated for pulse cleaning, and the dust collected in the dust hopper below. When the cleaning process is finished, the dust-laden gas is circulated to the recently cleaned filter without being released to the outlet. This mode enables the re-establishing of a full filter cake on the cleaned filter while the other chambers are used as backup filters to control leakages. When the recaking

is complete, the chamber switches to standby mode to replace the next chambers that need cleaning.



Source: [95, Parftec 1999]

Figure 3.99: Metal mesh filter with recaking process

Systems with an elevated risk, such as of explosion and fire, have to be equipped with safety facilities, e.g. an explosion hatch or sprinkler system.

Achieved environmental benefits
Emission levels associated with two-stage dust filters are given in Table 3.256.

Table 3.256: Emission levels associated with two-stage dust filters

Pollutant	Emission level ([1]) (mg/Nm^3)
Dust (PM size not identified)	1–20
([1]) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given should be used with extreme caution for permitting. *Source:* [176, Schenk et al. 2009].	

The dust emission of a two-stage dust filter with metal gauze as the filter medium is virtually independent of the inlet load.

Cross-media effects
Consumables associated with two-stage dust filters are given in Table 3.257.

Table 3.257: Consumables associated with two-stage dust filters

Consumable	Amount	Comments
Filter material (metallic gauze or mesh)	NI	–
Compressed air (0.3–0.7 MPa)	NI	Filter cleaning
Energy (kWh/1 000 Nm^3)	1.5	–
Pressure drop (kPa)	0.5–2.5	–
NB: NI = no information provided. *Source:* [11, InfoMil 1999].		

The separated dust is the only residue. Its quantity depends on the dust content of the incoming gas. Depending on its source, the separated dust can be contaminated, e.g. dust originating from incineration might contain dioxins and/or heavy metals and their oxides. This type of dust might be classified as hazardous waste that has to be disposed of accordingly.

Operational data

Design and maintenance

The most important design parameters are the incoming gas flow and speed when travelling through the filtering material and the filters. Because this filtering material can handle a bigger load than a conventional fabric filter, less filtering surface is required which may result in gains in space. However, because of the fact that this is a two-stage system this advantage is nullified. It is claimed that the additional space in the two-stage system is entirely compensated by the higher filter load.

Monitoring [19, HMIP 1994]

Performance and maintenance have to be carefully monitored. The performance of a two-stage dust filter can be determined by monitoring the particulate concentration in the effluent waste gas stream, using an isokinetic sampling probe or a meter based, for example, on UV/visible opacity, beta rays or particle impingement.

Temperature and pressure drop across the fabric filter need to be routinely monitored. The latter is used to indicate when the cleaning cycle has to start. Fabric filters should be inspected regularly to identify any deterioration of filter material and housing. Hence, access to the filter should be available.

Applicability

Primarily the two-stage dust filter is operated to remove particulate matter. In combination with injection systems (including adsorption, semi-dry lime injection), it can also be used to remove specific gaseous contaminants.

Application limits and restrictions are given in Table 3.258.

Table 3.258: Application limits and restrictions associated with two-stage dust filters

Issue	Limits/restrictions
Typical waste gas flow (Nm^3/h)	Up to 75 000 per module ([1])
Temperature (°C)	Up to approximately 500
Pressure	Atmospheric ([1])
Pressure drop (mbar)	~ 25 ([2])
Dust content (g/Nm^3)	No restrictions
([1]) [11, InfoMil 1999]. ([2]) [176, Schenk et al. 2009].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.259.

Table 3.259: Advantages and disadvantages associated with two-stage dust filters

Advantages	Disadvantages
• High abatement efficiency for dust • Material recovery is possible • Ventilated air reusable as intake air • Modular structure • Filtering material rarely needs replacement; steel-only design • Filter load higher than for a fabric or a compact filter • Also applicable for damp, sticky, fibrous or static dust • Can withstand high temperatures (resistant to fire damage) • Offers the possibility of heat recovery (when operated at higher temperatures)	• Higher costs, compared to fabric and compact filter, when used under ambient temperature • Frequent switching between the two compartments (with a normal two-stage filter) • Valve control necessary in a dusty environment • There is an explosion risk

Economics
Economics associated with two-stage dust filters are given in Table 3.260.

Table 3.260: Economics associated with two-stage dust filters

Type of costs	Costs	Comments
Investment costs (per 1 000 Nm^3/h)	EUR 40 000	–
Operating costs: Labour (h/week) Utilities (kWh/1 000 Nm^3/h)	 ~ 2 ~ 1.5	–
Waste treatment (EUR/t)	150–250	For toxic waste
Cost-determining parameters	Gas flow, pressure drop, waste treatment	
Benefits	Savings in costs of raw materials when reuse/recycling is possible	
NB: NI = no information provided. *Source:* [176, Schenk et al. 2009].		

Driving force for implementation
The driving forces for implementation include legal requirements and raw material savings.

Example plants
The technique is reported to be widely used in the chemical industry sector as well as in other sectors such as the waste processing industry and refineries.

Reference literature
[11, InfoMil 1999] [19, HMIP 1994] [95, Parftec 1999] [176, Schenk et al. 2009]

3.5.1.4.10 Absolute filter

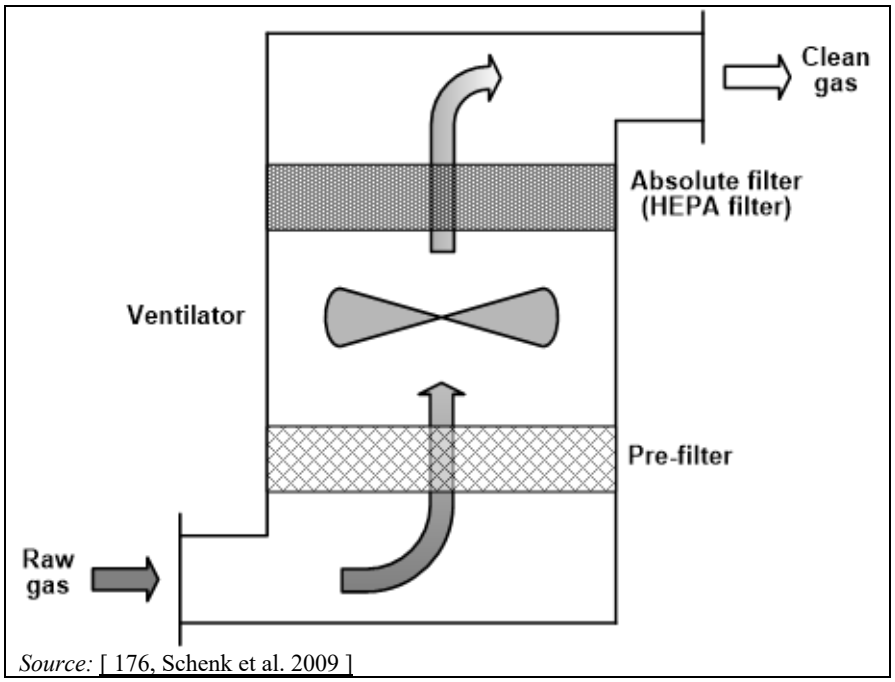
Description
In absolute filters (e.g. HEPA = high-efficiency particle air filter, ULPA = ultra-low penetration air filter), the filter medium is paper or matted glass fibre with a high packing density. The waste gas stream is passed through the filter medium, where particulate matter is collected. The dust cake that forms on the filter medium can increase collection efficiency. The filter medium is pleated to provide a smaller A/C ratio (volume flow rate to surface area).

The most common designs are a box filter cell and a cylindrical filter cell. In a box cell, the pleated medium is placed in a rigid, square frame constructed of wood or metal. The air flows from the front to the back of the filter. In a cylindrical filter cell, a metal cap seals the medium at one end. The air flows from the outside to the inside of the filter.

The filter can be mounted directly in the duct or in a separate housing. It requires prefiltering for large diameter particulate matter, hence absolute filter systems are generally the final component in a removal system for particulate matter. This is especially important when the aim is to filter ultrafine or specific nanoparticles arising, for example, from nanomaterial manufacturing processes.

The number of filter cells used in a particular system is determined by the A/C ratio, the selection of which is based on the particulate loading characteristics and the pressure drop across the filter medium. A practical application of fibrous media filters requires the use of large media areas to minimise the pressure drop across the filter. The paper and non-woven filter media used have a larger pressure drop across the filter than the woven fabrics used in fabric filters. For this reason, absolute filters are mainly used at lower airflow rates and lower particulate loadings than baghouse designs. Once the airflow rate through the filter system decreases to an unacceptable point, the filter must be replaced. They are generally not cleaned, because the cleaning action may cause leakage of the filter medium.

A schematic of an absolute filter is shown in Figure 3.100.



Source: [176, Schenk et al. 2009]

Figure 3.100: Absolute filter

Achieved environmental benefits

Absolute filters are applicable for the removal of dust particles of $PM_{0.12–0.3}$, nanoparticles (diameter between 0.1 µm and 0.001 µm) and for toxic or dangerous particles, like most heavy metals. Absolute filters are often used for the filtration of inside air in locations where a good air quality is necessary.

Abatement efficiencies and emission levels associated with absolute filters are given in Table 3.261.

Table 3.261: Abatement efficiencies and emission levels associated with absolute filters

Pollutant	Abatement efficiency ([1]) (%)	Emission level (mg/Nm^3)
PM	> 99.999 ([2])	> 0.000 1 ([3])
$PM_{0.01}$	> 99.99 ([2, 4])	NI
$PM_{0.1}$	> 99.999 9 ([4]) > 99.999 ([2])	NI
$PM_{>0.3}$	> 99.97 ([2])	NI
$PM_{>0.12}$	> 99.999 5 ([5])	NI
([1]) Depending on the specific configuration and working conditions [176, Schenk et al. 2009]. ([2]) [176, Schenk et al. 2009]. ([3]) [9, BASF 1999]. ([4]) [42, US EPA 2003]. ([5]) Using the ULPA filter variant [176, Schenk et al. 2009]. NB: NI = no information provided.		

Cross-media effects

Consumables associated with absolute filters are given in Table 3.262.

Table 3.262: Consumables associated with absolute filters

Consumable	Amount
Filter material (e.g. paper, glass fibre)	NI
Energy (kWh/1 000 Nm^3)	< 0.1
Pressure drop (kPa)	0.05–0.25
NB: NI = no information provided. *Source:* [11, InfoMil 1999].	

The loaded filter elements should be disposed of as waste. Each module can absorb approximately one kg of dust.

Operational data

Design and maintenance

Absolute filters are the last filtering phase for the removal of dust. Prior to the absolute filter, coarse particles are removed by using another system, e.g. an ESP (see Section 3.5.1.4.4) or a fabric filter (see Section 3.5.1.4.7). Parameters that determine the design of the mechanical aspect and the casing of absolute filters are temperature and pressure. With the most common designs, the filtering units are either right-angled or cylindrical in shape. The filter is folded in order to enlarge the surface.

Monitoring [19, HMIP 1994]

Performance and maintenance have to be carefully monitored. The mass emissions to assess the performance of an absolute filter can be determined by monitoring the particulate concentration in the effluent waste gas stream, using an isokinetic sampling probe or a meter based, for example, on UV/visible opacity, beta rays or particle impingement.

Temperature and pressure drop across the fabric filter need to be routinely monitored. When the pressure drop reaches a point that prevents adequate airflow, the filter should be replaced and disposed of.

Applicability

Absolute filters are typically applicable to submicron particulate matter of $PM_{0.12–0.3}$ as well as hazardous air pollutants that are in particulate form, such as most heavy metals (except mercury). Some absolute filters can even abate nanoparticles (diameter between 0.1 µm and 0.001 µm).

Absolute filters are best applied in situations where high collection efficiency of submicron particulate matter is required, and where toxic and/or hazardous particulate matter cannot be cleaned by other filters, e.g. chemical and biological material. They are installed as the final component in a collection system, downstream from other devices such as ESP or baghouses.

Application limits and restrictions are given in Table 3.263.

Table 3.263: Application limits and restrictions associated with absolute filters

Issue	Limits/restrictions
Waste gas flow (Nm^3/h)	100–360 per module ([1, 2])
Temperature (°C)	< 200 ([1, 2]) (commercial HEPA) < 530 ([1, 2]) (ceramic or glass packing) Above dew point of waste gas
Pressure	Atmospheric ([1])
Pressure drop (mbar)	NI
Dust content (g/Nm^3)	1–30 ([1, 2]) < 2 ([3])
Relative humidity (%)	< 95 ([1, 2])
([1]) [176, Schenk et al. 2009]. ([2]) [42, US EPA 2003]. ([3]) [9, BASF 1999]. NB: NI = no information provided.	

Absolute filters require prefiltering to remove large particulate matter (such as cyclones or Venturi scrubbers to reduce large PM or standard baghouse or cartridge filters to filter out particulate matter > $PM_{2.5}$).

Advantages and disadvantages are given in Table 3.264.

Table 3.264: Advantages and disadvantages associated with absolute filters

Advantages	Disadvantages
• Abatement of submicron particles of fine dust is possible • Very high abatement efficiency with very low residual emission • Outlet air is very clean and can be recirculated within the plant • Modular structure • Not sensitive to small fluctuations in the waste gas stream • Relatively simple operation • Usually not sensitive to corrosion problems	• Care has to be taken with explosive hazards • High maintenance and frequent filter replacement required • Not suitable for the abatement of wet dust • Not suitable for high dust loads (except if prefiltration is carried out) • Glass fibre medium is not suitable for waste gases which contain alkalis

Economics

Economics associated with absolute filters are given in Table 3.265.

Table 3.265: Economics associated with absolute filters

Type of costs	Costs	Comments
Investment costs (per 1 000 Nm^3/h)	EUR 2 400–3 200 ([1])	–
Annual operating costs	EUR (2 500 + 60 × flow/1 000) ([2])	Application-specific
Labour	About 2 hours per week	–
Annual consumables (per 1 000 Nm^3/h)	EUR 100–190 ([1])	–
Cost-determining parameters	Gas flow, filtering material	
	None	
([1]) [176, Schenk et al. 2009]. ([2]) [11, InfoMil 1999]. NB: NI = no information provided.		

Driving force for implementation
The driving forces for implementation include legal requirements and raw material savings.

Example plants
The technique is reported to be used in the chemical industry sector as well as in other sectors such as the pharmaceutical and biochemical industry, the food industry, the photographic industry, the electronic sector and the nuclear industry.

Reference literature
[9, BASF 1999] [11, InfoMil 1999] [19, HMIP 1994] [42, US EPA 2003] [176, Schenk et al. 2009]

3.5.1.4.11 High-efficiency air filter (HEAF)

Description
A HEAF is a flat-bed filter in which aerosols combine into droplets. Highly viscous droplets remain on the filter fabric and can eventually clog the filter. When a preset value of pressure difference is reached, the filter fabric has to be replaced by a new, clean filter, which can be exchanged during continuous operation, because the filter fabric is set on a roll. The treated waste gas leaves the treatment device via a mist filter (see Section 3.5.1.4.12), which separates the entrained layer of viscous droplets.

Additionally, a droplet separator is implemented for droplets with low viscosity. The design of the secondary droplet separator can be a lamellar-type separator (inertia separator) or a mist filter (see Section 3.5.1.4.12).

Achieved environmental benefits
Abatement efficiencies associated with high-efficiency air filters are given in Table 3.266.

Table 3.266: Abatement efficiencies associated with high-efficiency air filters

Pollutant	Abatement efficiency (%)
Droplets	99
Aerosols	99
Source: [11, InfoMil 1999].	

Cross-media effects
Consumables associated with high-efficiency air filters are given in Table 3.267.

Table 3.267: Consumables associated with high-efficiency air filters

Consumable	Amount
Filter material	NI
Energy (kWh/1 000 Nm^3)	< 0.1
Pressure drop (kPa)	8
NB: NI = no information provided. *Source:* [11, InfoMil 1999].	

Residues to be disposed of are the loaded filter rolls which contain the contaminants separated as droplets, aerosols and dust. They should be disposed of as chemical or hazardous waste and are usually sent to waste incineration.

Operational data
No information provided.

Applicability
HEAF are normally applied to remove aerosols such as oil, plasticisers and condensable VOCs.

Application limits and restrictions are given in Table 3.268.

Table 3.268: Application limits and restrictions associated with high-efficiency air filters

Issue	Limits/restrictions
Typical waste gas flow (Nm^3/h)	Up to 25 000
Pressure	Atmospheric
Source: [11, InfoMil 1999].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.269.

Table 3.269: Advantages and disadvantages associated with high-efficiency air filters

Advantages	Disadvantages
• Continuous process • Suitable for highly viscous droplets	• High pressure drop

Economics
Economics associated with high-efficiency air filters are given in Table 3.270.

Table 3.270: Economics associated with high-efficiency air filters

Type of costs	Costs	Comments
Investment costs (per 1 000 Nm^3/h)	EUR 5 700–8 000	–
Operating costs (per 1 000 Nm^3/h)	About EUR 3 000	About 2.5 hours per week
Source: [11, InfoMil 1999].		

Driving force for implementation
The driving forces for implementation include legal requirements and raw material savings.

Example plants
No information provided.

Reference literature
[11, InfoMil 1999]

3.5.1.4.12 Mist filter

Description
The most common mist filters (mist eliminators, demisters) are mesh pad filters. Mesh pad filters usually consist of woven or knitted metallic or synthetic material monofilament in either a random or specific configuration and are operated as deep-bed filtration, which takes place over the entire depth of the filter. Solid dust particles remain in the filter until it is saturated and thus has to be cleaned by flushing. When the mist filter is used to collect droplets and/or aerosols, it is usually self-cleaning, drained by the liquid. It works by mechanical impingement and is velocity-dependent. Baffle angle separators are also commonly used as mist filters.

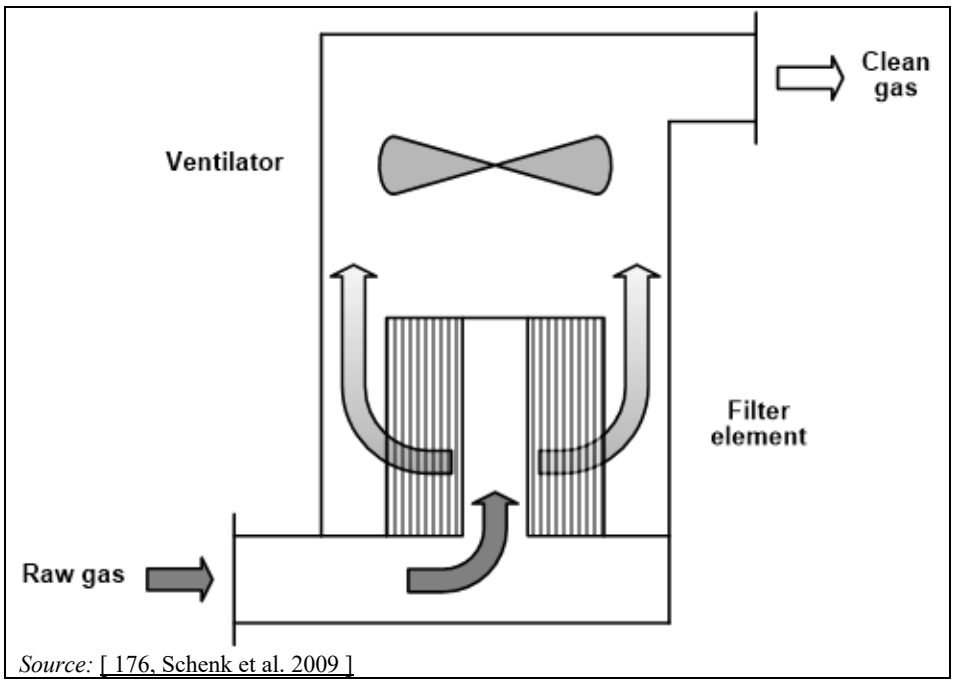
The basis for the filter dimension is the waste gas flow rate, the outlet contents and the filter load.

Mist filters are designed to remove specific particle sizes. Because of the plugging potential of high-efficiency mesh pads, regular washing is necessary. If washing is neglected, the contaminants can solidify deep inside the pads and further pad flushing becomes ineffective.

Most mist filters incorporate access doors to facilitate the cleaning process. Special care should be taken with reinstalling the media into the vessel to ensure that they properly fit and make certain that no gaps remain between the media and the vessel wall. Because of the high pressure drop across the mesh pad, gaps, however small, can create a bypass for the waste gas stream to avoid the filter.

Demisters often form an integrated part of other techniques, for example gas scrubbers.

A schematic of a typical mist filter is shown in Figure 3.101.



Source: [176, Schenk et al. 2009]

Figure 3.101: Mist filter

Achieved environmental benefits

Abatement efficiencies associated with mist filters are given in Table 3.271.

Table 3.271: Abatement efficiencies associated with mist filters

Pollutant	Abatement efficiency (1) (%)	Comments
Dust, droplets and aerosols	99	Filtering elements with a small mesh for the removal of dust (1–3 µm) are more efficient for the smallest drops, but the chance of clogging increases. Remaining emissions would consist of a scrubbing liquid with removed dust and polluted filtering material

(1) Efficiency depends on the specific plant configuration and operational conditions; the performances indicated are based upon half-hourly averages.

Source: [176, Schenk et al. 2009].

Smaller monofilaments and tighter voids in mesh pads are more efficient in removing smaller particles (sizes 1–3 µm), but they have a greater potential for plugging and require more care and maintenance. The most effective mesh pad has a filament diameter and void space large enough to minimise plugging potential and has a functional liquid drainage capacity. This mesh pad configuration is usually effective on particles of 5–10 µm in diameter.

Cross-media effects

Consumables associated with mist filters are given in Table 3.272.

Table 3.272: Consumables associated with mist filters

Consumable	Amount	Comments
Filter material	NI	–
Washing liquid	NI	For cleaning
Energy (kWh/1 000 Nm^3)	NI	–
Pressure drop (kPa)	2.5	Normal
	9.0	Large loads
NB: NI = no information provided. *Source:* [176, Schenk et al. 2009].		

Residues to be disposed of are the washing liquid, which contains filtered dust and the loaded filter material. The washing liquid should either undergo waste water treatment or should be disposed of as waste, e.g. incinerated. When the mist filter is installed after a wet scrubber, the washing liquid is usually recycled to the scrubber.

Operational data

Monitoring

The pressure drop of each individual stage of the mist filter needs to be monitored, e.g. by magnehelic or photohelic gauges.

Applicability

Mist filters are used to remove misty pollutants, such as droplets and aerosols. When the filter material is cleaned *in situ*, they are also applicable to solid particles that are soluble in liquids. Owing to clogging, they are less suitable for solid dusts and greasy vapours. They protect equipment from solid/liquid dust particles and prevent wear and friction on blower bearings and housings.

High-efficiency mist filters can be used as primary devices. They are an increasingly viable option with regard to removal efficiency, water savings and economics in many processes that involve mists such as sulphuric acid, nickel compounds, sodium hydroxide, nitric acid and chromium compounds. Multi-stage mist filters to control mist emissions have been tested with good results. The rationale for using these kinds of filters is to collect most of the particles in the first stage, thereby protecting the subsequent stages that are designed to handle the smaller particles. A good way to accomplish this is a three-stage or four-stage unit, using a monofilament and voids configuration in the first stages and gradually decreasing the monofilament size and voids downstream from stage to stage. Each stage is flushed with fresh water. Individual drain chambers should be used to prevent the wash water with the highest concentration of contaminants from flowing into the next stage.

As secondary devices, mist filters are widely used as the final stage of wet scrubbers to prevent re-entrained scrubbing solution being carried into the clean gas discharging into the air. A mist filter is situated at the top of the column to collect the droplets, which coalesce and fall back into the column. The design of the mist filter is critical if low pollutant concentrations (high control efficiencies) are to be achieved and if solvent losses in absorbers, scrubbers (see Section 3.5.1.2.4) or distillation equipment (see Section 3.3.2.3.4.14) need to be reduced.

Application limits and restrictions are given in Table 3.273

Table 3.273: Application limits and restrictions associated with mist filters

Issue	Limits/restrictions
Typical waste gas flow (Nm^3/h)	Up to 150 000
Temperature (°C)	< 170
Pressure (mbar)	NI
Dust content (mg/Nm^3)	< 1
Aerosols level	A few g/Nm^3
NB: NI = no information provided. *Source:* [176, Schenk et al. 2009].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.274.

Table 3.274: Advantages and disadvantages associated with mist filters

Advantages	Disadvantages
• Self-cleaning systems for the collection of liquids • Suitable for filtration of liquid aerosols, also as a primary device	• The cleaning of the filter results in a contaminated washing liquid • Possibility of high pressure drop when separating solid dust particles • Clogging risk due to presence of dust particles and fatty fumes

Economics

Economics associated with mist filters are given in Table 3.275.

Table 3.275: Economics associated with mist filters

Type of costs	Costs	Comments
Investment costs (per 1 000 Nm^3/h)	EUR < 2 300	–
Operating costs	EUR 2 500 + (450 × flow/1 000)	–
Labour	Approximately 2 hours per week	–
Consumables (per year and per 1 000 Nm^3/h)	EUR 250–600	Filtering material
Cost-determining parameters	Gas flow, pressure drop, filtering element	
Benefits	None	
NB: NI = no information provided. *Source:* [176, Schenk et al. 2009].		

Driving force for implementation

Driving forces for implementing mist filters are reduction of aerosols and droplets, protection of equipment from solid/liquid dust particles and prevention against wear and friction on blower bearings and housings.

Example plants

The technique is reported to be used in the chemical industry sector as well as in other sectors such as the textile industry, the food industry and the plastics processing industry.

Reference literature

[176, Schenk et al. 2009]

3.5.1.5 Recovery and abatement techniques for inorganic compounds

3.5.1.5.1 Overview

Techniques to recover/abate SO_X (flue-gas desulphurisation = FGD), HF, and HCl include:

- wet scrubbing (see Sections 3.5.1.2.4 and 3.5.1.4.5);
- sorbent injection (see Section 3.5.1.5.2).

Techniques to abate NO_X include:

- selective reduction, catalytic (SCR) or non-catalytic (SNCR) (see Section 3.5.1.5.3);
- non-selective catalytic reduction (NSCR) (see Section 3.5.1.5.4).

3.5.1.5.2 Sorbent injection

Description
The reaction principle of sorbent injection is the introduction of reactive material to, and its dispersion in, the waste gas stream. This material reacts with SO_X species to form a solid which has to be removed afterwards from the waste gas stream (often with a filter, e.g. bag filter).

The most frequently used sorbents are:

- limestone and its derivatives;
- dolomite and its derivatives;
- sodium hydrogen carbonate (sodium bicarbonate);
- sodium carbonate (soda ash).

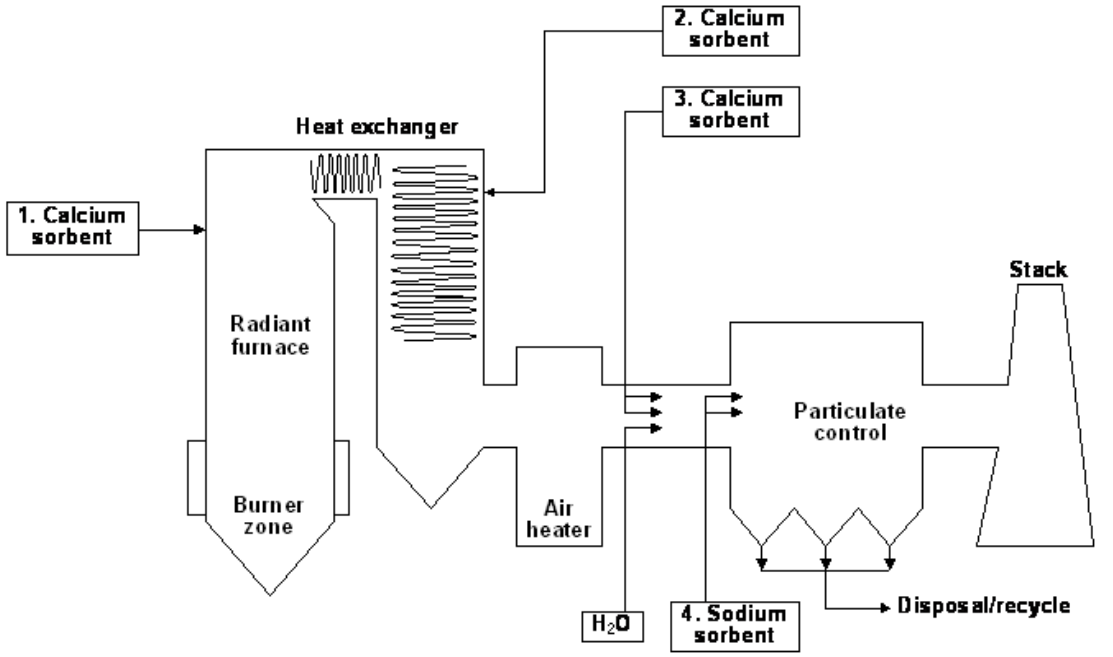
The choice of the sorbent depends on the process conditions (temperature, flow rate, humidity, pollutant contents) and its availability.

These sorbents are also effective in removing other acid gases, particularly hydrogen chloride (HCl) and fluoride (HF). If these acid gases are intended to be recovered, the waste gas needs to be pretreated (water scrubbing, see Section 3.5.1.2.4).

There are three types of sorbent injection techniques:

- dry sorbent injection;
- semi-dry (or semi-wet) sorbent injection;
- wet sorbent injection (see also Section 3.5.1.2.4).

With **dry sorbent injection**, the fine powdered sorbent (when sodium bicarbonate is used, it is often ground on site to the optimal granulometry) is either injected into the waste gas stream or added to a reaction tower, the latter being the more efficient method. The sorbent can be injected into the waste gas stream at various positions according to the temperature and conditions at which it is most reactive. This is illustrated in Figure 3.102.



Source: [19, HMIP 1994]

Figure 3.102: Dry sorbent injection for sulphur dioxide removal (injection positions)

Commonly used injection positions and adequate sorbents are [19, HMIP 1994]:

- furnace injection of limestone at temperatures between 1 100 °C and 1 250 ºC;
- heat exchanger injection of slaked lime at temperatures of approximately 550 ºC;
- post-furnace injection of slaked lime at relatively high humidity at temperatures of 5–15 ºC above flue-gas saturation;
- post-furnace injection of sodium-based compounds, e.g. sodium bicarbonate, between the heat exchanger and the particulate abatement device, at a temperature range between 140 ºC and 250 ºC or, when the filter medium allows it, up to 400 °C.

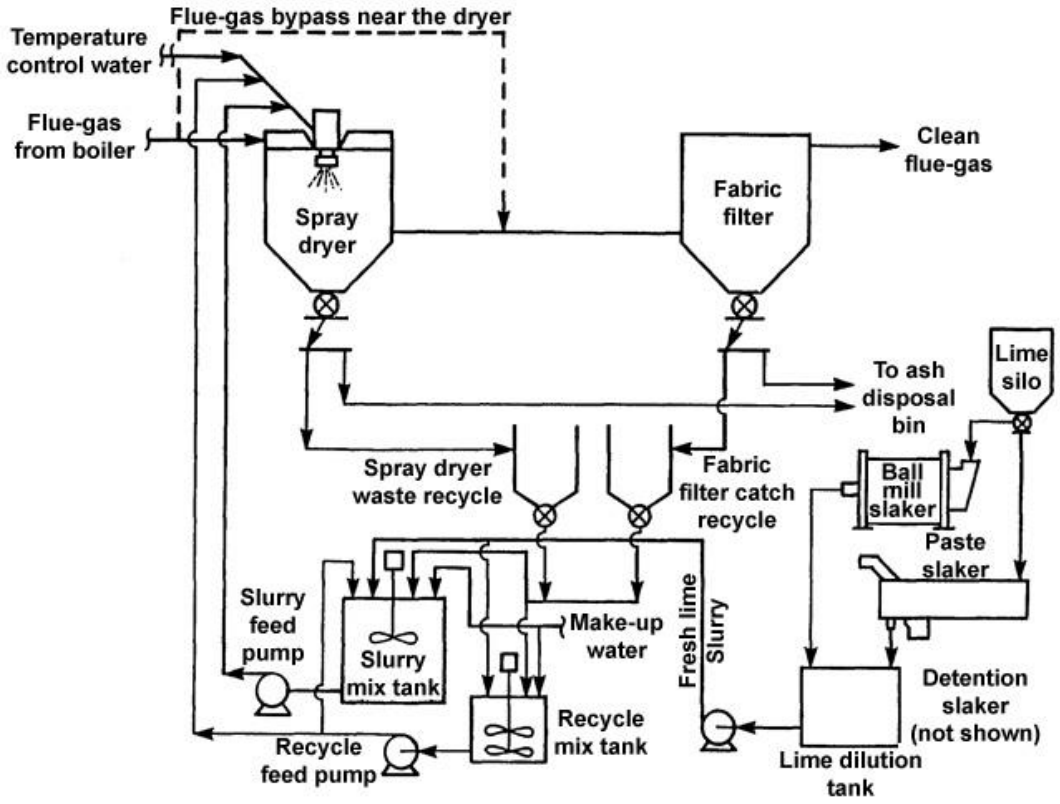
Using a bag filter is preferable because the reaction can continue with the unreacted sorbent deposited on the filter media. When an ESP (see Section 3.5.1.4.4) is used, it is preferable to inject the sorbent in a reactor to guarantee a sufficient contact time of a few seconds between the sorbent and the waste gas before the ESP [167, ADEME 1999].

Due to its ability to work at relatively high temperatures and to its very high efficiency with regard to SO_2 abatement, the dry sodium bicarbonate process may be used upstream of a SCR $DeNO_X$ system, without reheating the waste gas before entering the SCR system. This creates energy and cost savings which may be significant.

With **semi-dry sorbent injection**, the sorbent is added as a suspension or solution (droplets) in a reaction chamber in such a way that the liquid is continuously evaporating during the reaction. The result is a dry product, collected at the base of the chamber or in a particulate abatement device. The technique is illustrated in Figure 3.103 using a fabric filter for particulate abatement, which can be replaced by an ESP.

The semi-dry system consists of:

- the spray dryer, i.e. atomiser and reaction chamber (a tower or duct, droplets and waste gas flowing concurrently);
- associated slurry/liquid equipment (lime slurries or sodium carbonate/bicarbonate solutions);
- a particulate collection device;
- a particulate recycling device.



Source: [19, HMIP 1994]

Figure 3.103: Spray or semi-dry sorbent injection system

With **wet sorbent injection**, SO_2 is removed from the waste gas in the absorber by direct contact with a slurry of alkaline sorbent (e.g. aqueous suspension of finely ground limestone, lime slurry, seawater), after having left the particulate control system and passed through a heat exchanger (see also Section 3.5.1.2.4). The scrubbed waste gas passes through a mist eliminator and is released to the atmosphere by a stack or cooling tower. The reaction products are withdrawn from the absorber and sent for dewatering and further processing.

As limestone injection is one of the most common systems, it is the one described below for illustration purposes.

The process is divided into:

- absorption of SO_2 by the scrubbing liquid in the pH range of 4–5.5, the primary product being calcium bisulphite ($Ca(HSO_3)_2$);
- oxidation of the bisulphite to sulphate;
- crystallisation of the formed gypsum ($CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$);
- separation of the gypsum crystals from the solution.

The technique is illustrated in Figure 3.104.

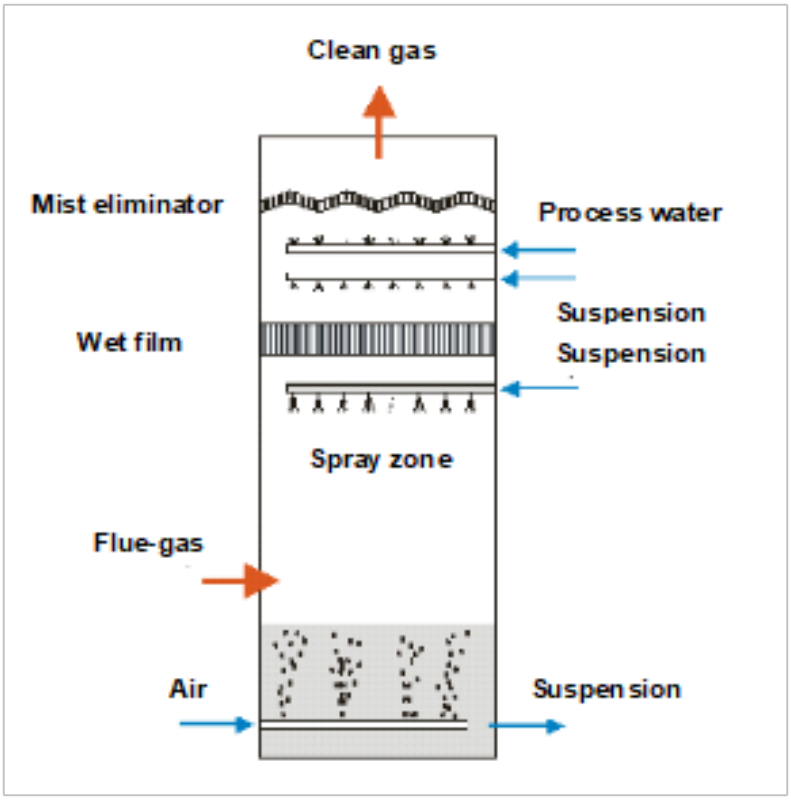


Figure 3.104: Lime milk scrubber

The solid part of the scrubber cycle is principally gypsum with a concentration of 100–120 g/l. Modern combustion units operate with a fairly rich mix, and the oxygen content of the waste gas is often not sufficient to complete the bisulphite oxidation, which requires the blowing of air into the scrubber sump. To prevent fouling of the clean gas channel, the units are normally equipped with mist eliminators.

The level of desulphurisation depends on the liquid to gas (L/G) ratio. The transverse turbulence between liquid and gas can be increased with high gas stream rates, by which the mass transfer and, consequently, the level of desulphurisation are improved. On the other hand, it is characteristic for concurrent units that high gas rates reduce the residence time and thus the level of desulphurisation.

To reduce the chloride concentration in the scrubbing liquid to below 30 g/l, part of it is separated from the process and treated to remove heavy metals and COD. Fresh lime milk is added to replace the blowdown.

The treated waste gas leaves the unit in a more or less saturated state. To ensure that the dew point is exceeded, a reheating stage (normally a regenerative gas preheater) and sufficient updraught in the stack or cooling tower are required.

The adequate particle abatement technique to remove the dry material both from dry and semi-dry systems is the use of an ESP (see Section 3.5.1.4.4) or fabric filters (see Section 3.5.1.4.7). If fabric filters are used, the flue-gas normally requires cooling, either by a heat exchanger or cooling air, to keep the temperature below 250 °C (except with fabrics suitable for higher temperatures, such as ceramics or metal gauze/mesh).

Achieved environmental benefits

The temperature at which maximum abatement efficiency is achieved varies from compound to compound. Furthermore, waste gas pollutants have a different reactivity with the various absorbents and competing reactions occur between the different species, especially if the ratio of

reagent to acidic gases is relatively low. Therefore, the different absorption rates are dependent on the specific amount of absorption agent, waste gas composition (such as pollutants, humidity, oxygen content) and the reaction temperature. Due to the nature of the gas/solid reaction, the absorption rates are highly dependent on the specific active area of the absorbent, the residence time and the gas temperature at the injection point. For the abatement of HCl, the ideal diameter of the absorbent grain is $d_{90} < 35$ µm while for the abatement of SO_2 with efficiency > 95 %, the ideal diameter is $d_{90} < 20$ µm ('d_{90} <' means that 90 % of the absorbent grains have a diameter below the given value in µm). Therefore, it is normally necessary to have an over-stoichiometric ratio of absorbent.

Using lime, the abatement efficiencies for species such as HCl and SO_2 decrease drastically with decreasing temperature and are at a minimum in the range between 200 °C and 280 °C. Below 200 °C, the abatement efficiencies increase and can achieve good results for most pollutants. Using sodium bicarbonate, the abatement efficiencies are optimum between 140 °C and 300 °C. The performances start to decrease under 140 °C when there is no recirculation [213, CEFIC 2009].

As mentioned above, the reductions achieved depend on different factors including waste gas temperature, the molar ratio between sorbent and pollutant and the dispersion of the sorbent. Different efficiencies under various conditions are given in Table 3.276 to Table 3.280.

Table 3.276: Dry sorption abatement efficiencies and emission levels for lime as a sorbent with different temperatures and dust abatement systems

Pollutant	Abatement efficiency (1, 2) (%)			Emission level (mg/Nm^3)
	ESP		Bag filter	
	About 400 °C	200–280 °C	130–240 °C	
SO_2 (2)	50	10	10–70	NI
SO_3 (3)	80	90	95	NI
HCl (2)	70	35	80	< 10
HF (2)	95	95	95	< 1

(1) Efficiency depends on the specific plant configuration and operational conditions; the performances indicated are based upon half-hourly averages [176, Schenk et al. 2009].
(2) [176, Schenk et al. 2009].
(3) [72, VDI 1999].
NB: NI = no information provided.

Table 3.277: Dry sorption stoichiometric ratios and abatement efficiencies for sodium bicarbonate as a sorbent and dust abatement systems

Pollutant	Stoichiometric ratio		Abatement efficiency (1) (%)	
	ESP	Bag filter	ESP	Bag filter
SO_2	1.4–1.7	1.2–1.3	> 90	> 95
SO_3			> 95	> 98
HCl			> 95	> 98
HF			> 90	> 95

(1) Efficiency depends on the specific plant configuration and operational conditions; the performances indicated are based upon half-hourly averages.
Source: [162, CEFIC 2009].

Table 3.278: Dry sorption SO_X abatement efficiencies for lime as a sorbent with different temperature ranges and Ca/S molar ratios

Molar ratio Ca/S	SO_X abatement efficiency (%)	
	130–140 °C	170–180 °C
1	30	22
2	50	40
3	70	55
Source: [167, ADEME 1999].		

Table 3.279: Semi-dry sorption SO_X abatement efficiencies for lime as a sorbent with different Ca/S molar ratios

Molar ratio Ca/S	SO_X abatement efficiency (%)
1	80
1.5	90
2	92
Source: [167, ADEME 1999].	

Table 3.280: Dry and semi-dry sorption abatement efficiencies for sodium carbonate as a sorbent

Pollutant	Abatement efficiencies (%)	
	Dry sorption ([1])	Semi-dry sorption
SO_2	< 50	90–95
SO_3	90	NI
HCl	50–75	> 90
HF	10–40	> 85
([1]) Temperature range 300–400 °C. NB: NI = no information provided.		

Abatement efficiencies and emission levels associated with sorbent injection are given in Table 3.281.

Table 3.281: Abatement efficiencies and emission levels associated with sorbent injection

Pollutant	Dry sorption		Semi-dry sorption		Wet sorption	
	Abatement efficiency ([1]) (%)	Emission level ([2, 3]) (mg/Nm^3)	Abatement efficiency ([1]) (%)	Emission level ([3]) (mg/Nm^3)	Abatement efficiency ([1]) (%)	Emission level ([3]) (mg/Nm^3)
SO_X	10–70 ([4])	< 40	85–> 90 ([5, 6])	< 40	90–97 ([7, 8])	< 40 ([6])
	90–95 ([9])	< 5 ([9])	NI	NI	NI	NI
SO_2	75–98 ([10])	NI	NI	NI	NI	NI
HCl	> 95–> 98 ([11])	< 2 ([9])–< 10 ([6])	> 99 ([5])	< 10 ([6])	NI	< 10 ([6])
	75–98 ([10])	NI	NI	NI	NI	NI
HF	> 90–> 95 ([11])	< 1 ([6])	> 85 ([4])	< 1 ([6])	NI	< 1 ([6])
	75–98 ([10])	NI	NI	NI	NI	NI
NO_X	35–50 ([10])	NI	NI	NI	NI	NI

([1]) Efficiency depends on the specific plant configuration and operational conditions; the performances indicated are based upon half-hourly averages [176, Schenk et al. 2009].
([2]) Achievable emission levels, but normally dry sorption is not used for such low concentrations where wet scrubbing or sorption might be the preferred technique.
([3]) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given should be used with extreme caution for permitting [176, Schenk et al. 2009].
([4]) [176, Schenk et al. 2009].
([5]) [19, HMIP 1994].
([6]) [11, InfoMil 1999].
([7]) Dependent on L/G ratio (90 % with 8 l/Nm^3, 95 % with 14 l/Nm^3, 97 % with 20 l/Nm^3).
([8]) [240, Weilert 2006].
([9]) With sodium bicarbonate injection [160, CEFIC 2009].
([10]) With sodium bicarbonate injection (stoichiometric ratio between 0.8 and 1.2) and ratio SO_2/NO_X = 8 [167, ADEME 1999].
([11]) With sodium bicarbonate injection [162, CEFIC 2009].
NB: NI = no information provided.

A reduction of NO_X emissions was reported when using sodium carbonate or bicarbonate in the semi-dry process; for sodium bicarbonate the optimal range is between 140 °C and 250 °C [160, CEFIC 2009]. The efficiency depends on the SO_2/NO_X ratio. The abatement efficiency is favoured by a high ratio and moderate temperatures [115, COM 2013].

Cross-media effects
Consumables associated with sorbent injection are given in Table 3.282.

Table 3.282: Consumables associated with sorbent injection

Consumable	Amount		
	Dry sorption	Semi-dry sorption	Wet sorption
Sorbent ([1]) (Ca/S molar ratio)	3 or more (for lime)	1.5–3 (for lime)	< 1.1 ([2])
Water ([3]) (l/Nm^3)	NA	0.027–0.04 ([4])	8–20 ([5])
Energy (kWh/1 000 Nm^3)	Dependent on dust removal system	1 ([6])	NI
Pressure drop (kPa)	Dependent on dust removal system	2.5 ([6])	NI
Noise	If the grinding of sorbent is carried out on site without appropriate noise protection measures	NI	NI

([1]) Sodium hydrogen carbonate requires a considerably smaller excess. No excess for sodium bicarbonate until 80 % SO_2 abatement; ratio 2Na/S = 1.2–1.3 for 95 % SO_2 abatement [162, CEFIC 2009].
([2]) [67, Ullmann's 2000].
([3]) Liquid/gas ratio.
([4]) [19, HMIP 1994].
([5]) 8 l/Nm^3 corresponding to 90 %, desulphurisation, 14 l/Nm^3 to 95 % and 20 l/Nm^3 to 97 %.
([6]) [176, Schenk et al. 2009]; depending on the subsequent dust removal system.
NB: NA = not applicable; NI = no information provided.

In the case of dry and semi-dry sorption, the residue is a mixture of the original sorbent and the reaction products and, if it cannot be recovered or recycled, it has to be disposed of. All pollutants that have not been destroyed during the incineration process are included, such as heavy metal compounds and/or dioxins, depending on the input of the incineration installation. Sometimes the dust is partially recycled.

When sodium bicarbonate is used in dry injection to abate HCl or SO_2, residues can be treated and recycled as NaCl brine in soda ash production plants or the sodium sulphate can be recycled in some industries (glass and cement) [160, CEFIC 2009] [228, CWW TWG 2011].

With wet sorption, the residue is gypsum. When combusting fossil fuels (coal, lignite, oil), the gypsum is often of high purity (> 99 % $CaSO_4$ in the solid) [67, Ullmann's 2000], and can be used elsewhere.

Operational data

Design and maintenance [176, Schenk et al. 2009]

Regular inspection of the system is required in order to prevent clogging of the piping and the moving parts and to ensure the good performance of the subsequent filter (e.g. fabric filter, ESP).

Monitoring [19, HMIP 1994]

The performance of the dry sorbent and semi-dry sorbent injection system is assessed by determining the acidic gas concentration and particulate abatement efficiencies.

In the case of variable emissions, sorbent injection is regulated with an online SO_2 analyser so as to meet emission limit values and minimise the amount of sorbent used [167, ADEME 1999].

Temperature and pressure drop (and liquid/gas flow ratio with the semi-dry variant) are routinely monitored across the (bag) filter. When an ESP is used, electric current and field strength are monitored to give warning of any malfunction in the particulate abatement device.

Applicability

Dry and semi-dry sorbent injection are typically used to reduce emissions of acidic gases. The dry variant is also suitable for smaller plants or for retrofitting applications where the

investment costs for other systems might be very high. Dry injection using sodium bicarbonate can easily be retrofitted to an existing plant [167, ADEME 1999].

To reduce other contaminants (e.g. heavy metals, dioxins/furans), granulated activated carbon (GAC) can be added to the dry sorbent.

Application limits and restrictions are given in Table 3.283.

Table 3.283: Application limits and restrictions associated with sorbent injection

Issue	Limits/restrictions
Typical waste gas flow (Nm^3/h)	10 000–300 000 (dry sorbent)
	Up to 1 000 000 ([1]) (semi-dry sorbent)
	50–500 000 ([1]) (wet sorption)
Temperature (°C)	Temperature limits and restrictions depend in particular on the type of sorbent injection technique, the type of sorbent, and the downstream abatement system, as indicated in the previous paragraphs. For example, at a temperature of 140 °C–300 °C, dry sodium bicarbonate abatement efficiency is considered optimal ([2])
Pressure drop (mbar)	Approximately 25 (semi-dry sorbent)
SO_X concentration	Very wide range, up to 10 000 mg/Nm^3 ([3])
Hydrogen halides (e.g. HCl, HF) concentration	Wide range for dry, semi-dry and wet sorbent injection
([1]) [176, Schenk et al. 2009]. ([2]) [160, CEFIC 2009]. ([3]) [167, ADEME 1999].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.284.

Table 3.284: Advantages and disadvantages associated with sorbent injection

Advantages	Disadvantages
General • Removal of inorganic acidic compounds (SO_X, HCl, HF)	General • Relatively large space required
Dry sorbent injection • No extra installations are necessary since a dust removal system is usually installed • High abatement efficiency can be achieved if a well-designed reaction chamber or tower is installed • Low-cost system compared with others • No waste water produced • A sodium bicarbonate dry injection allows the use of an SCR without reheating the flue-gas • Possible recycling of Na-based residues	Dry sorbent injection • The added sorbent can, by interacting with fly ash, cause fouling of heat exchanger surfaces • Large surplus of sorbent that should be disposed of (larger surplus of sorbent for high removal rate when lime is used compared to when sodium bicarbonate is used) [160, CEFIC 2009]
Semi-dry sorbent injection • Relatively simple installation • Cheaper than wet scrubbing • No waste water produced	Semi-dry sorbent injection • Poor particulate separation performance in the reaction chamber • Humidity can be a problem if a fabric filter is used for subsequent particulate abatement
Wet sorbent injection • Very high efficiencies • Compact equipment • Can operate at relatively high temperatures (50–80 °C) • Indirect monitoring through stoichiometric dosing of chemicals (if pH controlled) • Reusable product, when lime is used (gypsum)	Wet sorbent injection • Significant water usage and generation of waste water • Energy consumption to reheat flue-gas before discharging

Economics
Economics associated with sorbent injection are given in Table 3.285.

Table 3.285: Economics associated with sorbent injection

Type of costs	Costs		
	Dry sorption	Semi-dry sorption	Wet sorption
Investment costs (per 1 000 Nm^3/h)	Dependent on the dust removal system. Because the boiler or ductwork is used as the capture zone of the pollutants, the investment costs are reduced compared to a wet scrubber	EUR 11 000 based on 100 000 Nm^3/h (1)	NI
Annual operating costs (per 1 000 Nm^3/h)	EUR 2 500 + 300 × flow/1 000 + sorbent (1)	EUR 20 000 + 400 × flow/1 000 + sorbent (1)	NI
Adsorbent (EUR/t)	100–250 (2, 3)	~ 60 (lime)	NI
Water (l/Nm^3)	NI	0.03–0.04 (2)	NI
Labour	About 2 hours per week (2)	1 day per week (2)	NI
Cost-determining parameters	Flow, pressure drop, pollutant concentration (2)	Dust removal system	NI
Benefits	None (2)	NI	NI
(1) [11, InfoMil 1999]. (2) [176, Schenk et al. 2009]. (3) [227, CWW TWG 2009]. NB: NI = no information provided.			

Driving force for implementation
Abatement of acidic gas emissions is the main driving force for using the technique.

Example plants
Sorbent injection is used in many plants worldwide, in various industry sectors such as in chemical production, incineration, large combustion plants, glass production, the metal processing industries, and the cement and ceramic industries [160, CEFIC 2009] [176, Schenk et al. 2009].

Reference literature
[11, InfoMil 1999] [19, HMIP 1994] [67, Ullmann's 2000] [72, VDI 1999] [115, COM 2013] [160, CEFIC 2009] [162, CEFIC 2009] [167, ADEME 1999] [176, Schenk et al. 2009] [213, CEFIC 2009] [227, CWW TWG 2009] [228, CWW TWG 2011] [240, Weilert 2006]

3.5.1.5.3 Selective reduction of NO_X (SNCR and SCR)

Description
Selective reduction of NO_X (selective non-catalytic reduction (SNCR) and selective catalytic reduction (SCR)) involves the injection of NH_2-X compounds (with X = H, CN or $CONH_2$) into the waste gas stream, reducing nitrogen oxides to nitrogen and water. The most common reducing agent is a 25 % aqueous solution of ammonia or pure ammonia. Other reaction agents are urea solutions, nitrolime or cyanamide (NH_2CN).

There are different variants of selective NO_X reduction including:

- selective non-catalytic reduction (SNCR);
- selective catalytic reduction (SCR).

When using **SNCR** with ammonia, the reducing agent is injected into the area where the waste gases have reached a temperature typically between 930 ºC and 980 ºC, whereas when using SNCR with urea, it is injected into an area where the gas temperature is between 950 ºC and 1 050 ºC. The injection occurs after combustion and before further treatment. Temperature, NH_3/NO_X molar ratio and residence time are the main parameters for optimum reduction efficiency. Temperatures below the level mentioned above cause unconverted ammonia to be emitted (ammonia slip); temperatures significantly above the level oxidise ammonia to NO_X. SNCR is operated with a NH_3/NO_X molar ratio range of 0.5–0.9. At higher levels (> 1.2), ammonia slips can also occur, generating aerosols of ammonium chloride and sulphate, which pass through the filter and cause visible white plumes above the stack. The residence time and mixing quality are decisive for the reaction efficiency. Too short a residence time will cause an ammonia slip. The correct amount of injected ammonia is calculated based on the NO value in the raw gas, the targeted NO_X value in the clean gas and the waste gas mass flow. Special attention should be paid to the ammonia distribution and mixing as this is of great importance in achieving low NO_X and ammonia emissions (e.g. nozzle arrangement for ammonia injection, and vortex flow in the reaction chamber for correct mixing) [136, John Zink 2008].

With **SCR**, the waste gas stream and the reducing agent injected are passed over a catalyst, with operation temperatures typically between 200 °C and 500 °C, depending on the catalyst. Lower temperatures can make the catalyst inactive, whereas higher temperatures can cause damage to the catalyst. Typical arrangements of SCR include a heat exchanger and a direct fired heater to reach the right operating temperatures for the catalyst [136, John Zink 2008]. SCR temperature range depends upon SO_X concentration: an excessively high SO_X concentration and a temperature that is too low lead to ammonium bisulphate formation (which can also plug the catalyst [136, John Zink 2008]). About 315 °C is the lower band for applications with SO_2 above 300 mg/Nm^3 [227, CWW TWG 2009]. The optimum mixing, i.e. NH_3/NO_X molar ratio, over the catalyst is vital. The molar ratio level is usually kept below 1.1 to limit the potential for an ammonia slip. Often the precleaned waste gas has to be preheated before entering the catalytic bed.

The considerably lower temperatures compared to SNCR make it possible to install SCR downstream of other treatment devices such as dust abatement (e.g. fabric filters, see Section 3.5.1.4.7) and FGD units (see Sections 3.5.1.2.4 and 3.5.1.5.2). With this 'cold' $DeNO_X$ process, a mixture of air (to control optimum oxygen content) and ammonia is added after FGD. The desulphurised flue-gas stream needs to be reheated to the necessary reaction temperature. The advantage of this procedure is that, because there is no adsorption to dust, there is no potential for an ammonia slip.

The equipment of SNCR and SCR consists of:

- aqueous ammonia (or other agents) storage tank;
- the vaporiser;
- a carrier gas supply, steam or compressed air;
- injector nozzles;
- the catalyst bed (with SCR).

The main components of catalysts are titanium dioxide and aluminium oxide as the carrier material with vanadium, tungsten and molybdenum compounds as active material. Some substances can cause the catalyst to lose its efficiency [136, John Zink 2008]:

- Halogens, which can react chemically with the active material (e.g. vanadium) to form products which will evaporate and cause the catalyst to malfunction. Also, concentrations of halogens are normally limited in the waste gas.
- Alkali metals (e.g. Na, K).
- Earth alkali metals (mainly Ca), which will become toxic substances when SO_3 is also present in the waste gas (i.e. formation of $CaSO_3$ which can block the surface of the catalyst).

- Phosphates.
- Arsenic and other heavy metals.
- Sulphur, which must be limited at the entry of a catalyst. If the waste gas contains SO_3 a minimum reactor temperature of > 300 °C should be held to avoid condensation of ammonium bisulphate which also plugs the pores of the catalyst.

There are other techniques that treat sulphur dioxide and NO_X in either consecutive or simultaneous operations, such as [6, VCI 1995]:

- the DeSONO_X process, where the dedusted flue-gas is mixed with ammonia and passed at 450 °C over a catalyst to reduce NO_X and then over a catalyst to convert SO_2 to SO_3, which reacts with sulphuric acid;
- the absorption of NO (90 % of NO_X in flue-gas is NO) and SO_2 with chelates (to bind NO) in sodium bicarbonate solutions and redox reaction of NO complex with sulphite to nitrogen gas.

Achieved environmental benefits
Abatement efficiencies and emission levels associated with the selective reduction of NO_X are given in Table 3.286.

Table 3.286: Abatement efficiencies and emission levels associated with the selective reduction of NO_X

Pollutant	SNCR		SCR	
	Abatement efficiency ([1, 2]) (%)	Emission level ([3]) (mg/Nm³)	Abatement efficiency ([1]) (%)	Emission level ([3]) (mg/Nm³)
NO_X (gas boilers/heaters)	40–80 ([4]) 25–70 ([5])	60–70 ([4])	90–94 ([4]) 80–95 ([5])	< 20
NO_X (liquid fuel boilers/heaters)	40–80 ([4]) 25–70 ([5])	60–70 ([4])	90–94 ([4]) 80–95 ([5])	55–150
NO_X (from nitric acid production)	NI	NI	80–95 ([6]) 84 ([7])	150–200 ([6])
NH_3	NA	< 5 ([8]) 2–20 ([5])	NA	< 5 ([8]) 2–20 ([5])

([1]) Efficiency depends on the specific plant configuration, operational conditions; the performances indicated are based upon half-hourly averages [176, Schenk et al. 2009].
([2]) When retrofitting SNCR, the lower range of the abatement efficiency typically applies, as it is more difficult to design for the optimum residence time and temperature range [228, CWW TWG 2011].
([3]) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given should be used with extreme caution for permitting [176, Schenk et al. 2009].
([4]) [176, Schenk et al. 2009].
([5]) Removal percentage is dependent on the inlet concentration, especially if inlet concentration is low (reported by CEFIC [227, CWW TWG 2009]).
([6]) [92, InfoMil 1999].
([7]) Average performance of 12 nitric acid plants in France in 2002 [157, ADEME 2004].
([8]) Measurements from Austria; values for new catalysts, but higher NH_3 emissions occur as the catalyst ages.
NB: NA = not applicable; NI = no information provided.

Cross-media effects
Consumables associated with the selective reduction of NO_X are given in Table 3.287.

Table 3.287: Consumables associated with the selective reduction of NO_X

Consumable	Amount	
	SNCR	SCR
Ammonia ([1]) (kg/t of NO_X removed)	570 ([2])	370–450 ([2, 3])
Catalyst	Not relevant	NI
Steam to evaporate ammonia before it is injected (from aqueous solution)	NI	NI
Energy ([4]) (kWh/1 000 Nm^3)	Low; only for the injection of reducing agent ([5])	Low; for the heating of smoke gases in a 'low-dust' installation ([5])
Pressure drop (kPa)	NI	0.1–1 ([2])

([1]) Depending on the amount of NO_X reduced [102, COM 2007].
([2]) [11, InfoMil 1999].
([3]) Upper value information from Italy.
([4]) Energy consumption only for the dosing of ammonia or urea [176, Schenk et al. 2009].
([5]) [176, Schenk et al. 2009].
NB: NI = no information provided.

The catalyst has a service life under regular conditions of 5–10 years, or > 10 years when clean waste gas is involved, e.g. waste gas from nitric acid plants. After this time, it cannot be regenerated but will normally be recycled by the manufacturer.
Ammonia slip levels when using SCR and SNCR are given in Table 3.286.

Nitrous oxide (N_2O) may be formed (in particular from older catalysts [102, COM 2007]) when using SCR [176, Schenk et al. 2009]. The formation of N_2O is increased as the vanadium loading in the catalyst is raised [178, Yates et al. 2005].

In 'high-dust' sequences (i.e. SCR located directly after the boiler), the fly ashes are loaded with NH_3 [176, Schenk et al. 2009].

Operational data
Monitoring
The performance of the SNCR or SCR systems can be monitored by analysing the nitrogen oxides content before and after treatment and the ammonia and oxygen content of the effluent gas stream.

The temperature and pressure drop (with SCR) are routinely monitored.

Applicability
SNCR and SCR are used to abate nitrogen oxides from processes such as chemical production, combustion or process furnaces. High dust, low dust and tail end configurations are available with SCR.

When SCR is used, any SO_2 present in the waste gas might be oxidised to SO_3 over the catalyst. SO_3 reacts with ammonia to form ammonium sulphate. The ammonium sulphate might clog the catalyst and be emitted as an aerosol that can be difficult to remove [176, Schenk et al. 2009]. A way to avoid/reduce this phenomenon is to operate the SCR system at higher operating temperatures.

Application limits and restrictions are given in Table 3.288.

Table 3.288: Application limits and restrictions associated with the selective reduction of NO_X

Issue	Limits/restrictions	
	SNCR	SCR
Typical waste gas flow (Nm^3/h)	> 10 000–< 200 000	Up to 1 000 000
NO_X concentration	In the range of g/Nm^3	In the range of g/Nm^3
Temperature (°C)	930–980 (when using ammonia)	200–500 (dependent on catalyst); fluctuations of about 90°C are acceptable ([1])
Pressure	Atmospheric	Atmospheric
Pressure drop (mbar)	NI	< 10
Residence time (s)	1–2	NI
Dust concentration (g/Nm^3)	NI	Some
NO_X concentration (g/Nm^3)	NI	< 3 (including diesel motors)
NH_3/NO_X molar ratio	< 1.2	< 1.1
NB: NI = no information provided. *Source:* [176, Schenk et al. 2009].		

SNCR performance can be negatively affected by the high concentration of bound nitrogen in the inlet gas, or when the NO_X concentration in the inlet of the SNCR system is significantly higher than 2 000 mg/Nm^3. Also, in cases where there is a very low concentration of bound nitrogen and therefore small amounts of NO_X at the entry of the SNCR system, the NO_X reduction rate can become worse [136, John Zink 2008].

Advantages and disadvantages are given in Table 3.289.

Table 3.289: Advantages and disadvantages associated with the selective reduction of NO_X

Advantages	Disadvantages
General • Both SNCR and SCR are generally proven techniques	General • Special safety provisions are necessary when liquid ammonia systems are used
SNCR • Good NO_X reduction achievable • Relatively simple installation, though much know-how is needed to locate the ammonia injectors properly • Low investment costs compared to alternatives • Low energy requirements • Low space requirements [176, Schenk et al. 2009] • Waste gas with a high dust concentration can also be treated [176, Schenk et al. 2009]	SNCR • High temperature is necessary, and the optimal reaction temperature is in a precise range [176, Schenk et al. 2009] • Fly ashes contain ammonia • Outside the operational condition range (temperature, NH_3/NO_X ratio, residence time) an ammonia slip or an increased NO_X emission can occur • Not suited for sources with a low NO_X level • When applied to combustion devices with variable loads, difficulty in achieving high and constant NO_X abatement efficiency
SCR • Very high NO_X reduction efficiency, higher than with SNCR, and lower NO_X emissions • Reduces NO_X from all sources, not only flue-gas • Capable of operating within a low temperature range and hence lower energy consumption for heating • Because of lower dust content, lower ammonia slip • Relatively easy installation; no modifications to the upstream incinerators/oxidisers are generally necessary [176, Schenk et al. 2009] (in some cases modifications to incinerators are needed to allow required temperature range for SCR [227, CWW TWG 2009])	SCR • Outside the operational condition range (temperature, NH_3/NO_X ratio, residence time), an ammonia slip, and a lower NO_X destruction efficiency can occur • Pressure drop to be considered • Considerable space requirements • Relatively high investment costs compared with SNCR • Costs of the catalyst (potential clogging, poisoning and possible erosion of the catalyst by fly ashes) [176, Schenk et al. 2009] are significant • At relatively high SO_2/SO_3 levels, the process has to run at a high temperature to prevent formation of ammonium salts • In a 'high-dust' sequence, the fly ashes are loaded with NH_3 • In a 'low-dust' sequence, the reheating of the waste gases is required

Economics

Economics associated with the selective reduction of NO_X are given in Table 3.290.

Table 3.290: Economics associated with the selective reduction of NO_X

Type of costs	Costs	
	SNCR	SCR
Investment costs (EUR per 1 000 Nm^3/h)	2 500–10 000 ([1])	10 000–83 000 ([1, 2])
Operating costs (EUR per t of NO_X removed)	700–1 200	200 ([3])–5 000 ([1])
Labour (EUR/yr)	20 000 ([1])	20 000 ([1])
Consumables (EUR/t)	150–200 (for NH_3 solution) ([1, 4])	NH_3 solution ([5]) 11 000 (for catalyst) ([1])
Cost-determining parameters	Consumption of ammonia or urea, abatement target, thermal efficiency, retrofitting ([1])	Use of catalyst and reagents ([1])
Benefits	None, besides benefits from possible NO_X emissions trade ([1])	None, besides benefits from possible NO_X emissions trade

([1]) [176, Schenk et al. 2009].
([2]) 83 000 Nm^3/h for a waste combustion furnace with a capacity of 80 000 tonnes per year [176, Schenk et al. 2009].
([3]) In the case of a large capacity (> 250 000 t/yr) nitric acid production plant [157, ADEME 2004].
([4]) Up to 570 kg NH_3 solution per tonne of removed NO_X [176, Schenk et al. 2009].
([5]) 370–450 kg NH_3 solution per tonne of removed NO_X [176, Schenk et al. 2009].

A key cost-effectiveness parameter in the case of SNCR is the consumption of ammonia or urea; in the case of SCR, it is the catalyst as well as ammonia or urea. The retrofitting of SNCR is relatively easy because there is no equipment to install other than the injection items and the storage tank for the agent.

Retrofitting of SCR units can require radical modifications of the existing installation and thus demand high investment costs. A revamping of a SCR unit at a nitric acid production plant can cost approximatively EUR 1 240 000 on top of which the cost of the catalyst of approximatively EUR 600 000 should be added [157, ADEME 2004].

Catalyst costs may represent an annualised cost in the range EUR 40 000–80 000 per burner depending on the size of the unit. The use of catalysts involves the payment of licence fees that can represent a total of around EUR 200 000 assuming a catalyst service life of 10 years (or EUR 20 000/yr).

Driving force for implementation
The driving force for using SNCR or SCR is the reduction of NO_X emissions which can affect human health and the environment.

Example plants
SNCR is reported to be used in the chemical industry (e.g. production of ammonia [102, COM 2007]) as well as in other industry sectors such as large combustion plants, waste incineration, cement plants, the metal industry, and greenhouse horticulture [176, Schenk et al. 2009].

SCR is reported to be used in the chemical industry (e.g. production of nitric acid [102, COM 2007]) as well as in other industry sectors such as large combustion plants, waste incineration, the metal industry, and greenhouse horticulture [176, Schenk et al. 2009].

Reference literature
[6, VCI 1995] [11, InfoMil 1999] [92, InfoMil 1999] [102, COM 2007] [136, John Zink 2008] [157, ADEME 2004] [176, Schenk et al. 2009] [178, Yates et al. 2005] [227, CWW TWG 2009] [228, CWW TWG 2011]

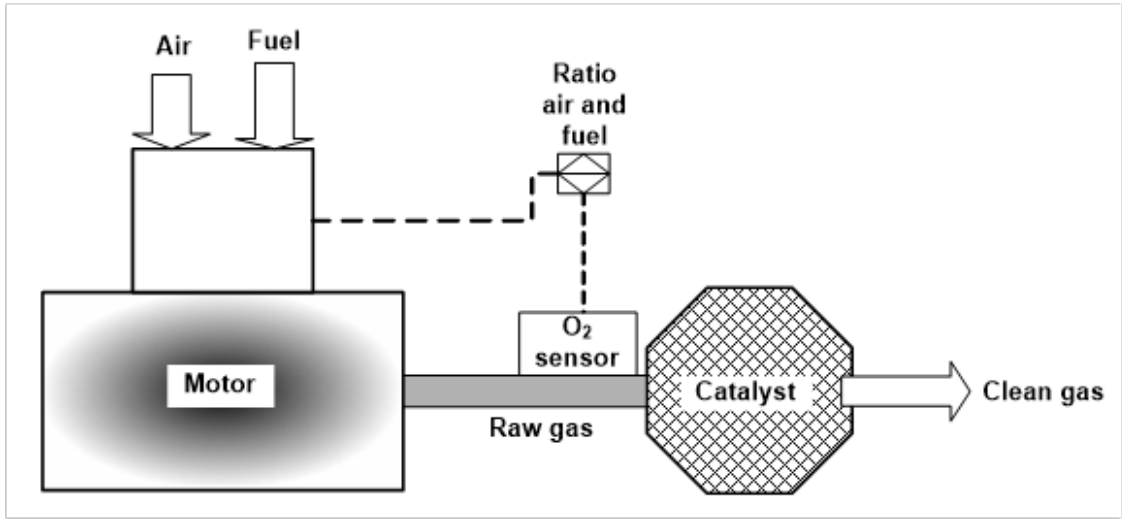
3.5.1.5.4 Non-selective catalytic reduction of NO_X (NSCR)

Description

Non-selective catalytic reduction (NSCR) converts the chemicals CO, NO_X and VOCs into CO_2, N_2 and/or H_2O through the use of a catalyst. Although developed as a $DeNO_X$ system, NSCR also considerably reduces the emissions of N_2O. Because the non-combusted VOCs are used as the reacting agent this technique requires no extra reagent injections (even if ammonia or urea is also sometimes used). However, the waste gases should not contain more than 0.5 % oxygen (when natural gas is used as a reducing agent for NO_X, the acceptable oxygen content can be increased by up to 2 %) [176, Schenk et al. 2009].

The catalyst is often made of platinum and has to be replaced periodically. A lifespan of 2–3 years is generally guaranteed.

A schematic diagram of a non-selective catalytic reduction system is shown in Figure 3.105.



Source: [176, Schenk et al. 2009]

Figure 3.105: Non-selective catalytic reduction

See also information contained in the LVIC-AAF BREF on the use of NSCR in nitric acid production [102, COM 2007].

Achieved environmental benefits

Abatement efficiencies and emission levels associated with non-selective catalytic reduction are given in Table 3.291.

Table 3.291: Abatement efficiencies and emission levels associated with non-selective catalytic reduction

Pollutant	Abatement efficiency ([1]) (%)	Emission level ([2]) (mg/Nm^3)	Comments
NO_X	90–98 ([3])	50 ([3])	–
	NI	200–300 ([4])	Nitric acid production
N_2O	> 95 ([4])	< 100 ([4])	Nitric acid production

([1]) Efficiency depends on the specific plant configuration, operational conditions; the performances indicated are based upon half-hourly averages [176, Schenk et al. 2009].
([2]) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given should be used with extreme caution for permitting [176, Schenk et al. 2009].
([3]) [176, Schenk et al. 2009].
([4]) [102, COM 2007].
NB: NI = no information provided.

Cross-media effects
When hydrocarbon fuels are used, emissions of carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO_2) and hydrocarbons (C_xH_y) will take place. Normally, the carbon monoxide emissions will be less than 1250 mg/m^3, but emissions of hydrocarbons can be up to 5 000 mg/m^3. Emissions of CO_2 can be over 12 g/m^3 [102, COM 2007]. At high CO levels, an oxidation catalyst could be placed in series after the catalyst to convert the CO into CO_2 [176, Schenk et al. 2009].

Operational data
No information provided.

Applicability
The applicability of the technique is limited.

Application limits and restrictions are given in Table 3.292.

Table 3.292: Application limits and restrictions associated with non-selective catalytic reduction

Issue	Limits/restrictions
Waste gas flow (Nm^3/h)	< 34 000
Temperature (°C)	375–825
Pressure (bar)	< 8
Pressure drop (mbar)	NI
Relative humidity (%)	NI
Dust concentration	NI
Oxygen concentration (%)	0.2–0.7
NO_X concentration (mg/Nm^3)	4 000–8 000
CO concentration (mg/Nm^3)	3 000–6 000
VOC concentration (ppm)	1 000–2 000
NB: NI = no information provided. *Source:* [176, Schenk et al. 2009].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.293.

Table 3.293: Advantages and disadvantages associated with non-selective catalytic reduction

Advantages	Disadvantages
• No extra reducing agent required	• Limited applicability • Operating temperature may require preheating • Catalyst lifetime of 2–3 years (shorter than for SCR) • Emissions of CO, CO_2 and C_xH_y

Economics
Economics associated with non-selective catalytic reduction are given in Table 3.294.

Table 3.294: Economics associated with non-selective catalytic reduction

Type of costs	Costs	Comments
Investment costs (EUR)	15 000–250 000	Largely dependent on the engine size (80–8 000 horsepower)
Operating costs (EUR)	69 000–244 000	Largely dependent on the engine size (80–8 000 horsepower)
Catalyst	NI	Catalyst has to be replaced periodically. The used catalyst is sometimes sold
Cost-determining parameters	Engine size	
Benefits	None	
NB: NI = no information provided. *Source:* [176, Schenk et al. 2009].		

Driving force for implementation
The driving force for using NSCR is the reduction of NO_X emissions (and sometimes simultaneously N_2O) which can affect human health and the environment.

Example plants
NSCR is reported to be used in the chemical industry (e.g. in the production of nitric acid) as well as in other industry sectors such as the car industry, power generation, and the production of inert gases [176, Schenk et al. 2009].

Reference literature
[102, COM 2007] [176, Schenk et al. 2009]

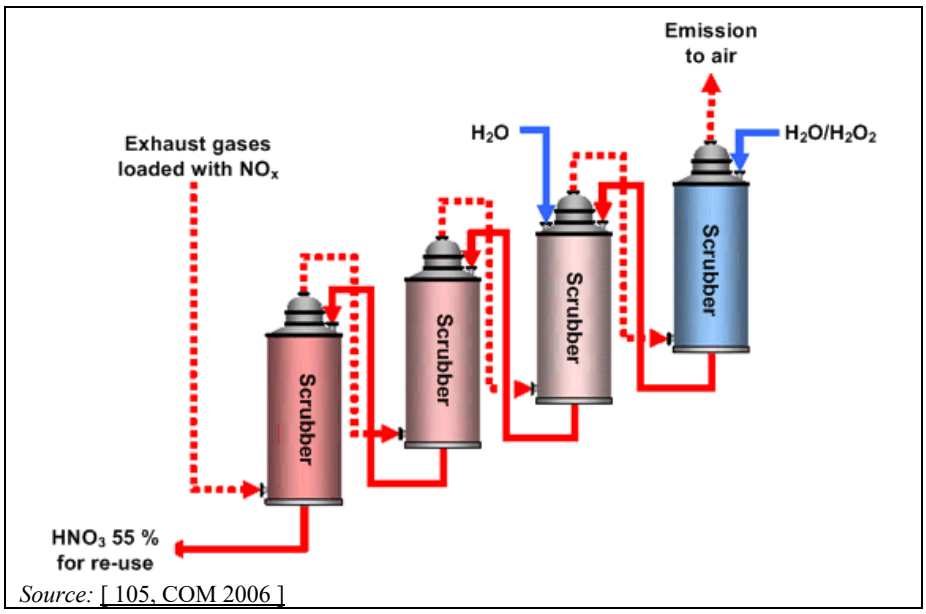
3.5.1.5.5 Wet gas scrubber for NO_X recovery

Description
NO_X is recovered from waste gases from the reaction, feed tanks, centrifugation and buffers by scrubbing (see Figure 3.106). A general description of the wet scrubbing technique is given in Section 3.5.1.2.4. The first three absorption towers are operated with water, and the last with H_2O_2. H_2O_2 is used to oxidise NO:

$$NO + NO_2 + 2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ HNO_3 + H_2O$$

$$2\ NO_2 + H_2O_2 \rightarrow 2\ HNO_3$$

This drastically improves the absorption efficiency and the emitted NO_X consists of > 98 % NO_2.



Source: [105, COM 2006]

Figure 3.106: Recovery of NO_X from waste gases with a scrubber cascade

Achieved environmental benefits
The achieved environmental benefits are:

- efficient recovery of NO_X from waste gases;
- emission levels of 113–220 mg/Nm^3 (NO_X measured as NO_2) have been achieved.

Cross-media effects
Energy and H_2O_2 consumption.

Operational data
Operational data of the example:

- volume flow to scrubber cascade: 7 700 m^3/h;
- scrubbing medium in the last scrubber: 15 wt-% H_2O_2.

Applicability
Generally applicable. Especially applicable in cases where even sophisticated scrubbing systems do not achieve comparable emission levels [102, COM 2007].

Economics
Additional costs for H_2O_2, but benefits from the recovery of nitric acid (aqueous solution with < 55 wt- %) for internal use or external sale.

Driving force for implementation
Reduction of NO_X emissions which can affect human health and the environment.

Example plants
Two OFC plants (production of explosives) use this technique for the recovery of NO_X from various waste gases.

Reference literature
[102, COM 2007] [105, COM 2006]

3.5.1.6 Flaring

Description
Flaring is a high-temperature oxidation process used to burn combustible compounds of waste gases from industrial operations. Flares are used for safety reasons or during non-routine operational conditions (e.g. start-ups, shutdowns). Flaring is used to safely combust vented flammable gases (hydrocarbons) at a pressure drop which does not compromise plant relief systems.

At chemical plants, reactors are major sources of flammable gases that may need to be flared, mostly during plant start-ups, shutdowns and emergency situations.

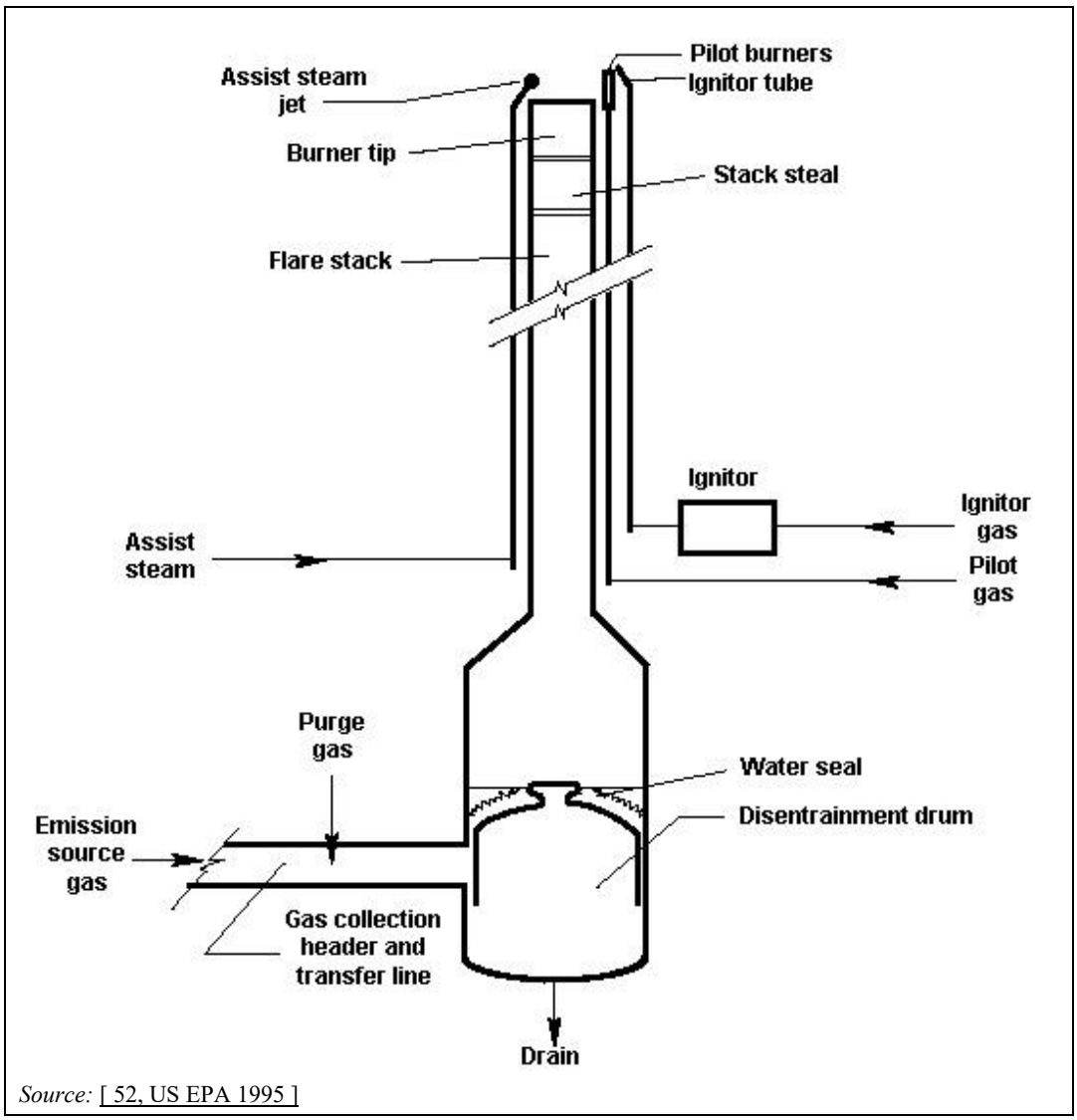
Flaring is also used at installations using anaerobic digesters to produce biogas (e.g. waste water and/or sludge treatment plants, see Sections 3.3.2.3.5.2 and 3.4.2.3). These installations generate a methane-rich biogas that may be used to generate electricity and process heat. The (part of the) biogas that is not consumed or stored is flared [109, COM 2006].

Because flaring is both a source of pollution and leads to the burning of a potentially valuable product, its use should be limited to non-routine or emergency releases. Uncontrolled emissions (especially VOCs) from vents and relief valves should be routed to recovery systems, with flares serving only as a backup system [144, Levy et al. 2006].

Flares can be categorised in several ways, a common one being according to their height as either elevated flares or ground flares.

Elevated flares are the most common type and have larger capacities than ground flares. In elevated flares, a waste gas stream is fed through a stack anywhere from 10 to over 100 metres tall and is combusted at the tip of the stack. The flame is exposed to atmospheric disturbances (wind, precipitation, etc.). Elevated flares are generally designed for large capacities (hundreds of tonnes per hour) and are more suitable to large variations of gas flow.

A typical elevated flare system is shown in Figure 3.107.



Source: [52, US EPA 1995]

Figure 3.107: Typical elevated flare system

The elevated flare system consists of [52, US EPA 1995]:

- a gas collection header and piping for collecting gases from processing units;
- a knockout drum (disentrainment drum) to remove and store condensables and entrained liquids;
- a proprietary seal, water seal or purge gas supply to prevent flashback;
- a single or multiple burner unit and a flare stack;
- gas pilots and an ignitor for the mixture of waste gas and air;
- if required, a provision for an external momentum force (steam injection or forced air) for smokeless flaring.

Natural gas, fuel gas, inert gas or nitrogen can be used as purge gas.

In **ground flares**, combustion takes place at ground level. They vary in complexity and may consist either of conventional flare burners discharging horizontally with no enclosures or of multiple burners in refractory-lined steel enclosures (with reduced noise, light and heat nuisance and protection from the wind). They are designed for smaller capacities (tens of tonnes per hour) and handle the base load of combustible gases generated by all the point sources connected to the flare system during normal operation. This mainly includes leaking safety valves and any start-up and shutdown processes.

The large diameter of ground flares provides the possibility for more burners. Thus ground flares can be adjusted to varying amounts of flare gas by adjusting the number of burners that are operating. This improves the combustion conditions and results in higher combustion efficiency.

Another classification of flares is made according to the method used for achieving a mixing enhancement at the flare tip in order to attain complete combustion and therefore flare efficiency [142, Akerodolu and Sonibare 2004] and includes the following categories:

- air-assisted flares,
- steam-assisted flares,
- pressure-assisted flares,
- non-assisted flares.

Another type of categorisation depends on the zone in which the oxidation reaction occurs [141, VITO 2009] and includes the following categories:

- flame flares (also called open flame flares),
- chamber flares (also called muffle and screen/shielded flares).

The injector flares and tube flares form the first group of typical flame flares that have no combustion chamber, i.e. an open flame determines the reaction zone. These flares are typically chosen for safety reasons, and are mostly elevated, because of the heat generated by the highly visible flame. The use of these flares is mainly focused on the fast removal of residues through an open flame, and the residence time of the residue flows is less than one second [141, VITO 2009].

The second group of flares is formed by the muffle and screen/shielded flares. These are, in fact, thermal oxidisers and more information can be found in Section 3.5.1.3.5. The reason is that through their physical construction, the reaction zone is, in fact, a (semi-open) combustion chamber, consisting of a shielded area, with or without a controlled air supply (screen or muffle). The reaction takes place in a more controlled way so that higher efficiencies are obtained. Typically, the residence time exceeds one second, and a high temperature is guaranteed through the specific construction of the chamber and the supplies for waste gas streams and utilities. This type of technique can be found for both elevated or for lower-level (ground) versions of flares [141, VITO 2009].

Complete combustion with flare systems requires sufficient combustion air and a proper mixing of air and waste gas. Smoking may result from combustion, depending upon waste gas composition and the quantity and distribution of combustion air. Waste gases which contain methane, hydrogen, carbon monoxide and ammonia usually burn without smoke. Waste gases which contain heavy hydrocarbons (i.e. carbon to hydrogen mole ratio greater than 0.35) such as alkanes with more than one carbon atom, olefins and aromatics, have a greater tendency to smoke and require better mixing for smokeless flaring [142, Akerodolu and Sonibare 2004]. Industry usually requires a smokeless capacity of 10–15 % for elevated flares and of 100 % for ground flares. An external momentum force is used as a smoke suppressant, such as:

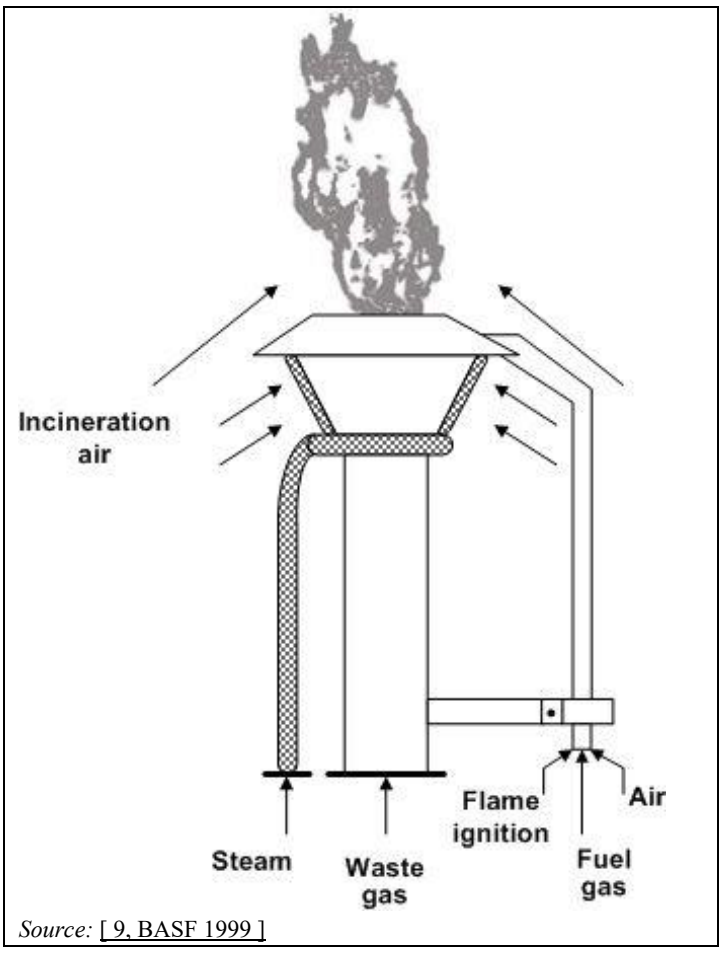
- steam, supplied at up to 0.7 MPa gauge pressure, normally used on large sites where steam is easily available;
- air, suited to applications requiring a small and relatively inexpensive installation;
- high-pressure gas, which is very costly;
- water, supplied at a water pressure of about 2 MPa gauge, suitable where water is freely available in large quantities.

External momentum is rarely required in ground flares.

Waste gases to be flared must have a heat content of at least 8–11 MJ/Nm^3 for complete combustion, otherwise auxiliary fuel must be added. In some cases, even flaring waste gases with the necessary heat content will require supplemental heat. [238, Freund 2010]

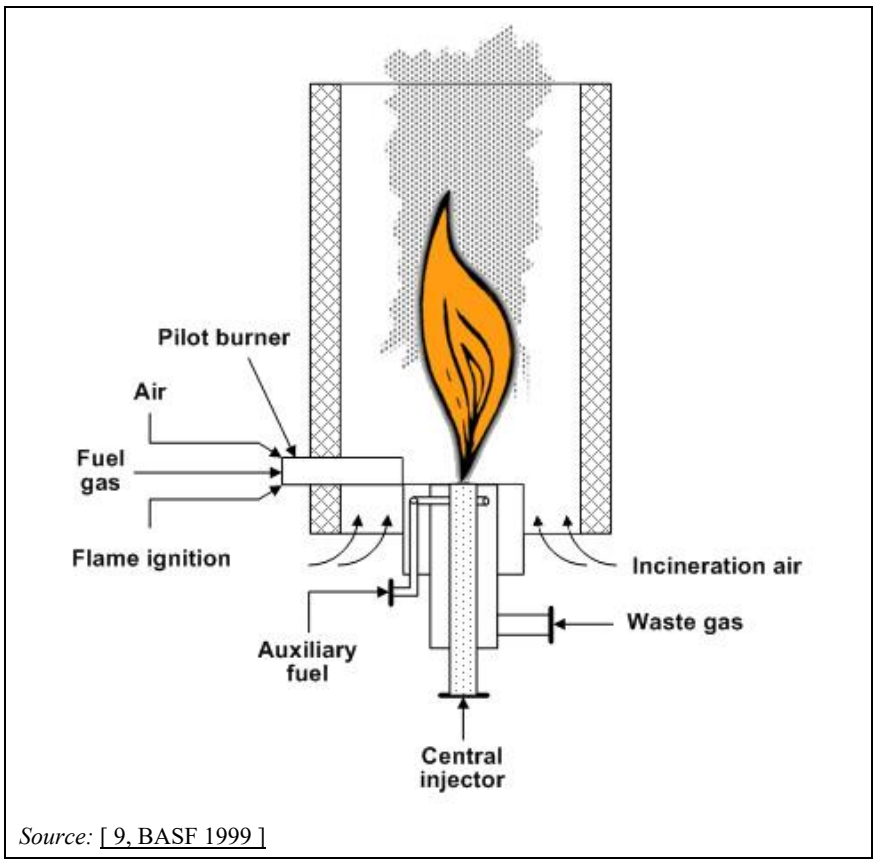
Industrial sites often operate an integrated flare system, i.e. a combination of a ground flare with an optimal burner design for waste gas flows during regular operation and an elevated flare for high flow rates during emergencies and process upsets.

Different kinds of flares are shown in Figure 3.108, Figure 3.109 and Figure 3.110.



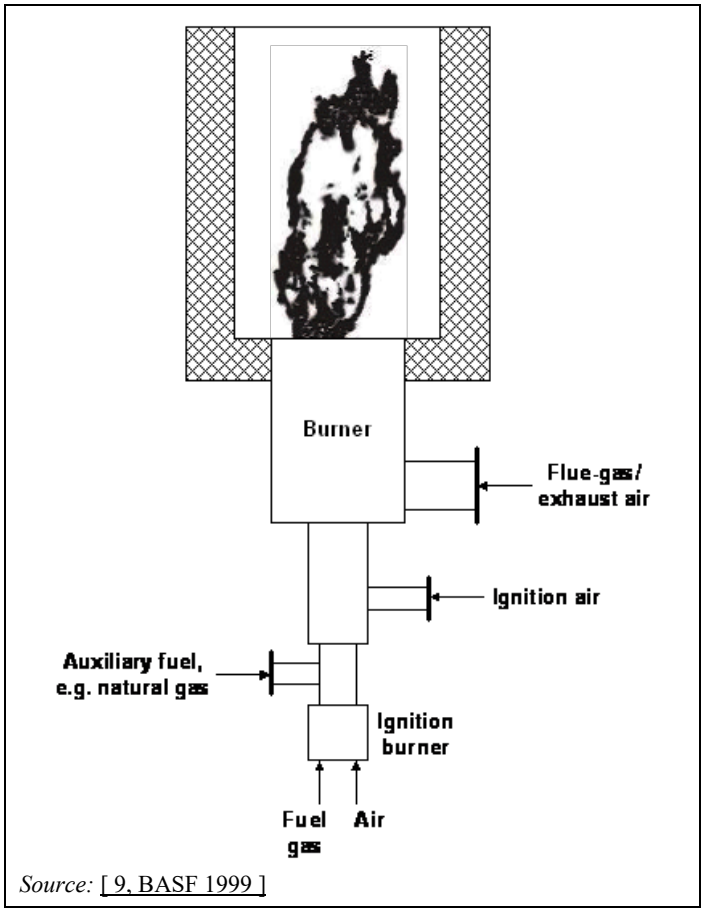
Source: [9, BASF 1999]

Figure 3.108: Injector rod flare



Source: [9, BASF 1999]

Figure 3.109: Shielded flare



Source: [9, BASF 1999]

Figure 3.110: Muffle flare

Achieved environmental benefits
Abatement efficiencies and emission levels associated with flaring are given in Table 3.295.

Table 3.295: Abatement efficiencies and emission levels associated with flaring

Pollutant	Elevated flare		Ground flare	
	Abatement efficiency (1) (%)	Emission level (2) (mg/Nm³)	Abatement efficiency (1) (%)	Emission level (2) (mg/Nm³)
VOCs (including CH_4)	> 98 (3, 4, 5)	NI	> 99 (3, 5)	NI
NO_X	NI	400 (200 ppm)	NI	400 (200 ppm)
	NI	108 (6)	NI	108 (6)
CO	NI	588 (6)	NI	588 (6)

(1) Efficiency depends on the specific plant configuration and operational conditions; the performances indicated are based upon half-hourly averages [176, Schenk et al. 2009].
(2) The emission levels reported are indicative of what is being achieved at some industrial installations under normal operating conditions; because emission levels strongly depend on the specific plant configuration and operating conditions, the values given should be used with extreme caution for permitting.
(3) Under optimum conditions, i.e. heat content of waste gas > 8–11 MJ/Nm³; low flows and low heat content achieve lower combustion efficiencies (as low as 65 %) [142, Akerodolu and Sonibare 2004].
(4) [52, US EPA 1995] [142, Akerodolu and Sonibare 2004].
(5) [24, InfoMil 2000].
(6) [52, US EPA 1995].
NB: NI = no information provided.

The achievable emission levels mentioned in Table 3.295 report the destruction of air pollutants (VOCs) by flaring. The other parameters (NO_X) refer to emissions caused by flaring. Flaring has no waste gas treatment installed, hence pollutants generated by the incineration of waste gases which contain sulphur and/or halogens, NO_X, carbon monoxide, soot, etc. are normally not controlled. For these reasons, ground flares are not suited for toxic gases. The combination/recombination reaction to form dioxins, however, is not favoured because of the lack of a 'recombination window' and metal surfaces acting as catalysts.

The abatement performance of flaring, as described in the table above, will be > 98 % if the flare is designed and operated properly [24, InfoMil 2000] [52, US EPA 1995] [176, Schenk et al. 2009]. Important parameters for achieving the optimum combustion efficiency are described below under operational data. The performance range under non-optimum conditions may be well below 98 % [24, InfoMil 2000] [142, Akerodolu and Sonibare 2004].

Cross-media effects
Flare emissions will include, at minimum, nitrogen oxides (NO_X), carbon monoxide (CO), and uncombusted flared gas compounds (e.g. VOCs). In addition, if the flared gas contains sulphur-bearing compounds, emissions will also include hydrogen sulphide (H_2S) and sulphur dioxide (SO_2) [169, TCEQ 2016], thus causing potential odour nuisances (mainly for ground flares).

The main utilities and consumables include:

- smoke suppressants (steam, air, water, natural gas);
- ignition gas for ignition pilot (propane or butane);
- purge gas (nitrogen or fuel) to keep the system on overpressure;
- pilot gas;
- energy.

A typical pressure drop is 1 kPa [9, BASF 1999].

Flaring can cause noise emissions. The most significant noise sources are [34, HMIP 1993]:

- smoke suppressant injection;
- combustion processes;
- vents.

Any steam-assisted flare generates noise, due to the high-pressure steam jets and injectors and the combustion noise associated with hydrocarbons. High-pressure steam generates high-frequency noise, which is most serious to humans, and also improves combustion efficiency, thereby increasing the energy release and burning rate, which again results in higher combustion noise. Combustion noise is typically low-frequency noise, comparable to the vent noise from turbulent mixing of waste gases and air.

The suppression of noise is a crucial environmental issue and is thus an important design aspect that needs to be addressed for new flares. Noise avoidance aspects include:

- reduction or attenuation of the high-frequency steam jet noise by using multiport steam injectors, which can also lead to increased coke formation under low flow conditions; orifice design to cope with this drawback is essential;
- installing the injectors in a way that the jet streams can interact and reduce the mixing noise;
- increasing the efficiency of the suppressant with better and more responsive forms of control;
- restricting the steam pressure to < 0.7 MPa gauge;
- using a silencer around the steam injector as an acoustic shield for the injectors;
- using air-blown flares or enclosed ground flares.

Further impacts include:

- light nuisance from elevated flares;
- odour nuisance because of insufficient combustion (mostly with ground flares).

Flaring is involved in a significant number of fire and explosion events in the chemical and petrochemical industries, as is reported by the French Ministry of the Environment (through its Bureau of Risk Analysis and Industrial Pollution, BARPI). The results can be found in the ARIA database managed by that organisation [249, BARPI 2016].

Operational data

Combustion efficiency is one of the key parameters used for controlling flares. The combustion efficiency of the flare determines what fraction of the flared gas remains uncombusted. The uncombusted flared gas compounds are generally volatile organic compounds, but may also include H_2S, CO, ammonia, and other organic and inorganic compounds present in the flared gas [169, TCEQ 2016]. The combustion of hydrocarbons at a flare tip cannot be 100 % efficient (around 98 % to 99 % at best), but there are great difficulties for determining the level of unburnt hydrocarbons. The use of different measurement and reporting methodologies can lead to very different apparent emission levels for similar activities.

The operating variables that can be monitored to maximise combustion efficiency include [144, Levy et al. 2006]:

- the ratio of fuel gas to assist gas (air or steam) and burner tip velocity;
- the heat content of the flare fuel mixture.

Monitoring [34, HMIP 1993]:
The flow rate of the smoke suppressant to the flare tip should be checked to ensure that sufficient suppressant is introduced, but not more than is required to prevent smoking. This can be achieved in four different ways:

- by an array of thermocouples rated for a temperature of at least 1 000 ºC;
- by a ground-based infrared detector;
- by monitoring the ratio of assist-gas rate to flare gas rate, and maintaining this ratio within the appropriate range;
- by visual monitoring (remote TV camera).

A more stringent monitoring policy is required for ground flares because of health and safety risks.

A rapid response of the control system is essential, preferably by means of an electronic transmission of control signals between the usually remote flare stack and the relevant control room. Installation of a TV to monitor the flare in the control room should be considered to allow a manual intervention of suppressant control if necessary.

For the pilot ignition system of the flare, the operational monitoring equipment could include some of the following tools:

- thermocouples (but looking out for erroneous signals);
- direct surveillance of the pilot flame (e.g. TV surveillance);
- infrared monitoring, sometimes modified with optical monitoring to surmount the absorption of infrared radiation by water;
- luminosity measurement;
- UV monitoring;
- ionisation probes;
- low-pressure alarm;
- flow control of the purge gas.

A device is required for the continuous detection of the presence of the pilot flame.

The operating temperature of a flare depends upon the material to be combusted. A temperature that is too high may cause refractory insulation damage as well as the production of excess NO_X, while a temperature that is too low may result in the production of excess carbon monoxide and unburnt hydrocarbons. High and low temperature alarms for the flare stack should be provided as well as a high-high interlock to shutdown the gas supply to the flare stack in the event of an excessively high temperature [143, US Army 2008].

Applicability
Flares are widely used in the oil, gas and petrochemical industries to safely dispose of surplus combustible gases and vapours when there is no opportunity to reuse or recycle them. VOCs from vents, pumps and compressors are collected and routed to a flare system. A significant function of flares is to prevent the unwanted occurrence of larger amounts of inflammable gases as a safety measure or under emergency conditions. Technically, all points in a chemical plant with a potential safety release of combustible gases are connected to a flare system. However, flares are normally not used as a continuous measure. They can also be used to burn waste gases generated by sewerage/sludge digesters.

Whereas elevated flares are normally used as emergency and relief gas flaring, ground flares are more often employed for routine flaring, provided that the waste gas does not contain toxic constituents. Ground flares cannot – in contrast to elevated flares – handle large fluctuations in gas flow. When these fluctuations occur, a combination with an elevated flare is required.

Application limits and restrictions are given in Table 3.296.

Table 3.296: Application limits and restrictions associated with flaring

Issue	Limits/restrictions
Typical gas flows	0–1 800 000 Nm^3/h ([1]) (upper limit for elevated flares)
Minimum calorific value of incoming waste gas (MJ/Nm^3)	8–11 ([2])
Combustion temperature (°C)	> 800 ([3])
Pressure	Atmospheric ([2])
Oxygen content after incineration	> 5 % ([4]) (muffle flare)
Flare velocity (m/s)	0–20 ([4]) (to prevent flashback)
([1]) [52, US EPA 1995]. ([2]) [176, Schenk et al. 2009]. ([3]) [250, Ullmann's 2011]. ([4]) [9, BASF 1999].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.297.

Table 3.297: Advantages and disadvantages associated with flaring

Advantages	Disadvantages
General • Economical way of processing accidentally and incidentally large quantities of VOCs that are contained in wastes gases • Can be used to control intermittent or fluctuating waste gas streams	General • No pollutant abatement (SO_X, NO_X, carbon monoxide, hydrogen halides) beyond the flare • May cause noise, smoke, heat and light nuisance (smoke suppressants needed) • Heat of combustion not recoverable • Not suitable for the treatment of halogenated compounds • High costs for retrofitting
Elevated flares • Quick and safe release of large amounts of waste gas • Standby equipment for emergency use	Elevated flares • Flame flares cause light and noise nuisance • Difficulties in handling low flows • Coke formation may cause tip blockage
Ground flares • Reliable flare ignition (less affected by wind) • Flexible; can handle gas flow variations in the low range	Ground flares • Limited capacity • Cannot handle large variations of gas flow, requires a combination with elevated flares • Increased health and safety risks when malfunctioning • Potentially reduced efficiency due to poor fuel quality • Odour nuisance

Economics

Economics associated with flaring are given in Table 3.298.

Table 3.298: Economics associated with flaring

Type of costs	Elevated flare	Ground flare
Investment costs (EUR per 1 000 Nm^3/h)	~ 100 000–650 000 (1)	Could cost three to four times as much as elevated flares (2)
Operating costs (per 1 000 Nm^3/h)	NI	NI
Labour	Can also vary widely; the skill of the maintenance personnel is the essential factor here	
Cost-effectiveness (per tonne of pollutant controlled per year)	NI	NI
Cost-determining parameters	Potential additional fuel	
Benefits	None	

(1) Onshore design without landing. The costs can vary widely because they are dependent on the number of hours the flare is used. Because a flare is primarily a safety system, the number of hours it is used will be low (10 to 100 hours per year) [176, Schenk et al. 2009].
(2) [142, Akerodolu and Sonibare 2004].
NB: NI = no information provided.

Flares considered are those with tips between 2.5 cm and 2.3 m in diameter, burning 100 % combustible waste gas with a heat content of approximately 17 MJ/Nm^3 and operated between 1 h/yr and 100 h/yr. Flares at the lower end of the investment and operating cost ranges have a higher flow capacity (approximately 300 000 Nm^3/h) with a flare tip diameter of up to 2.3 m and are operated 100 hours per year or more. The flares at the higher end of the cost ranges have a lower flow capacity (approximately 36 Nm^3/h), flare tip diameters as small as 2.5 cm and are operated for fewer than 10 hours per year.

Because flares are primarily safety devices which deal with flows of short duration (generally an upset condition or an accidental release from a process) rather than a control device which treats a continuous waste stream, it is not entirely appropriate to compare the cost-effectiveness of flares to other control devices. The cost per tonne of pollutant controlled largely depends upon the annual hours of operation. Infrequent use of the flare will result in greater costs per tonne of pollutant controlled, while more frequent use means lower costs per tonne of pollutant controlled.

Driving force for implementation
The main driving force for implementation is safety.

Example plants
Flares are used notably in many refineries, and petrochemical and polymer production plants around the world. Flares are also reported to be used in the iron and steel sector as well as at landfill facilities and waste water treatment plants (e.g. to treat excessive biogas).

Reference literature
[9, BASF 1999] [24, InfoMil 2000] [34, HMIP 1993] [52, US EPA 1995] [80, World Oil Magazine 2000] [106, COM 2007] [109, COM 2006] [141, VITO 2009] [142, Akerodolu and Sonibare 2004] [143, US Army 2008] [144, Levy et al. 2006] [169, TCEQ 2016] [176, Schenk et al. 2009] [179, UBA DE 2009] [247, COM 2003] [249, BARPI 2016] [250, Ullmann's 2011]

3.5.2 Combination of waste gas treatment techniques: Central waste gas incineration

Description
Waste gas streams from various (chemical) installations are treated in a central incinerator/oxidiser. In many cases a combination of treatment techniques is applied in order to reach the desired emission levels. The waste gas streams may need to be pretreated (e.g. dedusting) before entering the incinerator/oxidiser. Similarly, depending on the pollutants contained in the flue-gas after incineration, further treatment might be needed (e.g. desulphurisation).

Examples of combining incineration with other waste gas treatment techniques are provided in Table 3.299 below.

Achieved environmental benefits
See Table 3.299 and Section 3.5.1 for the individual treatment techniques.

Cross-media effects
See Table 3.299 and Section 3.5.1 for the individual treatment techniques.

Operational data
Operational data for combined waste gas treatment techniques are given in Table 3.299.

Table 3.299: Combined waste gas treatment techniques

Plant 1 [185, UBA DE 2009]	Plant 2 [186, UBA DE 2009]	Plant 3 [187, UBA DE 2009]	Plant 4 [188, UBA DE 2009]
Description			
Organic waste gases originating from four installations are incinerated at 850 °C. After cooling of the waste gas, the inorganic pollutants are washed out in a jet scrubber. The treated waste gas is emitted via a stack.	Organic waste gases originating from four installations are incinerated in a vertical combustion chamber at temperatures of at least 850 °C. After cooling of the waste gas, the inorganic pollutants are washed out in a multi-stage flue-gas scrubbing system downstream. For removal of silica dust, this is followed by wet absorption with subsequent ionisation scrubbing. Sodium bisulphite is added in solution to eliminate possible chlorine emissions. The treated waste gas is emitted via a stack.	Organic waste gases are incinerated above 900 °C. After cooling of the waste gas, the inorganic pollutants are washed out in a two-stage flue-gas scrubbing system. Given relevant raw gas flows, NO_X is removed in the combustion by SNCR using ammonia. The treated waste gas is emitted via a stack.	Waste gas flows loaded with nitrogen oxides and organic compounds are incinerated at two series-connected combustion chambers: CC21 (reduction) and CC22 (oxidation). After treating and cooling, the waste gas is emitted via a stack. The heat resulting from the incineration is used for the production of steam (30 to 40 bar).
Emission abatement system			
1. Thermal oxidation With natural gas and liquid substitute fuel (methanol), T in reaction chamber is 850–1 200 °C (850 °C in operation), residence time of 1 second in the reaction chamber.	*1. Thermal oxidation* With natural gas (fuel throughput approximately 360 m^3/h, at least 40 m^3/h), T in reaction chamber is 850 °C, residence time of 1 second in the reaction chamber.	*1. Thermal oxidation* With natural gas and liquid substitute fuels, T in reaction chamber is 850–980 °C, residence time of 1 second in the reaction chamber.	*1. Thermal oxidation* With natural gas, T in reaction chamber CC21 is 1 350 °C and in CC22 is 900 °C, residence time in reaction chamber CC21 is 0.7 s and in CC22 is 1.8 s.
2. Two-stage wet gas scrubber Jet gas scrubber (NaOH solution/water) and packed column (1.5 m, NaOH solution/water, 50 °C, pH 8).	*2. Wet scrubber* Water (80–120 m^3/h, at 25–35 °C), pH becomes acidic due to SO_X and HCl from flue-gases (pH kept at 5 by addition of NaOH).	*2. Two-stage wet gas scrubber* NaOH solution/water (at 50–60 °C, first stage pH 2–6, 2nd stage pH 7.5–9), pH in first stage becomes acidic due to SO_X and HCl from flue-gases.	
	3. Ionisation wet ESP	*3. SNCR* Reduction with ammonia, ammoniacal liquor (25 %)	
Cross-media effects			
The inorganic waste water generated during jet gas scrubbing is directly discharged to the river and the organic waste water is discharged to a WWTP.	The waste water generated during wet gas scrubbing (max. 15 m^3/h; HCl approximately 30 000 mg/l, SiO_2 approximately 3 300 mg/l, COD< 1 mg/l and AOX< 1 mg/l) is discharged to a WWTP.	The inorganic waste water generated during waste gas treatment (7 m^3/h; chloride: 140 kg/m^3, sulphate: 60 kg/m^3) is discharged to a WWTP and the organic waste water is returned to the combustion chamber of the thermal oxidation unit to be incinerated.	The blowdown water of the steam drum is channelled to the central WWTP along with other waste waters.

Plant 1 [185, UBA DE 2009]	Plant 2 [186, UBA DE 2009]	Plant 3 [187, UBA DE 2009]	Plant 4 [188, UBA DE 2009]
Consumables			
NaOH solution *(waste gas scrubber):* 35 m^3/h, ***Air****:* 0–10 000 kg/h, ***Process water***: 11 kg/h, ***Boiler feed water***: 6.6 kg/h, ***Natural gas***: 600 kg/h, ***Steam***: 4 400 t/month	***NaOH solution*** *(waste gas scrubber):* 0–100 kg/h ***Combustion air****:* 1 500–7 500 Nm^3/h, ***Process water***: 45 000 kg/h, ***Boiler feed water***: 60 Nm^3/h, ***Natural gas***: 50–250 Nm^3/h, ***Steam (50 bar)***: 10 kg/h, ***Nitrogen:*** 0–700 Nm^3/h, ***Compressed air:*** 15 Nm^3/h, ***Air:*** 10 Nm^3/h, ***Sodium bisulphite solution:*** 0–5 kg/h	***NaOH solution*** *(waste gas scrubber):* no data ***Combustion air****:* 2 000–4 000 Nm^3/h, ***Process water***: 7 Nm^3/h, ***Boiler feed water***: 3 Nm^3/h, ***Natural gas***: 30–150 Nm^3/h, ***Steam (50 bar)***: 3 t/h, ***Liquid support fuel:*** 0–120 kg/h, ***Ammoniacal liquor (25 %):*** max. 50 l/h	***Air:*** 0–10 000 kg/h ***Ammonia water:*** 50 kg/h ***Boiler feed water:*** 6 000 kg/h ***Natural gas:*** 200 kg/h ***Steam:*** 4 400 t/month
Raw gas characteristics before the abatement system			
TOC > 7 000 mg/Nm^3 at > 99 % removal efficiency HCl > 10 000 mg/Nm^3 at > 98 % removal efficiency SO_2 > 800 mg/Nm^3 at > 85 % removal efficiency	TOC ~ 28 000 mg/Nm^3 at > 99.5 % removal efficiency HCl ~ 25 000 mg/Nm^3 at > 99.5 % removal efficiency (max. proportion after incineration before scrubbing) SiO_2 dust ~ 4 000 mg/Nm^3 at > 98 % removal efficiency (max. proportion after incineration before scrubbing)	TOC > 5 000 mg/Nm^3 at > 99.5 % removal efficiency (max. of 5 wt-%) HCl > 10 000 mg/Nm^3 at > 98 % removal efficiency (max. of 1 wt-%) NO_X > 800 mg/Nm^3 at > 98 % removal efficiency (max. of 0.1 wt-%) SO_2 max. of 2 wt-% Chlorine max. of 0.5 wt-% HF max. of 0.01 wt-% HBr max. of 0.01 wt-% Hydrogen max. of 50 wt-%	TOC ~ 10 000 mg/Nm^3 at > 99 % removal efficiency NO_X (as NO_2) ~ 90 000 mg/Nm^3 at > 99 % removal efficiency SO_2 present in traces.
Emissions at the stack			
Measured in 2008	Measured in 2008	Measured in 2008	Measured in 2007
Flow: 15 200 m^3/h	Flow: 8 615 m^3/h	Flow: 4 000 m^3/h	Main gas flow: 6 850 m^3/h
Waste gas T: 270 °C	Waste gas T: 34 °C (moisture content of waste gas: 100 %)	Waste gas T: 52 °C (moisture content of waste gas: 100 %)	Waste gas T: 252 °C
O_2 content: 12.71 vol-% (mean value from 48 half-hourly averages, min. value of 11.96 vol-%, max. of 13.3 vol-%) Reference O_2 content: No need to standardise emissions.	O_2 content: 15 vol-% (mean value from 37 half-hourly averages with a min. value of 14.75 vol-% and a max. of 16.73 vol-%) Reference O_2 content: 10 %	O_2 content: 12.79 vol-% (mean value from 48 half-hourly averages, min. value of 11.77 vol-%, max of 19.04 vol-%) Reference O_2 content: No need to standardise emissions.	O_2 content: 8.7 vol-% (mean value from 3 half-hourly averages, min. value of 8.6 vol-%, max. of 8.8 vol-%) Reference O_2 content: No need to standardise emissions.
Mean values from 48 half-hourly averages from continuous emission measurement: **TOC:** 0.5 mg/Nm^3 with 0.008 kg/h (max. 1 mg/Nm^3)	Mean values from 37 half-hourly averages from continuous emission measurement: **TOC:** 25 mg/Nm^3 with 0.21 kg/h (min. 13 mg/Nm^3, max. 48 mg/Nm^3)	Mean values from 86 half-hourly averages from continuous emission measurement: **TOC:** 2 mg/Nm^3 with 0.008 kg/h (min. < 1 mg/Nm^3, max. 32 mg/Nm^3)	**TOC:** every single substance < limit of detection (0.1 mg/Nm^3) Mean value from 3 half-hourly averages: **NOx:** 156 mg/Nm3 (min. 130 mg/Nm^3,

Plant 1 [185, UBA DE 2009]	Plant 2 [186, UBA DE 2009]	Plant 3 [187, UBA DE 2009]	Plant 4 [188, UBA DE 2009]
NO_X: 151 mg/Nm³ with 2.3 kg/h (min. 82 mg/Nm³, max. 256 mg/Nm³) **HCl:** 12 mg/Nm³ with 0.18 kg/h (min. 0.5 mg/Nm³, max. 29 mg/Nm³) **SO_2:** 3 mg/Nm³ with 0.05 kg/h (min. 1 mg/Nm³, max. 6 mg/Nm³) **CO:** 11 mg/Nm³ with 0.17 kg/h (min. < 5 mg/Nm³, max. 19 mg/Nm³) **CO_2:** 98 162 mg/Nm³ with 1 492 kg/h (min. 89 951 mg/Nm³, max. 125 159 mg/Nm³)	**NO_X:** 12 mg/Nm³ with 0.1 kg/h (min. 8 mg/Nm³, max. 18 mg/Nm³) **HCl:** 27 mg/Nm³ with 0.23 kg/h (min. 18 mg/Nm³, max. 36 mg/Nm³) **SO_2:** 207 mg/Nm³ with 1.78 kg/h (min. 112 mg/Nm³, max. 332 mg/Nm³) **CO:** 615 mg/Nm³ with 5.3 kg/h (min. 199 mg/Nm³, max. 878 mg/Nm³) **CO_2:** 108 071 mg/Nm³ with 931 kg/h (min. 104 492 mg/Nm³, max. 112 236 mg/Nm³) **Cl_2:** < 2 mg/Nm³ with < 0.02 kg/h (min. < 2 mg/Nm³, max. < 2 mg/Nm³)	**HCl:** 14 mg/Nm³ with 0.06 kg/h (min. < 1 mg/Nm³, max. 55 mg/Nm³) **SO_2:** < 1 mg/Nm³ with < 0.002 kg/h (min. < 1 mg/Nm³, max. 1 mg/Nm³) Mean values from 36 half-hourly averages from continuous emission measurement: **NO_X:** 107 mg/Nm³ with 0.42 kg/h (min. 43 mg/Nm³, max. 281 mg/Nm³)	max. 174 mg/Nm³) **SO_2:** < 1 mg/Nm³, below limit of detection (min. < 1 mg/Nm³, max. < 1 mg/Nm³) **CO:** 5.8 mg/Nm³ (min. 5.6 mg/Nm³, max. 5.9 mg/Nm³) **CO_2:** 5.5 vol-% (min. 5.4 vol-%, max. 5.5 vol-%)
Mean value from 12 individual samples taken over 24 hours: **N_2O:** 22 mg/Nm³ with 0.33 kg/h (min. 10 mg/Nm³, max. 49 mg/Nm³).	Mean value from 9 individual samples taken over 20 hours: **N_2O:** < 2 mg/Nm³ with < 0.02 kg/h (min. < 2 mg/Nm³, max. < 2 mg/Nm³). **Dust (SiO_2) (4 measurements):** < 1 mg/Nm³ with < 0.01 kg/h	Mean values from 61 half-hourly averages from continuous emission measurement: **CO:** 16 mg/Nm³ with 0.06 kg/h (min. < 5 mg/Nm³, max. 59 mg/Nm³) **CO_2:** 93 652 mg/Nm³ with 374 kg/h (min. 45 630 mg/Nm³, max. 118 102 mg/Nm³) Mean value from 12 individual samples taken over 48 hours: **N_2O:** 424 mg/Nm³ with 1.7 kg/h (min. 79 mg/Nm³, max. 1 650 mg/Nm³) **Ammonia:** < 5 mg/Nm³ with < 0.02 kg/h (min. < 5 mg/Nm³, max. < 5 mg/Nm³)	Calculated alternatively with emission factors: **N_2O:** 2.15 mg/Nm³ with 0.01 kg/h, below limit of detection.
Economics			
Investment costs of approximately EUR 2.5 million. Annual operating and maintenance costs are not specified.	Investment costs of approximately EUR 6 million. Annual operating and maintenance costs are not specified.	Not specified.	Investment costs: EUR 6.6 million Maintenance costs: EUR 200 000 per year (including servicing) Annual operating costs: EUR 1.6 million (including waste water) Servicing: Part of the maintenance costs (waste water)

Applicability
See Section 3.5.1 for the individual treatment techniques.

Economics
See Table 3.299 and Section 3.5.1 for the individual treatment techniques.

Driving force for implementation
See Section 3.5.1 for the individual treatment techniques.

Example plants
Central waste gas treatment plants in Germany (see Table 3.299). Aluchemie (NL) applies a recuperative thermal oxidation with pre- and post-treatment for the treatment of waste gases.

Reference literature
[185, UBA DE 2009] [186, UBA DE 2009] [187, UBA DE 2009] [188, UBA DE 2009]

3.5.3 Combination of waste water and waste gas treatment techniques: Incineration chambers

Description
Incineration chambers are a type of incinerator/oxidiser designed specifically for the combined incineration of liquid waste and waste gases, as well as solids dispersed in liquids, and are used in the chemical industry for the incineration of liquids and process off-gas. More information can be found in the Waste Incineration BREF [108, COM 2006].

Achieved environmental benefits
Reduction of emissions to air and water.

Cross-media effects
Consumption of energy and materials to run the installation.

Operational data
An incineration facility with a burning chamber, a heat recovery system (5.3 MW steam boiler heat recovery), a recirculation system, acid and caustic washing units and SCR for the incineration of waste gases from a multi-purpose plant producing pharmaceutical chemicals and active pharmaceutical ingredients can achieve the emission values given in Table 3.300 over a year (reference O_2: 10 %) with a residual off-gas flow rate of 12 500 Nm^3/h [227, CWW TWG 2009].

Table 3.300: Example of environmental performance of an incineration facility

Parameters	Emission value (mg/Nm^3)	Comments
NH_3	1.1	Single measurement
NO_X (as NO_2)	22	Continuous measurement
HF	0.13	Single measurement
PCDDs/PCDFs	0.01 ng/Nm^3	Single measurement
HCl	1	Continuous measurement
Br (as HBr)	0.8	Single measurement
Dust	5	Single measurement
TOC (as C)	0.56	Continuous measurement
SO_2	1.9	Single measurement
CO	20	Continuous measurement
Source: [227, CWW TWG 2009].		

More examples of environmental performance figures of incineration facilities can be found in the Waste Incineration BREF [108, COM 2006].

Applicability
Depends on the overall waste and emission treatment concept.

Economics
No information provided.

Driving force for implementation
Driving forces for implementation include complying with legislation.

Example plants
Various example plants are mentioned in the Waste Incineration BREF [108, COM 2006].

Reference literature
[108, COM 2006] [227, CWW TWG 2009]

3.5.4 Techniques to prevent/reduce diffuse VOC emissions

3.5.4.1 Overview

Diffuse VOC emissions are non-channelled emissions that are not released via specific emission points such as stacks. Diffuse emissions of VOCs within the chemical/petrochemical sector can result from:

- 'area' sources such as open storage areas/tanks, open pan filters or waste water treatment facilities, or
- 'point' sources such as pressurised components on a process plant (e.g. pipe flanges and valves).

Diffuse emissions from point sources are referred to as **fugitive emissions**. Fugitive emissions are characterised as largely random occurrences, and typically occur through the relaxation or progressive wear and tear of sealing elements of particular equipment (e.g. pumps, flanges, valves, tank lids, compressors, agitators, and mixers); in the case of poor construction/installation, operation, maintenance or design; or through the failure of equipment.

Whilst the quantity of fugitive emissions is usually small for a single component (except in case of catastrophic failure), the large number of components in a large-scale processing plant (e.g. LVOC) results in aggregate fugitive emissions that might be significant.

Diffuse VOC emissions are of concern in the chemical industry, mainly in the production of organic compounds. Some VOCs are classified as toxic (e.g. benzene, vinyl chloride monomer, ethylene dichloride). In addition, VOCs are one of the major contributors (along with NO_X and CO under sunny conditions) to the formation of tropospheric ozone, which can be harmful to health. Some VOCs can also be highly odorous (e.g. aldehydes, amines, mercaptans and other sulphur-containing compounds), and these can become a nuisance to the population living near an installation, even at very low concentrations. Some VOCs are also a problem as a result of their ozone depletion and/or global warming potential.

Techniques to reduce diffuse emissions can be implemented during:

- process and plant design;
- plant installation and commissioning;
- plant operation.

Table 3.301 gives an overview of diffuse and channelled VOC emissions from the chemical sector.

More specific information on techniques to reduce diffuse VOC emissions from storage tanks can be found in the Emissions from Storage (EFS) BREF [113, COM 2006].

Table 3.301: Overview of diffuse and channelled VOC emissions from the chemical sector

Type of emissions source	Description	Relative contribution to total plant VOC emissions	Quantification of emissions	Control of emissions	Comments
Atmospheric vents	Emissions from process vents. These include process emissions and purging emissions if these discharge to atmosphere, whether or not the discharge is through an abatement device. Excluded: tank vent emissions, loading vent emissions, emissions resulting from opening of process vessels, whether resulting from operations or from maintenance activities.	Low for most processes. Can be more significant in OFC plants (intermitted vents not always fit for abatement). Can be high contributors in polymer plants as a result of degassing of finished product.	Calculations based on process data. Calculations can be complemented by flow and concentration measurements, if needed; need to ensure that emissions at the time of measurement are representative.	Modify process conditions. Polymer vents: enhance separation of unreacted monomers. Connect to emission abatement device.	Cost of retrofitting of abatement device can be high for small vents or for large vents with low VOC concentration, therefore thresholds need to be defined below which abatement is not economically justified.
Safety valves (SV)	Emissions resulting from the opening of safety valves to the atmosphere caused by excessive pressure in the protected equipment. Internal leak of SV is considered part of the fugitive emissions.	Low: related to incidents.	Detection of release and calculation based on SV release model to calculate emissions from SV opening events.	Avoid incidents. Blowdown system.	Connection of SV to an existing flare entails very high costs if it requires upgrading of the flare collection. It is not justified for SV releasing small quantities in the event of incidents.
Opening of vessels and tanks	Emissions resulting from opening of process vessels, whether resulting from operations (e.g. batch OFC process) or from maintenance activities (e.g. cleaning, inspection).	Low contribution for most processes, can be higher for some OFC processes. Needs to be taken into account for storage tanks.	Estimate the emission in advance during the preparation of the procedure.	Deeper depressurisation and enhanced flushing before opening.	Capture and abatement of emissions is generally not feasible.
Tank venting	Emissions from atmospheric storage tanks, including vents from cone roof tanks and pressure vacuum vent (PVV) from tanks with nitrogen blanketing. Excluded: emissions from pressurised vessels and tanks cleaning emissions.	Depends on the nature and quantity of liquids stored in atmospheric tanks. Tank emissions can be a significant source for large LVOC plants.	Calculation of emissions per API/EPA method (TANKS programme) is accurate for well-maintained tanks. It is therefore useful to complement this with a programme of seal quality checking.	See Reference Document on Emissions from Storage [113, COM 2006]. Appropriate controls for each service are defined.	Spot measurements cannot be used to calculate emissions over a long duration (e.g. a year) because of variability according to type of operations and weather conditions.

Type of emissions source	Description	Relative contribution to total plant VOC emissions	Quantification of emissions	Control of emissions	Comments
Loading	Emissions resulting from loading of ships, barges, trucks, railcars or other mobile containers, whether fitted with vapour abatement device or not.	Loading of volatile substances can contribute considerably if no abatement or recovery of the volatile material is done.	Emission factors per loading are available based on the evolution of the concentration in the displaced vapours. These methods are accurate.	Vapour return, vapour recovery or abatement for loading installations of volatile material. Dry break couplings for connection of loading hoses.	Emissions caused by degassing of vessels are usually not considered to be part of plant emissions.
Sampling	Emissions from sampling and from emptying of the sampling vessels.	Minor source.	Emissions from non-closed sampling points can be quantified by measuring the average loss when flushing to air and multiplying it with the sampling frequency. The sampled volume eventually released to air after completed lab analysis can be multiplied by the sampling frequency.	Closed sampling systems.	–
Combustion	Residual emissions from combustion devices resulting from incomplete combustion of fuel. Flare emissions are excluded.	Even in plants with large combustion units the unburnt fraction of the fuel from boilers and furnaces is normally a minor contributor to VOC emissions.	The amount of VOCs in the flue-gas during typical operation situations can be measured and used as an emission factor that is potentially rechecked at regular intervals. When there is no access to the stack there are general factors published, e.g. by EU.	Maintain good combustion efficiency.	This includes oxidisers used for abatement
Flares	Residual emissions of VOCs after combustion in a flare, resulting from incomplete combustion of flared gases.	Potentially a significant source for large plants;, however, accurate quantification of emissions is currently not possible.	Estimated based on an assumed combustion yield. Attempts have been made to assess actual combustion yield of flares. These depend on the flare design, the amount flared compared with the flare capacity, the wind speed, the amount of steam added to the flare, the composition of the flared gases, etc.	Best control is to minimise flaring. Good practice is to measure composition of flared gas.	Oxidising yield difficult to establish. See Section 3.5.1.6.
Sewers	Emissions from open waste water collection system, excluding emissions from waste water treatment plant equipment.	Normally a minor source. Emissions from underground gravity sewers are very low.	Often not included in emission calculations. If sewers run through open pits or lifting stations, emissions from these must be taken into account.	Minimise volatile hydrocarbons in waste water. Minimise the residence time.	–

Type of emissions source	Description	Relative contribution to total plant VOC emissions	Quantification of emissions	Control of emissions	Comments
Waste water treatment plants	Emissions from waste water treatment units (e.g. tanks, separators, dissolved air flotation).	VOC emissions from waste water treatment facilities depend on the content and volatility of VOCs in the water and on the water temperature. This contribution can be significant in some plants.	Several methods exist but the level of uncertainty of all methods is very high because of the size of the equipment and the complexity of the VOC release mechanism.	Covering waste water treatment units involves dealing with safety issues; vapour may need to be routed to abatement or used as combustion air in a boiler or furnace.	If the emissions are considered large, area measurement methods might be used. Simulation models exist but require a significant amount of sampling data. Results seem questionable in case free hydrocarbons are present.
Fugitive emissions	Emissions resulting from looseness of equipment and piping systems that are designed to be tight. The most common emission points are valve stems, flanges, pump shafts and open ends. Internal leaks of safety valves discharging to atmosphere are included in fugitive emissions and can lead to significant emissions if undetected.	Fugitives are a major source of VOC emissions for large LVOC facilities handling volatile substances. Their contribution to total VOC emissions is lower in polymer plants if finishing emissions are significant. Fugitives are generally low in OFC plants and in plants handling substances with low volatility.	Proper quantification of individual leaks requires enclosing the leak (bagging) which is not applicable in a running plant. Therefore quantification methods have been developed based on the leak detection method used. In any case, uncertainty around the quantification of fugitive emissions is very high. Quantification of internal leaks of safety valves can be done using acoustic monitoring and correlation with leak rate to calculate emissions resulting from internal leak.	Leak Detection and Repair (LDAR) programmes (see Section 3.5.4.4). Good maintenance and timely replacement of equipment. SV: Acoustic monitoring to detect internal leak through SV. Connection to flare network if feasible.	–
Accidental emissions	Emissions resulting from incidents such as spills. Safety reliefs (see above) are generally not included in accidental emissions.	Normally not significant.	Direct measurement is typically not possible due to their sudden appearance. Even if not possible to measure, records of process parameters like pressure, time and temperature are often available and can be used to give a reasonable estimate.	Avoid incidents.	–

Source: [174, CEFIC 2011]

3.5.4.2 Techniques to prevent/reduce diffuse VOC emissions related to process and plant design

Description
Techniques to reduce diffuse VOC emissions can be considered during both phases of the design process:

- process design,
- plant design.

Process design
Process design conditions (e.g. the process temperature and pressure, and the vapour pressure of the process fluid) can influence the level of diffuse emissions. However, they are not chosen independently, they depend on other parameters (e.g. catalyst activity) as well. For example, many process streams in petrochemical plants are 'light' (containing at least 20 % of substances with a vapour pressure greater than 0.3 kPa at 20 °C) and are used at high pressure (1 500–3 000 kPa), conditions which encourage diffuse losses. On the other hand, in some operations with lower operating temperatures and pressures where the fluid vapour pressures are lower, diffuse emissions are relatively lower [121, ESA 2005].

Techniques to reduce diffuse emissions resulting from process design fall within the scopes of the other chemical BREFs (e.g. LVOC BREF and OFC BREF). Relevant techniques can be:

- to optimise the catalyst system, reactor design and physical parameters to minimise the formation of volatile side products (e.g. optimisation of the chemistry for the direct synthesis in the production of silicones to avoid the formation of light hydrocarbons);
- to achieve a balance between feed purity, processing steps, product quality and waste generation;
- to reduce the use of volatile compounds and to use products with lower vapour pressure and higher odour thresholds, e.g. in the production of OFC substances [105, COM 2006];
- to carry out solid/liquid separation (e.g. the liquid is the solvent) in such a way as to minimise VOC emissions, e.g. using centrifuges, keeping the system closed for subsequent operations (e.g. further processing or drying);
- to treat waste water streams which contain (mixtures of) VOCs by stripping, rectification and extraction or combinations of these techniques in order to remove the solvents that could contribute to diffuse emissions in further treatment operations (e.g. central waste water treatment plants) and enable their reuse.

Plant design
The selection of plant components, and the manner in which they are configured, can both greatly influence the extent of diffuse emissions. For new plants, there is a significant opportunity during the initial design phase to incorporate a wide range of techniques to reduce diffuse emissions. For existing plants, efforts can be made to incorporate many of these techniques over time as part of a process of continuous improvement.

Techniques to reduce diffuse emissions through the selection and configuration of plant components include the following:

1. Limiting the number of potential emission sources:

- to design piping layout appropriately by:
  - minimising pipe run length,
  - reducing the number of flanges (connectors) and valves,
  - using welded fittings and pipes;
- to use, if possible, pressure transfer (e.g. gravity) to eliminate the use of pumps.

2. Maximising process-inherent containment features:

- to enclose (partially or completely) liquid effluent drainage systems and tanks used for liquid effluent storage/treatment;
- to minimise emissions during sampling by using closed sampling systems or in-line analysers;
- to install a maintenance drain-out system to eliminate open discharges from drains.

3. Selecting high-integrity equipment:

- valves with double packing seals or equally efficient equipment;
- fitting high-integrity gaskets (such as spiral wound, kammprofile or ring joints) for critical applications;
- pumps/compressors/agitators fitted with mechanical seals instead of packing;
- magnetically driven pumps/compressors/agitators.

4. Selecting appropriate materials for equipment:

- to ensure that all equipment (e.g. gaskets) is selected appropriately for each process application;
- to avoid corrosion by appropriate selection of material of construction;
- to prevent corrosion by lining or coating of equipment, painting pipes to prevent external corrosion and by using corrosion inhibitors of materials in contact with equipment.

5. Facilitating maintenance activities by ensuring access to potentially leaky equipment.

6. Collecting and treating emissions:

- conveying potentially collectable leaks (e.g. compressor seals, vents and purge lines) to flares or to flameless oxidisers.

Achieved environmental benefits
Prevention and reduction of diffuse emissions, particularly diffuse VOC emissions.

Cross-media effects
The collection and containment of diffuse emissions can lead to explosive limits being reached as a consequence of the build-up of VOCs. This issue is subject to the ATEX Directives [126, EU 2014] [131, EC 1999].

Operational data
Diffuse emissions can be estimated during process and plant design using a technique that counts the number of potential emission point sources (flanges, valves, pumps, etc.) and applies standard emissions factors relating to the contained fluid. The reliability of an emission factor in a given application depends on the quality of the factor, the specific pollutants of interest, and the type of source.

Applicability
The abovementioned techniques to reduce diffuse emissions related to process and plant design are generally applicable to all new chemical production plants. For existing plants, applicability may be limited due to operability requirements and efforts should be made to incorporate these techniques over time as part of the process of continuous improvement.

Economics
The cost of techniques to reduce diffuse emissions related to process and plant design depends on the specific installation. The costs are expected to be lower for new plants. In the long run, use of high-integrity equipment can reduce maintenance costs and time dedicated to monitoring.

Reduction of diffuse emissions often provides opportunities for raw material savings or avoiding the loss of final products, both of which result in economic benefits.

Driving force for implementation
The driving forces for implementation include:

- environmental legislation;
- reduction in material losses;
- health and safety for employees.

Example plants
All new chemical plants.

Reference literature
[81, IMPEL 2000] [105, COM 2006] [121, ESA 2005] [126, EU 2014] [131, EC 1999]

3.5.4.3 Techniques to prevent/reduce diffuse VOC emissions related to plant/equipment construction, assembly and commissioning

3.5.4.3.1 General techniques

Description
The manner in which plant components are installed can greatly affect emissions, and this is an obvious issue prior to the commissioning of a new plant. However, the reinstallation of plant components as part of maintenance or project work on plants already in operation can also have a significant impact on emissions.

Techniques to reduce diffuse VOC emissions related to plant installation can include:

- ensuring well-defined and comprehensive procedures for plant/equipment construction and assembly, including the use of the designed gasket stress for flanged joint assembly (see Section 3.5.4.3.2);
- ensuring robust plant/equipment commissioning and handover procedures in line with the design requirements (e.g. the correct gaskets have been installed, the pipe runs do not include additional flanged connections).

Achieved environmental benefits
Prevention and reduction of diffuse emissions, particularly diffuse VOC emissions.

Cross-media effects
None.

Operational data
Diffuse VOC emissions from individual plant components can be monitored as part of the plant commissioning and handover process in order to determine whether the plant has been installed correctly, and in accordance with the design.

Applicability
These techniques are applicable to all new and existing chemical production plants.

Economics
The cost of techniques related to plant/equipment installation to reduce diffuse emissions depends on the specific installation.

Reduction of diffuse emissions often provides opportunities for raw material savings or avoiding the loss of final products, both of which result in economic benefits.

Driving force for implementation
The driving forces for implementation include:

- environmental legislation;
- reduction in material losses;
- shortening the commissioning period;
- health and safety for employees.

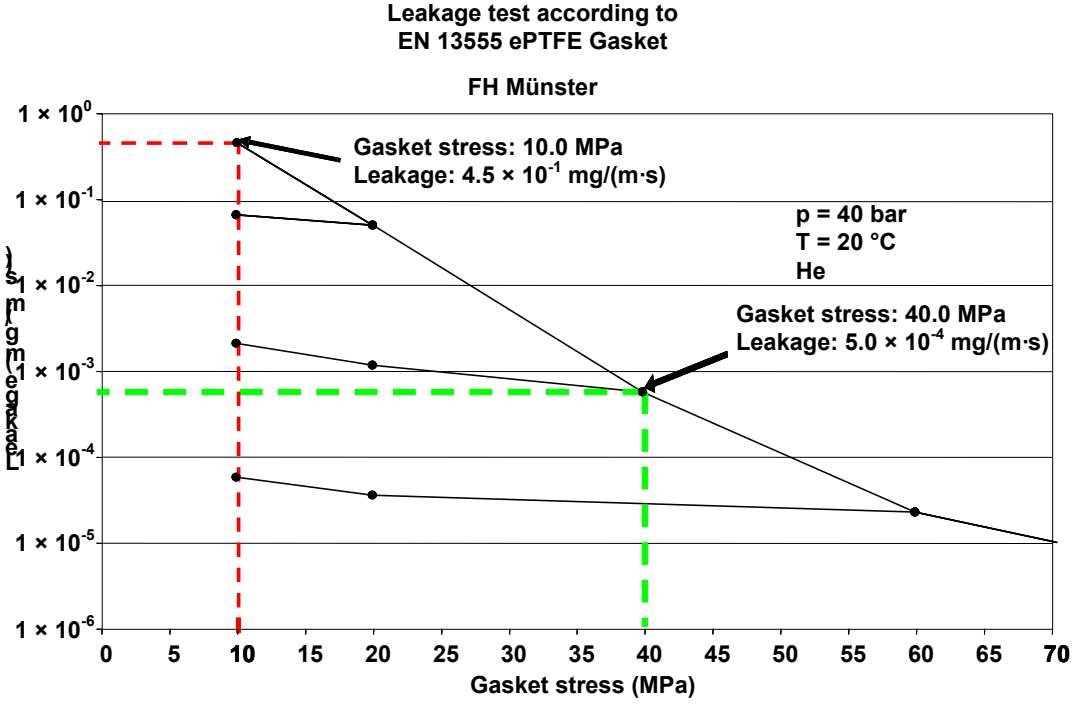
Example plants
All new and existing chemical plants.

Reference literature
[81, IMPEL 2000] [121, ESA 2005]

3.5.4.3.2 Use of the designed gasket stress for flanged joint assembly

Description
Flanged joints consist of bolts, flanges and the gasket. In principle, all flanged joints are sources of VOCs. A differentiation between 'high leakers', which release significantly more VOCs than expected, and flanged joints, which release VOCs within an expected and accepted leak rate, can be made.

Industry standards state that flanged joints should be 'tight' enough so that no leak can be seen. Leaks (i.e. unaccepted VOCs, 'high leakers') can be corrosion on the flanges or bolts, 'sweating' gaskets, drops of the media on the flanges, etc. Independent of the type of leaks, and of the type of flanges, bolts and gaskets used in a flanged joint, the initial gasket stress during installation is the most important parameter for reducing VOC emissions. Other parameters like internal pressure and the process media do not have such a significant impact on the leak rate (see Figure 3.111). Average leak rates from process plant components demonstrate higher emission rates for light liquids compared to heavy liquids and even higher emissions for gas streams [227, CWW TWG 2009].



Source: [125, UBA DE 2009].

Figure 3.111: Leak rate and gasket stress

Figure 3.111 shows that a gasket stress of 10 MPa leads to a helium leak rate of 4.5×10^{-1} mg/(s×m). A flanged joint with a liquid medium would be considered tight with that gasket stress.

In contrast, a gasket stress of 40 MPa leads to a leak rate of 5×10^{-4} mg/(s×m). The leak rate at 40 MPa compared with 10 MPa is therefore reduced by a factor of 900 even when both gasket stresses lead to 'tight' flanged joints. This example is representative of all gasket types and PN-designated steel flanges.

To summarise, it is necessary to know the maximum allowed gasket stress to minimise VOC emissions. The pathway to reach that goal includes the following:

1) obtaining a certified high quality gasket, e.g. according to EN 13555:2005;
2) calculating the highest possible bolt load, e.g. according to EN 1591–1:2001;
3) obtaining a qualified flange-assembling equipment;
4) supervision of the bolt tightening by a qualified fitter.

The certificate for a certain gasket type indicates a high-quality gasket.

The calculation gives, on the one hand, a stress analysis for the flanged joint and, on the other hand (e.g. with EN 15911), the leak analysis. The leak analysis does not allow the calculation of the VOC emissions in real process units, but stands for the minimum bolt force to be achieved during assembly. The goal of the calculation should be (in iterative steps) to achieve the highest possible gasket stress during assembly, which depends to a great extent on the bolt-tightening method used during assembly.

A qualified flange-assembling equipment is a key element for reaching the calculated gasket stress. Controlled bolt-tightening systems with bolts above M16 are recommended. Such systems can be, for example, torque wrenches or controlled hydraulic torque systems.

The last step is a corresponding quality management system, which guarantees the high-quality assembly of the joint by qualified fitters.

The aforementioned pathway comprises an engineering approach. It has, compared to the US EPA method, the significant advantage of avoiding VOC emissions right from the start and in the end saves money due to reduced lost process media, increased safety against blowout of the gasket (due to higher gasket stress in service) and reduced downtime of process units due to improved availability.

Achieved environmental benefits
The environmental benefits will be achieved by significantly reduced VOCs being emitted from flanged joints. As shown in Figure 3.111 which is representative of standard PN-designated steel flanges (class-designated flanges reach even higher gasket stresses but not necessarily lower leak rates as the effective gasket width will be higher due to lower flange rotation), the leak rate can easily be significantly reduced (by several orders of magnitude). Essential steps for reaching these goals are listed as 1) to 4) above.

Taking the example of Figure 3.111, a DN50-PN40 (two-inch) flange installed with 10 MPa initial stress has VOC emissions of 3.12 kg/yr (helium); installed with 40 MPa, the emissions are 0.0035 kg/yr. There are far more flanges and larger diameters in the chemical and petrochemical process units than shown in the example given.

The calculation above is only an example and does not mean that 40 MPa has to be reached or 10 MPa is a certain minimum. It only shows that 'tight' (10 MPa gasket stress) can easily become improved upon when a higher gasket stress is reached during assembly.

Besides the environmental benefits, the described procedure includes a greater safety margin and longer timespans between downtime periods.

Cross-media effects
No cross-media effects are expected.

Operational data
Laboratory tests and many research reports/projects from universities and companies prove that sufficient high gasket stresses and the pathway mentioned above lead to the described effects of lower VOC emissions, improved safety and reduced downtime periods.

Applicability
The technique can be applied to all process units in the petrochemical and chemical industry, and the pulp and paper industry as well as in power plants.

Economics
The investment costs are normally marginal as the 'TA Luft' certificate (only mandatory in Germany) comes from the gasket manufacturer. Calculations should be performed anyway (often without state-of-the-art calculation codes). Assembly with a standard spanner is not less expensive than assembly with torque wrenches. On the other hand, there can be savings expected from reduced losses of process media, improved safety of flange joints and therefore reduced downtime periods.

Driving force for implementation
New European standards and national standards will become more and more important. The up-to-date calculation standard EN 1591–1:2001 and any other calculation code which allows the calculation of the highest possible bolt load (which has to be reached during assembly) will lead to lower VOC emissions. However, the calculation alone does not result in reaching the overall goal. It is, in fact, mandatory to combine the items 1) to 4) mentioned above.

Example plants
No information provided.

Reference literature
[125, UBA DE 2009] [227, CWW TWG 2009]

3.5.4.4 Leak detection and repair / monitoring of diffuse VOC emissions with sniffing and OGI

Description
Fugitive VOC emissions can be reduced by the detection and subsequent repair or replacement of leaking components. This is achieved by adopting a structured approach, commonly known as a leak detection and repair (LDAR) programme. An LDAR programme is usually risk-based and includes two fundamental steps:

- identification of the leaking components,
- repair of these leaks in order to minimise losses.

Leak detection
Two methods are currently available for the identification of leaks, and each method has its individual strengths and weaknesses. It is therefore necessary to decide upon the purpose behind a measurement exercise when selecting the method. In some circumstances, methods might need to be combined to fully understand the leak levels. Large-scale methods (see Section 3.5.4.5.) may quickly locate the major emission areas but not be able to identify individual fugitive emission sources. Maintenance may be improved using infrared cameras to locate the leakers.

1. Method EN 15446: Sniffing
Leak detection using hand-held analysers is called 'sniffing'. This method identifies leaking components by measuring the concentration of hydrocarbon vapours (in ppm) in the immediate vicinity of the leak with a flame ionisation detector (FID), a semi-conductive detector or a photoionisation detector (PID). The selection of the most suitable type of detector depends on the nature of the substance to be detected.

To check each potentially leaky component with hand-held analysers is time- and cost-intensive. Moreover, some leaking points in a plant might be difficult or impossible to access with the hand-held detectors to obtain a measurement. Sniffing surveys need careful preparation and are usually executed in campaigns that cover a specified portion of the plant. Some companies have therefore developed a **'targeted monitoring'** approach in which additional emphasis is put on components with a higher tendency to leak.

2. Optical gas imaging (OGI) method
The optical gas imaging method involves the detection of leaks with advanced hand-held infrared cameras that are specially developed for this purpose. Both active and passive systems exist: active systems use an adequately tuned laser beam, while passive systems detect infrared radiation reflected by the equipment. Gas imaging based on passive cameras was introduced in the early 2000s, and enables direct visualisation of both the leak and the leaking component and the recording of the images. In these recordings, gas clouds are visible as light or dark plumes.

Direct visualisation of leaks is of great value to improve the efficiency of equipment maintenance as only the leaky equipment is repaired. Another advantage of the camera is the possibility to detect leaks under insulation and to screen from a distance, so that VOC emissions from components not accessible for sniffing can be located and repaired. OGI is mainly used at larger installations/units.

Infrared cameras are tuned to detect specific molecular bonds. Therefore, the limit of detection depends on the type of molecule. In 2012, the sensitivity of infrared cameras was lower than that of traditional sniffing equipment. They work particularly well with alkanes, but less so with BTEX.

Some plants are using infrared cameras before start-up to ensure the process is tight (i.e. by pressurising the equipment). Others are using cameras for safety purposes and for searching for large leaks.

Optical gas imaging techniques are gaining in popularity. Their ability to detect the most significant fugitive VOC emissions has been confirmed in field trials and the US EPA considers that over a number of years an equivalent reduction of fugitive VOC emissions can be achieved compared to the use of sniffing methods [127, US EPA 2008].

However, at the beginning of 2014, no standards were available that ensure the comparability of OGI measurements between different instruments and/or users. However, such standardisation has started at CEN following a mandate given by the European Commission in 2012 [168, COM 2012].

Leak repair
A staged approach is often applied to the repair of leaks:

- An initial intervention such as tightening bolts to eliminate leaks from valve stems or flanges, installing tight caps on open ends. Such an intervention needs to be performed by skilled operators taking the necessary safety precautions.
- Equipment with leaks that cannot be stopped by minor interventions needs to be repaired. This may involve changing gaskets or packing, and may therefore require the equipment to be taken out of service.
- When no effective repair can be performed, replacement of the equipment should be considered.

The LDAR programmes based on sniffing typically do not include tanks and plant areas that are difficult to access. OGI and whole plant measurements (see Section 3.5.4.5.) will identify problem areas that are not being monitored and allow them to be addressed. In many instances, they allow for more efficient allocation of maintenance efforts by targeting the areas of highest emissions first.

Achieved environmental benefits
Prevention and reduction of fugitive VOC emissions.

Cross-media effects
None.

Operational data
No information provided.

Applicability
LDAR is applicable to plants that handle VOCs. LDAR is usually implemented in a risk-based way, i.e. plants with high-integrity equipment require less stringent LDAR application.

Economics
The investment costs for an analyser were reported to be EUR 5 000–20 000 for sniffing and EUR 70 000–100 000 for OGI. During operation, the main difference is the time required for surveying. When using sniffing methods, only about 500 components can be checked per day by a surveying team. In contrast, optical gas imaging techniques allow 15 000 to 20 000 components per day to be surveyed. Therefore, sniffing methods are generally less expensive in the case of small installations, while OGI is less expensive in the case of large installations [140, CEFIC 2008].

In a typical US refinery or large petrochemical plant with over 200 000 regulated components, the annual cost for an LDAR programme is reported to exceed EUR 750 000 (actual cost USD 1 000 000, average currency conversion rate for 2010: EUR/USD = 1.329) with the US EPA Method 21 based on sniffing.

Driving force for implementation
The driving forces for implementation include:

- environmental legislation;
- reduction in material losses;
- health and safety for employees.

Example plants
LDAR programmes are widely used at petrochemical installations and refineries.

Reference literature
[81, IMPEL 2000] [121, ESA 2005] [127, US EPA 2008] [140, CEFIC 2008] [168, COM 2012] [209, Energy Institute 2010] [211, US EPA 2006] [215, INERIS 2010]

3.5.4.5 Monitoring of diffuse VOC emissions with DIAL and SOF

Description
In order to assess the effectiveness of all the techniques applied to prevent/reduce diffuse VOC emissions, two monitoring methods are available for use as described below.

1. Differential absorption LIDAR (DIAL) method
The DIAL method can target one or two species at a time. It can be used to estimate VOC concentrations in general by targeting a generic wavelength that is representative of the carbon-hydrogen bond within the species of interest. This generic measurement will yield information on C_2 to C_8 compounds.

DIAL systems have both an infrared and an ultraviolet component. The infrared DIAL is used primarily for alkanes although it can identify most species with absorption in the infrared spectral region between 2.5 µm and 4 µm – including, for example, hydrogen chloride, nitrous oxide, and methanol. Limits of detection for the alkanes are in the 10–50 ppb range at distances up to about 800 metres. The UV/Visible DIAL can identify and specify benzene, toluene, and xylenes in the 10–20 ppb range and can also be used for measuring elemental mercury, ozone, sulphur dioxide, nitrogen dioxide, and nitrogen monoxide.

Limits of detection are very dependent upon site conditions at the time of measurement. During a verification project done by the UK National Physical Laboratory, it was reported that the DIAL measurements for a known methane release were within ±10 % of the true values. In other experiments, the DIAL measurements were within ±12 % of the true value of an aliphatic hydrocarbon plume and within ±15 % of a toluene plume [211, US EPA 2006]. To obtain mass emission fluxes, the concentration data across the plume section are multiplied by the wind velocity perpendicular to the measurement plane. Wind data availability, accuracy and representativeness are essential for reducing measurement uncertainties. The overall uncertainty in industrial field conditions is evaluated at around 30–50 %, most of it originating from wind speed evaluation [116, COM 2015].

The DIAL method may provide a conservative estimate because it does not necessarily capture the whole plume. Nonetheless, DIAL studies of 100-plus facilities executed under different climatic, environmental, and operating conditions all show that the facility has higher emissions than are reported [211, US EPA 2006].

2. Solar occultation flux (SOF) method
The solar occultation flux (SOF) method uses a passive FTIR system mounted in a truck. This method measures olefins and alkanes, but not aromatics. Also, some other restrictions exist on the range of hydrocarbons that can be measured, i.e. those heavier than C_8 to C_{10}. Its use is limited to sunny days, and the wind must blow in the same direction for a long period of time.

The overall uncertainty for quantification in industrial field conditions is evaluated at around 35–40 %. Most of it originates from wind (speed and direction) evaluation uncertainty and retrieval uncertainty (combined effect of instrumentation and retrieval stability on the retrieved total columns during the course of a plume transect).

While each approach is different, the DIAL and SOF methods both produce roughly equivalent emission estimates.

Achieved environmental benefits
The facilitation of the prevention and reduction of diffuse VOC emissions.

Cross-media effects
None.

Operational data
In Sweden, both DIAL (until 1988, once every three years) and SOF (after 1998) methods have been used to make site level assessments at petrochemical installations.

Applicability
Applicable to all petrochemical sites.

DIAL and SOF can be used for the overall quantification of diffuse VOC emissions, but they show limitations in the accuracy of the localisation of specific emission sources [81, IMPEL 2000] [174, CEFIC 2011].
The commercial availability of DIAL and SOF is limited in some EU Member States.

Economics
Depending upon the size of the site, a typical DIAL survey cost is reported to be between EUR 75 000 and EUR 150 000 (actual cost between USD 100 000 and USD 200 000, average currency conversion rate for 2010: EUR/USD = 1.329).

Driving force for implementation
The driving forces for implementation include:

- environmental legislation;
- reduction in material losses;
- health and safety for employees.

Example plants
Petrochemical installations and refineries in Sweden.

Reference literature
[81, IMPEL 2000] [116, COM 2015] [121, ESA 2005] [174, CEFIC 2011] [209, Energy Institute 2010] [211, US EPA 2006] [215, INERIS 2010]

3.5.5 Odour emissions

3.5.5.1 Overview

[195, ADEME 2009] [196, ADEME 2005] [197, DEFRA 2010]

Odour (see definition in the Glossary) pollution is related to the emission of a large number of chemical compounds, mainly:

- **sulphur** compounds (e.g. hydrogen sulphide, mercaptans, sulphides, disulphides);
- **nitrogen** compounds (e.g. ammonia, amines, heterocyclic compounds);
- **oxygen** compounds (e.g. organic acids such as acetic acid, aldehydes such as formaldehydes, ketones and alcohols);
- **hydrocarbons**.

Many industrial and non-industrial sectors are sources of odour emissions such as the intensive farming sector, the food processing sector, slaughterhouses, waste water treatment, waste treatments, pulp and paper production, refineries, and the chemical and petrochemical industries. Also, the storage and handling of waste, sludge (see in particular Section 3.4.2 on sludge treatment techniques), slurry and chemicals are often a source of odour pollution. In addition, occasional operating failures at facilities pertaining to these sectors can lead to short-term odour problems.

The subject of odour is complex due to the fact that:

- odour can arise from a single substance or from a combination of substances;
- in combination with other substances, the characteristic odour of a single substance can be modified so as to be unrecognisable;
- odour from a combination of substances changes as the mixture becomes diluted and the concentration of each substance falls below its odour threshold;
- odours from a substance or mixture of substances can be pleasant when dilute or offensive when concentrated;
- odours that are pleasant or acceptable to one nose can be offensive to another;
- people have different odour thresholds, so odours that are detected by one person may not be detectable for another.

Also, compared to other types of pollution, odour pollution presents certain peculiarities.

- The very low limits of detection of some odorous compounds require measurement systems with high performance levels (odour can be detected by the human nose when the concentrations of known odour-causing substances are close to zero, e.g. 0.0005–0.001 mg/m^3 for mercaptans, 0.025 mg/m^3 for H_2S, 1 mg/m^3 for formaldehyde). Odour threshold values for over 150 VOC substances can be found in the LVOC BREF [104, COM 2003].
- Specific emission limit values exist for odour pollution in some Member States.

The choice of techniques to use for measuring and treating odorous pollution may be difficult. This is because, contrary to other types of pollution which can be measured and treated in a relatively simple way, measuring odours is complex due to the subjectivity and aleatory characteristics of odour. This has an effect on the choice and sizing of an installation designed to treat odour pollution. However, there are techniques proven to deal with odour problems and these are mentioned in Section 3.5.5.4.2.

3.5.5.2 Odour management plan

Description
An odour management plan (OMP) is part of the environmental management system (EMS) of the installation (see Section 3.1.2) and includes all of the following elements:

- a protocol containing appropriate actions and timelines;
- a protocol for conducting odour monitoring;
- a protocol for response to identified odour incidents;
- an odour prevention and reduction programme designed to identify the source(s), to measure/estimate odour exposure, to characterise the contributions of the sources and to implement prevention and/or reduction measures.

The approved OMP may be made available to the public.

Achieved environmental benefits
The minimisation of odorous emissions is the achieved environmental benefit.

Cross-media effects
There are no cross-media effects associated with the implementation of this technique.

Operational data
No information provided.

Applicability

The technique is applicable to new and existing installations provided that an odour nuisance can be expected or has been substantiated.

Economics
No information provided.

Driving force for implementation
No information provided.

Example plants
No information provided.

Reference literature
[197, DEFRA 2010] [201, Environment Agency (England and Wales) 2010] [204, Environment Agency (England and Wales) 2011]

3.5.5.3 Odour monitoring

3.5.5.3.1 Overview
[101, COM 2016] [195, ADEME 2009] [196, ADEME 2005]

Odour monitoring is carried out using analytical methods (i.e. physical and chemical analysis) or sensorial approaches. Sensorial analyses, being assigned to the 'human sensor', are the cause of significant uncertainties.

The techniques can be classified into three categories:

- for odour concentration determination (expressed in ou_E/m^3, to control limit values): dynamic olfactometry (see Section 3.5.5.3.2);
- for odour perception in the surrounding area (impact): odour surveys (see Section 3.5.5.3.3), odour intensity mapping (see Section 3.5.5.3.4), and odour wheels (see Section 3.5.5.3.5);
- for self-monitoring: electronic noses (see Section 3.5.5.3.6).

To determine the odour concentration, an air sample must be taken. The sampling techniques are similar to those used for measuring individual compounds.

Odour monitoring is carried out where odour nuisance can be expected or has been substantiated.

3.5.5.3.2 Dynamic olfactometry

Description
Odour concentration is determined by a panel of trained human assessors or panellists. Odour concentration is measured according to the European standard EN 13725:2003 [219, CEN 2003]. It is independent of humans' knowledge of odorous substances since the human nose reacts to every odorous gas above the limit of detection.

The basis of this measurement method is that odour can be detected by a person if the individual odour threshold is exceeded.

The gaseous sample of odorants is directly collected on site using the 'lung principle' to prevent the sample from being polluted by the pumping system used to collect it. The gas is collected in specific odour-free bags avoiding adsorption on its inner surface. The odour concentration is determined by dynamic olfactometry, i.e. by presenting a panel of selected and screened human

subjects with that sample, varying the concentration by diluting the sample with odour-free gas in order to determine the dilution factor at the 50 % detection threshold (that is when the odour can just be perceived by 50 % of the test panel). The numerical value of the odour concentration is equal to the dilution factor that is necessary to reach the odour threshold for that sample. Its unit is the European Odour Unit per cubic metre (ou_E/m^3) under standard conditions for olfactometry (101.3 kPa, 293 K). Therefore, the odour concentration at the odour threshold is 1 ou_E/m^3 by definition.

The members of the panel must fulfil certain requirements, for example regarding their sensitivity to *n*-butanol.

To ensure the required level of accuracy, odour concentration is determined by a panel composed of six to eight members. The laboratory must be ventilated to isolate the panellists from the ambient environment odour. Samples must be analysed within 24 hours of sampling.

Physico-chemical and olfactometric analyses are complementary in order to determine operation parameters responsible for the emissions.

Achieved environmental benefits
The achieved environmental benefit is the facilitation of the minimisation of odorous emissions.

Cross-media effects
There are no cross-media effects associated with the technique.

Operational data
The inaccuracy of this method for dilution factors below 30 limits its use for environmental odour concentration determination (i.e. off site). When the odour flow rates of the main emitters of the installation are known, odour dispersion modelling is often preferred to estimate the odour impact of the plant.

This method can be used to determine the higher emitters on installations that correspond to diffuse or ducted emissions by determining the odour flow rates. These data are obtained, for example:

- by multiplying the odour concentration with the gas flow rate for a ducted source;
- by multiplying the odour concentration with the renewing air rate per hour for a volumetric source;
- directly by handling the samples through the air flux chamber.

Applicability
The technique is applicable to new and existing installations.

Advantages and disadvantages are given in Table 3.302.

Table 3.302: Advantages and disadvantages associated with dynamic olfactometry with human assessors

Advantages	Disadvantages
• Samples are quite easy to take • Results are given by human subjects in relation to the perception of the population • Limit values can be imposed for major sources in order to minimise emissions • A complementary method for the chemical analysis	• Discontinuous measurement • As the pollutants present in the sample are unknown, some safety precautions must be taken to avoid any negative effect on panellists' health • The uncertainty of the method is not known (test on real gaseous samples are performed)

Economics

The cost of one analysis is in the range EUR 300–400.

Driving force for implementation
The technique is used at installations/units that must respect odour emission limits when odour nuisance is an issue or when complaints occur in the vicinity of the installation/site.

Example plants
The technique is reported to be used in sectors such as waste water treatment plants, animal by-products facilities, and composting plants.

Reference literature
[207, INERIS 2009] [219, CEN 2003]

3.5.5.3.3 Odour surveys

Description
Odour annoyance is a subjective concept. Its assessment should be based on residents' reports and behaviour. Annoyance results from a number of factors including concentration/intensity of odours, duration of exposure, frequency of occurrence, offensiveness (hedonic tone), expectation of the receptors and psycho-sociological factors influencing personal perception of and behaviour towards an odour.

Odour annoyance is assessed by the use of different questionnaire techniques. Questionnaires are filled in regularly by volunteer residents to evaluate the perceived nuisance. The answers are correlated with meteorological conditions to link the plant's emissions to the nuisance described.

The respondents rate the odour perception, the quality, and the feeling of annoyance on a five-point scale:

- 'definitely not annoying',
- 'slightly annoying',
- 'annoying',
- 'very annoying',
- 'extremely annoying'.

Conducting a survey requires enough responses to carry out a statistical analysis. Therefore, this investigation can last quite some time (six months to one year) and requires numerous observations and enough residents spatially sampled considering the distances of impacts (less concentrated inversely to the distance to the plant).

Representative sampling observations (in space and time) are obtained by considering, in particular, the population density, the direction and the velocity of the prevailing winds, and the theoretical impact distances (determined by odour dispersion modelling).

An odour nuisance survey within the community surrounding the installation/site is undertaken prior to the commencement of commissioning activities in relation to the installation/site, and at regular intervals (e.g. yearly) thereafter.

The surveying instrument (questionnaire) is developed and approved prior to its use.

Results are collated and summarised in regular environmental statements (see Section 3.1.2), and are utilised as part of the odour management plan (see Section 3.5.5.2).

Achieved environmental benefits
The facilitation of the minimisation of odorous emissions is the achieved environmental benefit.
Cross-media effects

There are no cross-media effects associated with this technique.

Operational data
Odour surveys by a committee of residents can allow better knowledge of the conditions under which odour annoyances can occur. Such knowledge can lead to changes in plant configuration and operations to reduce odour nuisances.

The parameters which have to be assessed to limit odour impacts can be determined and recommendations can be proposed, e.g. specific on-site practices to be avoided under characteristic meteorological conditions, defining adapted prevention or abatement techniques considering the main sources which contribute to annoyance.

Conducting an odour survey by a committee of residents can lead:

- to determining the variables that have an impact on odour annoyance (emissions, meteorological conditions, specific operations);
- to determining and comparing annoyance-free periods to periods of annoyance;
- to designing an assessment and survey tool to determine the degree of annoyance in the neighbourhood of a plant;
- to keeping a record of the malodorous events in order to gain a good understanding of the main factors leading to annoyance and complaints.

The requirements for conducting an odour survey by a committee of residents are listed below.

- Having enough volunteers to perform a relevant statistical analysis.
- Being able to motivate respondents during a period lasting from a few months to one year.
- A careful analysis of data, e.g. taking into account inaccuracies in the reporting of odour incidents. The responses to the questionnaires must be treated according to the meteorological conditions (speed and wind direction) to control that the respondent is downwind of the installation when they give positive responses.
- A questionnaire (the surveying instrument) must be developed according to the aim and the duration of the study. For example, to evaluate an annual perception percentage, some specific data could be useful such as the correlation between no declared perception because of absence or no perception during that period.

Complementary methods can be used to qualify and describe the perceived odour in order to determine what the odour sources are that are responsible for the annoyance. Implementing this technique involves putting a training programme in place for the volunteers and regularly debriefing them.

The training programme should allow participants to identify the odours likely to occur in the neighbourhood of a plant and especially the ones from the surveyed site. It should also allow participants to qualify the different odours they perceive in their life even if not related to the observed facility.

This technique can also play a role in controlling the efficiency of odour abatement techniques.

The surveying instrument (questionnaire) is developed and approved prior to its use. In France, this method is often associated with a local odour management group made up of representatives of plant operators, the local community (including volunteer residents) and local public authorities. A specific meeting to approve of the questionnaire can be organised with other public authorities.

Applicability
The techniques are applicable to new and existing installations. It can also be useful in a baseline monitoring programme.
Economics

The costs of conducting an odour survey with a committee of residents are in the range EUR 20 000–30 000 for a 6-month study including recruitment of volunteers, management of questionnaires (by post, internet or phone), analysis of the filled-in questionnaires, and meeting management for the presentation of the results to the residents and other interested parties near the plant. All of this can be managed by an external consulting firm.

Equipment needed generally includes a PC, statistical software, and a weather station at a cost of about EUR 10 000.

Driving force for implementation
The driving forces for implementation include:

- legislation;
- complaints occurring in the vicinity of the installation/site.

Example plants
The technique is reported to be used at chemical plants where complaints occur. The technique is widely used in the Netherlands [228, CWW TWG 2011].

Reference literature
[208, INERIS 2009] [228, CWW TWG 2011]

3.5.5.3.4 Odour intensity mapping

Description
In some circumstances, odours can be a source of annoyance that will necessitate the measurement of their intensity. The direct measurement of the smell intensity perceived from a gaseous sample is determined according to the French standard NF X43–103. This method of olfactory equivalencies (or comparative method) consists of comparing the odour intensity of a determined sample with a reference scale based on different intensities. This reference scale establishes an orderly series of concentrations of a pure body, for example, of 1-butanol. The NF X43–103 standard is used for different applications such as materials selection and environmental studies. The measurement methodology is based on the comparison of the odour perception with a standard substance scale in order to determine the intensity of the odour. The panel is constituted of six to eight members. For field measurements, measurement points are defined according to the impact distances of the plant and the direction and velocity of the prevailing winds. Meteorological conditions are registered during measurements. Intensity perception can then be correlated with the examined plant. Special care must be taken for panellists' health.

Achieved environmental benefits
The achieved environmental benefits of using odour intensity mapping are:

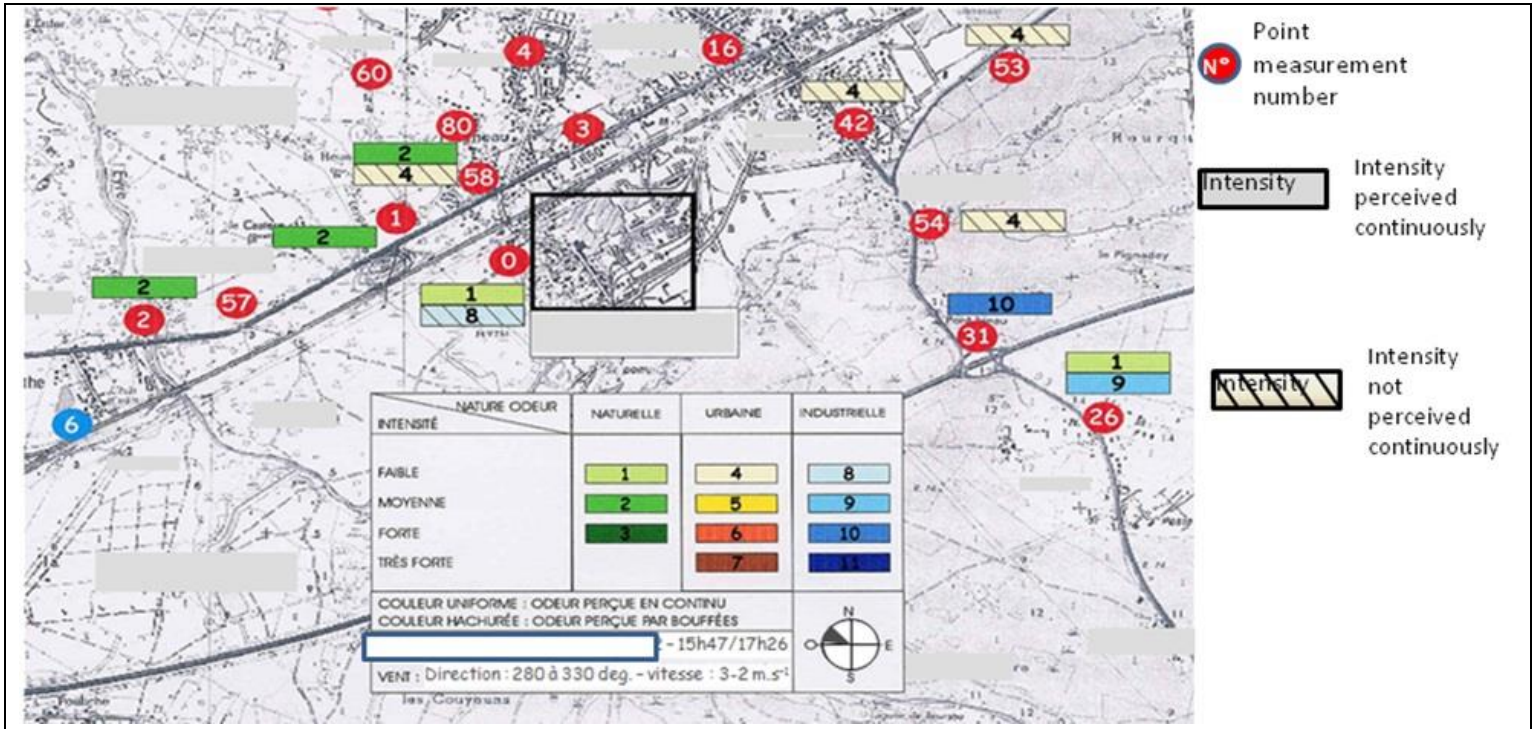
- establishment of an olfactory reference state of the environment before installing a plant;
- establishment of the olfactory impact of a plant by comparison with the reference state;
- control of the efficiency of the employed treatment techniques on perception;
- control of the reduction of impact;
- assessment of the intensities perceived in the environment of an industrial sector.

Cross-media effects
There have been no cross-media effects reported with the use of this technique.

Operational data

The results map presents the olfactory impact, expressed in intensity, of a plant on the surrounding environment. The intensity is determined on a scale from 1 to 4, from low to very high according to the intensity perceived with the reference scale determined by selected *n*-butanol concentrations in water.

The odours are described as having the characteristics of a rural environment, an urban environment or an industrial environment.



Source: [220, INERIS 2009]

Figure 3.112: Olfactory impact (in terms of intensity) of an industrial plant on the surrounding environment

This method is complementary to the community survey for the assessment of annoyance. Here, the panellists are trained to classify the perceived intensities and their reactions are independent of the olfactory state of the environment.

Applicability
Applicable to future plants to establish an olfactory reference state of the neighbourhood. Applicable to new and existing plant of all sizes.

Economics
Odour intensity determination of a gaseous sample in the laboratory costs around EUR 300. Field measurements (two campaigns for two wind conditions and the panellists' selection) cost around EUR 10 000.

Driving force for implementation
To evaluate the potential impact of the plant evolution, or when complaints occur in the neighbourhood.

Example plants
Method mainly used in France, Belgium and Switzerland. In France, field measurements are realised on odorous facilities in several sectors but not usually in chemical plants (establishing an olfactory reference before installing the plant is recommended by the French regulation).

Reference literature
[220, INERIS 2009]

3.5.5.3.5 Odour wheels

Description
Odour wheels are used to evaluate and classify the character and intensity of odours. They attempt to link commonly used descriptors of odours around industrial (e.g. chemical) installations or sites with the most likely chemical cause/or origins.

The use of odour wheels can facilitate discussions about odour problems between operators, public authorities and the public.

Odour wheels are based on flavour profile analysis (FPA) sensory panel testing to define odour characteristics and related odour intensities. The intensity or strength of each odour characteristic is reported on a seven-point scale.

Achieved environmental benefits
The facilitation of the minimisation of odorous emissions is the environmental benefit associated with the development and use of odour wheels.

Cross-media effects
There are no cross-media effects associated with the technique.

Operational data
No information provided.

Applicability
The technique is applicable to new and existing installations.

Economics
No information provided.

Driving force for implementation
No information provided.

Example plants
No information provided.

Reference literature
[197, DEFRA 2010] [212, Suffet and Rosenfeld 2007]

3.5.5.3.6 Electronic noses

Description
Electronic noses are apparatuses that mimic the human sense of smell. Typically, they include an array of sensors used to detect and distinguish odours in complex (air) samples. Electronic noses include three major parts: a sample handling system, a detection system and, a data processing system.

The **sample handling system** enables the generation of the headspace (volatile compounds) of a sample, which is the fraction analysed for odours. The system then injects this headspace into the detection system of the electronic nose. The sample handling system is essential to guarantee the quality of the analysis.

The **detection system**, which consists of an array of sensors, is the 'reactive' part of the instrument. When in contact with volatile compounds, the sensors react, which means they experience a change of electrical properties. Each sensor is sensitive to all volatile molecules but each in their specific way. Most electronic noses use sensor-arrays that react to volatile compounds on contact: the adsorption of volatile compounds on the sensor surface causes a physical change in the sensor. A specific response is recorded by the electronic interface transforming the signal into a digital value. Recorded data are then computed based on statistical models. The more commonly used sensors include the metal oxide semiconductor (MOS), conducting polymer (CP), quartz crystal microbalance (QCM), surface acoustic wave (SAW), and the metal oxide semiconductor field-effect transistor (MOSFET). In France, an electronic nose is commonly equipped with six sensors. In recent years, other types of electronic noses have been developed that utilise mass spectrometry or ultra-fast gas chromatography as a detection system.

The **data processing system** works to combine the responses of all of the sensors, which represent the input for the data treatment. This part of the instrument performs global fingerprint analysis and provides results and representations that can be easily interpreted. Moreover, the electronic nose results can be correlated to those obtained from other techniques (e.g. sensory panel, gas chromatography, mass spectrometry).

As a first step, an electronic nose needs to be 'trained' with qualified samples so as to build a database of references for odours. The instrument can then recognise new samples by comparing volatile compound fingerprints to those contained in its database. Thus they can perform qualitative or quantitative analysis.

The 'training process' or 'learning process' consists of the following steps.

- Samples are taken on site and analysed by olfactometry. The samples are then presented to the electronic nose in order to develop a mathematical model that is able to convert the raw sensor data into odour concentration. It is necessary to perform a reasonable number of parallel measurements with the electronic nose and via olfactometry (i.e. measurement of odour according to standard EN 13725:2003).
- Determination of the correlation between the characteristic electronic nose responses and the expected odour concentration values established by olfactometry for the samples taken on site. According to the odorous compounds that constitute the emissions to survey, this correlation could be very difficult to establish or could be established with a great uncertainty.

Electronic noses are equipped with wireless communication systems in order to transmit data in real time to an office computer. This allows operators to take rapid actions should an odour incident occur.

Even if already used in industry, electronic noses is a technique still under development.

Achieved environmental benefits
The facilitation of the minimisation of odorous emissions is the achieved environmental benefit.

Cross-media effects
There are no cross-media effects associated with the technique.

Operational data
Ambient air is sampled continuously in the sensor chamber of an electronic nose. The sensor signal can be sampled every second.

An electronic nose is 'trained' to survey characteristic emissions in quality and for a range of odour concentrations. That is to say that an electronic nose 'trained' for certain sources of odours cannot be used to monitor other sources or another plant without a new adapted 'learning programme'.

Electronic noses can be trained to give results in odour intensity or in chemical concentration for example. A referential method must exist to establish a correlation ratio.

This method must be improved for different types of emissions (odorous compounds involved) and their potential modification over time according to the expected decrease of the gaseous emissions.

Applicability
Electronic noses are applicable to new and existing installations after the careful 'training' programme of the equipment.

Advantages and disadvantages are given in Table 3.303.

Table 3.303: Advantages and disadvantages associated with electronic noses

Advantages	Disadvantages
• Real-time monitoring of odours is possible, enabling quick reactions from plant operators • High sensitivity and correlation with data from human sensory panels for several applications • Once correctly installed and calibrated, relatively cheap to operate	• Relatively complex system to put in place and to maintain adequately calibrated • Many current electronic nose instruments suffer from problems with reproducibility with varying ambient temperature and humidity

Economics
Investment costs for the electronic nose, a weather station and the necessary software are estimated to be EUR 25 000–30 000.

Costs relating to the 'learning programme' (based on the collection and analysis of 15 samples for the construction of the mathematical correlation model to express electronic nose results in odour concentrations) and to the control of the system (based on 5 samples) are estimated to be EUR 30 000.

Driving force for implementation
Electronic noses are installed when complaints occur in the vicinity of the installation/site or when a local odour management group (e.g. made up of representatives from the operator, local community and local public authorities) recommends it.

French regulations allow plant operators to decrease the frequency of olfactometric measurements when electronic noses are used.

Example plants
The technique is reported to be used in the sectors such as composting plants, animal by-products facilities and the food industry.

Reference literature
[205, INERIS 2009] [206, Peris and Escuder-Gilabert 2009]

3.5.5.4 Techniques to prevent/reduce odour emissions from waste water collection and treatment and from sludge treatment

3.5.5.4.1 General techniques

Description
The anaerobic decomposition of organic matter in waste water treatment plants (WWTPs) or during sludge treatment results in the generation of odours. These originate from the collection, storage and treatment systems. The decomposition of sulphur compounds in particular can give rise to odorous emissions of hydrogen sulphide (H_2S) and mercaptans, while the breakdown of nitrogen compounds can in particular give rise to odorous emissions of ammonia and amines. These odours are emitted through the volatilisation of organic compounds at the liquid surface.

In WWTPs, odour emissions can be influenced by different factors, such as waste water composition, treatment methods and treatment conditions (e.g. temperature, pH, retention time). In general, different compounds dominate the odour emissions from different treatment processes. For example, H_2S is generally associated with inlet works emissions, while mercaptans are associated with sludge treatment processes.

In general, the first steps of the waste water treatment process (prior to biological treatment) are the ones with the highest odour emissions and the major odour source of a WWTP is represented by the primary sedimentation. This highlights the importance of the sewer system, which influences the quality of the waste water at the plant inlet and therefore its odour emission capacity. For this reason, the operating conditions of the waste water treatment plant itself generally have less influence on odour emissions from the first treatment steps than the correct management of the sewer system [202, Capelli et al. 2009].

The techniques given below can be used to minimise odour emissions at a waste water treatment plant:.

- minimise the residence time of waste water and sludge in collection and storage systems, in particular under anaerobic conditions;
- use of chemicals to destroy or to reduce the formation of odorous compounds (e.g. oxidation or precipitation of hydrogen sulphide);
- optimise the aerobic treatment, e.g. by controlling the oxygen content, frequent maintenance of the aeration system, use of pure oxygen and/or removal of scum in tanks;
- cover or enclose facilities for collecting and treating waste water and sludge to collect the odorous waste gas for further treatment;
- end-of-pipe treatment (see Section 3.5.5.4.2).

Achieved environmental benefits
The reduction of odorous emissions from WWTPs is the achieved environmental benefit.

Cross-media effects
The cross-media effects associated with the abatement techniques used (e.g. scrubber, incinerator/oxidiser) are described in the section of the BREF relevant to each specific technique. Management-type techniques have no cross-media effects. Removing surface scum and skimmings in waste water treatment tanks entails the use of energy.

Operational data
Operational data from several German WWTPs are given below.

Plant A
Because anaerobic conditions cannot be ruled out, waste gases from trickling filters are exhausted and incinerated (under autothermic conditions, with 5 % methane content). After reconstruction of the WWTP, the primary treatment tanks, the neutralisation tank, the central pumping station and the anaerobic reactor have been enclosed. Waste gases from this equipment are treated by alkaline scrubbing (with NaOH) and activated carbon.

Plant B
High tower biology and trickling filters are enclosed. Waste gases from this equipment are treated by scrubbing. An additional measure for minimising odours and other gaseous emissions includes the addition of lime to the sludge arising from the final clarification stage (thus increasing its pH to 11).

Plant C
Part of the waste gas from the WWTP (i.e. from the sludge thickener) is fed to the sludge incinerator as combustion air (a scrubber is on standby should the incinerator not be used). Additional measures for minimising odorous and other gaseous emissions include:

- increasing the pH in the sludge thickener to 8.5;
- continuously drawing off the sludge;
- feeding certain waste water streams containing sulphur compounds to neutralisation using separate plunged pipes.

Applicability
The techniques are generally applicable. However, the minimisation of residence times may be restricted in the case of existing collection and treatment systems.

Economics
No information provided.

Driving force for implementation
The driving forces for the implementation of the techniques mentioned include:

- national legislation on odours (e.g. TA Luft in Germany);
- odour nuisances (especially from sludge treatment) in the case of nearby housing;
- occurrence of odorous substances from anaerobic reactors, especially when waste water contains high concentrations of sulphate, which is converted to sulphides.

Example plants
The techniques indicated are used in many WWTPs. Examples plants from Germany are mentioned above under 'operational data'. Ecologica Naviglio S.p.A. (central WWTP treating mainly waste waters originating from tanneries and the textile industry, but also other types of waste waters). Robecchetto con Induno (MI) in Italy uses covers for the treatment basins.

Reference literature
[103, COM 2007] [202, Capelli et al. 2009] [224, RP Freiburg 2009] [225, Schafer 1995]

3.5.5.4.2 End-of pipe treatment techniques

3.5.5.4.2.1 Overview

[104, COM 2003] [195, ADEME 2009] [196, ADEME 2005] [198, Schlegelmilch et al. 2005]

Several of the common treatment techniques described in Section 3.3 to treat non-odorous gaseous pollutants may also be used to prevent or abate/minimise odour emissions and the description of these techniques (an overview of which is presented in Table 3.304) will not be repeated in the following sections. Because many odorous compounds are VOC compounds, abatement operations and processes described in Sections 3.5.1.2 and 3.5.1.3 are of particular interest.

Very high abatement efficiencies are required for the treatment of odorous emissions as humans are sensitive to very low concentrations of certain odorous substances.

There are a number of parameters to consider for selecting treatment techniques to minimise odour emissions:

- the flow rate of the odorous emissions;
- the concentration of the odorous pollutant(s);
- the physical and chemical properties of the odorous molecules, such as solubility, acidity, basicity, polarity, adsorbability, biodegradability;
- the efficiency of the techniques to abate the targeted odorous pollutants and the variability over time of this abatement efficiency (especially when catalysts are used);
- the generation of secondary pollutants;
- the energy consumption of the techniques;
- the technical limits/restrictions for the use of the techniques (e.g. temperature, maximum pollutants concentration, moisture content);
- the space requirements of the techniques;
- the operation and maintenance requirements of the techniques;
- the costs of the techniques.

Table 3.304 provides an overview of end-of-pipe odour treatment techniques.

Table 3.304: Overview of end-of-pipe odour treatment techniques

Technique	Odour abatement efficiency ([1]) (%)	Section in the BREF	Comments
Adsorption	80–99	Section 3.5.1.2.3	–
Wet scrubbers	60–85	Section 3.5.1.2.4	–
Alkaline oxidative scrubbing	80–90	Section 3.5.5.4.2.2	Variant of the absorption technique
Thermal oxidation	98–99.9	Section 3.5.1.3.5	–
Catalytic oxidation	80–95	Section 3.5.1.3.6	–
Biofiltration ([2])	70–99	Section 3.5.1.3.1	Low shift of pollution to any other media. Few chemical agents added. Low energy consumption
Bioscrubbing ([2])	70–80	Section 3.5.1.3.2	–
Biotrickling	70–90	Section 3.5.1.3.3	–
Moving-bed trickling filter	> 90	Section 3.5.1.3.4	–
Ionisation	80–98	Section 3.5.1.3.7	–
Photo/UV oxidation	80–98	Section 3.5.1.3.8	–

([1]) As reported in the corresponding section of this document where the technique is described.
([2]) Biofiltration and bioscrubbing can be combined into one system to benefit from the advantages of both techniques. The bioscrubber would act as a humidifier and degrade a high portion of the odorous load. It will also display a buffering effect to prevent high concentrations of odorous substances from entering the biofilter, which otherwise might lead to a rise in temperature in the biofilter material due to an increasing degradation process [198, Schlegelmilch *et al*. 2005]. Elevated temperatures would result in a lower efficiency of the biofilter.

Measures taken to prevent fugitive/diffuse gaseous and liquid emissions (e.g. leak minimisation through proper design of storage and handling facilities, seals on pumps) are also beneficial with respect to odour problems. More information on these techniques can be found in the corresponding section of this document (see Section 3.5.4). However, many sulphur compounds have low or very low odour thresholds and conventional equipment designs (e.g. flanged pipework, centrifugal pumps) may have an unacceptable level of releases. This results in the use of all-welded pipework, canned pumps and scrubbing equipment [104, COM 2003].

3.5.5.4.2.2 Alkaline oxidative scrubber

Description
Alkaline oxidative gas scrubbing is a variant of wet gas scrubbing (see Section 3.5.1.2.4) which is mostly applied for odour control. The organic odorous compounds are oxidised in the alkaline environment at pH 7–10. Sodium hypochlorite (NaOCl), potassium permanganate ($KMnO_4$) or hydrogen peroxide (H_2O_2) are used as strong oxidants. When using potassium permanganate as an oxidant, MnO_2 is generated and has to be removed from the scrubbing liquid periodically. When sodium hypochlorite is used, chloride is formed while no side products are formed when using hydrogen peroxide. However, hydrogen peroxide is not as strong an oxidant as sodium hypochlorite and potassium permanganate. Especially for odour removal, it is recommended to test the technique on a smaller scale first to determine the specific removal efficiency. If amines are present in the incoming gases, it is recommended to use acid scrubbing (see Section 3.5.1.2.4 on wet scrubbers for gas removal) beforehand in order to prevent the forming of chloramines.

Achieved environmental benefits
Abatement efficiencies and emission levels associated with alkaline oxidative scrubbers are given in Table 3.305.

Table 3.305: Abatement efficiencies and emission levels associated with alkaline oxidative scrubbers

Pollutant	Abatement efficiency (%) ([1])	Emission level (mg/Nm^3) ([1])
Odour	80–90	Specific to the situation
([1]) Efficiency depends on the specific plant configuration, operational conditions and reagents used; the performances indicated are based upon half-hourly averages. *Source:* [176, Schenk et al. 2009].		

Comparative research for odour abatement efficiencies between scrubbers and biofilters (see Section 3.5.1.3.1) show that biofilters reach higher efficiencies [176, Schenk et al. 2009].

Cross-media effects

When using an alkaline oxidative scrubber with NaOCl, toxic chlorine fumes might be formed at low pH values. An alkaline scrubber might then be placed in series to the alkaline oxidative scrubber to remove these chlorine fumes. Consumables associated with alkaline oxidative scrubbers are given in Table 3.306.

Table 3.306: Consumables associated with alkaline oxidative scrubbers

Consumable	Amount	Comments
Scrubbing water	Strongly depends on the application	The consumption of water is dependent on the incoming and outgoing concentrations of gaseous compounds. Evaporation losses are primarily determined by the temperature and the air humidity of the incoming gas stream. The outgoing gas stream is, in most cases, completely saturated with water vapour
Caustic soda	NI	–
Chemical oxidants	NI	–
Energy ($kWh/1\ 000\ Nm^3/h$)	0.2–1	Dependent on application, desorption not included
Pressure drop (mbar)	~ 12	Dependent on application
NB: NI = no information provided. *Source*: [176, Schenk et al. 2009].		

The dosing of the reagents should be automated in order to achieve a consistent performance and to minimise the use of reagents. The oxidant is dosed in slight excess.

Operational data

Design and maintenance [176, Schenk et al. 2009]

An optimally designed scrubbing system with low emissions requires high reliability, full automation and a good level of maintenance. The most important design parameters are gas flow, operational temperature, maximum temperature and waste gas composition. When designing an alkaline oxidative scrubbing system, synthetic material is used as the primary construction material.

The abatement efficiency depends on the oxidisability of the compounds and the residence time in the scrubber. An increase in the residence time requires larger installations and higher investment costs. Pilot tests are essential for achieving good design.

Monitoring [176, Schenk et al. 2009]

Monitoring aspects of scrubbers are described in Section 3.5.1.2.4. Odour measurements require a specific approach (see Section 3.5.5.3.1).

Applicability
Application limits and restrictions are given in Table 3.307.

Table 3.307: Application limits and restrictions associated with alkaline oxidative scrubbers

Issue	Limits/restrictions
Gas flow (Nm^3/h)	50–500 000
Temperature (°C)	5–80
Pressure	Atmospheric
Pressure drop (mbar)	~ 12
Particulates content (mg/Nm^3)	< 10
Source: [176, Schenk et al. 2009].	

Advantages and disadvantages are given in Table 3.308.

Table 3.308: Advantages and disadvantages associated with alkaline oxidative scrubbers

Advantages	Disadvantages
• Relatively high abatement efficiency can be reached for aromatic substances	• Use of strong oxidants requires some safety precautions and a special design of the installation

Economics
Economics associated with alkaline oxidative scrubbers are given in Table 3.309.

Table 3.309: Economics associated with alkaline oxidative scrubbers

Investment costs (EUR/1 000 Nm^3/h)	10 000–35 000, strongly depends on the design
Operating costs: Labour (days/week)	About 0.5–1
Consumables/additives	Depending on the chemicals used
Cost-determining parameters	Flow, reagents and odorous compounds to be abated
Benefits	None
Source: [176, Schenk et al. 2009].	

Driving force for implementation
No information provided.

Example plants
Alkaline oxidative scrubbing is reported to be used in the sectors such as the food industry, slaughterhouses, flavouring agents production and the textiles industry.

Reference literature
[176, Schenk et al. 2009]

4 BEST AVAILABLE TECHNIQUES (BAT) CONCLUSIONS FOR COMMON WASTE WATER/WASTE GAS TREATMENT/MANAGEMENT SYSTEMS IN THE CHEMICAL SECTOR

SCOPE

These BAT conclusions concern the activities specified in Sections 4 and 6.11 of Annex I to Directive 2010/75/EU, namely:

- Section 4: Chemical industry;
- Section 6.11: Independently operated treatment of waste water not covered by Council Directive 91/271/EEC and discharged by an installation undertaking activities covered under Section 4 of Annex I to Directive 2010/75/EU.

These BAT conclusions also cover the combined treatment of waste water from different origins if the main pollutant load originates from the activities covered under Section 4 of Annex I to Directive 2010/75/EU.

In particular, these BAT conclusions cover the following issues:

- environmental management systems;
- water saving;
- waste water management, collection, and treatment;
- waste management;
- treatment of waste water sludge with the exception of incineration;
- waste gas management, collection, and treatment;
- flaring;
- diffuse emissions of volatile organic compounds (VOC) to air;
- odour emissions;
- noise emissions.

Other BAT conclusions and reference documents which could be relevant for the activities covered by these BAT conclusions are the following:

- Production of Chlor-alkali (CAK);
- Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers (LVIC-AAF);
- Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others Industry (LVIC-S);
- Production of Speciality Inorganic Chemicals (SIC);
- Large Volume Organic Chemical Industry (LVOC);
- Manufacture of Organic Fine Chemicals (OFC);
- Production of Polymers (POL);
- Emissions from Storage (EFS);
- Energy Efficiency (ENE);
- Monitoring of Emissions to Air and Water from IED installations (ROM);
- Industrial Cooling Systems (ICS);
- Large Combustion Plants (LCP);
- Waste Incineration (WI);
- Waste Treatments Industries (WT);
- Economics and Cross-media Effects (ECM).

GENERAL CONSIDERATIONS

Best Available Techniques

The techniques listed and described in these BAT conclusions are neither prescriptive nor exhaustive. Other techniques may be used that ensure at least an equivalent level of environmental protection.

Unless otherwise stated, the BAT conclusions are generally applicable.

Emission levels associated with BAT

Emission levels associated with the best available techniques (BAT-AELs) for emissions to water given in these BAT conclusions refer to values of concentrations (mass of emitted substances per volume of water), expressed in µg/l or mg/l.

Unless otherwise stated, the BAT-AELs refer to flow-weighted yearly averages of 24-hour flow-proportional composite samples, taken with the minimum frequency set for the relevant parameter and under normal operating conditions. Time-proportional sampling can be used provided that sufficient flow stability is demonstrated.

The flow-weighted yearly average concentration of the parameter (c_w) is calculated using the following equation:

$$c_w = \sum_{i=1}^{n} c_i q_i \Big/ \sum_{i=1}^{n} q_i$$

Where

n	=	number of measurements;
c_i	=	average concentration of the parameter during ith measurement;
q_i	=	average flow rate during ith measurement.

Abatement efficiencies

In the case of total organic carbon (TOC), chemical oxygen demand (COD), total nitrogen (TN) and total inorganic nitrogen (N_{inorg}), the calculation of the average abatement efficiency referred to in these BAT conclusions (see Table 4.1 and Table 4.2) is based on loads and includes both pretreatment (BAT 10 c) and final treatment (BAT 10 d) of waste water.

DEFINITIONS

For the purposes of these BAT conclusions, the following definitions apply:

Term used	Definition
New plant	A plant first permitted at the site of the installation following the publication of these BAT conclusions or a complete replacement of a plant following the publication of these BAT conclusions.
Existing plant	A plant that is not a new plant.
Biochemical oxygen demand (BOD_5)	Amount of oxygen needed for the biochemical oxidation of the organic matter to carbon dioxide in 5 days. BOD is an indicator for the mass concentration of biodegradable organic compounds.
Chemical oxygen demand (COD)	Amount of oxygen needed for the total oxidation of the organic matter to carbon dioxide. COD is an indicator for the mass concentration of organic compounds.
Total organic carbon (TOC)	Total organic carbon, expressed as C, includes all organic compounds.
Total suspended solids (TSS)	Mass concentration of all suspended solids, measured via filtration through glass fibre filters and gravimetry.
Total nitrogen (TN)	Total nitrogen, expressed as N, includes free ammonia and ammonium (NH_4-N), nitrites (NO_2-N), nitrates (NO_3-N) and organic nitrogen compounds.
Total inorganic nitrogen (N_{inorg})	Total inorganic nitrogen, expressed as N, includes free ammonia and ammonium (NH_4-N), nitrites (NO_2-N) and nitrates (NO_3-N).
Total phosphorus (TP)	Total phosphorus, expressed as P, includes all inorganic and organic phosphorus compounds, dissolved or bound to particles.
Adsorbable organically bound halogens (AOX)	Adsorbable organically bound halogens, expressed as Cl, include adsorbable organically bound chlorine, bromine and iodine.
Chromium (Cr)	Chromium, expressed as Cr, includes all inorganic and organic chromium compounds, dissolved or bound to particles.
Copper (Cu)	Copper, expressed as Cu, includes all inorganic and organic copper compounds, dissolved or bound to particles.
Nickel (Ni)	Nickel, expressed as Ni, includes all inorganic and organic nickel compounds, dissolved or bound to particles.
Zinc (Zn)	Zinc, expressed as Zn, includes all inorganic and organic zinc compounds, dissolved or bound to particles.
VOC	Volatile organic compounds as defined in Article 3(45) of Directive 2010/75/EU.
Diffuse VOC emissions	Non-channelled VOC emissions which can result from 'area' sources (e.g. tanks) or 'point' sources (e.g. pipe flanges).
Fugitive VOC emissions	Diffuse VOC emissions from 'point' sources.
Flaring	High-temperature oxidation to burn combustible compounds of waste gases from industrial operations with an open flame. Flaring is primarily used for burning off flammable gas for safety reasons or during non-routine operational conditions.

4.1 Environmental management systems

BAT 1. **In order to improve the overall environmental performance**, BAT is to implement and adhere to an environmental management system (EMS) that incorporates all of the following features:

I. commitment of the management, including senior management;
II. an environmental policy that includes the continuous improvement of the installation by the management;
III. planning and establishing the necessary procedures, objectives and targets, in conjunction with financial planning and investment;
IV. implementation of procedures paying particular attention to:

- (a) structure and responsibility;
- (b) recruitment, training, awareness and competence;
- (c) communication;
- (d) employee involvement;
- (e) documentation;
- (f) effective process control;
- (g) maintenance programmes;
- (h) emergency preparedness and response;
- (i) safeguarding compliance with environmental legislation;

V. checking performance and taking corrective action, paying particular attention to:

- (a) monitoring and measurement (see also the Reference Report on Monitoring of Emissions to Air and Water from IED installations – ROM);
- (b) corrective and preventive action;
- (c) maintenance of records;
- (d) independent (where practicable) internal or external auditing in order to determine whether or not the EMS conforms to planned arrangements and has been properly implemented and maintained;

VI. review of the EMS and its continuing suitability, adequacy and effectiveness by senior management;
VII. following the development of cleaner technologies;
VIII. consideration for the environmental impacts from the eventual decommissioning of the plant at the design stage of a new plant, and throughout its operating life;
IX. application of sectoral benchmarking on a regular basis;
X. waste management plan (see BAT 13).

Specifically for chemical sector activities, BAT is to incorporate the following features in the EMS:

XI. on multi-operator installations/sites, establishment of a convention that sets out the roles, responsibilities and coordination of operating procedures of each plant operator in order to enhance the cooperation between the various operators;
XII. establishment of inventories of waste water and waste gas streams (see BAT 2).

In some cases, the following features are part of the EMS:

XIII. odour management plan (see BAT 20);
XIV. noise management plan (see BAT 22).

Applicability
The scope (e.g. level of detail) and nature of the EMS (e.g. standardised or non-standardised) will generally be related to the nature, scale and complexity of the installation, and the range of environmental impacts it may have.

BAT 2. In order to facilitate the reduction of emissions to water and air and the reduction of water usage, BAT is to establish and to maintain an inventory of waste water and waste gas streams, as part of the environmental management system (see BAT 1), that incorporates all of the following features:

I. information about the chemical production processes, including:

(a) chemical reaction equations, also showing side products;
(b) simplified process flow sheets that show the origin of the emissions;
(c) descriptions of process-integrated techniques and waste water/waste gas treatment at source including their performances;

II. information, as comprehensive as is reasonably possible, about the characteristics of the waste water streams, such as:

(a) average values and variability of flow, pH, temperature, and conductivity;
(b) average concentration and load values of relevant pollutants/parameters and their variability (e.g. COD/TOC, nitrogen species, phosphorus, metals, salts, specific organic compounds);
(c) data on bioeliminability (e.g. BOD, BOD/COD ratio, Zahn-Wellens test, biological inhibition potential (e.g. nitrification));

III. information, as comprehensive as is reasonably possible, about the characteristics of the waste gas streams, such as:

(a) average values and variability of flow and temperature;
(b) average concentration and load values of relevant pollutants/parameters and their variability (e.g. VOC, CO, NO_X, SO_X, chlorine, hydrogen chloride);
(c) flammability, lower and higher explosive limits, reactivity;
(d) presence of other substances that may affect the waste gas treatment system or plant safety (e.g. oxygen, nitrogen, water vapour, dust).

4.2 Monitoring

BAT 3. For relevant emissions to water as identified by the inventory of waste water streams (see BAT 2), BAT is to monitor key process parameters (including continuous monitoring of waste water flow, pH and temperature) at key locations (e.g. influent to pretreatment and influent to final treatment).

BAT 4. BAT is to monitor emissions to water in accordance with EN standards with at least the minimum frequency given below. If EN standards are not available, BAT is to use ISO, national or other international standards that ensure the provision of data of an equivalent scientific quality.

Substance/parameter		Standard(s)	Minimum monitoring frequency (1) (2)
Total organic carbon (TOC) (3)		EN 1484	Daily
Chemical oxygen demand (COD) (3)		No EN standard available	
Total suspended solids (TSS)		EN 872	
Total nitrogen (TN) (4)		EN 12260	
Total inorganic nitrogen (N_{inorg}) (4)		Various EN standards available	
Total phosphorus (TP)		Various EN standards available	
Adsorbable organically bound halogens (AOX)		EN ISO 9562	Monthly
Metals	Cr	Various EN standards available	
	Cu		
	Ni		
	Pb		
	Zn		
	Other metals, if relevant		
Toxicity (5)	Fish eggs (*Danio rerio*)	EN ISO 15088	To be decided based on a risk assessment, after an initial characterisation
	Daphnia (*Daphnia magna Straus*)	EN ISO 6341	
	Luminescent bacteria (*Vibrio fischeri*)	EN ISO 11348–1, EN ISO 11348–2 or EN ISO 11348–3	
	Duckweed (*Lemna minor*)	EN ISO 20079	
	Algae	EN ISO 8692, EN ISO 10253 or EN ISO 10710	

(1) Monitoring frequencies may be adapted if the data series clearly demonstrate a sufficient stability.
(2) The sampling point is located where the emission leaves the installation.
(3) TOC monitoring and COD monitoring are alternatives. TOC monitoring is the preferred option because it does not rely on the use of very toxic compounds.
(4) TN and N_{inorg} monitoring are alternatives.
(5) An appropriate combination of these methods can be used.

BAT 5. BAT is to periodically monitor diffuse VOC emissions to air from relevant sources by using an appropriate combination of the techniques I – III or, where large amounts of VOC are handled, all of the techniques I – III**.**

I. sniffing methods (e.g. with portable instruments according to EN 15446) associated with correlation curves for key equipment;
II. optical gas imaging methods;
III. calculation of emissions based on emissions factors, periodically validated (e.g. once every two years) by measurements.

Where large amounts of VOCs are handled, the screening and quantification of emissions from the installation by periodic campaigns with optical absorption-based techniques, such as Differential absorption light detection and ranging (DIAL) or Solar occultation flux (SOF), is a useful complementary technique to the techniques I to III.

Description
See Section 4.6.2.

BAT 6. BAT is to periodically monitor odour emissions from relevant sources in accordance with EN standards.

Description
Emissions can be monitored by dynamic olfactometry according to EN 13725. Emission monitoring may be complemented by measurement/estimation of odour exposure or estimation of odour impact.

Applicability
The applicability is restricted to cases where odour nuisance can be expected or has been substantiated.

4.3 Emissions to water

4.3.1 Water usage and waste water generation

BAT 7. **In order to reduce the** usage of water and the generation of waste water, BAT is to reduce the volume and/or pollutant load of waste water streams, to enhance the reuse of waste water within the production process and to recover and reuse raw materials.

4.3.2 Waste water collection and segregation

BAT 8. **In order to prevent the contamination of uncontaminated water and to reduce emissions to water, BAT is to segregate uncontaminated waste water streams** from waste water streams that require treatment.

Applicability
The segregation of uncontaminated rainwater may not be applicable in the case of existing waste water collection systems.

BAT 9. **In order to prevent uncontrolled emissions to water, BAT is to provide an appropriate buffer storage capacity for waste water incurred during** other than normal operating conditions **based on a risk assessment (taking into account e.g. the nature of the pollutant, the effects on further treatment, and the receiving environment),** and to take appropriate further measures (e.g. control, treat, reuse).

Applicability
The interim storage of contaminated rainwater requires segregation, which may not be applicable in the case of existing waste water collection systems.

4.3.3 Waste water treatment

BAT 10. **In order to** reduce emissions to water, BAT is to use an integrated waste water management and treatment strategy that includes an appropriate combination of the techniques in the priority order given below.

	Technique	Description
a	Process-integrated techniques ([1])	Techniques to prevent or reduce the generation of water pollutants.
b	Recovery of pollutants at source ([1])	Techniques to recover pollutants prior to their discharge to the waste water collection system.
c	Waste water pretreatment ([1]) ([2])	Techniques to abate pollutants before the final waste water treatment. Pretreatment can be carried out at the source or in combined streams.
d	Final waste water treatment ([3])	Final waste water treatment by, for example, preliminary and primary treatment, biological treatment, nitrogen removal, phosphorus removal and/or final solids removal techniques before discharge to a receiving water body.

([1]) These techniques are further described and defined in other BAT conclusions for the chemical industry.
([2]) See BAT 11.
([3]) See BAT 12.

Description
The integrated waste water management and treatment strategy is based on the inventory of waste water streams (see BAT 2).

BAT-associated emission levels (BAT-AELs): See Section 4.3.4.

BAT 11. In order to reduce emissions to water, BAT is to pretreat waste water that contains pollutants that cannot be dealt with adequately during final waste water treatment by using appropriate techniques.

Description
Waste water pretreatment is carried out as part of an integrated waste water management and treatment strategy (see BAT 10) and is generally necessary to:

- protect the final waste water treatment plant (e.g. protection of a biological treatment plant against inhibitory or toxic compounds);
- remove compounds that are insufficiently abated during final treatment (e.g. toxic compounds, poorly/non-biodegradable organic compounds, organic compounds that are present in high concentrations, or metals during biological treatment);
- remove compounds that are otherwise stripped to air from the collection system or during final treatment (e.g. volatile halogenated organic compounds, benzene);
- remove compounds that have other negative effects (e.g. corrosion of equipment; unwanted reaction with other substances; contamination of waste water sludge).

In general, pretreatment is carried out as close as possible to the source in order to avoid dilution, in particular for metals. Sometimes, waste water streams with appropriate characteristics can be segregated and collected in order to undergo a dedicated combined pretreatment.

BAT 12. In order to reduce emissions to water, BAT is to use an appropriate combination of final waste water treatment techniques.

Description
Final waste water treatment is carried out as part of an integrated waste water management and treatment strategy (see BAT 10).

Appropriate final waste water treatment techniques, depending on the pollutant, include:

	Technique ([1])	Typical pollutants abated	Applicability
Preliminary and primary treatment			
a	Equalisation	All pollutants	Generally applicable.
b	Neutralisation	Acids, alkalis	
c	Physical separation, e.g. screens, sieves, grit separators, grease separators or primary settlement tanks	Suspended solids, oil/grease	
Biological treatment (secondary treatment), e.g.			
d	Activated sludge process	Biodegradable organic compounds	Generally applicable.
e	Membrane bioreactor		
Nitrogen removal			
f	Nitrification/denitrification	Total nitrogen, ammonia	Nitrification may not be applicable in case of high chloride concentrations (i.e. around 10 g/l) and provided that the reduction of the chloride concentration prior to nitrification would not be justified by the environmental benefits. Not applicable when the final treatment does not include a biological treatment.
Phosphorus removal			
g	Chemical precipitation	Phosphorus	Generally applicable.
Final solids removal			
h	Coagulation and flocculation	Suspended solids	Generally applicable.
i	Sedimentation		
j	Filtration (e.g. sand filtration, microfiltration, ultrafiltration)		
k	Flotation		
([1]) The descriptions of the techniques are given in Section 4.6.1			

4.3.4 BAT-associated emission levels for emissions to water

The BAT-associated emission levels (BAT-AELs) for emissions to water given in Table 4.1, Table 4.2 and Table 4.3 apply to direct emissions to a receiving water body from:

(i) the activities specified in Section 4 of Annex I to Directive 2010/75/EU;

(ii) independently operated waste water treatment plants specified in Section 6.11 of Annex I to Directive 2010/75/EU provided that the main pollutant load originates from activities specified in Section 4 of Annex I to Directive 2010/75/EU;

(iii) the combined treatment of waste water from different origins provided that the main pollutant load originates from activities specified in Section 4 of Annex I to Directive 2010/75/EU.

The BAT-AELs apply at the point where the emission leaves the installation.

Table 4.1: BAT-AELs for direct emissions of TOC, COD, and TSS to a receiving water body

Parameter	BAT-AEL (yearly average)	Conditions
Total organic carbon (TOC) (1) (2)	10–33 mg/l (3) (4) (5) (6)	The BAT-AEL applies if the emission exceeds 3.3 t/yr.
Chemical oxygen demand (COD) (1) (2)	30–100 mg/l (3) (4) (5) (6)	The BAT-AEL applies if the emission exceeds 10 t/yr.
Total suspended solids (TSS)	5.0–35 mg/l (7) (8)	The BAT-AEL applies if the emission exceeds 3.5 t/yr.

(1) No BAT-AEL applies for biochemical oxygen demand (BOD). As an indication, the yearly average BOD_5 level in the effluent from a biological waste water treatment plant will generally be ≤ 20 mg/l.

(2) Either the BAT-AEL for TOC or the BAT-AEL for COD applies. TOC is the preferred option because its monitoring does not rely on the use of very toxic compounds.

(3) The lower end of the range is typically achieved when few tributary waste water streams contain organic compounds and/or the waste water mostly contains easily biodegradable organic compounds.

(4) The upper end of the range may be up to 100 mg/l for TOC or up to 300 mg/l for COD, both as yearly averages, if both of the following conditions are fulfilled:
- Condition A: Abatement efficiency ≥ 90 % as a yearly average (including both pretreatment and final treatment).
- Condition B: If a biological treatment is used, at least one of the following criteria is met:
  - A low-loaded biological treatment step is used (i.e. ≤ 0.25 kg COD/kg of organic dry matter of sludge). This implies that the BOD_5 level in the effluent is ≤ 20 mg/l.
  - Nitrification is used.

(5) The upper end of the range may not apply if all of the following conditions are fulfilled:
- Condition A: Abatement efficiency ≥ 95 % as a yearly average (including both pretreatment and final treatment).
- Condition B: same as Condition B in footnote (4).
- Condition C: The influent to the final waste water treatment shows the following characteristics: TOC > 2 g/l (or COD > 6 g/l) as a yearly average and a high proportion of refractory organic compounds.

(6) The upper end of the range may not apply when the main pollutant load originates from the production of methylcellulose.

(7) The lower end of the range is typically achieved when using filtration (e.g. sand filtration, microfiltration, ultrafiltration, membrane bioreactor), while the upper end of the range is typically achieved when using sedimentation only.

(8) This BAT-AEL may not apply when the main pollutant load originates from the production of soda ash via the Solvay process or from the production of titanium dioxide.

Table 4.2: BAT-AELs for direct emissions of nutrients to a receiving water body

Parameter	BAT-AEL (yearly average)	Conditions
Total nitrogen (TN) (1)	5.0–25 mg/l (2) (3)	The BAT-AEL applies if the emission exceeds 2.5 t/yr.
Total inorganic nitrogen (N_{inorg}) (1)	5.0–20 mg/l (2) (3)	The BAT-AEL applies if the emission exceeds 2.0 t/yr.
Total phosphorus (TP)	0.50–3.0 mg/l (4)	The BAT-AEL applies if the emission exceeds 300 kg/yr.

(1) Either the BAT-AEL for total nitrogen or the BAT-AEL for total inorganic nitrogen applies.

(2) The BAT-AELs for TN and N_{inorg} do not apply to installations without biological waste water treatment. The lower end of the range is typically achieved when the influent to the biological waste water treatment plant contains low levels of nitrogen and/or when nitrification/denitrification can be operated under optimum conditions.

(3) The upper end of the range may be higher and up to 40 mg/l for TN or 35 mg/l for N_{inorg}, both as yearly averages, if the abatement efficiency is ≥ 70 % as a yearly average (including both pretreatment and final treatment).

(4) The lower end of the range is typically achieved when phosphorus is added for the proper operation of the biological waste water treatment plant or when phosphorus mainly originates from heating or cooling systems. The upper end of the range is typically achieved when phosphorus-containing compounds are produced by the installation.

Table 4.3: BAT-AELs for direct emissions of AOX and metals to a receiving water body

Parameter	BAT-AEL (yearly average)	Conditions
Adsorbable organically bound halogens (AOX)	0.20–1.0 mg/l (1) (2)	The BAT-AEL applies if the emission exceeds 100 kg/yr.
Chromium (expressed as Cr)	5.0–25 µg/l (3) (4) (5) (6)	The BAT-AEL applies if the emission exceeds 2.5 kg/yr.
Copper (expressed as Cu)	5.0–50 µg/l (3) (4) (5) (7)	The BAT-AEL applies if the emission exceeds 5.0 kg/yr.
Nickel (expressed as Ni)	5.0–50 µg/l (3) (4) (5)	The BAT-AEL applies if the emission exceeds 5.0 kg/yr.
Zinc (expressed as Zn)	20–300 µg/l (3) (4) (5) (8)	The BAT-AEL applies if the emission exceeds 30 kg/yr.

(1) The lower end of the range is typically achieved when few halogenated organic compounds are used or produced by the installation.
(2) This BAT-AEL may not apply when the main pollutant load originates from the production of iodinated X-ray contrast agents due to the high refractory loads. This BAT-AEL may also not apply when the main pollutant load originates from the production of propylene oxide or epichlorohydrin via the chlorohydrin process due to the high loads.
(3) The lower end of the range is typically achieved when few of the corresponding metal (compounds) are used or produced by the installation.
(4) This BAT-AEL may not apply to inorganic effluents when the main pollutant load originates from the production of inorganic heavy metal compounds.
(5) This BAT-AEL may not apply when the main pollutant load originates from the processing of large volumes of solid inorganic raw materials that are contaminated with metals (e.g. soda ash from the Solvay process, titanium dioxide).
(6) This BAT-AEL may not apply when the main pollutant load originates from the production of chromium-organic compounds.
(7) This BAT-AEL may not apply when the main pollutant load originates from the production of copper-organic compounds or the production of vinyl chloride monomer/ethylene dichloride via the oxychlorination process.
(8) This BAT-AEL may not apply when the main pollutant load originates from the production of viscose fibres.

The associated monitoring is in BAT 4.

4.4 Waste

BAT 13. **In order to** prevent or, where this is not practicable, to reduce the quantity of waste being sent for disposal, BAT is to set up and implement a waste management plan as part of the environmental management system (see BAT 1) that, in order of priority, ensures that waste is prevented, prepared for reuse, recycled or otherwise recovered.

BAT 14. **In order to reduce the volume of waste water sludge** requiring further treatment or disposal, and to reduce its potential environmental impact, BAT is to use one or a combination of the techniques given below.

	Technique	Description	Applicability
a	Conditioning	Chemical conditioning (i.e. adding coagulants and/or flocculants) or thermal conditioning (i.e. heating) to improve the conditions during sludge thickening/dewatering.	Not applicable to inorganic sludges. The necessity for conditioning depends on the sludge properties and on the thickening/dewatering equipment used.
b	Thickening/dewatering	Thickening can be carried out by sedimentation, centrifugation, flotation, gravity belts, or rotary drums. Dewatering can be carried out by belt filter presses or plate filter presses.	Generally applicable.
c	Stabilisation	Sludge stabilisation includes chemical treatment, thermal treatment, aerobic digestion, or anaerobic digestion.	Not applicable to inorganic sludges. Not applicable for short-term handling before final treatment.
d	Drying	Sludge is dried by direct or indirect contact with a heat source.	Not applicable to cases where waste heat is not available or cannot be used.

4.5 Emissions to air

4.5.1 Waste gas collection

BAT 15. In order to facilitate the recovery of compounds and the reduction of emissions to air, BAT is to enclose the emission sources and to treat the emissions, where possible.

Applicability
The applicability may be restricted by concerns on operability (access to equipment), safety (avoiding concentrations close to the lower explosive limit) and health (where operator access is required inside the enclosure).

4.5.2 Waste gas treatment

BAT 16. In order to reduce emissions to air, BAT is to use an integrated waste gas management and treatment strategy that includes process-integrated and waste gas treatment techniques.

Description
The integrated waste gas management and treatment strategy is based on the inventory of waste gas streams (see BAT 2) giving priority to process-integrated techniques.

4.5.3 Flaring

BAT 17. In order to prevent emissions to air from flares, BAT is to use flaring only for safety reasons or non-routine operational conditions (e.g. start-ups, shutdowns) by using one or both of the techniques given below.

	Technique	Description	Applicability
a	Correct plant design	This includes the provision of a gas recovery system with sufficient capacity and the use of high-integrity relief valves.	Generally applicable to new plants. Gas recovery systems may be retrofitted in existing plants.
b	Plant management	This includes balancing the fuel gas system and using advanced process control.	Generally applicable.

BAT 18. **In order to** reduce emissions to air from flares when flaring is unavoidable, BAT is to use one or both of the techniques given below.

	Technique	Description	Applicability
a	Correct design of flaring devices	Optimisation of height, pressure, assistance by steam, air or gas, type of flare tips (either enclosed or shielded), etc., aimed to enable smokeless and reliable operation and to ensure the efficient combustion of excess gases.	Applicable to new flares. In existing plants, applicability may be restricted due to e.g. maintenance time availability during the turnaround of the plant.
b	Monitoring and recording as part of flare management	Continuous monitoring of the gas sent to flaring, measurements of gas flow and estimations of other parameters (e.g. composition, heat content, ratio of assistance, velocity, purge gas flow rate, pollutant emissions (e.g. NO_X, CO, hydrocarbons, noise)). The recording of flaring events usually includes the estimated/measured flare gas composition, the estimated/measured flare gas quantity and the duration of operation. The recording allows for the quantification of emissions and the potential prevention of future flaring events.	Generally applicable.

4.5.4 Diffuse VOC emissions

BAT 19. **In order to prevent** or, where that is not practicable, to reduce diffuse VOC emissions to air, BAT is to use a combination of the techniques given below.

	Technique	Applicability
Techniques related to plant design		
a	Limit the number of potential emission sources	Applicability may be restricted in the case of existing plants due to operability requirements.
b	Maximise process-inherent containment features	
c	Select high-integrity equipment (see the description in Section 4.6.2)	
d	Facilitate maintenance activities by ensuring access to potentially leaky equipment	
Techniques related to plant/equipment construction, assembly and commissioning		
e	Ensure well-defined and comprehensive procedures for plant/equipment construction and assembly. This includes using the designed gasket stress for flanged joint assembly (see the description in Section 4.6.2)	Generally applicable.
f	Ensure robust plant/equipment commissioning and handover procedures in line with the design requirements	
Techniques related to plant operation		
g	Ensure good maintenance and timely replacement of equipment	Generally applicable.
h	Use a risk-based leak detection and repair (LDAR) programme (see the description in Section 4.6.2)	
i	As far as it is reasonable, prevent diffuse VOC emissions, collect them at source, and treat them	

The associated monitoring is in BAT 5.

4.5.5 Odour emissions

BAT 20. **In order to prevent or**, where that is not practicable, to reduce odour emissions, BAT is to set up, implement and regularly review an odour management plan, as part of the environmental management system (see BAT 1), that includes all of the following elements:

I. a protocol containing appropriate actions and timelines;
II. a protocol for conducting odour monitoring;
III. a protocol for response to identified odour incidents;
IV. an odour prevention and reduction programme designed to identify the source(s), to measure/estimate odour exposure, to characterise the contributions of the sources, and to implement prevention and/or reduction measures.

The associated monitoring is in BAT 6.

Applicability
The applicability is restricted to cases where odour nuisance can be expected or has been substantiated.

BAT 21. **In order to prevent or**, where that is not practicable, to reduce odour emissions from waste water collection and treatment and from sludge treatment, BAT is to use one or a combination of the techniques given below.

	Technique	Description	Applicability
a	Minimise residence times	Minimise the residence time of waste water and sludge in collection and storage systems, in particular under anaerobic conditions.	Applicability may be restricted in the case of existing collection and storage systems.
b	Chemical treatment	Use chemicals to destroy or to reduce the formation of odorous compounds (e.g. oxidation or precipitation of hydrogen sulphide).	Generally applicable.
c	Optimise aerobic treatment	This can include: i. controlling the oxygen content; ii. frequent maintenance of the aeration system; iii. use of pure oxygen; iv. removal of scum in tanks.	Generally applicable.
d	Enclosure	Cover or enclose facilities for collecting and treating waste water and sludge to collect the odorous waste gas for further treatment.	Generally applicable.
e	End-of-pipe treatment	This can include: i. biological treatment; ii. thermal oxidation.	Biological treatment is only applicable to compounds that are easily soluble in water and readily bioeliminable.

4.5.6 Noise emissions

BAT 22. In order to prevent or, where that is not practicable, to reduce noise emissions, BAT is to set up and implement a noise management plan, as part of the environmental management system (see BAT 1), that includes all of the following elements:

I. a protocol containing appropriate actions and timelines;
II. a protocol for conducting noise monitoring;
III. a protocol for response to identified noise incidents;
IV. a noise prevention and reduction programme designed to identify the source(s), to measure/estimate noise exposure, to characterise the contributions of the sources and to implement prevention and/or reduction measures.

Applicability
The applicability is restricted to cases where noise nuisance can be expected or has been substantiated.

BAT 23. In order to prevent or, where that is not practicable, to reduce noise emissions, BAT is to use one or a combination of the techniques given below.

	Technique	Description	Applicability
a	Appropriate location of equipment and buildings	Increasing the distance between the emitter and the receiver and using buildings as noise screens.	For existing plants, the relocation of equipment may be restricted by a lack of space or excessive costs.
b	Operational measures	This includes: i. improved inspection and maintenance of equipment; ii. closing of doors and windows of enclosed areas, if possible; iii. equipment operation by experienced staff; iv. avoidance of noisy activities at night, if possible; v. provisions for noise control during maintenance activities.	Generally applicable.
c	Low-noise equipment	This includes low-noise compressors, pumps and flares.	Applicable only when the equipment is new or replaced.
d	Noise-control equipment	This includes: i. noise-reducers; ii. equipment insulation; iii. enclosure of noisy equipment; iv. soundproofing of buildings.	Applicability may be restricted due to space requirements (for existing plants), health, and safety issues.
e	Noise abatement	Inserting obstacles between emitters and receivers (e.g. protection walls, embankments and buildings).	Applicable only to existing plants, since the design of new plants should make this technique unnecessary. For existing plants, the insertion of obstacles may be restricted by a lack of space.

4.6 Descriptions of techniques

4.6.1 Waste water treatment

Technique	Description
Activated sludge process	The biological oxidation of dissolved organic substances with oxygen using the metabolism of microorganisms. In the presence of dissolved oxygen (injected as air or pure oxygen) the organic components are mineralised into carbon dioxide and water or are transformed into other metabolites and biomass (i.e. the activated sludge). The microorganisms are maintained in suspension in the waste water and the whole mixture is mechanically aerated. The activated sludge mixture is sent to a separation facility from which the sludge is recycled to the aeration tank.
Nitrification/denitrification	A two-step process that is typically incorporated into biological waste water treatment plants. The first step is the aerobic nitrification where microorganisms oxidise ammonium (NH_4^+) to the intermediate nitrite (NO_2^-), which is then further oxidised to nitrate (NO_3^-). In the subsequent anoxic denitrification step, microorganisms chemically reduce nitrate to nitrogen gas.
Chemical precipitation	The conversion of dissolved pollutants into an insoluble compound by adding chemical precipitants. The solid precipitates formed are subsequently separated by sedimentation, air flotation, or filtration. If necessary, this may be followed by microfiltration or ultrafiltration. Multivalent metal ions (e.g. calcium, aluminium, iron) are used for phosphorus precipitation.
Coagulation and flocculation	Coagulation and flocculation are used to separate suspended solids from waste water and are often carried out in successive steps. Coagulation is carried out by adding coagulants with charges opposite to those of the suspended solids. Flocculation is carried out by adding polymers, so that collisions of microfloc particles cause them to bond to produce larger flocs.
Equalisation	Balancing of flows and pollutant loads at the inlet of the final waste water treatment by using central tanks. Equalisation may be decentralised or carried out using other management techniques.
Filtration	The separation of solids from waste water by passing them through a porous medium e.g. sand filtration, microfiltration and ultrafiltration.
Flotation	The separation of solid or liquid particles from waste water by attaching them to fine gas bubbles, usually air. The buoyant particles accumulate at the water surface and are collected with skimmers.
Membrane bioreactor	A combination of activated sludge treatment and membrane filtration. Two variants are used: a) an external recirculation loop between the activated sludge tank and the membrane module; and b) immersion of the membrane module into the aerated activated sludge tank, where the effluent is filtered through a hollow fibre membrane, the biomass remaining in the tank (this variant is less energy-consuming and results in more compact plants).
Neutralisation	The adjustment of the pH of waste water to a neutral level (approximately 7) by the addition of chemicals. Sodium hydroxide (NaOH) or calcium hydroxide ($Ca(OH)_2$) is generally used to increase the pH; whereas, sulphuric acid (H_2SO_4), hydrochloric acid (HCl) or carbon dioxide (CO_2) is generally used to decrease the pH. The precipitation of some substances may occur during neutralisation.
Sedimentation	The separation of suspended particles and suspended material by gravitational settling.

4.6.2 Diffuse VOC emissions

Technique	Description
High-integrity equipment	High-integrity equipment includes: - valves with double packing seals; - magnetically driven pumps/compressors/agitators; - pumps/compressors/agitators fitted with mechanical seals instead of packing; - high-integrity gaskets (such as spiral wound, ring joints) for critical applications; - corrosion-resistant equipment.
Leak detection and repair (LDAR) programme	A structured approach to reduce fugitive VOC emissions by detection and subsequent repair or replacement of leaking components. Currently, sniffing (described by EN 15446) and optical gas imaging methods are available for the identification of leaks. **Sniffing method**: The first step is the detection using hand-held VOC analysers measuring the concentration adjacent to the equipment (e.g. by using flame ionisation or photo-ionisation). The second step consists of bagging the component to carry out a direct measurement at the source of emission. This second step is sometimes replaced by mathematical correlation curves derived from statistical results obtained from a large number of previous measurements made on similar components. **Optical gas imaging methods**: Optical imaging uses small lightweight hand-held cameras which enable the visualisation of gas leaks in real time, so that they appear as 'smoke' on a video recorder together with the normal image of the component concerned, to easily and rapidly locate significant VOC leaks. Active systems produce an image with a back-scattered infrared laser light reflected on the component and its surroundings. Passive systems are based on the natural infrared radiation of the equipment and its surroundings.
Thermal oxidation	The oxidation of combustible gases and odorants in a waste gas stream by heating the mixture of contaminants with air or oxygen to above its auto-ignition point in a combustion chamber and maintaining it at a high temperature long enough to complete its combustion to carbon dioxide and water. Thermal oxidation is also referred to as 'incineration', 'thermal incineration' or 'oxidative combustion'.
Using the designed gasket stress for flanged joint assembly	This includes: i. obtaining a certified high quality gasket, e.g. according to EN 13555; ii. calculating the highest possible bolt load, e.g. according to EN 1591–1; iii. obtaining a qualified flange-assembling equipment; iv. supervision of the bolt tightening by a qualified fitter.
VOC diffuse emissions monitoring	Sniffing and optical gas imaging methods are described under leak detection and repair programme. Full screening and quantification of emissions from the installation can be undertaken with an appropriate combination of complementary methods, e.g. Solar occultation flux (SOF) or Differential absorption LIDAR (DIAL) campaigns. These results can be used for trend evaluation in time, cross-checking and updating/validation of the on-going LDAR programme. **Solar occultation flux (SOF)**: The technique is based on the recording and spectrometric Fourier Transform analysis of a broadband infrared or ultraviolet/visible sunlight spectra along a given geographical itinerary, crossing the wind direction and cutting through VOC plumes. **Differential absorption LIDAR (DIAL)**: This is a laser-based technique using differential absorption LIDAR (light detection and ranging), which is the optical analogue of radio wave-based RADAR. The technique relies on the back-scattering of laser beam pulses by atmospheric aerosols, and the analysis of spectral properties of the returned light collected with a telescope.

5 EMERGING TECHNIQUES

5.1 Waste water treatment techniques

5.1.1 Removal of sulphate and other pollutants using ultrasonic reactors

Description
Sulphate-rich waste waters are treated using the following process steps:

1. Reaction of the sulphate in the water effluent with aluminium hydroxide chloride under acidic conditions (ideally with pH < 1.3). The quantity of aluminium hydroxide chloride that is required is proportional to the concentration of sulphate within the effluent.
2. Neutralisation with lime slurry or liquid lime (the optimum pH has been found to be 11.5).
3. Treatment in an ultrasonic reactor at a controlled rate where sulphate can precipitate. The amplitude and power of the ultrasonic vibrations are controlled to optimise the efficiency of sulphate removal. Within the ultrasonic reactor, the reaction chemistry and kinetics are altered so that calcium aluminium sulphate oxide is formed. This material is a very fine precipitate, almost colloidal in nature, and it has been found that flocculation is started by the addition of Epofloc L1-R (a heavy metal precipitant which is a carbamine). Not only does this ensure the removal of any heavy metals that are present, it also removes any excess aluminium. The material is flocculated using an anionic polyacrylamide. The resultant supernatant is clear and colourless. The precipitant produced in the process has been analysed using x-ray fluorescence and diffraction and has been identified as a type of zeolite.
4. Clarification where sludge is removed and treated in a filter press and can then be disposed of or reused/recycled.

The technique can be applied as an end-of-pipe technique or included within a waste water treatment plant. An example of this is within a treatment plant, e.g. for chromium removal.

Achieved environmental benefits
The technique is used to remove the following contaminants from waste waters:

- sulphate (up to 99.7 % reduction);
- COD (up to 55 % reduction);
- phosphate (up to 99.9 % reduction);
- heavy metals (up to 99.7 % reduction).

The resultant filter cake produced has a lower moisture content and is often non-hazardous and can be disposed of in a suitable landfill site. It can sometimes be reused in the following applications:

- as an alternative raw material in the cement industry;
- as a treatment material for paint wastes, e.g. spray booth waste;
- in waste stabilisation/solidification;
- in the treatment of contaminated soils.

Cross-media effects
A side effect of this technique is the fact that the precipitate produced is fine and extremely slow to settle. This requires a settlement tank/clarifier that is designed for this purpose (often the settlement velocity is as slow as 0.18 m/h). Care should be taken with the addition of the Epofloc L1-R and flocculant so as to ensure that the flocculated particles settle in order to quickly leave behind fine particles of the calcium aluminium sulphate oxide.

The consumption of raw materials is as follows based on a flow rate of 5 m^3/h, 10 hours a day, five days a week, with an input sulphate level of between 2 500 mg/l and 8 000 mg/l, normally around 5 000 mg/l:

- aluminium hydroxychloride: 1 300 kg/week;
- liquid lime 18 wt-%: 4 000 kg/week;
- Epofloc L1-R: 5 kg/week;
- anionic flocculant: 3–5 kg/week.

The electrical consumption of the ultrasonic reactor is 120–140 watts.

The filter cake production is 5 000–6 000 kg/week.

Operational data
The plant is operated automatically. The required pH values are achieved using digital dosing pumps and pH controllers. The 4–20 mA signal from the pH controller is input into the dosing pump so the dosing is proportional. The ultrasonic reactor is started and stopped on the flow through the system. The ultrasonic reactor has its own control unit for setting the amplitude and power. One consideration from an operational/maintenance perspective is the cleanliness of the pH electrodes. Since the efficiency of the removal process is affected by pH, regular cleaning of the electrodes is required. In practice, this can be achieved with self-cleaning electrodes.

Applicability
The technique can be applied to new or existing plants. If the technique is retrofitted, this often will involve adding some dosing pumps and the ultrasonic reactor. Assuming the settlement tank or clarifier is of a suitably size, the technique can be applied to large or small plants. In the case of large plants, several ultrasonic reactors may be required to handle the flow (normally only required for flow rates of > 40 m^3/h).

Economics
The cost of the technique depends on the volume of waste water to be treated and on the pollutants to be removed. Costs of ultrasonic reactors are normally in the range of GBP 22 500–97 500 (EUR 28 700–124 000, average currency conversion rate for 2008: EUR/GBP = 0.7843).

Whilst the investment costs are quite high, this should be compared to the costs of tankering the waste off site, which would be around GBP 460–1 500 (EUR 590–1 900, average currency conversion rate for 2008: EUR/GBP = 0.7843) for a load of 20 tonnes, depending on the composition of the waste. This means that the payback time on the reactor is typically less than three months.

In addition to the payback time, there is an environmental benefit derived from the waste being treated at source.

Driving force for implementation
Whilst sulphate may not be seen as a pollutant with regard to the environment, it can generate problems with the sewer infrastructure, particularly the concrete sewers. This is a problem that is faced by industry discharging into water authority sewers throughout Europe.

Example plants
Rimex Metals Ltd, London, United Kingdom.

Reference literature
[158, Nash 2008]

5.1.2 Photocatalytic oxidation with titanium dioxide

Description
The technique is a low-temperature system based on photocatalysis that can degrade a range of organic compounds as well as destroy microorganisms in aqueous effluents. A variation of the technique can also be used to treat gas effluents (see Section 5.2.1).

The technique is simple to operate and with few moving parts. It is also highly reliable and robust. The system is capable of being scaled to a variety of throughput requirements, from litres to cubic metres per day, and can be operated either on a continuous flow or a batch basis, depending on the target material to be treated.

The basic configuration can use either a suspended photocatalyst that can be recovered for reapplication, or an immobilised photocatalyst coated on an inert substrate. The latter approach has, in general, a lower destruction efficiency than the former, but it reduces the need for a recovery plant, and is therefore simpler to build and to use.

With a suspended catalyst, a mixture of the target material to be treated, the catalyst and water is passed as a thin slurry film over a series of plates and exposed to UVA light. If sufficient degradation of the target material occurs, then the treated mixture can be passed through a catalyst recovery system, after which the water and treated target material can be released into the environment by discharge through a conventional water treatment system; the catalyst can be recycled for further use in the process. If further processing is required before transferring the degraded pollutant stream into the water treatment plant, a continuous loop system can be operated or, if batch processing is required, then the process mixture can be put into a holding tank for further treatment prior to discharge.

With an immobilised catalyst, the process is clearly simpler, whether a batch or a continuous flow is used.

Achieved environmental benefits
The photocatalytic process can be applied to industrial waste waters for:

- general organic pollutant destruction;
- specific pollutant degradation such as pharmaceutical- or pesticide-contaminated waters;
- toxicity reduction;
- biodegradability improvement;
- BOD/COD removal;
- odour and colour improvement.

Cross-media effects
Energy consumption (by the UV lamps as well as pumps to circulate the water effluents) is a cross-media effect associated with this technique.

No chemicals are consumed with the implementation of this technique.

The power consumption will be dependent on the reactor size and the energy requirement will depend on throughput. For a reactor suitable for treating ~ 2 200 l/d, or ~ 15 m^3/week, 200 lamps of 80 W each will be needed and with a treatment time of approximately 1.5 hours, the energy consumption will be about 24 kWh.

Operational data
The effectiveness of the technique will obviously depend on the technical set-up of the equipment and the substances being treated, and, as with all techniques, trials will be required prior to full-scale implementation. However, high destruction efficiencies (> 99 %) were reported for substances such as dyestuffs, nerve agents and pharmaceuticals.

This technique is probably only applicable to small-scale specialist treatment.

In 2009, there was no commercial application of this technique to the knowledge of the TWG for the review of this BREF.

Applicability
Advantages and disadvantages are given in Table 5.1.

Table 5.1: Advantages and disadvantages associated with photocatalytic oxidation with titanium dioxide to treat waste waters

	TiO_2 slurry	Immobilised TiO_2
Advantages	• Readily available • Relatively inexpensive • Highly photoactive • High surface area compared to immobilised TiO_2 (50 m^2/g) • No mass transfer effects	• No need to replace the catalyst after photocatalysis • Easy to replace • No coagulation • Proprietary method for achieving high surface area of TiO_2 coating
Disadvantages	• Need to remove slurry after photocatalysis • Can coagulate and lose activity	• Not readily available • Lower surface area than slurry • Problems of adherence and robustness

Economics
Indicative costs can only be given for a photocatalyst reactor system to treat micro-pollutants in waste water. Treatment of a particular micro-pollutant would have to be estimated on the basis of trial runs and pilot studies. Typically though, for a system that would treat about 2 200 l/d, or ~ 15 m^3/week, investment costs for an installed basic plant without ancillary equipment, such as analytical tools, would be in the range of GBP 400 000–500 000 (EUR 450 000–560 000, average currency conversion rate for 2009: EUR/GBP = 0.8982).

For the reactor mentioned above, the cost for treating about 140 litres will typically be GBP 1.20 (EUR 1.34, average currency conversion rate for 2009: EUR/GBP = 0.8982) and the weekly bill for 15 m^3 would be around GBP 132 (EUR 147, average currency conversion rate for 2009: EUR/GBP = 0.8982). Using this energy cost on a constant basis, an estimate of operating costs can be made by incorporating amortisation over five years, overhead labour costs, consumables (including replacement catalyst, or catalyst plates, and lamps), and servicing. Then, excluding plant overheads such as rent, rates, property maintenance, etc., annual operating costs are estimated to be about GBP 200 000 (EUR 220 000, average currency conversion rate for 2009: EUR/GBP = 0.8982).

Driving force for implementation
No information provided.

Example plants
No information provided.

Reference literature
[163, CEFIC 2009]

5.1.3 Combined electrochemical oxidation

Description
Electrochemical processes can be classified into two main groups:

- **direct electrolysis** (also called 'anodic oxidation', 'direct oxidation' or 'electrochemical incineration') by anodic oxidation in which the pollutant reacts at the anode surface with adsorbed hydroxyl radicals;
- **indirect electrolysis** where the pollutant reacts in the solution with an electrogenerated reagent produced at the anode (e.g. O_3, ClO^-, Cl_2, ClO_2) or at the cathode (e.g. H_2O_2).

Combined electrochemical oxidation processes combine electrochemical, photochemical and catalytic oxidation to achieve optimal results in the degradation of toxic and non-biodegradable organic substances.

The following combination can be used:

- anodic oxidation and cathodic generation of hydrogen peroxide (H_2O_2);
- cathodic generation of hydrogen peroxide and UV irradiation;
- catalytic electrochemical oxidation (*in situ* generation of hydrogen peroxide and specific catalysts);
- electrochemical generation of oxidising agents (e.g. H_2O_2, O_3), UV irradiation and varied catalysts.

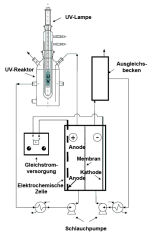


Figure 5.1: Example of a combined electrochemical oxidation process

The objective of these combined electrochemical oxidation processes is the creation of hydroxyl radicals, the ultimate cause of oxidation of the organic matter present in the waste water.

Identification of the most suitable electrode materials generally necessitates carrying out specific tests adapted to the nature of the waste water that has to be treated.

Achieved environmental benefits
The technique allows toxic organic pollutants and non-biodegradable substances to be converted into more easily biodegradable organic compounds, or the total mineralisation of the organic pollutants (e.g. to convert them into water, salts and carbon dioxide).

The environmental performance of the technique is not only measured by the TOC, COD or specific compound reduction but also by taking into account the biodegradability improvement for further biological treatment.

A major advantage of electrochemical waste water treatment is the use of the waste water as an electrolyte.

Cross-media effects
Energy (to carry out electrolysis) is considered to be the most important cross-media effect.

Examples of consumables include:

- 9.2 kWh per m^3 for waste water with an incoming EDTA concentration of 500 ppm;
- reagents such as H_2O_2 are produced *in situ*.

Electrochemical methods are generally safe because of the mild conditions used (relatively low temperature and pressure) and the small amount and innocuous nature of the added chemicals.

Operational data
The nature of the electrode material strongly influences both the selectivity and the efficiency of the process [194, Martínez-Huitle and Ferro 2006].

Monitoring
A thorough monitoring of the following operating parameters is important:

- pH,
- temperature,
- TOC,
- concentration of the organic compounds in treated waste water,
- energy consumption.

Applicability
Advantages and disadvantages are given in Table 5.2.

Table 5.2: Advantages and disadvantages associated with combined electrochemical oxidation

Advantages	Disadvantages
• Generally safe operation • Compared to techniques such as chemical oxidation, there is no transportation and storage of dangerous reactants (e.g. chlorine dioxide) • Relatively low consumption of energy (because of mild temperature and pressure to operate) • Can apply for treating waste waters with TOC < 5 000 ppm	• Low reaction rate in case of electrode fouling (by reaction products)

The technique is reported to be applicable to treat waste water loaded with persistent organic pollutants such as:

- pesticides and herbicides;
- polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs);
- volatile organic compounds (VOCs);
- chelating agents.

These contaminants can be found in waste waters from:

- pharmaceutical production;
- hospitals;
- the pulp and paper industry;
- the oil and petrochemical industry;
- municipalities.

Applications include:

- disinfection of drinking water;
- inactivation of bacteria and viruses;
- odour control;
- decolouration of dyestuffs;
- landfill leachates.

Economics
The lifetime of the electrodes may constitute one of the key economic parameters [194, Martínez-Huitle and Ferro 2006].

Economics associated with combined electrochemical oxidation are given in Table 5.3.

Table 5.3: Economics associated with combined electrochemical oxidation

Type of costs	Costs	Comments
Investment costs	EUR 100 000	For a waste water treatment capacity of 1 m^3/h
Operating costs	EUR 2.50 per m^3	To mineralise waste water with a concentration of 500 ppm EDTA
Source: [193, UBA AT 2009].		

Although investment costs for the equipment should be considered, the application for persistent waste water with a TOC value below 5 000 ppm is economically reasonable.

Driving force for implementation
New water legislation is the driving force for the implementation of this technique.

Example plants
- Lovö Waterworks, Stockholm, Sweden.
- VTU Technology, CoolOx water treatment plant, Graz, Austria.

Reference literature
[123, Tarr 2003] [193, UBA AT 2009] [194, Martínez-Huitle and Ferro 2006]

5.1.4 Supercritical water oxidation

Description
Supercritical water oxidation (SCWO) is a special application of the high-pressure variant of wet air oxidation (see Section 3.3.2.3.4.4.3). The oxidation reaction takes place in the supercritical region of water, i.e. temperatures over 374 °C and pressures above 22.1 MPa. The process is illustrated in Figure 5.2.

Waste water is brought to the supercritical pressure by a high-pressure pump before it enters the economiser, where the feed is preheated by the reactor effluent. At start-up, or if the organic concentration in the waste water is less than 4 %, the feed has to be heated further to reach the supercritical temperature range. When oxygen is added to the feed, the temperature in the reactor will rise to about 600 °C.

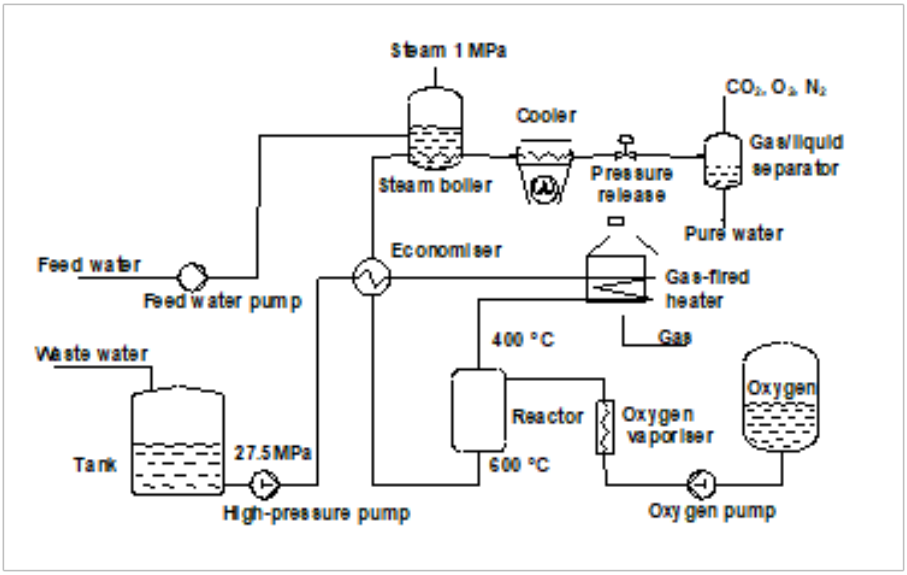


Figure 5.2: Simplified flow sheet of the SCWO process

The reactor effluent flows into the economiser, then through a heat recovery steam generator and through an effluent cooler. Finally, a control valve drops the effluent pressure to atmospheric conditions and the liquid and gas phases are separated.

The organic waste water content is reduced to carbon dioxide, water and nitrogen.

Characteristics of SCWO are:

- complete solubility of organic compounds in supercritical water;
- complete precipitation of inorganic solids, such as salts;
- reaction time for complete destruction between 30 and 60 seconds, strongly dependent on the reaction temperature;
- reaction at about 25 MPa and 400–600 °C;
- complete conversion of the organic content, i.e.
  - organic carbon is converted to carbon dioxide;
  - organic and inorganic nitrogen are converted to nitrogen gas;
  - organic and inorganic halogens are converted to the corresponding acid;
  - organic and inorganic sulphur are converted to sulphuric acid;
- destruction of volatile solids;
- oxidation of heavy metals to their highest oxidation state;
- separation of all inerts as fine, non-leachable ash.

Achieved environmental benefits
Abatement efficiencies associated with SCWO are given in Table 5.4.

Table 5.4: Abatement efficiencies associated with SCWO

Pollutant	Abatement efficiency (%)	Comments
Organic compounds	> 99	–
1,2,4-Trichlorobenzene	99.99 (1)	495 °C, 3.6 min
4,4-Dichlorobiphenyl	> 99.99 (1)	500 °C, 4.4 min
DDT	> 99.99 (1)	505 °C, 3.7 min
PCB 1234	99.99 (1)	510 °C, 3.7 min
PCB 1254	99.99 (1)	510 °C, 3.7 min
Dioxins	> 99.99 (1)	574 °C, 3.7 min
(1) [3, Environment Agency (England and Wales) 1997].		

Cross-media effects

Depending on the waste water influent, the gaseous effluent contains traces of nitrous oxide and acetic acid generated by the process, but also hydrogen halides as a degradation product of halogenated organic compounds, which need to be treated in downstream waste gas facilities. Inorganic solids need to be discharged if they cannot be recycled or used elsewhere.

The installation is a source of noise, relating to the pressure generation. To abate noise the equipment needs to be enclosed.

Operational data

Monitoring

During the whole process, a thorough monitoring of operating parameters such as pressure, temperature and oxygen content should be carried out.

Applicability

SCWO is applied to contaminants with low biodegradability and/or high toxicity in the chemical, petrochemical and pharmaceutical industries. It also destroys dioxins and PCBs, while the relatively low temperature range of 400–600 °C makes it unlikely to produce NO_X (i.e. nitrogen oxides, excluding N_2O).

Another application field for SCWO is the treatment of industrial and municipal sludge to destroy toxic organic compounds, including dioxins.

Advantages and disadvantages are described in Table 5.5

Table 5.5: Advantages and disadvantages associated with SCWO

Advantages	Disadvantages
• All organic content, irrespective of its properties, is destroyed • Very high destruction efficiency is achieved at relatively low temperatures, resulting in NO_X-free emissions • No dioxins are generated • Very short reaction time is necessary, resulting in short residence time and thus in low reactor volume • Can be combined with other downstream treatments	• Traces of nitrous oxide (N_2O) and acetic acid are likely to be found • Inorganic solids precipitate and might cause corrosion • Elevated chloride concentrations lead to increased corrosion thereby requiring specific types of steel

Economics
Operating costs are primarily determined by the energy costs associated with pumping the influent and compressing the air or oxygen. Costs between EUR 30/t and 100/t were reported [63, VITO 2010].

Driving force for implementation
Driving forces for implementation include relieving the subsequent biological treatment of COD/AOX loads that could have a disturbing, inhibiting or toxic effect.

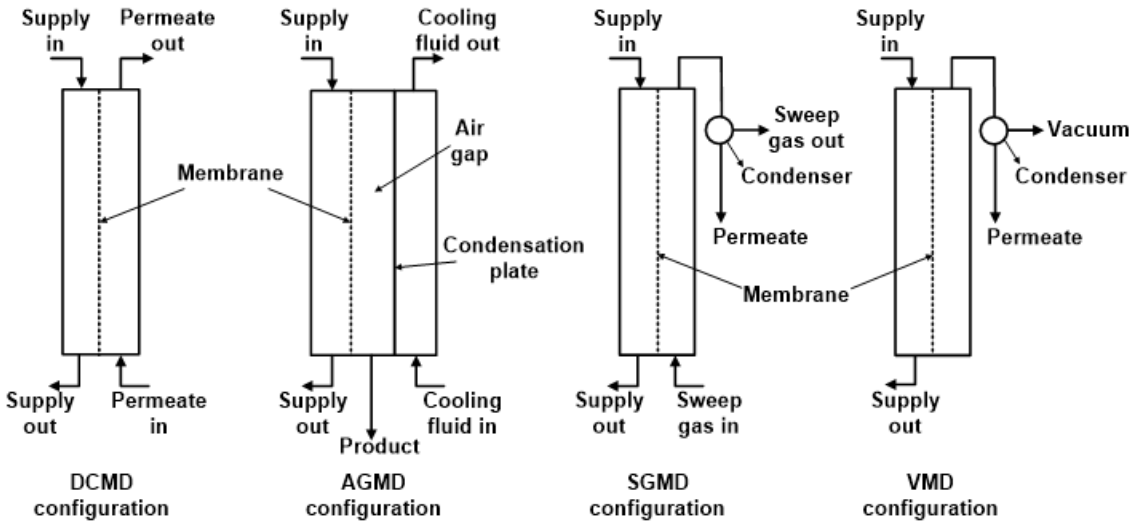
Example plants
No information provided.

Reference literature
[3, Environment Agency (England and Wales) 1997] [63, VITO 2010]

5.1.5 Membrane distillation

Description
Membrane distillation (MD) is a thermally driven process in which only vapour molecules are transported through porous hydrophobic membranes. The liquid feed to be treated by MD must be in direct contact with one side of the membrane and does not penetrate the dry pores of the membranes. The hydrophobic nature of the membrane prevents liquid solutions from entering its pores due to the surface tension forces. As a result, liquid/vapour interfaces are formed at the entrances of the membrane pores. In MD, the membrane itself acts only as a barrier to hold the liquid/vapour interfaces at the entrance of the pores and it is not necessary to be selective as required in other membrane processes such as pervaporation. The main requirements for the MD process are that the membrane must not be wetted and only vapour and non-condensable gases must be present within its pores. The pore size of the membranes used in MD lies between 10 nm and 1 µm. The MD driving force is the transmembrane vapour pressure difference that may be maintained with one of the four following possibilities applied in the permeate side as shown in Figure 5.3.

1. An aqueous solution colder than the feed solution is maintained in direct contact with the permeate side of the membrane giving rise to the configuration known as direct contact membrane distillation (DCMD). The transmembrane temperature difference induces a vapour pressure difference. Consequently, volatile molecules evaporate at the hot liquid/vapour interface, cross the membrane in the vapour phase and condense in the cold liquid/vapour interface inside the membrane module.
2. A stagnant air gap is interposed between the membrane and a condensation surface. In this case, the evaporated volatile molecules cross both the membrane pores and the air gap to finally condense over a cold surface inside the membrane module. This MD configuration is called air gap membrane distillation (AGMD).
3. A cold inert gas sweeps the permeate side of the membrane carrying the vapour molecules and condensation takes place outside the membrane module. This type of configuration is termed sweeping gas membrane distillation (SGMD).
4. A vacuum is applied in the permeate side of the membrane module by means of a vacuum pump. The applied vacuum pressure is lower than the saturation pressure of the volatile molecules to be separated from the feed solution. In this case, condensation occurs outside the membrane module. This MD configuration is termed vacuum membrane distillation (VMD).



Source: [210, El-Bourawi et al. 2006]

Figure 5.3: Different types of MD configurations

The advantage of the MD process in comparison to the conventional separation processes is that it relies on a lower operating temperature and hydrostatic pressure. Feed solutions having temperatures much lower than their boiling point under pressures near atmospheric can be used. In contrast to pressure-based membrane processes, MD in principle does not require additives like acids or antiscalants because the membranes are a lot less sensitive to concentration polarisation or membrane pollution. Thus, MD does not require the supply mix to be subjected to a specific pretreatment.

Achieved environmental benefits

Separation/concentration of non-volatile compounds (e.g. ions, acids, colloids, macromolecules) from aqueous flows and the removal of trace amounts of VOCs like benzene, chloroform and trichloroethylene from water are the achieved environmental benefits of membrane distillation.

Cross-media effects

Cross-media effects include: relatively low permeate flux in comparison with pressure-based membrane processes such as RO, permeate flux decay due to concentration and temperature polarisation effects, membrane fouling and total or partial pore wetting, and high thermal energy consumption.

Operational data

In 2011, no industrial scale application of the MD process was reported.

Applicability

The MD process has been successfully applied on laboratory scale for the separation of non-volatile compounds from water like ions, colloids, macromolecules; for the removal of trace volatile organic compounds from water such as benzene, chloroform, trichloroethylene; and for the extraction of other organic compounds such as alcohols from dilute aqueous solutions. It has been applied for water desalination, environmental waste clean-up, water reuse and food processing. MD offers potential for water purification in the pharmaceutical, chemical and textile industries, for the concentration of fruit juices and milk processing, and in biomedical applications like the removal of water from blood. It could also be applied for separating azeotropic aqueous mixes (alcohol-water), for the concentration of cooling liquids (glycols), non-volatile acids and oil-in-water emulsions and in applications where high-temperature processing causes thermal degradation of the process flow. With the discharge of less harmful waste flows in mind, MD offers greater potential in the textile industry where waste water is contaminated with dyes.

Economics
Due to the use of very low pressures, which are associated with a low-cost installation (thinner piping, etc.) and fewer operational problems, investment and maintenance costs for MD are considerably lower than those of pressure-driven membrane processes like ultrafiltration (UF) and reverse osmosis (RO). If one assumes that MD technology is fully developed, the total production cost of a hypothetical DCMD desalination plant with 30 % internal heat recuperation for the production of clean water at 3 800 m^3/h can be estimated at EUR 0.55/m^3, which is clearly lower than the cost of a RO installation with the same capacity (EUR 0.89/m^3).

The expected cost for drinking water production in a large-scale MD desalination plant can currently be estimated at EUR 0.43–0.70/m^3 (EUR 0.27–0.36/m^3 when using residual heat). Further cost reductions are expected when the technique gets more mature. The cost efficiency of MD is to a great extent determined by the use of residual heat flows and/or alternative energy sources.

In contrast to conventional separation processes like distillation and RO, the MD process is carried out at a lower working temperature and pressure which results in lower energy costs. By using residual heat or alternative energy sources (solar, wind, etc.), the energy efficiency of a MD plant can be increased significantly.

Driving force for implementation
The driving force for implementation in comparison to the conventional separation processes is the requirement for a lower operating temperature and hydrostatic pressure.

Example plants
Despite the broad potential for application and the favourable cost estimate, MD is not yet generally accepted as a separation technique and is still not being implemented within industry on a large scale. The most recent developments tend to indicate an industrial breakthrough of MD for low-cost and sustainable desalting of sea water.

Reference literature
[63, VITO 2010] [210, El-Bourawi et al. 2006]

5.1.6 Naturally improved microorganisms to treat refractory TOC/COD

Description
The technique consists of the use of naturally improved microorganisms (e.g. prokaryotic cells or bacteria, photosynthetic bacteria or eukaryotes such as yeasts, fungi and photosynthetic microalgae) to treat waste waters loaded with refractory TOC/COD.

The technique consists of a three-step process:

- selection of naturally occurring microorganisms;
- generation of microbial variants with enhanced characteristics to treat the targeted pollutants in waste waters;
- introduction of the improved microorganisms into the water treatment process.

The technique is an alternative to other techniques such as chemical oxidation or incineration to treat waste waters which contain COD/TOC.

Achieved environmental benefits
A reduction of TOC/COD levels in water effluents is the environmental benefit of the technique.

Refractory TOC/COD abatement efficiencies associated with naturally improved microorganisms are given in Table 5.6.

Table 5.6: Abatement efficiencies associated with naturally improved microorganisms to treat refractory TOC/COD

Characteristics of the waste water treated	Abatement efficiency (% of TOC or COD removed)	Comments
100 g/l of TOC-containing acrylic acid polymers, metacrylic acid polymers and hydroquinone	70–97 TOC	Pilot scale
Effluent loaded with dimethylformamide	98 COD	Laboratory development
Effluent loaded with metformin	60 COD	2 days retention time for effluent which contains 95 % COD of metformin
Effluent loaded with methyl cyanide	98 TOC	–
Effluent loaded with sulphanilic acid and chloride from a pharmaceutical production plant	90 TOC	11 days retention time and chloride content of 32 g/l
Effluent loaded with aliphatic acids and phthalic acid derivatives	Up to 100 TOC	–
Source: [165, Fernández-Ulloa 2009].		

Cross-media effects
There are no significant cross-media effects associated with this technique.

Operational data
The generation of microbial variants is carried out in 'continuous' cultures, where the culture environment is constantly diluted, thus making it possible to maintain multiplying cell lines over long periods of time at a constant cell density. This is known as the 'turbidostat' principle. Within a turbidostat, a constant elevated growth rate fosters the appearance of greater numbers of spontaneous mutations. The 'variants' produced tend to split more actively than other cells do, or to better utilise the resources available within the environment. Moreover, if they are maintained in suspension for as long as possible, their rate increases over time within the culture population, thus making them detectable and easier to isolate.

Applicability
The technique is generally applicable to new and existing installations in the industrial or municipal sectors.

Economics
Investment costs are made up of the treatment tank and the decanting system.

The technique can provide significant savings compared to incineration. At a plant producing acrylate resins in France, the total cost reduction is evaluated at 50 %.

The return on investment is expected to be < 2 years.

Driving force for implementation
The cost savings at installations with high incineration costs for treating waste water which contains refractory TOC/COD is the driving force for implementation.

Example plants
- TOTAL, France: effluent loaded with acrylic acid (industrial pilot phase).
- CIBA, Germany: effluent loaded with 4,4'-dinitrostilbene-2,2'-disulfonic acid (laboratory phase).
- Pharmazell, Germany: effluent loaded with sulphanilic acid (industrial pilot phase).
- Solvay, Belgium: effluent which contains phthalic acid (industrial pilot phase).

Reference literature
[165, Fernández-Ulloa 2009]

5.2 Waste gas treatment techniques

5.2.1 Photocatalytic oxidation with titanium dioxide to treat VOCs

Description
Photocatalytic oxidation, also called photocatalysis, is a technique used to degrade many pollutants (e.g. VOCs, sulphur compounds, nitrogen compounds, odours, and bacteria) contained in waste gases by oxidation. A variation of the technique can also be used to treat water effluents (see Section 5.1.2) in low concentrations.

This technique is based on a two-step reaction process that requires a catalyst (TiO_2 is commonly used) and an irradiation system to activate the catalyst (ultraviolet rays from artificial lamps or sunlight can be used).

The combined action of UV rays and TiO_2 turn a portion of available water vapour in the air into two highly reactive, strong oxidisers: hydroxyl radicals (OH) and superoxide ions (O_2^-). These OH radical elements have twice as much oxidation power as chlorine and decompose organic matter (e.g. VOCs, odours) and bacteria into carbon dioxide (CO_2).

Achieved environmental benefits
Removal of VOCs, sulphur compounds, nitrogen compounds (e.g. NO_X), and odorous substances from waste gases is the main achieved environmental benefit of the technique.

As an example of the environmental benefits that can be achieved, Table 5.7 shows the results of a measurement campaign carried out by a company in France that has implemented the technique to abate odours from a building storing sludge.

Table 5.7: Abatement efficiencies associated with photocatalytic oxidation with titanium dioxide to treat waste gas

Pollutants abated	Abatement efficiency (%) ([1])	Comments
Sulphur compounds (dimethyl sulphide, dimethyl disulphide)	98	No complaint from neighbours after implementation of the technique. A 'nose jury' determined that there were no odours within a 50 m radius of the building
Ketones (2-butanone, acetone)	70–95	–
Aromatics (ethylbenzene)	95	–

([1]) This building has a ground surface of 1 500 m^2 and a height of 10 m. The walls are equipped with photocatalytic media (300 m^2). The air crosses the walls of the building with ventilators whose flow is 40 000 m^3/h. The investment costs of the building were EUR 334 400.

NB: NI = no information provided.

Source: [155, Paillier 2008].

In contrast to techniques that are exclusively based on adsorption and that result in pollutant transfer with the need for supplementary treatments, photocatalysis completely mineralises the organic pollutants.

Cross-media effects
The following cross-media effects are associated with low-temperature NO_X oxidation:

- energy consumption (by the UV lamps as well as fans for circulating the air effluents);
- CO_2 emissions;
- replacement of the catalyst (lifetime of about three years). [227, CWW TWG 2009].

No chemicals are consumed in this technique.

Operational data
The technique is mostly efficient for treating effluents with a low concentration of pollutants (i.e. between 0 g/m^3 and 30 g/m^3; with optimal efficiency for concentrations of around 1 g/m^3) and a low flow rate (optimal efficiency for flows of between 10 m^3/h and 1 500 m^3/h) [122, INERIS 2009].

The technique is mainly advantageous for directly treating emissions from surface sources because there is no influence of the temperature in the range of 20–80 °C [122, INERIS 2009].

Humidity affects the efficiency of the technique. A relative humidity rate of 40 % is considered ideal [122, INERIS 2009].

Applicability
The technique can be used in purifying/deodorising gaseous effluents which contain only traces of pollutants [123, Tarr 2003]. It is used to treat air effluents from buildings where liquid effluents or sludge are stored (see example above) [122, INERIS 2009].

Concerning odours, the technique is particularly useful for compounds with an olfactory threshold in the order of 1 ppbv or less, and if the concentration is low enough [123, Tarr 2003].

Economics
Operating costs arise mainly from the UV lamps and the corresponding electrical consumption.

Driving force for implementation
The driving force for implementation of this technique is to limit odorous nuisances around installations (e.g. from sludge).

Example plants
Ahlstrom paper production plant, Pont L'Evêque, France.

Reference literature
[122, INERIS 2009] [123, Tarr 2003] [155, Paillier 2008]

5.2.2 Multiple pollutant removal technique using ceramic filters and catalytic reduction

Description
The core of the technique consists of treating waste gases at up to 400 °C by passing them through ceramic filter elements (called candles) incorporating a catalyst (see Figure 5.4). Pollutants contained in the waste gases such as dust, acids, NO_X, heavy metals and PCDDs/PCDFs are abated in a single, all-in-one, treatment unit where the following takes place:

- Acid pollutants (e.g. HCl, SO_2, HF) are neutralised (by injection, e.g. of sodium bicarbonate, lime) upstream of the ceramic and catalytic filter.
- NO_X is reduced to N_2 and H_2O by passing through the ceramic and catalytic filter (urea or ammonia is injected into the waste gases upstream of the filter).
- Dust is abated by filtration using ceramic candles. An air pulse system is used to clean the candle elements online. The dusty materials are recovered in a storage silo.
- PCDDs/PCDFs are abated by the catalytic system or adsorbed on a filter.
- Heavy metals are adsorbed onto the adsorbing filter.

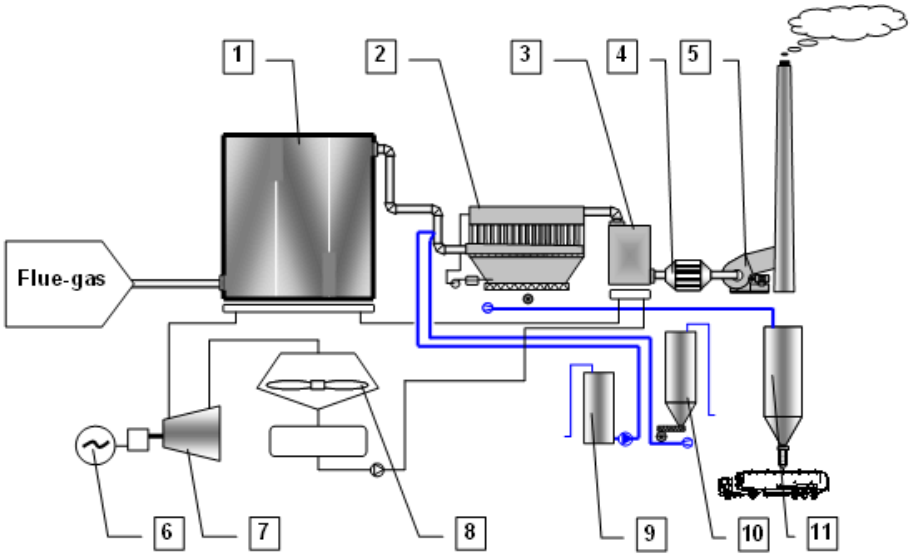


Figure 5.4: Layout of the multiple pollutant removal technique using ceramic filters and catalytic reduction

For each application of the technique, a specific study is performed to determine which kind of reagent should be used, depending on the waste gas temperature, the pollutants' composition and the treatment requirements.

This technique is an alternative to the conventional combinations of an ESP (see Section 3.5.1.4.4) and SCR (see Section 3.5.1.5.3) or bag filters (see Section 3.5.1.4.7) and SCR (see Section 3.5.1.5.3).

Achieved environmental benefits

A reduction of the following emissions to air can be expected with this technique: HCl, SO_2, HF, NO_X, dust, PCDDs/PCDFs and heavy metals.

Abatement efficiencies and emission levels associated with the multiple pollutant removal technique are given in Table 5.8.

Table 5.8: Abatement efficiencies and emission levels associated with the multiple pollutant removal technique

Pollutants abated	Emission level (mg/Nm^3)	Abatement efficiency (%)
NO_X	< 80 (1)	98
Dust	< 5 (1)	99.9
SO_X	< 50 (1)	97
HCl	< 10 (1)	97
HF	< 5 (1)	97
PCDDs/PCDFs	< 0.000 1 (1)	NI
(1) 8 % O_2 dry. NB: NI = no information provided. *Source:* [153, Maguin 2008].		

Cross-media effects
The following cross-media effects are associated with this technique:

- the generation of waste (i.e. candles cannot be recycled);
- energy consumption;
- consumption of reagents;
- noise emissions from fans, reagent pumps and compressors, which have to be equipped with adequate noise containment techniques.

Specific safety measures may need to be used depending on the reaction of ammonia or urea with substances in the waste gas.

Consumables associated with the multiple pollutant removal technique are given in Table 5.9.

Table 5.9: Consumables associated with the multiple pollutant removal technique

Parameter	Consumption	Comments
Compressed air (for 1 000 Am^3/h of waste gas volume treated)	0.003 Nm^3/h	–
Energy (kWh for 1 000 Am^3/h of waste gas volume treated)	1.25 kWh	–
Reagent for acid gases' neutralisation	Depends on acid gas load and temperature and reagent used	Lime or sodium bicarbonate
Reagent for NO_X removal	Close to stoichiometry	Urea or NH_3
Reagent for heavy metals (HM) removal	Depends on HM load and temperature and reagent used	Activated carbon or equivalent
NB: NI = no information provided. *Source:* [153, Maguin 2008].		

Operational data
To ensure reliable operation, the pressure drop across the ceramic filter should be monitored continuously. Also, the pressure drop in the furnace needs to be regularly monitored to run the process fan. Reagent consumption is automatically adjusted based on the pollutants monitored.

Applicability
The technique is an alternative to the combination of an ESP and SCR or bag filters and SCR in production processes where several pollutants are present in the waste gases.

Application limits and restrictions are given in Table 5.10.

Table 5.10: Application limits and restrictions associated with the multiple pollutant removal technique

Issue	Limits/restriction
Pressure drop (no duct taken into account)	2–2.5 kPa
Ceramic and catalytic candles	6–8 years (expected)
Temperature loss between inlet/outlet of filter	20–30 °C
Source: [153, Maguin 2008].	

Advantages and disadvantages are given in Table 5.11.

Table 5.11: Advantages and disadvantages associated with the multiple pollutant removal technique

Advantages	Disadvantages
• Compact design: The unit is two to three times more compact than other process installations (ESP + SCR or bag filter + SCR) • High filtration efficiency: Dust emissions are typically < 5mg/Nm^3 regardless of inlet dust concentration • Reagent consumption optimisation: a reaction through a dust cake and an efficient reagent chemical reactivity at a high temperature • Improved selenium treatment: Tests show that the system permits selenium emission level standards to be reached more easily • Reduced filtration residues: Reagent consumption optimisation leads to lower production of filtration residues and, therefore, to a reduced volume to treat (recycling or disposal) • NO_X reduction optimisation: The integration of the catalyst system allows flexibility of the NO_X reduction due to its large treatment surface • Reduced maintenance: The equipment is reduced due to the degree of the integration of the technique system, thereby minimising maintenance costs • Furnace/boiler yields improved by 10 %: For units equipped with an energy recovery system, the process permits, on the one hand, an increase in the availability of the heat exchanger located beyond the filter by limiting fouling and, on the other hand, increased energy efficiency by reducing the fume temperature allowed after the heat exchanger • Lower operating costs: Low costs are a consequence of the above factors. Depending on the characteristics of the installation, savings can reach up to 30 % compared to conventional systems	• Emerging technique: The first unit was set up in the east of France in January 2004, and was installed in a slaughterhouse waste energy recovery unit • Lifetime of ceramic and catalytic candles • Cost of ceramic and catalytic candles • Use of reagents and formation of solid or liquid waste

Economics

The costs of the technique vary widely, mainly depending on the pollutants to be abated and the waste gas volume to be treated. Cost information is given in Table 5.12.

Table 5.12: Economics associated with the multiple pollutant removal technique

Investment costs (k EUR/ 1 000 Nm^3/h)	Annual operating costs
50–80	Depends on the quantity of pollutants that need to be removed
Source: [153, Maguin 2008].	

Driving force for implementation
The driving forces for implementation include:

- a reduction in costs of abatement;
- compliance with environmental legislation.

Example plants
No information provided.

Reference literature
[153, Maguin 2008]

6 SCHLUSSBEMERKUNGEN UND EMPFEHLUNGEN FÜR KÜNFTIGE ARBEITEN

Zeitliche Planung des Überprüfungsverfahrens
Die wichtigsten Meilensteine des Überarbeitungsverfahrens sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Die wichtigsten Meilensteine des Überarbeitungsverfahrens des BVT-Merkblatts für gemeinsame Abwasser- und Abgasbehandlungs-/-managementsysteme im Chemiesektor

Wichtiger Meilenstein	Datum
Reaktivierung der TWG	28. November 2007
Aufruf zur Abbgabe von Wünschen	24. Januar 2008
Auftaktsitzung	16. bis 18. Juni 2008
Sammlung einer Vielzahl von Informationen, einschließlich einer ersten Umfrage mit anlagenspezifischen Fragebögen	Juli 2008 bis Februar 2009
Erster Entwurf des überarbeiteten BVT-Merkblatts zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management	29. September 2009
Ende der Frist zur Stellungnahme zum ersten Entwurf (1 055 eingegangene Kommentare)	27. November 2009
Erste Sitzung der Untergruppe zur Analyse von Fragebögen	11. bis 12. Januar 2010
Zweite Sitzung der Untergruppe zur Analyse von Fragebögen	24. bis 25. Juni 2010
Zweiter Entwurf des überarbeiteten BVT-Merkblatts zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management	15. Juli 2011
Ende der Frist zur Stellungnahme zum zweiten Entwurf (998 eingegangene Kommentare)	15. Oktober 2011
Dritte Sitzung der Untergruppe zur Analyse von Fragebögen	11. bis 13. April 2012
Zweite Umfrage mit anlagenspezifischen Fragebögen	Oktober 2012 bis Januar 2013
Abschließende TWG-Sitzung	10. bis 13. Dezember 2013

Während des Überarbeitungsverfahrens wurden insgesamt elf Vor-Ort-Besuche in vier Ländern durchgeführt.

Informationsquellen und Informationslücken
Während des Überarbeitungsverfahrens wurden von der TWG mehrere hundert Dokumente über das BAT-Informationssystem der Kommission („BATIS“) ausgetauscht. Dazu gehörten etwa 110 Fragebögen mit spezifischen Daten zu Kläranlagen. Die wichtigsten Informationsgeber waren der CEFIC (Europäischer Rat der chemischen Industrie) und mehrere EU-Mitgliedstaaten (Belgien, Dänemark, Deutschland, Frankreich, Irland, Italien, die Niederlande, Österreich, Polen, Portugal, Schweden, Spanien, Tschechische Republik und das Vereinigte Königreich). Weitere Beiträge zum Überarbeitungsverfahren leisteten Finnland, CONCAWE (Organisation der Europäischen Ölgesellschaften für Umwelt, Gesundheit und Sicherheit), das EEB (Europäisches Umweltbüro), HWE (Hazardous Waste Europe) und die US EPA (United States Environmental Protection Agency). All diese Dokumente wurden vom EIPPCB zusammen mit weiteren Dokumenten bewertet, die aus verschiedenen Gründen (z.B. Vertraulichkeit, Urheberrechtsbeschränkungen) nicht über BATIS ausgetauscht werden konnten. Infolgedessen wird im überarbeiteten BVT-Merkblatt auf etwa 250 Dokumente verwiesen (REFERENZEN).

Grad des während des Informationsaustauschs erzielten Konsenses
Auf der abschließenden Sitzung der TWG im Dezember 2013 wurde ein hohes Maß an Konsens über die BVT-Schlussfolgerungen erzielt. Es wurden jedoch fünf abweichende Meinungen geäußert. Zwei dieser abweichenden Meinungen wurden obsolet, nachdem das Forum für den Informationsaustausch gemäß Artikel 13 der Richtlinie eine einvernehmliche Stellungnahme zu diesen Fragen abgegeben hatte. Die drei verbleibenden abweichenden Meinungen sind in Tabelle 6.2 angeführt.

Tabelle 6.2: Abweichende Meinung

BAT-Schlussfolgerung	Meinung geäußert von	Abweichende Meinung
Table 4.1	Vereinigtes Königreich	Das Vereinigte Königreich vertrat die abweichende Auffassung, dass die Fußnote zu den BVT-AEL für Emissionen von AFS in Wasser, die die Herstellung von Soda und Titandioxid betreffen, allgemeiner formuliert werden sollte, nämlich: „Diese BVT-AEL gilt bei hohen AFS-Belastungen und langsamen Absetzgeschwindigkeiten möglicherweise nicht für anorganische Abwässer“.
Table 4.2	Österreich	Österreich äußerte die abweichende Meinung, dass die BVT-assoziierten Emissionswerte für Gesamtstickstoff (TN) in Wasser möglicherweise nicht gilt, wenn die Hauptschadstofffracht aus biologischen Verfahren stammt (z.B. Fermentationsverfahren zur Herstellung von Arzneimittelwirkstoffen).
Abschnitt 4.5.2	Österreich, Dänemark, Deutschland, die Niederlande	Österreich, Dänemark, Deutschland und die Niederlande äußerten die abweichende Meinung, dass die BVT-assozieerten Emissionen für Emissionen in die Luft in die BVT-Schlussfolgerungen aufgenommen werden sollten.

Konsultation des Forums und anschließendes förmliches Annahmeverfahren für die BVT Schlussfolgerungen
In Übereinstimmung mit Artikel 13 Absatz 3 der Richtlinie gab das Forum auf seiner Sitzung vom 24. September 2014 seine Stellungnahme zum Entwurf des Referenzdokuments für die besten verfügbaren Techniken (BVT) für einheitliche Abwasser- und Abgasbehandlungs-/-managementsysteme im Chemiesektor ab:

1. Der Das Forum begrüßte den Entwurf von der Europäischen Kommission vorgelegte Entwurf für das Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken zu einheitlichen Abwasser- und Abgasbehandlung/-management.
2. Das Forum würdigte die auf seiner Sitzung vom 24. September 2014 geführten Diskussionen und kam überein, dass die Änderungen am Entwurf des Referenzdokuments für die besten verfügbaren Techniken (BVT) für einheitliche Abwasser- und Abgasbehandlungs-/-managementsysteme im Chemiesektor, wie unter Anhang A vorgeschlagen, in das endgültige Dokument aufgenommen werden sollten.
3. Das Forum bekräftigte die Kommentare in Anhang B als die Ansichten bestimmter Mitglieder des Forums, über die jedoch innerhalb des Forums kein Konsens bestand, sie in das Schlussdokument aufzunehmen.

Anschließend berücksichtigte die Kommission die Stellungnahme des IED-Artikel-13-Forums bei der Vorbereitung des Entwurfs eines Durchführungsbeschlusses der Kommission zur Festlegung der Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken (BVT) für einheitliche Abwasser- und Abgasbehandlungs-/-managementsysteme im Chemiesektor. Der „IED-Artikel 75“-Ausschuss gab auf seiner Sitzung vom 30. Juni 2015 eine positive Stellungnahme zu diesem Entwurf eines Durchführungsbeschlusses der Kommission.

In der Folge wurden am 30. Mai 2016 die Schlussfolgerungen von Durchführungsbeschluss der Kommission (EU) 2016/902 zur Festlegung der besten verfügbaren Techniken (BVT) für

gemeinsame Abwasser- und Abgasbehandlungs-/-bewirtschaftungssysteme im Chemiesektor angenommen und im Amtsblatt der Europäischen Union (ABl. L 152 vom 9.6.2016, S. 23) veröffentlicht.

Empfehlungen für die zukünftige Arbeit

Der Informationsaustausch ergab eine Reihe von Fragen, die bei den nächsten Überprüfungen der BVT-Merkblätter für Chemikalien behandelt werden sollten. Zu diesen Fragen gehören:

- berücksichtigung von Techniken zur Verringerung des Wasserverbrauchs bei den nächsten Überprüfungen der anderen chemischen BVT-Merkblätter (d.h. GAK, LVOC, LVIS-AAF, LVIC-S, OFC, POL, SIC);
- weitere Sammlung von Leistungsdaten über Abwasservorbehandlungstechniken, um die Möglichkeit der Festlegung von BVT-assoziierten Umweltleistungsniveaus (BAT-AEPL) bei den nächsten Überprüfungen aller chemischen BVT-Merkblätter zu bewerten;
- weitere Sammlung kurzfristiger Emissionsdaten, um die Möglichkeit der Festlegung kurzfristiger BVT-assozieerter Emissionswerte für Emissionen in Gewässer bei der nächsten Überarbeitung des Referenzdokuments für CCW-BVT zu prüfen;
- weitere Sammlung von Informationen über Wassersparmaßnahmen, insbesondere durch Fragebögen, und weitere Untersuchung des Themas „Nettoverschmutzung“ bei der nächsten Überarbeitung des CWW-BVT;
- weitere Sammlung von Informationen über die biologische Niedriglastbehandlungsstufe bei der nächsten Überarbeitung des CWW-BVT;
- weitere Sammlung von Informationen über die Behandlung von Abwasser mit hohen TOC/CSB-Konzentrationen und hohen Anteilen an feuerfesten organischen Verbindungen bei der nächsten Überarbeitung des OFC-BVT-Merkblatts;
- weitere Sammlung von Emissionsdaten für Ammoniumstickstoff aus Standorten ohne biologische Behandlung, um die Möglichkeit der Festlegung von BVT-assoziierten Emissionen für Emissionen in Wasser bei der nächsten Überarbeitung des CWW-BVT zu bewerten;
- weitere Sammlung von Informationen über wirtschaftliche und medienübergreifende Auswirkungen der Techniken, die zur Verringerung des Gesamtphosphorgehalts bei der nächsten Überarbeitung des CWW-BVT eingesetzt werden können;
- weitere Sammlung von Informationen über die Behandlung von Abwasser aus der Herstellung von iodierten Röntgenkontrastmitteln bei der nächsten Überarbeitung des OFC-BVT-Merkblatts;
- weitere Sammlung von Informationen über die Behandlung von Abwässern aus der Herstellung von Propylenoxid und Epichlorhydrin über das Chlorhydrinverfahren bei der nächsten Überarbeitung des LVOC-BVT-Merkblatts;
- weitere Sammlung von Informationen über Emissionen von Kadmium, Blei und Quecksilber bei den nächsten Überprüfungen aller chemischen BVT-Merkblätter;
- weitere Sammlung anlagenspezifischer Daten mit relevanten Kontextinformationen über Emissionen in die Luft, um die Möglichkeit der Festlegung von BVT-assoziierter Emissionen für Emissionen in die Luft bei den nächsten Überprüfungen aller chemischen BVT-Merkblätter zu bewerten;
- Sammlung von Informationen über die Energieeffizienz von Kläranlagen bei der nächsten Überarbeitung des CWW-BVT-Merkblatts.

Vorgeschlagene Themen für künftige Forschungs- und Entwicklungsarbeiten

Die Kommission lanciert und unterstützt im Rahmen ihrer Programme für Forschung und technologische Entwicklung eine Reihe von Projekten, die sich mit sauberen Technologien, neuen Abwasserbehandlungs- und Recyclingtechnologien und Managementstrategien befassen. Möglicherweise könnten diese Projekte einen nützlichen Beitrag zu künftigen Überprüfungen der BVT-Merkblätter leisten. Die Leser werden daher gebeten, das Europäische IPPC-Büro über alle Forschungsergebnisse zu informieren, die für den Anwendungsbereich dieses Dokuments relevant sind (siehe auch den fünften Abschnitt des Vorworts dieses Dokuments).

7 ANNEXES

7.1 Annex I. Joint operation of industrial and municipal WWTPs

Conditions of joint treatment of municipal and industrial waste water (example from France)

The general case in the chemical industry in France is that effluents are treated on site. Joint municipal and industrial waste water treatment, however, is sometimes encountered, e.g. in biochemical productions (such as vitamins or antibiotics via biochemical pathways), and in formulation and conditioning activities for which the flow rate and the load of the effluent remain manageable for a municipal treatment plant. In this case, a study of the impact of industrial streams on the municipal treatment plant (impact on operation and sludge disposal) is done and an 'industrial release agreement' is signed between industry and the local waste water management authority.

A municipal decree is issued that generally contains the following main requirements of the agreement:

- pH of the effluent ranging between 5.5 and 8.5 (potentially 9.5);
- temperature of the effluent < 30 °C;
- effluent should not contain substances hazardous to the personnel of the municipal WWTP, the collecting network, the WWTP itself and its operation, the environment downstream of the WWTP and the further handling of the waste water sludge;
- either maximum flows and pollution loads to be discharged (BOD, COD, TSS, total Kjeldahl-N, (NO_2+NO_3)-N, non-biodegradable N, nitrification inhibitors, TP, other substances that might impact on the operation of the WWTP and the further handling of sludge) or provisions concerning pretreatment/recovery installations to be operated by the industrial site prior to discharge in the municipal sewer;
- financial conditions.

The discharge convention further describes the technical conditions of the discharge agreement fixed by the municipal decree. These generally include the following:

- provisions concerning the private network of the industrial site, in order to prevent unwanted discharge to the public network;
- description of any private pretreatment facilities that have to be operated in order to properly handle flow variations, start-up/shutdown of the plant, have to be monitored (monitoring results to be sent to the municipal authority);
- technical conditions for the connections between private and public networks;
- various obligations of the industrial site, such as:
  - no dilution of the effluent
  - exceptionally high discharges (e.g. in case of maintenance) have to be smoothed over 24 hours
  - effluents need to be monitored and connections periodically inspected. The local authority can monitor the effluent on their own initiative and check the monitoring equipment in cooperation with the industrial operator.
  - water consumption is monitored and the results sent to the local authorities
  - action plan for an emergency (e.g. the closure of connections between a municipal sewerage system and an industrial site);
- the obligations of the local authority include:
  - to accept the discharge when it is within the limits fixed in the agreement
  - to inform the industrial site in the case of operational problems at the municipal WWTP;
- economic and administrative issues.

Example of cooperation between a municipal and an industrial WWTP with a positive synergistic effect (Germany)

In Section 1.6.3.2, it was mentioned that there are normally no advantages or disadvantages to the joint treatment of industrial and municipal waste water. An example where this is not the case is described briefly here.

In the past, two WWTPs – one a municipal and the other a chemical industry plant – each operating a central biological treatment, had separate discharge points into a small receiving river. They now operate jointly in the following manner:

- nitrogen-rich and poorly degradable filtrate from sludge treatment devices of the municipal WWTP is treated in the industrial WWTP, which has microorganisms adapted to cope with this kind of waste water;
- in return, the industrial WWTP sends an equal amount of waste water to the municipal WWTP.

Figure 7.1 and Figure 7.2 show, respectively, the processes before and after the move to joint operation.

This cooperation has economic and environmental advantages. The use of equipment on only one site saves investment costs and the mutual discharge reduces the nitrogen load (sum of ammonium, nitrite and nitrate) into the receiving river by 1 000 kg per day, compared to the separated discharges before.

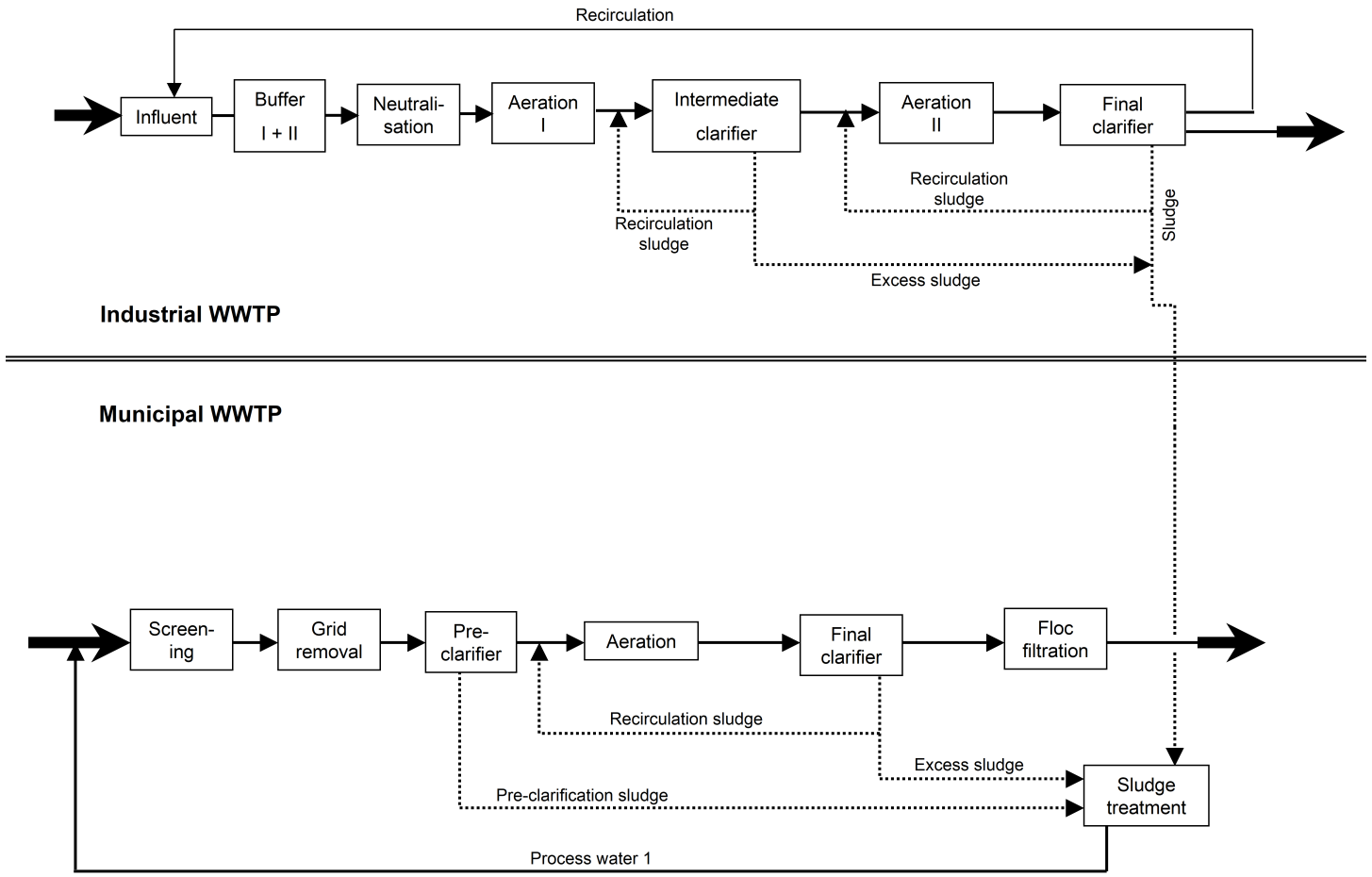


Figure 7.1: Cooperation between an industrial WWTP and a municipal WWTP: previous situation

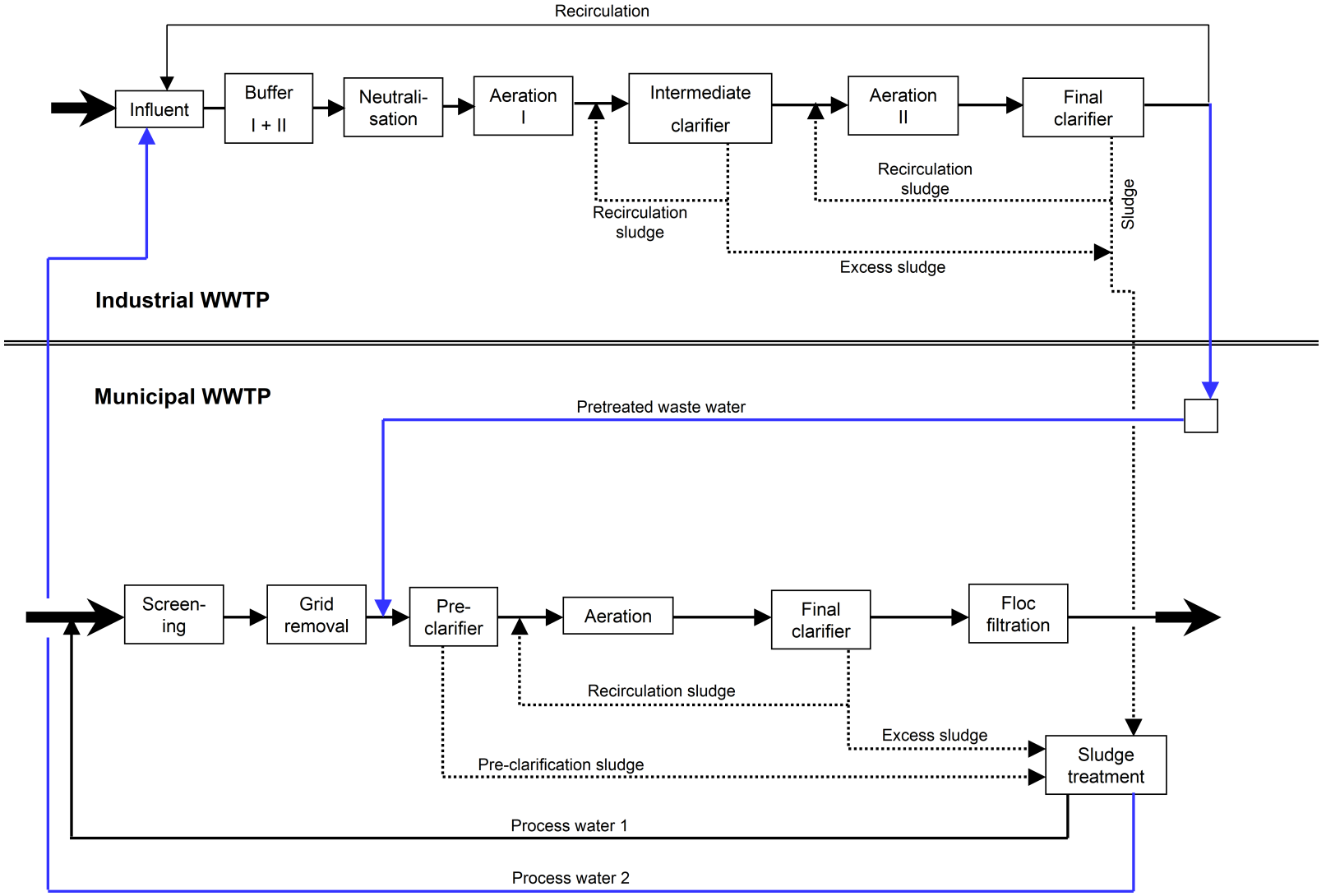


Figure 7.2: Cooperation between an industrial WWTP and a municipal WWTP: current situation

7.2 Annex II. General information on the characteristics of the WWTPs for which data were reported for the first review of the CWW BREF

Table 7.1: Characteristics of the WWTPs for which data were reported for the first review of the CWW BREF

WWTP code	Location	IED chemical installations at the site	Discharge type	Main techniques used ([1])	Unit operations ([1])	Average waste water treated (10^3 m^3/yr)	Year
#01	DE	OFC	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Chemical phosphorus precipitation - Sand filtration for final solids removal	1) Equalisation and neutralisation 2) Aeration 1 3) Sedimentation 1 4a) Combined aeration and sedimentation 2a 4b) Combined aeration and sedimentation 2b 5) Aeration 3 6) Sedimentation 3 7) Sand filtration	1 400	2007
#02	DE	CAK, LVIC-AAF, LVIC-S, SIC, LVOC, OFC, POL	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Chemical phosphorus precipitation - Sedimentation for final solids removal	1) Neutralisation 2) Screening 3) Primary sedimentation 4) Aeration basins 5) Secondary sedimentation 6) Sludge thickening and dewatering	122 000	2007
#03	DE	CAK, LVOC, POL	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Chemical phosphorus precipitation - Sedimentation for final solids removal	1) Primary sedimentation 2) Aeration (incl. nitrification/denitrification) 3) Secondary sedimentation 4) Sludge treatment	10 000	2011
#041	DE	SIC, OFC, POL	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Sedimentation for final solids removal	1) Screening, grit chamber 2) Neutralisation 3) Equalisation 4) Two-stage biological treatment (waste water of production plants is routed to stage 1 (activated sludge treatment); municipal waste water is routed to stage 2 (activated sludge treatment) in addition to effluent of stage 1)	7 800	2007
#042	DE	SIC, OFC, POL	Direct, to a river	- Physico-chemical treatment only - Sedimentation for final solids removal	1) Screening, grit chamber 2) Precipitation/flocculation 3) Sedimentation 4) Neutralisation	4 100	2007

WWTP code	Location	IED chemical installations at the site	Discharge type	Main techniques used ([1])	Unit operations ([1])	Average waste water treated (10^3 m^3/yr)	Year
#05	DE	SIC	Direct, to a river	- Physico-chemical treatment only - Filtration for final solids removal	- Waste water containing chromium and ammonium: 1) Stripping 2) Chemical reduction of chromate 3) Precipitation of metals 4) Filtration - Waste water containing nitrate: 1) Precipitation, filtration and ion exchange to remove metals 2) Reverse osmosis, evaporation, and crystallisation to recover nitrate	9.3	2007
#06	DE	OFC	Direct, to a river	- Waste water incineration - Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Chemical phosphorus precipitation - Sedimentation for final solids removal	- Highly concentrated waste water streams (10 % of the volume, 50 % of the TOC load): 1) Concentration, if necessary 2) Incineration - Bulk of waste water streams: 1) Neutralisation 2) Primary sedimentation 3) Two-stage biological treatment, together with municipal waste water 4) Secondary sedimentation	4 000	2007
#07	DE	OFC	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (tower biology) - Nitrification/denitrification - Sedimentation for final solids removal	1) Neutralisation 2) Primary sedimentation 3) First stage biological treatment: trickling filters 4) Second stage biological treatment: activated sludge plant, three trains parallel 5) Secondary sedimentation	3 000	2007
#08	DE	OFC	Direct, to a river	- Biological treatment using a membrane bioreactor - Nitrification/denitrification - Chemical phosphorus precipitation - Ultrafiltration for final solids removal	1) Equalisation 2) Stage 1: activated sludge treatment of highly polluted waste water 3) Stage 2: activated sludge treatment of moderately polluted waste water plus effluent of stage 1; stage 2 consists of 6 aeration tanks operated as a biological cascade; the last tank is designed as a membrane bioreactor	500	2007

WWTP code	Location	IED chemical installations at the site	Discharge type	Main techniques used ([1])	Unit operations ([1])	Average waste water treated (10^3 m^3/yr)	Year
#09	DE	OFC	Indirect, to a municipal WWTP	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Sedimentation for final solids removal	1) Equalisation, neutralisation 2) Denitrification 3) Two-stage biological treatment, first stage with pure oxygen, second stage: nitrification 4) Secondary sedimentation	1 300	2007
#10	DE	LVIC-AAF, LVIC-S, LVOC, OFC, POL	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Chemical phosphorus precipitation - Flotation for final solids removal	1) Neutralisation, preliminary sedimentation 2) Denitrification 3) Two-stage biological treatment 4) Secondary sedimentation 5) Flotation	24 000	2007
#11	DE	SIC, LVOC, POL	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Chemical phosphorus precipitation - Flotation for final solids removal	1) Equalisation, neutralisation, primary sedimentation 2) Denitrification 3) First stage of biological treatment 4) Second stage of biological treatment, incl. nitrification 5) Secondary sedimentation 6) Flotation	13 000	2007
#12	DE	OFC	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Chemical phosphorus precipitation - Sedimentation for final solids removal	1) Neutralisation, primary sedimentation 2) Biological treatment with denitrification 3) Secondary sedimentation	1 800	2011
#13	DE	OFC	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (tower biology) - Chemical phosphorus precipitation - Sedimentation for final solids removal	1) Neutralisation, primary sedimentation 2) Biological treatment in tower biology, additionally charcoal 3) Secondary sedimentation, integrated	2 700	2011
#14	DE	CAK, LVIC-AAF, OFC	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank and tower biology) - Nitrification/denitrification - Chemical phosphorus precipitation - Sedimentation for final solids removal	1) Neutralisation, flocculation, primary sedimentation 2) Two-stage biological treatment in basins and in tower biology 3) Secondary sedimentation	16 000	2011
#15	DE	OFC, POL	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (tower biology) - Sedimentation for final solids removal	1) Neutralisation, primary sedimentation 2) Biological treatment in tower biology 3) Secondary sedimentation, integrated	2 000	2011

WWTP code	Location	IED chemical installations at the site	Discharge type	Main techniques used ([1])	Unit operations ([1])	Average waste water treated (10^3 m^3/yr)	Year
#16	DE	OFC, POL	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (tower biology) - Nitrification/denitrification - Sedimentation for final solids removal	1) Neutralisation primary sedimentation, equalisation 2) Four-stage biological treatment: denitrification, anaerobic reactors, activated sludge process in aeration tower biology and in aeration basins 3) Secondary sedimentation	4 600	2011
#17	FR	CAK, LVOC, POL	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Sedimentation for final solids removal	1) Primary sedimentation 2) Neutralisation 3) Aeration 4) Secondary sedimentation	1 300	2007
#18	IT	LVOC, OFC	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Sedimentation for final solids removal	1) Pretreatment with Fenton reaction for influents containing peroxides and surfactants 2) Neutralisation 3) Activated sludge process 4) Secondary sedimentation 5) Sludge thickening	1 800	2007
#19	NL	OFC	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Sedimentation for final solids removal	1) Equalisation/neutralisation 2) Aeration 3) Secondary sedimentation 4) Biofiltration to remove odour from waste gases 5) Sludge thickening	630	2007
#21	DE	CAK, LVIC-S, SIC, LVOC, OFC, POL	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (tower biology) - Nitrification/denitrification - Flotation for final solids removal	1) Neutralisation 1 2) Primary sedimentation 3) Buffer tank, Optional: Aeration, Nitrification 4) Neutralisation 2 5) Denitrification 6) Aeration, Nitrification 7) Sedimentation 8) Flotation 9) Sludge thickening, conditioning, dewatering, and digestion	2 300	2007
#22	DE	CAK, LVIC-AAF, LVIC-S, SIC, LVOC, OFC, POL	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Sedimentation for final solids removal	1) Primary sedimentation 2) Neutralisation 3) Biological treatment using activated sludge 4) Secondary sedimentation 5) Polishing pond	15 000	2007

WWTP code	Location	IED chemical installations at the site	Discharge type	Main techniques used ([1])	Unit operations ([1])	Average waste water treated (10^3 m^3/yr)	Year
#24	UK	LVOC, OFC, POL	Indirect, to a municipal WWTP	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Sedimentation for final solids removal	1) Oil-water separation 2) Primary sedimentation 3) Equalisation 4) Neutralisation 5) Air Flotation 6) Aerobic biodegradation using a biofilter 7) Aerobic biodegradation using activated sludge 8) Secondary sedimentation	270	2007
#25	UK	OFC	Direct, to an estuary	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Sedimentation for final solids removal	1) Equalisation 2) Neutralisation 3) Primary sedimentation 4) Aeration 5) Secondary sedimentation 6) Sludge thickening	730	2007
#26	UK	LVOC	Direct, to a river	- Physico-chemical treatment only - Sedimentation for final solids removal	1) Oil-water separator (API) 2) Parallel plate interceptors 3) Primary sedimentation 4) Air flotation 5) Aerator 6) Lagoon	1 100	2007
#27	UK	CAK, LVIC-AAF, LVOC	Direct, to a canal	- Physico-chemical treatment only - Sedimentation for final solids removal	1) Stripping 2) Neutralisation 3) Flocculation and precipitation 4) Sedimentation 5) Sludge dewatering	1 000	2007
#28	UK	OFC	Direct, to an estuary	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Sedimentation for final solids removal	1) Equalisation 2) Neutralisation 3) Flocculation 4) Primary sedimentation 5) Aeration 6) Secondary sedimentation 7) Sludge dewatering 8) Waste gas biofilter 9) Waste gas carbon adsorber	730	2007

WWTP code	Location	IED chemical installations at the site	Discharge type	Main techniques used ([1])	Unit operations ([1])	Average waste water treated (10^3 m^3/yr)	Year
#29	UK	OFC, POL	Direct, to the sea	- Biological treatment using a fixed-bed process - Flotation for final solids removal	1) Equalisation and neutralisation 2) Anaerobic digestion 3) Biological aerated filters 4) Air flotation 5) Sludge dewatering	310	2005
#31	UK	LVIC-S	Indirect, to a lagoon	- Physico-chemical treatment only - Sedimentation for final solids removal	1) Filtration 2) Sedimentation	370	2007
#32	UK	SIC	Direct, to a river	- Physico-chemical treatment only - Sand filtration for final solids removal	1) Precipitation of lead 2) Sedimentation 3) Flocculation of overflow 4) Air flotation 5) Sand filtration	15	2007
#33	UK	OFC	Direct, to the sea	- Biological treatment using an expanded-bed process - Chemical phosphorus precipitation - Flotation for final solids removal	1) Equalisation 2) Neutralisation 3) Biological treatment using moving-bed bioreactors 4) Chemical precipitation 5) Air flotation 6) Sludge thickening (centrifugation)	270	2007
#34	SE	OFC	Direct, to the sea	- Biological treatment using an expanded-bed process - Nitrification/denitrification - Chemical phosphorus precipitation - Sand filtration for final solids removal	1) Screening 2) Heating 3) Biological treatment with biofilm process using plastic carriers 4) Flotation 5) Activated carbon 6) Precipitation 7) Sand filtration 8) Sludge thickening (centrifugation)	400	2007
#35	FR	LVIC-AAF, LVOC, POL	Direct, to a river	- Physico-chemical treatment only - Flotation for final solids removal	1) Screening 2) Neutralisation 3) Oil-water separation 4) Sand/grit removal 5) Coagulation/flocculation 6) Flotation 7) Sludge dewatering	8 000	2008

WWTP code	Location	IED chemical installations at the site	Discharge type	Main techniques used ([1])	Unit operations ([1])	Average waste water treated (10^3 m^3/yr)	Year
#36	DE	OFC	Direct, to a river	- Biological treatment using a membrane bioreactor - Nitrification/denitrification - Chemical phosphorus precipitation - Ultrafiltration for final solids removal	1) Screening 2) Neutralisation 3) Precipitation of phosphorus 4) Primary sedimentation 5) Biological treatment 6) Ultrafiltration	1 200	2007
#37	ES	SIC, LVOC, OFC, POL	Direct, to the sea	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Sedimentation for final solids removal	1) Homogenisation 2) Aeration 3) Sedimentation 4) Sludge thickening	1 100	2011
#38	FR	SIC, OFC	Indirect, to a municipal WWTP	- Physico-chemical treatment only - Ultrafiltration for final solids removal	1) Decantation 2) Filtration 3) Ultrafiltration 4) Stripping with steam 5) Cooling	1.8	2007
#40	FR	OFC, POL	Direct, to a canal	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Sedimentation for final solids removal	1) Equalisation 2) Flocculation and primary sedimentation 3) Activated sludge process 4) Denitrification 5) Secondary sedimentation 6) Sludge thickening	580	2011
#41	FR	OFC	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge, and partially a membrane bioreactor - Nitrification/denitrification - Sedimentation/ultrafiltration for final solids removal	1) Equalisation 2) Neutralisation 3) Nitrification 4) Denitrification 5) Aeration 6) Sedimentation 7) Membrane bioreactor (ultrafiltration) for part of the effluent 8) Sludge dewatering	240	2007

WWTP code	Location	IED chemical installations at the site	Discharge type	Main techniques used ([1])	Unit operations ([1])	Average waste water treated (10^3 m^3/yr)	Year
#45	IT	LVIC-AAF, LVIC-S, LVOC, OFC, POL	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (tower biology) - Nitrification/denitrification - Sand filtration for final solids removal - Physico-chemical treatment for inorganic waste water - Sedimentation for final solids removal	- Treatment of organic waste water: 1) Screening 2) Oil-water separation (API) 3) Equalisation 4) Homogenisation and precipitation of metals 5) Neutralisation, coagulation, flocculation 6) Primary sedimentation 7) Air flotation 8) Tower biology 9) Sedimentation 10) Sand and activated carbon filtration - Treatment of inorganic waste water: 1) Screening 2) Sedimentation 3) Flocculation	11 000	2007
#46	IT	CAK, LVOC, POL	Indirect, to a biological WWTP	- Physico-chemical treatment only - Flotation for final solids removal	1) Oil-water separation (API) 2) Air flotation	5 800	2008
#47	ES	LVOC	Direct, to the sea	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Sedimentation for final solids removal	NI	600	2007
#48	ES	LVOC	Direct, to the sea	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Sedimentation for final solids removal	1) Primary sedimentation 2) Primary sludge filtration 3) Aeration 4) Secondary sedimentation 5) Sludge digestion	2 900	2008
#49	BE	CAK, LVIC-AAF, LVOC, POL	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Sedimentation for final solids removal	1) Sand grids 2) Aeration 3) Sedimentation 4) Sludge thickening	12 000	2011
#50	BE	LVIC-AAF, LVOC, POL	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Flotation for final solids removal	1) Neutralisation 2) Primary sedimentation 3) Denitrification 4) Aeration 5) Secondary sedimentation 6) Flotation 7) Cooling	4 000	2011

WWTP code	Location	IED chemical installations at the site	Discharge type	Main techniques used ([1])	Unit operations ([1])	Average waste water treated (10^3 m^3/yr)	Year
#51	BE	OFC, POL	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Chemical phosphorus precipitation - Flotation for final solids removal	1) Equalisation 2) Neutralisation and flocculation 3) Primary sedimentation 4) Aeration basin 5) Flotation 6) Sludge thickening (centrifugation)	270	2011
#52	BE	POL	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Sedimentation for final solids removal	1) Equalisation 2) Denitrification 3) Aeration including nitrification 4) Sedimentation	120	2007
#53	BE	LVOC, POL	Direct, to a river	- Physico-chemical treatment only - Sedimentation for final solids removal	1) Skimming 2) Archimedes screw for pellet removal 3) Sedimentation	430	2011
#54	BE	LVOC	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Sedimentation for final solids removal	1) Equalisation 2) Aeration 3) Sedimentation 4) Waste gas treatment including active coal	3 900	2011
#56	DE	LVIC-S	Direct, to a river	- Physico-chemical treatment only - Sedimentation for final solids removal	1) Equalisation 2) Neutralisation 3) Precipitation 4) Flocculation 5) Sedimentation	930	2007
#57	FR	OFC	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Chemical phosphorus precipitation - Sedimentation for final solids removal	1) Trickling bed as pretreatment of waste water without suspended solids 2) Primary sedimentation 3) Denitrification 4) Aeration 5) Secondary sedimentation	1 900	2007
#58	IT	LVIC-S, OFC, POL	Indirect, to a municipal WWTP	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Reverse osmosis for final solids removal	1) Equalisation 2) Neutralisation 3) Chemical precipitation 4) Oxidation with Fenton reagent 5) Biological treatment with activated sludge 6) Sedimentation 7) Filtration 8) Reverse osmosis 9) Mechanical sludge dewatering	35	2007

WWTP code	Location	IED chemical installations at the site	Discharge type	Main techniques used ([1])	Unit operations ([1])	Average waste water treated (10^3 m^3/yr)	Year
#60	FR	OFC, POL	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Flotation for final solids removal	1) Equalisation 2) Neutralisation 3) Primary sedimentation 4) Biological treatment 5) Secondary sedimentation 6) Flotation 7) Sludge thickening, conditioning, and dewatering	270	2008
#61	CZ	LVOC, OFC	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Sand filtration for final solids removal	1) Equalisation 2) Three-stage aerobic biological treatment 3) Sedimentation 4) Sand filtration 5) Lagoon	970	2011
#62	CZ	LVOC, POL	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Sedimentation for final solids removal	1) Equalisation 2) Two independent aeration stages 3) Sedimentation 4) Sludge dewatering	130	2007
#63	CZ	LVIC-AAF, LVOC, POL	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Nitrification/denitrification - Sedimentation for final solids removal	1) Equalisation 2) Flocculation 3) Flotation 4) Denitrification 5) Aeration 6) Sedimentation	6 300	2011
#64	FR	LVOC, OFC, POL	Direct, to a lake	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Flotation for final solids removal	1) Equalisation 2) Oil-water separation 3) Primary sedimentation 4) Neutralisation 5) Flocculation 6) Aeration 7) Secondary sedimentation 8) Coagulation, flocculation, and air flotation 9) Sludge dewatering	4 700	2007
#65	ES	OFC	Indirect, to a biological WWTP	- Physico-chemical treatment only - Sedimentation for final solids removal	1) Chemical oxidation with hydroxide peroxide and iron 2) Neutralisation 3) Flocculation 4) Sedimentation 5) Sludge thickening	11	2007

WWTP code	Location	IED chemical installations at the site	Discharge type	Main techniques used ([1])	Unit operations ([1])	Average waste water treated (10^3 m^3/yr)	Year
#66	ES	POL	Indirect, to a municipal WWTP	- Physico-chemical treatment only - Sedimentation for final solids removal	1) Chemical oxidation with hydroxide peroxide and iron 2) Neutralisation 3) Flocculation 4) Sedimentation 5) Sludge dewatering	2	2006
#67	ES	LVIC-S, OFC	Direct, to a river	- Physico-chemical treatment only - Sedimentation for final solids removal	1) Equalisation and pH adjustment 2) Chemical oxidation with hydrogen peroxide and iron 3) Neutralisation and precipitation 4) Sedimentation 5) Sludge thickening (centrifugation)	450	2007
#68	AT	LVIC-AAF, LVOC, OFC	Indirect, to a municipal WWTP	- Biological treatment using activated sludge (flat tank) - Sedimentation for final solids removal	1) Equalisation and neutralisation 2) Two-stage aeration 3) Sedimentation	1 300	2008
#69	IT	CAK, LVIC-AAF, SIC, LVOC, POL	Direct, to the sea	- Biological treatment using a membrane bioreactor - Nitrification/denitrification - Ultrafiltration for final solids removal	1) Equalisation 2) Physico-chemical treatment 3) Activated sludge process 4) Ultrafiltration 5) Post-denitrification 6) Sludge treatment	9 100	2009
#70	AT	OFC	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge, and partially a membrane bioreactor - Nitrification/denitrification - Chemical phosphorus precipitation - Sedimentation/ultrafiltration for final solids removal	Two stage-process for higher and lower contaminated waste water streams	2 800	2011
#73	DE	LVIC-AAF	Direct, to a river	Physico-chemical treatment only	1) Neutralisation 2) Precipitation of fluorides	1 900	2011
#74	DK	LVOC, OFC	Direct, to the sea	- Biological treatment - Nitrification/denitrification - Chemical phosphorus precipitation	1) Hydrolysis 2) Aeration/degradation 3) Neutralisation 4) Precipitation	950	2011

WWTP code	Location	IED chemical installations at the site	Discharge type	Main techniques used ([1])	Unit operations ([1])	Average waste water treated (10^3 m^3/yr)	Year
#75	DK	OFC	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge - Nitrification/denitrification - Flotation for final solids removal	1) Activated sludge process 2) Sedimentation 3) Air flotation	160	2011
#76	DK	OFC	Indirect, to a municipal WWTP	- Biological treatment - Chemical phosphorus precipitation - Advanced oxidation process	NI	2 800	2011
#78	DK	OFC	Indirect, to a municipal WWTP	Physico-chemical treatment only	1) Oil-water separation	NI	2011
#79	ES	CAK, LVIC-S	Direct, to the sea	- Physico-chemical treatment only - Sedimentation for final solids removal	1) Neutralisation 2) Coagulation, flocculation, precipitation 3) Sedimentation 4) Sludge dewatering	4 200	2011
#80	ES	CAK, LVOC	Direct, to the sea	Physico-chemical treatment only	1) Neutralisation 2) Homogenisation	1 600	2011
#81	ES	LVOC	Direct, to the sea	Physico-chemical treatment only	1) Activated carbon filtration 2) Neutralisation	NI	2011
#82	ES	LVIC-AAF, LVOC	Direct, to the sea	- Biological treatment - Nitrification/denitrification - Sedimentation for final solids removal	1) Biological treatment 2) Sedimentation	2 800	2011
#83	ES	LVOC, POL	Direct, to the sea	Biological treatment using activated sludge	1) Homogenisation 2) Screens and oil removal 3) Biological treatment	3 200	2011
#84	ES	LVIC-S, OFC	Direct, to a river	Physico-chemical treatment only	1) Advanced oxidation process with hydrogen peroxide 2) Neutralisation 3) Precipitation of metals	450	2007
#85	FR	POL	Direct, to a river	Physico-chemical treatment only	1) Grit separation 2) Oil-water separation (API) 3) Equalisation	NI	2011
#86	FR	POL	Direct, to a river	- Physico-chemical treatment only - Sedimentation for final solids removal	1) Grit separation 2) Sedimentation	470	2010

WWTP code	Location	IED chemical installations at the site	Discharge type	Main techniques used ([1])	Unit operations ([1])	Average waste water treated (10^3 m^3/yr)	Year
#87	BE	POL	Direct, to a river	- Physico-chemical treatment only - Sedimentation for final solids removal	1) Biological pretreatment in batch mode for waste water with high COD concentrations 2) Rotating filter 3) Tilted plate separator 4) Air flotation 5) Lagoon	560	2010
#88	IE	OFC	Indirect	NI	NI	82	2011
#89	IT	LVOC, POL	Direct, to the sea	- Biological treatment - Nitrification/denitrification - Sedimentation for final solids removal	1) Equalisation 2) Oil-water separation (API) 3) Flotation with nitrogen 4) Biological oxidation 5) Secondary sedimentation 6) Sludge thickening, dewatering and sterilisation	2 100	2011
#90	IT	LVOC	Direct, to the sea	- Biological treatment	1) Oil-water separation (API and TPI) 2) Biological treatment	710	2011
#91	IT	LVOC, POL	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge - Sedimentation for final solids removal	1) Equalisation 2) Two active sludge reactors 3) Degasification 4) Sedimentation 5) Sludge thickening	9 200	2011
#92	PL	LVIC-S, LVIC-AAF, LVOC	Direct, to a river	- Biological treatment - Nitrification/denitrification	NI	7 200	2011
#93	PL	LVIC-AAF, POL	Direct, to a river	- Physico-chemical treatment only - Sedimentation for final solids removal	1) Neutralisation 2) Coagulation 3) Sedimentation	3 900	2011
#94	PL	LVIC-AAF	Direct, to a river	- Physico-chemical treatment only - Sedimentation for final solids removal	1) Neutralisation 2) Sedimentation	950	2011
#95	PL	LVIC-AAF, LVIC-S	Direct, to a river	Physico-chemical treatment only	Includes chemical phosphorus precipitation	27 000	2011
#96	PL	LVIC-AAF, LVOC	Direct, to a river	- Biological treatment using activated sludge - Nitrification/denitrification	1) Primary sedimentation 2) Flotation 3) Activated sludge process	2 400	2011
#98	PL	SIC, LVOC, POL	Direct, to a river	- Biological treatment - Nitrification/denitrification	NI	13 000	2011
#100	SE	OFC	Direct, to a lake	- Biological treatment - Nitrification/denitrification - Sedimentation for final solids removal	1) Primary sedimentation 2) Denitrification 3) Aerobic treatment 4) Secondary sedimentation	1 700	2010

WWTP code	Location	IED chemical installations at the site	Discharge type	Main techniques used ([1])	Unit operations ([1])	Average waste water treated (10^3 m^3/yr)	Year
#101	SE	LVOC	Direct, to the sea	Biological treatment	NI	330	2010
#102	SE	LVOC	Direct, to the sea	Biological treatment using activated sludge	NI	800	2010
#103	SE	LVOC	Direct, to the sea	Biological treatment using activated sludge	NI	180	2010
#104	SE	LVOC	Direct, to a river	Biological treatment using activated sludge	NI	650	2010
#105	UK	SIC	Direct, to a river	- Biological treatment - Filtration for final solids removal	1) Bioreactors 2) Sedimentation 3) Filtration	1 800	2011
#106	UK	LVOC	Direct, to an estuary	Physico-chemical treatment only	Neutralisation	41	2011
#107	UK	OFC	Direct, to an estuary	Physico-chemical treatment only	1) Equalisation 2) Neutralisation	NI	2011
#108	UK	OFC	Direct, to an estuary	- Biological treatment using activated sludge - Nitrification/denitrification	Two-stage biological treatment	2 000	2011
#109	UK	OFC	Direct, to the sea	Physico-chemical treatment only	1) Equalisation 2) Neutralisation	310	2011
#110	UK	OFC	Direct, to an estuary	Physico-chemical treatment only	1) Equalisation 2) Neutralisation	NI	2011
#111	UK	LVOC	Direct, to an estuary	Physico-chemical treatment only	Neutralisation	4 400	2011
#113	UK	POL	Direct, to a river	Physico-chemical treatment only	Neutralisation	640	2011
#114	UK	OFC	Direct, to an estuary	Physico-chemical treatment only	Dilution	100	2011
#115	UK	SIC	Direct, to an estuary	- Physico-chemical treatment only - Sand filtration for final solids removal	1) Neutralisation 2) Sedimentation 3) Coagulation and flocculation 4) Air flotation 5) Sand filtration	5 400	2011
#116	UK	SIC	Direct, to an estuary	Physico-chemical treatment only	1) Neutralisation 2) Dilution	NI	2011
#117	UK	LVIS-S	Direct, to a river	- Physico-chemical treatment only - Filtration for final solids removal	1) Neutralisation 2) Sedimentation 3) Filtration	12	2011

WWTP code	Location	IED chemical installations at the site	Discharge type	Main techniques used ([1])	Unit operations ([1])	Average waste water treated (10^3 m^3/yr)	Year
#118	FR	OFC	Direct, to a river	- Biological treatment using membrane bioreactor - Nitrification/denitrification - Ultrafiltration for final solids removal	1) Stripping 2) Sedimentation 3) Membrane bioreactor	330	2011
#119	FR	LVIC-AAF	Direct	No final treatment	No final treatment	2 100	2011
#120	FR	LVIC-AAF	Direct	- Physico-chemical treatment only - Sand filtration for final solids removal	1) Neutralisation 2) Sand filtration	440	2011
#121	UK	LVIC-S	Direct, to an estuary	Physico-chemical treatment only	Neutralisation	7 800	2011

([1]) The information contained in this column might be incomplete.

NB: NI = no information provided.

Source: [222, CWW TWG 2013]

7.3 Annex III. Example of EMFA: pinch technology

A widespread and well-known EMFA tool is pinch technology, used to optimise production processes, save energy and water consumption and decrease the impact of waste discharge. Two of these processes – the optimisation of water consumption and waste discharge – are within the scope of this BREF. Optimisation of production processes is covered by the other chemical BREFs and other references [251, Ullmann's 2000].

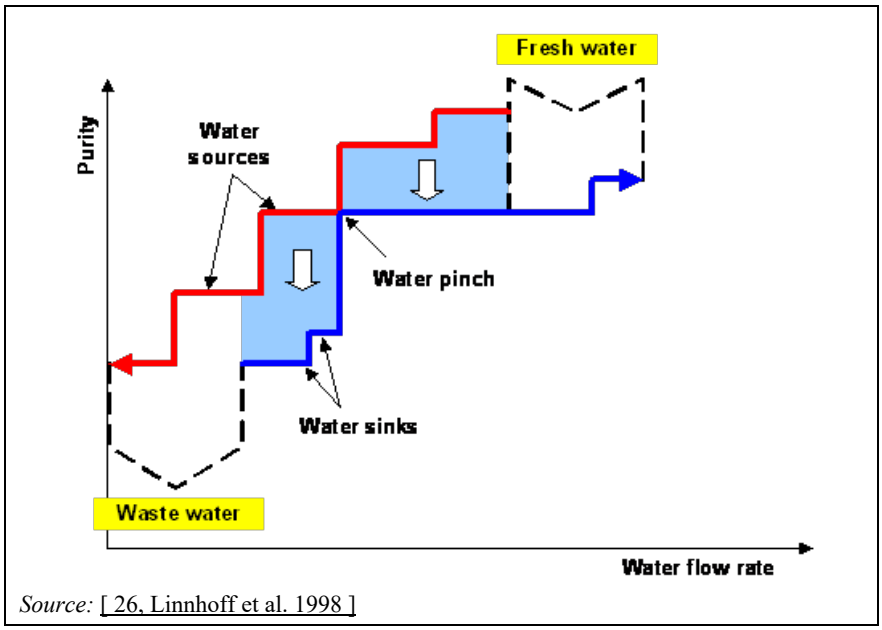
Pinch technology is a methodology for optimising the use of consumables in processes and on sites by introducing process-integrated techniques. It was primarily used as an energy-saving tool to improve thermal efficiency in the chemical and process industries. Recently this method has been transferred to water and waste water minimisation. The concept of pinch technology is to define and find potential water savings, e.g. by piping and control changes, and to minimise waste water discharge by process modifications, thus enabling selective waste water regeneration and reducing treatment costs. It is also used to design or redesign distributed effluent treatment so as to lower investment costs by reducing the hydraulic load of a central WWTP.

Its application can be broken down into four steps [26, Linnhoff et al. 1998]:

Step 1:

- Drawing a flow sheet of the entire water system (supply, discharge) that shows all places where water is used, and all points where waste water is generated.
- Developing a water balance accurate to within 10 % of the amounts of the larger streams.
- Defining the appropriate data for the analysis by determining water sources and water sinks.

A profile is presented in Figure 7.3.



Source: [26, Linnhoff et al. 1998]

Figure 7.3: Pinch technology – analysis, source and sink curves

Step 2:

- Selecting key contaminants or properties that prevent the direct reuse of the respective waste water stream.
- Choosing design concentrations – maximum allowable for sinks, and minimum practical for sources.

Step 3:

- Developing the multi-dimensional pinch analysis to determine optimum matches between sources and sinks. Appropriate software is available for this. The procedure includes identification of pinches and a consideration of process modifications and regeneration options resulting in lower targets.

Step 4:

- Repetition of Step 3 until a practical design has evolved.

The application of pinch technology has succeeded in achieving waste water savings of up to 60 % [26, Linnhoff et al. 1998]. Performance examples for waste water flow reduction are:

- chemicals and fibres 25 %
- chemicals 40 %
- coal chemicals 50 %
- polymers 60 %.

An example of a water conservation strategy is given in Figure 7.4.

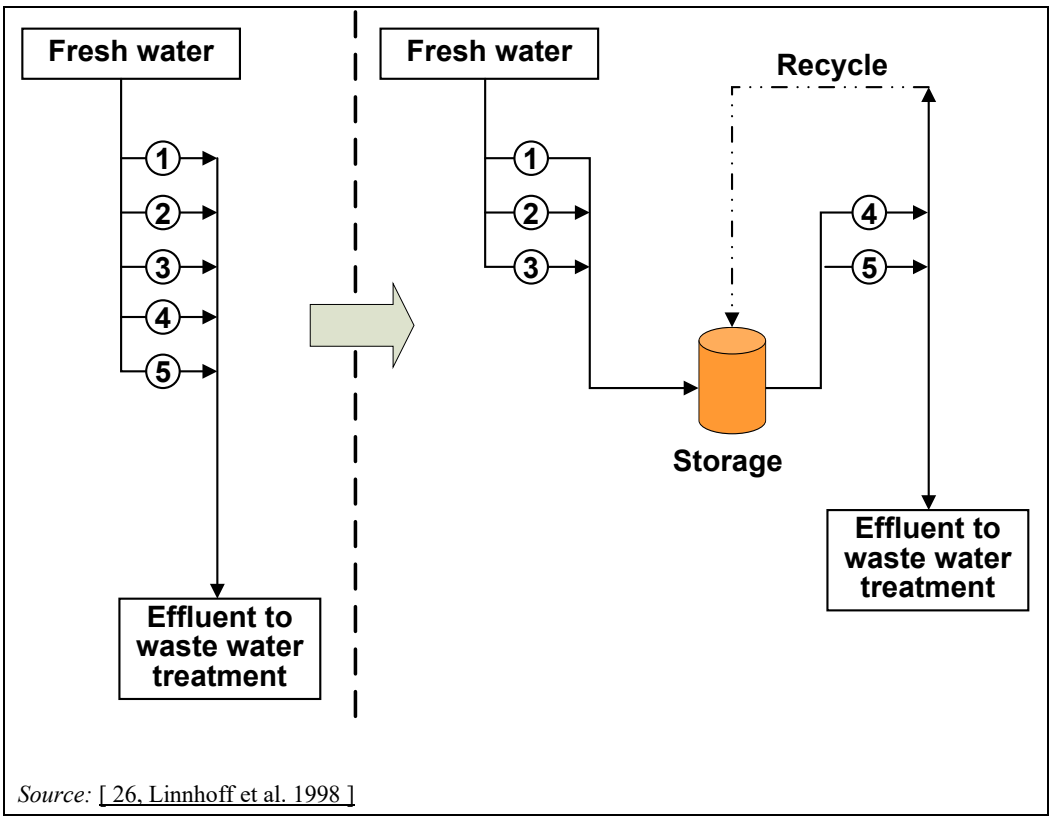


Figure 7.4: Example of a water conservation strategy before and after pinch analysis

Cost savings are not normally restricted to water cost savings. They can be significant if waste water reduction leads to the construction of a smaller central WWTP, makes expansion of the existing waste water treatment facilities unnecessary or allows the expansion of production unit

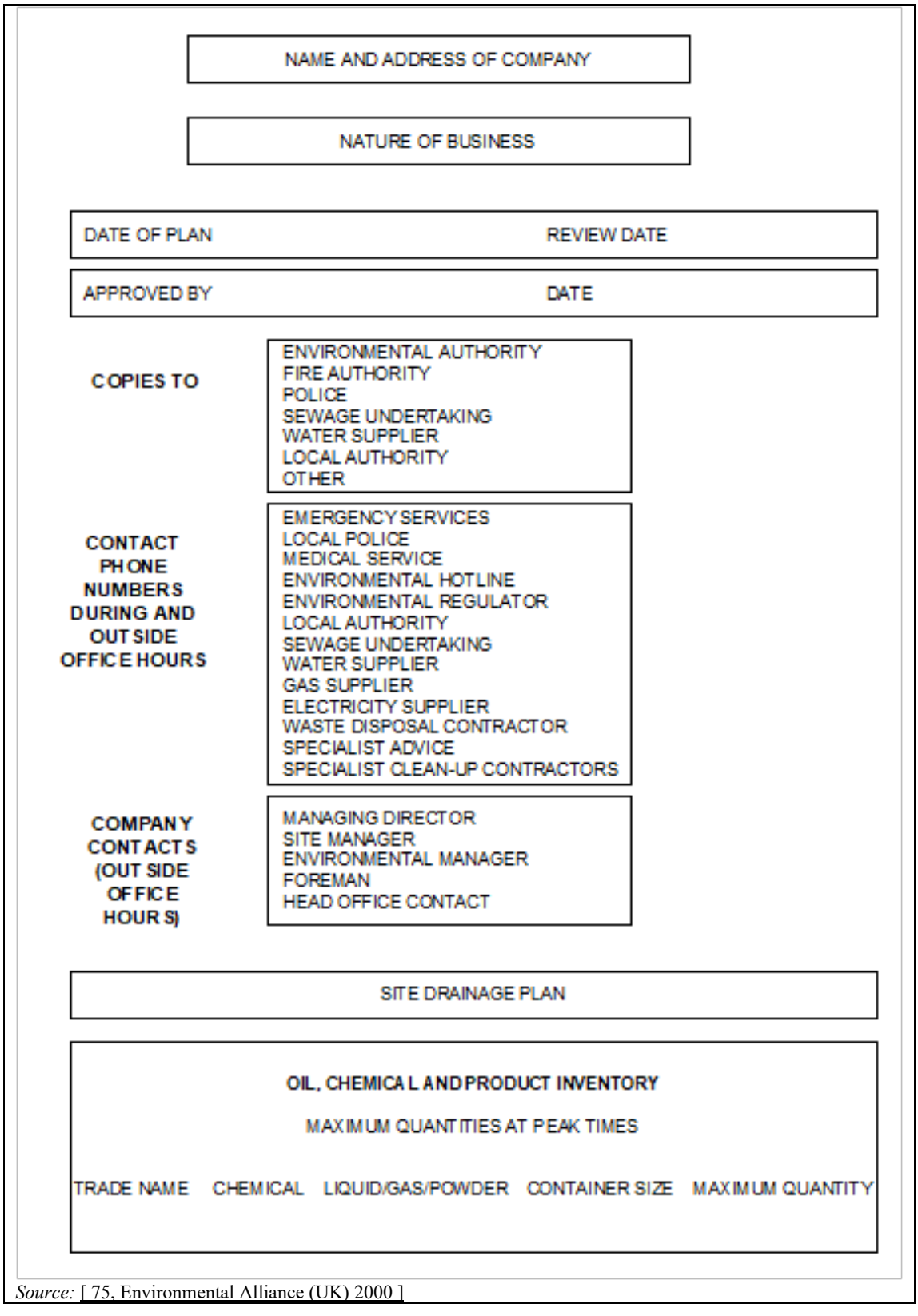
capacity without hydraulically overloading the existing central WWTP. Process modification and selective water regeneration can result in product recovery, which can be economically profitable as well.

The major applications for pinch technology [26, Linnhoff et al. 1998] include:

- to avoid production cutbacks under limited water supply conditions;
- to reduce water supply costs;
- to reduce investment costs of new water supply facilities (e.g. new wells or pipelines);
- to reduce investment costs of water treatment facilities;
- to reduce waste water treatment costs;
- to reduce sewerage charges;
- to reduce investment costs of expanding on-site waste water treatment facilities to meet increased production loads or more stringent emission regulations;
- to help comply with environmental regulations.

7.4 Annex IV. Pollution incident response plan

An example of a pollution incident response plan, as mentioned in Section 3.1.5.5.3, is detailed here. The information asked for is generally applicable to all sites. Special productions or site-specific features might require further information.



Source: [75, Environmental Alliance (UK) 2000]

Figure 7.5: Pollution incident response plan

GLOSSARY

This glossary is meant to facilitate the understanding of the information contained in this document. The definitions of terms in this glossary are not legal definitions (even if some of them may coincide with definitions given in European legislation), they are meant to help the reader understand some key terms in the context of their use in the specific sector covered by this document.

This glossary is divided up into the following sections:

I. ISO country codes
II. Monetary units
III. Unit prefixes
IV. Units
V. Chemical elements
VI. Chemical formulae and substances commonly referred to in this document
VII. Acronyms commonly used in this document
VIII. Terms commonly used in this document

I. ISO country codes

ISO code	Country
Member States (*)	
BE	Belgium
CZ	Czech Republic
DK	Denmark
DE	Germany
IE	Ireland
ES	Spain
FR	France
IT	Italy
HU	Hungary
NL	Netherlands
AT	Austria
PL	Poland
PT	Portugal
FI	Finland
SE	Sweden
UK	United Kingdom
Non-member countries	
US	United States
(*) The protocol order of the Member States is based on the alphabetical order of their geographical names in the original language(s).	

II. Monetary units

Code([1])	Country/territory	Currency
Member State currencies		
EUR	Euro area ([2])	euro (pl. euros)
ATS	Austria	Austrian schilling
DEM	Germany	German mark
FIM	Finland	Finnish markka
GBP	United Kingdom	pound sterling (inv.)
NLG	Netherlands	Dutch guilder
Other currencies		
USD	United States	US dollar

([1]) ISO 4217 codes.
([2]) Includes Austria, Belgium, Cyprus, Estonia, Finland, France, Germany, Greece, Ireland, Italy, Latvia, Lithuania, Luxembourg, Malta, the Netherlands, Portugal, Slovakia, Slovenia, Spain.

III. Unit prefixes

Symbol	Prefix	Term	Number
E	exa	10^{18}	1 000 000 000 000 000 000
P	peta	10^{15}	1 000 000 000 000 000
T	tera	10^{12}	1 000 000 000 000
G	giga	10^{9}	1 000 000 000
M	mega	10^{6}	1 000 000
k	kilo	10^{3}	1 000
h	hecto	10^{2}	100
da	deca	10^{1}	10
-------	-------	1 unit	1
d	deci	10^{-1}	0.1
c	centi	10^{-2}	0.01
m	milli	10^{-3}	0.001
µ	micro	10^{-6}	0.000 001
n	nano	10^{-9}	0.000 000 001

IV. Units

Term	Meaning
Am^3	actual m^3 (cubic metre for gases, measured at the pressure and temperature conditions stated). m^3 has the same meaning and is used more often than Am^3
bar	bar (1.013 bar = 100 kPa)
billion	1 000 million
°C	degree Celsius, centigrade
cm	centimetre
d	day
g	gram
gal	gallon (1 gal = 3.785 l)
h	hour
ha	hectare
J	joule (1 J = 0.239 cal)
K	kelvin (0 °C = 273.15 K)
kg	kilogram
kPa	kilopascal (1 kPa = 10 mbar)
kt	kilotonne
kWh	kilowatt-hour (1 kWh = 3.6 MJ)
l	litre (1 l = 0.001 m^3)
m	metre
m^2	square metre
m^3	cubic metre
mg	milligram (1 mg = 10^{-3} g)
min	minute
MJ	megajoule (1 MJ = 239 kcal = 0.277 8 kWh)
MPa	megapascal (1 MPa = 10 bar)
Nm^3	normal m^3 (cubic metre for gases, measured at 101.3 kPa and 273.15 K)
ou_E	European odour unit (as defined by EN 13725). It is the unit of measurement for odour concentration. 1 ou_E corresponds to the amount of odorants which, diluted in one cubic metre of neutral air, produces a barely perceptible olfactory physiological response (1 ou_E/m^3 is the odour concentration corresponding to the olfactory threshold)
Pa	pascal (pressure; 1 Pa = 1 N/m^2)
ppb	parts per billion (1 ppb = 10^{-9})
ppbv	parts per billion by volume
ppm	parts per million (1 ppm = 10^{-6})
ppmw	parts per million (by weight)
ppmv	parts per million (by volume) (ppm × molecular weight/22.41 = mg/Nm^3; 1 ppm NO_2 = 2.05 mg/Nm^3 NO_2)
s	second
S	siemens
t	metric tonne (1 t = 1 000 kg)
t/d	tonnes per day
t/yr	tonnes per year
TEQ	toxicity equivalents of dioxins
vol-%	percentage by volume
wt-%	percentage by weight
W	watt (1 W = 1 J/s)
yr	year
Ω	ohm

V. Chemical elements

Symbol	Name	Symbol	Name
Ac	Actinium	Mn	Manganese
Ag	Silver	Mo	Molybdenum
Al	Aluminium	N	Nitrogen
Am	Americium	Na	Sodium
Ar	Argon	Nb	Niobium
As	Arsenic	Nd	Neodymium
At	Astatine	Ne	Neon
Au	Gold	Ni	Nickel
B	Boron	No	Nobelium
Ba	Barium	Np	Neptunium
Be	Beryllium	O	Oxygen
Bi	Bismuth	Os	Osmium
Bk	Berkelium	P	Phosphorus
Br	Bromine	Pa	Protactinium
C	Carbon	Pb	Lead
Ca	Calcium	Pd	Palladium
Cd	Cadmium	Pm	Promethium
Ce	Cerium	Po	Polonium
Cf	Californium	Pr	Praseodymium
Cl	Chlorine	Pt	Platinum
Cm	Curium	Pu	Plutonium
Co	Cobalt	Ra	Radium
Cr	Chromium	Rb	Rubidium
Cs	Caesium	Re	Rhenium
Cu	Copper	Rf	Rutherfordium
Dy	Dysprosium	Rh	Rhodium
Er	Erbium	Rn	Radon
Es	Einsteinium	Ru	Ruthenium
Eu	Europium	S	Sulphur
F	Fluorine	Sb	Antimony
Fe	Iron	Sc	Scandium
Fm	Fermium	Se	Selenium
Fr	Francium	Si	Silicon
Ga	Gallium	Sm	Samarium
Gd	Gadolinium	Sn	Tin
Ge	Germanium	Sr	Strontium
H	Hydrogen	Ta	Tantalum
He	Helium	Tb	Terbium
Hf	Hafnium	Tc	Technetium
Hg	Mercury	Te	Tellurium
Ho	Holmium	Th	Thorium
I	Iodine	Ti	Titanium
In	Indium	Tl	Thallium
Ir	Iridium	Tm	Thulium
K	Potassium	U	Uranium
Kr	Krypton	V	Vanadium
La	Lanthanum	W	Tungsten
Li	Lithium	Xe	Xenon
Lr	Lawrencium	Y	Yttrium
Lu	Lutetium	Yb	Ytterbium
Md	Mendelevium	Zn	Zinc
Mg	Magnesium	Zr	Zirconium

VI. Chemical formulae and substances commonly referred to in this document

Chemical formula	Name
Al^{3+}	Aluminium(III) ion
Al_2O_3	Aluminium oxide
Br_2	Bromine
Ca^{2+}	Calcium(II) ion
$CaCO_3$	Calcium carbonate
$Ca(HSO_3)_2$	Calcium hydrogen sulphite / Calcium bisulphite
CaO	Calcium oxide
$CaSO_3$	Calcium sulphite
$CaSO_4$	Calcium sulphate
$CaSO_4 \bullet 2\ H_2O$	Calcium sulphate dihydrate (gypsum)
$Ca(OH)_2$	Calcium hydroxide (lime)
Cd^{2+}	Cadmium(II) ion
CH_4	Methane
$C_{13}H_{14}N_4O$	1,5-Diphenylcarbazide
$((CH_3)_3SiCN)$	Trimethylsilyl cyanide
Cl^-	Chloride ion
Cl_2	Chlorine
ClO_2	Chlorine dioxide
CN^-	Cyanide ion
CO	Carbon monoxide
CO_2	Carbon dioxide
COS	Carbon oxysulphide
Cr^{3+}	Chromium(III) ion
CrO_4^{2-}	Chromate ion
CS_2	Carbon disulphide
Cu^{2+}	Copper(II) ion
C_XH_Y	Hydrocarbons
F^-	Fluoride ion
Fe^{2+}	Iron(II) ion / Ferrous ion
Fe^{3+}	Iron(III) ion / Ferric ion
H_2	Hydrogen
H_3BO_3	Boric acid
HBr	Hydrogen bromide
HCl	Hydrogen chloride / Hydrochloric acid
HCN	Hydrogen cyanide
HF	Hydrogen fluoride
HI	Hydrogen iodide
HNO_3	Nitric acid
H_2O	Water
H_2O_2	Hydrogen peroxide
HPO_4^{2-}	Hydrogen phosphate ion
$H_2PO_4^-$	Dihydrogen phosphate ion
H_2S	Hydrogen sulphide
H_2SO_4	Sulphuric acid
KCN	Potassium cyanide
$KMnO_4$	Potassium permanganate

Chemical formula	Name
MnO_2	Manganese dioxide
N_2	Nitrogen
NaCN	Sodium cyanide
Na_2CO_3	Sodium carbonate, soda
$NaHCO_3$	Sodium hydrogen carbonate / Sodium bicarbonate
$NaHSO_3$	Sodium hydrogen sulphite
$NaNO_3$	Sodium nitrate
NaOCl	Sodium hypochlorite
NaOH	Sodium hydroxide
Na_2S_4	Disodium tetrasulphide
NCBr	Cyanogen bromide
NCCl	Cyanogen chloride / Chlorocyan
NH_3	Ammonia
NH_4^+	Ammonium ion
NH_4Cl	Ammonium chloride
NH_2CN	Cyanamide
$(NH_2)_2CO$	Urea
Ni^{2+}	Nickel(II) ion
N_2O	Nitrous oxide
NO	Nitrogen oxide
NO_2	Nitrogen dioxide
NO_2^-	Nitrite ion
NO_3^-	Nitrate ion
NO_X	Nitrogen oxides (mixture of NO and NO_2)
O_2	Oxygen
O_2^-	Superoxide ion
O_3	Ozone
OCl^-	Hypochlorite ion
OCN^-	Cyanate ion
PO_4^{3-}	Phosphate ion
RuO_2	Ruthenium dioxide
S^{2-}	Sulphide ion
SCN^-	Thiocyanate ion
$SC(NH_2)_2$	Thiourea
SiO_2	Silicon dioxide
SO_2	Sulphur dioxide
SO_3	Sulphur trioxide
SO_3^{2-}	Sulphite ion
SO_4^{2-}	Sulphate ion
SO_X	Sulphur oxides (mixture of SO_2 and SO_3)
TiO_2	Titanium dioxide
Zn^{2+}	Zinc(II) ion

VII. Im vorliegenden Dokument häufig verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Begriffsbestimmung
FFB	Filterflächenbelastung
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (Französische Umwelt- und Energiewirtschaftsbehörde)
AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen. AOX, angegeben als Cl, umfassen adsorbierbare organische Chlor-, Brom, und Jodverbindungen
API	American Petroleum Institute = Amerikanisches Erdölinstitut. API-Abscheider werden weithin als Öl-Wasser-Abscheider eingesetzt
ARIA	Analyse, Recherche et Information sur les Accidents (Analyse, Erforschung und Informationen zu Unfällen)
ATEX-Richtlinien	EU-Richtlinien im Zusammenhang mit der Herstellung und der Verwendung von Geräten und Anlagen in einer explosionsfähigen Atmosphäre. Die Bezeichnung ATEX leitet sich von dem französischen Titel der Richtlinie 94/9/EG her: „Appareils destinés à être utilisés en ATmosphères EXplosibles“.
BARPI	Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industriels (Büro für Risikoanalyse und industrielle Verschmutzung)
BVT	Beste verfügbare Techniken, wie dieser Begriff in Artikel 3 Absatz 10 der IE-Richtlinie bestimmt ist.
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BOD_X = BSB_X	Biochemischer Sauerstoffbedarf innerhalb von x Tagen. Sauerstoffmenge, die nötig ist für die biochemische Oxidation von organischen Stoffen in Kohlendioxid in X Tagen (üblicherweise 5 oder 7). BSB ist ein Indikator für die Massenkonzentration biologisch abbaubarer organischer Verbindungen.
BVT-Referenzdokument, BVT-Merkblatt	Merkblatt/Referenzdokument für Beste Verfügbare Techniken
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
CAK BVT-Merkblatt	BVT-Merkblatt für die Herstellung von Chloralkali
CASQA	California Stormwater Quality Association (Kalifornischer Verband für die Qualität von Niederschlagswasser)
CEFIC	EuropäischerRat der Chemieindustrie (von der französischen Bezeichnung „Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique“)
CEN	Europäisches Komitee für Normung (von der französischen Bezeichung „Comité Européen de Normalisation“)
CER-BVT-Merkblatt	BVT-Merkblatt für die Keramikherstellende Industrie
CFA	Continuous Flow Analysis
CMAS	Vollständig durchmischtes Belebungsverfahren
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf Sauerstoffmenge, die nötig ist für die Gesamtoxidation von organischen Stoffen in Kohlendioxid. BSB ist ein Indikator für die Massenkonzentration organischer Verbindungen
KOM	Europäische Kommission
CPI	Wellplattenabscheider
BVT-Merkblatt Abwasser- und Abgasbehandlung	BVT-Merkblatt über Abwasser- und Abgasbehandlung/-managementsysteme in der chemischen Industrie
DAF	Dissolved Air Flotation (Druckentspannungsflotation)
DDT	Dichlorodiphenyltrichloroethane / 1,1,1-Trichloro-2,2-bis-(*p*-chlorophenyl)ethan; ein Pestizid
DEFRA	Department for Environment, Food and Rural Affairs (UK) [Ministerium für Umwelt, Lebensmittel und Angelegenheiten des ländlichen Raums (Vereinigtes Königreich)]
DGF	Dissolved Gas Flotation (Begasungsflotation)
DIAL	Differentialabsorption LIDAR
DOC	Dissolved organic carbon (Gelöster organischer Kohlenstoff)
EG	Europäische Gemeinschaften

Abkürzung	Begriffsbestimmung
EC_X	Abflusskonzentration in Verdünnungswasser, die eine messbare negative Auswirkung auf X % der Testpopulation ausübt
EC_{50}	Abflusskonzentration in Verdünnungswasser, die eine messbare negative Auswirkung auf 50 % der Testpopulation ausübt.
ECETOC	European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals (Europäisches Zentrum für Ökotoxikologie und Toxikologie von Chemikalien)
ECM REF	Merkblatt zu ökonomischen und medienübergreifenden Effekten
EDTA	Ethylendiamintetracetat
EWG	Europäische Wirtschaftsgemeinschaft
EFS-BVT-Merkblatt	BVT-Merkblatt über Emissionen aus der Lagerung
EHS	Environment, health and safety (Umwelt- und Arbeitsschutz)
EIPPCB	European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (Europäisches Büro zur Vermeidung und Verminderung von Umweltverschmutzung)
EMAS	Eco-Management and Audit Scheme [System für das Umweltmanagement und die Umweltbetriebsprüfung; Öko-Audit] (Verordnung des Rats EG/761/2001)
EMFA	Energy and material flow analysis (Energie- und Stoffflussanalyse)
UMS	Umweltmanagementsystem
EOX	Extractable organically bound halogens (Extrahierbare organische Halogenverbindungen)
E-PRTR	European Pollutant Release and Transfer Register (Register zur Erfassung der Freisetzung und Verbringung von Schadstoffen)
ESA	European Sealing Association (Europäischer Dichtungsverband)
ESP	Elektrofilter, elektrostatischer Abscheider
ETBPP	Environmental Technology Best Practice Programme (Programm für beste Praktiken in der Umwelttechnologie)
EU	Europäische Union
FGD	Flue-gas desulphurisation (Rauchgasentschwefelung)
FIA	Fließinjektionsanalyse
FID	Flammenionisationsdetektor
FRP	Fibreglass-reinforced plastic (glasfaserverstärkter Kunststoff)
GAK	Granulierte Aktivkohle
GC	Gas-Chromatografie
HAP	Hazardous air pollutants (Gefährliche Luftschadstoffe)
HEAF	Schwebstoff-Filter
HEL	Higher explosive limit (obere Explosionsgrenze)
HEPA-Filter	HEPA-Filter
HEPES	4-(2-Hydroxyethyl)-1-Piperazinethan-Schwefelsäure
HMIP	Her Majesty's Inspectorate of Pollution (Königliche Inspektion für Umweltverschmutzung)
IAF	Induced air flotation (Ansaugentspannungsflotation) **oder** Internationales Akkreditierungsforum
ICP-MS	Inductively coupled plasma-mass spectrometry (induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie)
ICP-OES	Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (induktiv gekoppelte Plasma - optische Emissionsspektrometrie)
ICS BVT-Merkblatt	BVT-Merkblatt für Industriekühlsysteme
IED	Richtlinie über Industrieemissionen
IGF	Induzierte Gasflotation
IMPEL	EU-Netz für die Anwendung und Durchsetzung des Umweltrechts
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (Französisches Nationalinstitut für Industriesicherheit und Umweltschutz)
InfoMil	Niederländisches Informationszentrum für Umweltlizenzierung
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control (integrierte Verminderung und Vermeidung der Umweltverschmutzung)
ISO	International Organization for Standardization (Internationale Organisation für Normung)
LANUV NRW	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser

Abkürzung	Begriffsbestimmung
LCP-BVT-Merkblatt	BVT-Merkblatt für Großfeuerungsanlagen
LC_X	Letale Konzentration (Konzentration, bei der sich bei X% der Organismen innerhalb einer festgelegten Zeitspanne letale Folgen zeigen)
LC_{50}	Letale Konzentration (Konzentration, bei der sich bei 50% der Organismen innerhalb einer festgelegten Zeitspanne letale Folgen zeigen).
LDAR	Leak Detection And Repair (Leckageortungs- und Reparaturverfahren)
LEL	Lower explosive limit (untere Explosionsgrenze)
LID	Lowest ineffective dilution (niedrigste unwirksame Verdünnung). Numerischer Wert, der als (dimensionsloser) reziproker Verdünnungswert des Abwassers angegeben wird, bei dem keine Wirkungen beobachtet werden
LIDAR	(Light detection and ranging): eine dem Radar ähnliche Methode zur Entfernungsmessung
LLA	Lower limit of application (Untere Anwendungsgrenze)
LLE	Liquid/liquid extraction (flüssig/flüssig-Extraktion)
LOD	Limit of detection (Nachweisgrenze)
LOQ	Limit of quantification (Quantifizierungsgrenze)
LVIC-AAF-BVT-Merkblatt	BVT-Merkblatt für die Herstellung anorganischer Grundchemikalien: Ammoniak, Säuren und Düngemittel
LVIC-S-BVT-Merkblatt	BVT-Merkblatt für die Herstellung anorganischer Grundchemikalien - Feststoffe und andere (LVIC-S BVT-Merkblatt)
LVOC	Large volume organic chemicals (organische Grundchemikalien)
LVOC-BVT-Merkblatt	BVT-Merkblatt für die Herstellung von organischen Grundchemikalien
MBR	Membranbioreaktor
MF	Mikrofiltration (Membranverfahren, Abwasserabschnitt)
MGD	Million Gallons per Day
MTBE	Methyl *tert*-butylether
NMVOC	Flüchtige organische Verbindungen (ohne Methan)
MS	Massenspektrometrie
NF	Nanofiltration (Membranverfahren, Abwasserabschnitt)
NH_4-N	Ammonium (berechnet als N)
N_{inorg}	Gesamter anorganischer Stickstoff N_{inorg}, angegeben als N, umfasst freies Ammoniak und Ammonium (NH_4-N), Nitrite (NO_2-N) und Nitrate (NO_3-N)
NOAEC	No Observed adverse Effect concentration (Konzentration, bei der keine nachteilige Wirkung beobachtet wird
NO_2-N	Nitrit (berechnet als N)
NO_3-N	Nitrat (berechnet als N)
NOREC	North Ostrobothnia Regional Environment Centre (Regionales Umweltzentrum in Nord-Ostbottnien, FI)
NSCR	Non-selective catalytic reduction (Nicht Selektive katalytische Reduktion)
OFC	Organische Feinchemikalien
OFC-BVT-Merkblatt	BVT-Merkblatt für die Herstellung organischer Feinchemikalien
OSPAR	Übereinkommen von Oslo und Paris zum Schutz der Meeresumwelt des Nordostatlantiks
PAK	Pulver-Aktivkohle
PAH	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBT	Persistent, zur Bioakkumulation neigend und/oder toxisch
PCB	Polychlorbiphenyl
PCDD	Polychloriertes Dibenzodioxin
PCDF	Polychloriertes Dibenzofuran
EGW	Einwohnergleichwert, bezeichnet die biologisch abbaubare organische Fracht mit einem biochemischen Sauerstoffbedarf in fünf Tagen (BSB_5) von 60 g Sauerstoff pro Tag
PFOS	Perfluoroctansulfonat
PID	Photoionisationsdetektor
PM	Feinstaub

Abkürzung	Begriffsbestimmung
PM_X	In Luft aufgelöster Feinstaub, der klein genug ist, um einen größenselektierenden Lufteinlaß zu passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von X µm eine Abscheidewirksamkeit von 50 % aufweist
POL-BVT-Merkblatt	BVT-Merkblatt für die Herstellung von Polymeren
PO_4-P	Phosphat (berechnet als P)
PPI	Parallelplattenabscheider
PSA	Pressure-swing adsorption (Druckwechseladsorption)
PTFE	Polytetrafluorethen (Teflon)
PVC	Polyvinylchlorid
RADAR	(Radio detection and ranging) Funkermittlung und Entfernungsmessung
UO	Umkehrosmose (Membranverfahren, Abwasserabschnitt)
ROM REF	GFS-Referenzbericht über die Überwachung von Emissionen in Luft und Wasser aus IED-Anlagen
SCA	Specific collection area = Spezifischer Sammelbereich (ESP: Verhältnis der Elektrodensammelfläche zum Gasfluss: z.B. $m^2/(m^3/s)$ oder s/m)
SCR	Selective catalytic reduction = Selektive katalytische Reduktion (NO_X Reduktion)
SCWO	Supercritical water oxidation = überkritische Wasseroxidation
SEPA	Scottish **oder** Swedish Environmental Protection Agency = schottische oder schwedische Umweltschutzbehörde
SIC-BVT-Merkblatt	BVT-Merkblatt über die Herstellung anorganischer Spezialchemikalien
KMU	Kleine und mittlere Unternehmen
SNCR	Selective non-catalytic reduction = selktive nichtkatalytische Reduktion (NO_X Reduktion)
SOF	Solar occultation flux = Verfahren zur Überwachung der Sonneneinstrahlung
SPC	Statistical process control (Statistische Prozessüberwachung)
SPME	Solid-phase microextraction (Festphasenmikroextraktion)
SVI	Schlammvolumenindex: Volume in ml, das von 1 g Belebtschlamm nach dem Absetzen unter spezifizierten Bedingungen für eine spezifizierte Zeit belegt wird
TCEQ	Texas Commission on Environmental Quality (Texas-Kommission über Umweltqualität)
TKN	Total Kjehldahl nitrogen (Kjehldahl-Gesamtstickstoff). TKN, angegeben als N, umfasst freies Ammoniak und Ammonium (NH_4–N) und organische Stickstoffverbindungen
TN	Gesamtstickstoff TN, angegeben als N, umfasst freies Ammoniak und Ammonium (NH_4–N), Nitrite (NO_2–N), Nitrate (NO_3–N) und organische Stickstoffverbindungen
TOC	Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff TOC (Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff), angegeben als C, umfasst alle organischen Verbindungen
TSS	Total suspended solids (abfiltrierbare Stoffe) Massenkonzentration aller suspendierten Feststoffe, gemessen durch Filtration durch Glasfaserfilter und Gravimetrie, abfiltrierbare Stoffe AFS
TP	Gesamt Phosphor. TP, angegeben als P, enthält alle anorganischen oder organischen Phosphorverbindungen, gelöst oder an Partikel gebunden
TE	Toxische Einheit
TU_a	Akute toxische Einheit: entspricht $100/EC_{50}$
TE_c	Chronische toxische Einheit: entspricht 100/NOAEC oder LID
TWG	Technical Working Group (Technische Arbeitsgruppe) Sachverständigengruppe, die sich aus Vertretern der Mitgliedstaaten, der betroffenen Branchen, den Umweltschutz fördernden Nicht-Regierungsorganisationen und der Kommission für das Verfassen und für die Überarbeitung von BVT-Merkblättern zusammensetzt.
UASB-Verfahren/-Reaktor	Upflow Anaerobic Sludge Blanket process/reactor
UBA AT	Umweltbundesamt Österreich
UBA DE	Umweltbundesamt Deutschland
UF	Ultrafiltration
ULPA-Filter	Ultra-low penetration air filter = Hochleistungsfilter
UNSW	University of New South Wales (Australien)
US EPA	United States Environmental Protection Agency (Umweltschutzbehörde der USA).

Abkürzung	Begriffsbestimmung
UV	Ultraviolett
VCI	Verband der Chemischen Industrie e.V
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VFA	Volatile fatty acids (Volatile Fettsäuren)
VITO	Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (Flämisches Institut für Technische Forschung)
VOC	Flüchtige organische Verbindungen nach der Bestimmung dieses Begriffs in Artikel 3 Absatz 45 der IED-Richtlinie.
VOX	Volatile organically bound halogens (Flüchtige organisch gebundene Halogene)
VRU	Vapour recovery unit = Dämpferückgewinnungsanlage
GAB	Gesamtabwasserbewertung
WEF	Water Environment Federation
WI-BVT-Merkblatt	BVT-Merkblatt für Abfallverbrennung
WT-BVT-Merkblatt	BVT-Merkblatt für Abfallbehandlungsanlagen
Kläranlage	Kläranlage

VIII. Im vorliegenden Dokument häufig

verwendete Begriffe	Begriffsbestimmung
Aerobes Verfahren	Biologische Verfahren, die bei Anwesenheit von Sauerstoff stattfinden
Anaerobe Verfahren	Biologische Verfahren, die bei Abwesenheit eines gemeinsamen Elektronenakzeptors, wie Nitrat, Sulfat oder Sauerstoff stattfinden
Anoxische Verfahren	Biologische Verfahren, die in Gegenwart von Elektronenakzeptoren wie Nitrat oder Sulfat ablaufen, wenn kein Sauerstoff vorhanden ist.
Biologische Abbaubarkeit	Ausmaß, in dem ein organische Stoff von Mikroorganismen unter spezifischen Bedingungen abgebaut werden kann. Die biologische Abbaubarkeit wird normalerweise als Prozentsatz des abgebauten Stoffs angegeben
Biologische Nährstoffelimination	Elimination von Stickstoff und Phosphor in biologischen Behandlungsverfahren
Kolloide	Sehr kleine, fein verteilte Feststoffe, die aufgrund ihrer geringen Größe und elektrischen Ladung lange Zeit in einer Flüssigkeit dispergiert bleiben. Wenn die meisten Partikel im Wasser eine negative elektrische Ladung haben, neigen sie dazu, sich gegenseitig abzustoßen, wodurch sie daran gehindert werden, zu koagulieren und sich abzusetzen.
Übliche Techniken	Techniken, die gewöhnlich/häufig in der chemischen Industrie verwendet werden oder anwendbar sind.
Medienübergreifende Effekte	Relevante negative Umweltauswirkungen aufgrund der Umsetzung einer Technik [232, EU 2012]
Diffuse Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen	Nicht kanalisierte VOC-Emissionen, die aus „Flächenquellen“ (z.B. Becken) oder „Punktquellen“ (z.B. Rohrflansche) resultieren können.
Verdünnungsfaktor	Reziprokwert des Volumenanteils des Abwassers im Verdünnungswasser, in dem eine Toxizitätsprüfung durchgeführt wird (Beispiel: 250 ml Abwasser in einem Gesamtvolumen von 1 l entsprechen einem Verdünnungsfaktor von 4)
Staub	Gesamtpartikelmasse (in der Luft)
Abfluss	Abfallstrom (Abwasser oder Abgas), der aus einem Prozess, einer Anlage oder einem Standort abgeleitet wird.
Elution	Das Extrahieren eines Stoffs, der durch Waschen mit einem Lösungsmittel an einen anderen Stoff adsorbiert wird. Der bei der Elution als Lösungsmittel verwendete Stoff wird als Elutionsmittel bezeichnet. Die Lösemittellösung und der Stoff, der an einen anderen adsorbiert wurde, wird als Eluat bezeichnet.
Emission	Die von Punktquellen oder diffusen Quellen der Anlage ausgehende direkte oder indirekte Freisetzung von Stoffen, Erschütterungen, Wärme oder Lärm in die Luft, das Wasser oder den Boden (Artikel 3 Absatz 4 der IED)
Emissionsgrenzwert	Die im Verhältnis zu bestimmten spezifischen Parametern ausgedrückte Masse, die Konzentration und/oder das Niveau einer Emission, die in einem oder mehreren Zeiträumen nicht überschritten werden dürfen (Artikel 3 Absatz 5 der IED).
Abgas	Abgas aus einer Anlage, das mit gasförmigen Verbindungen verunreinigt ist, normalerweise mit niedrigen Konzentrationen.
End-of-Pipe Technik	Eine Technik, die die endgültigen Emissions- oder Verbrauchswerte reduziert, aber die grundlegende Funktionsweise des Kernprozesses nicht verändert. Synonyme sind „sekundäre Technik“ und „Minderungstechnik“; Antonyme sind „primäre Technik“ und „prozessintegrierte Technik“ (d.h. eine Technik, die in irgendeiner Weise die Funktionsweise des Kernprozesses verändert und dadurch die Rohemissions- oder Verbrauchswerte reduziert).
Abgas (Rauchgas)	Abgas, das durch einen Verbrennungsprozess erzeugt wird.
Diffuse VOC-Emissionen aus Punktquellen	Diffuse Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen aus „Punktquellen“
Organische Halogenverbindungen	Eine organische Verbindung, die mindestens ein Atom Brom, Chlor, Fluor oder Jod pro Molekül enthält.
Schwermetalle	Metalle mit einer Dichte von mehr als 4,5 g/ml.

verwendete Begriffe	Begriffsbestimmung
Anlage	Eine ortsfeste technische Einheit, in der eine oder mehrere der in Anhang I oder Anhang VII Teil 1 der IED genannten Tätigkeiten sowie andere unmittelbar damit verbundene Tätigkeiten am selben Standort durchgeführt werden, die mit den in den genannten Anhängen aufgeführten Tätigkeiten in einem technischen Zusammenhang stehen und die Auswirkungen auf die Emissionen und die Umweltverschmutzung haben können (Artikel 3 Absatz 3 der IED).
Nachweisgrenze	Geringste Menge eines Stoffs, die innerhalb einer angegebenen Konfidenzgrenze (oft mit einer Konfidenz von 95 %) von der Abwesenheit dieses Stoffs (ein Blindwert) unterschieden werden kann.
Nachspeisewasser	Wasser, das einem Prozess zugesetzt wird, um eine Reaktion zu starten oder aufrechtzuerhalten, eine Lösung herzustellen, Reaktionspartner zu mischen oder zu verdünnen.
Mineralisierung	Umwandlung eines organischen Stoffs in anorganische Stoffe (z.B. CO_2, Wasser, Ammoniak bei aerober Mineralisierung) als Folge mikrobieller Aktivität.
Nebel/Dunst	Eine Suspension von feinen Tropfen einer Flüssigkeit in einem Gas
Mutterlauge	Abwasserstrom, der direkt aus einer Synthese oder chemischen Reaktion entsteht und im Allgemeinen hohe Konzentrationen von Produkten, Ausgangsmaterial oder Nebenprodukten enthält.
Geruch	Geruch kann als eine Wahrnehmung festgelegt werden, bei der eine Reihe komplexer Prozesse beteiligt sind (neurosensorischer Prozess, kognitiver Prozess und amnestischer Prozess). Diese Wahrnehmung ergibt sich aus Wechselwirkungen zwischen der (in der Nasenhöhle gelegenen) olfaktorischen Schleimhaut und gasförmigen Stoffen, insbesondere flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) [195, ADEME 2009]
Geruchskonzentration	Die Konzentration einer Geruchsmischung wird konventionell als der Verdünnungsfaktor festgelegt, der bei einem Abwasser angewendet werden muss, damit dieses von 50 % der Menschen in einer Stichprobe der Bevölkerung nicht länger als duftend wahrgenommen wird. Die Geruchskonzentration an der Nachweisgrenze ist per Definition 1 ou_E/m^3 [195, ADEME 2009]
Geruchsintensität	Wert der Wahrnehmung für einen Reiz oberhalb der entsprechenden Erkennungsschwelle. Die Geruchsintensität wird durch eine Stichprobe von Personen bestimmt, indem der Grad der Geruchswahrnehmung im Abfluss mit Proben einer Geruchsreferenz (Butanol in verschiedenen Verdünnungsgraden) verglichen wird. [195, ADEME 2009]
Geruchsschwellenwert	Die Grenzkonzentration eines Stoffs in der Luft, unterhalb derer sein Geruch nicht wahrnehmbar ist [197, DEFRA 2010].
Feinstaub	Sammelbegriff für alle in Luft suspendierten festen oder flüssigen Partikel, einschließlich Staub, Rauch, Ruß, Pollen und Erdpartikel. Diese komplexe Mischung umfasst sowohl organische als auch anorganische Partikel und ist nach Größe, Zusammensetzung und Herkunft äußerst unterschiedlich. Feinstaub wird nach der Größe oft in zwei Hauptgruppen unterteilt. Die grobe Fraktion enthält die größeren Partikel mit einer Größe zwischen 2,5 und 10 µm ($PM_{2,5–10}$). Die Feinfraktion enthält die kleineren Partikel mit einer Größe bis zu 2,5 µm ($PM_{2,5}$). Die Partikel in der Feinfraktion, die kleiner sind als 0,1µm ($PM_{0,1}$) werden als Ultrafeinpartikel bezeichnet
Prozesswasser	Prozesswasser deckt den weiten Bereich von Kesselspeisewasser, Kühlwasser für Wärmetauscher oder Motoren, Verdünnung von Chemikalien usw. ab.
Refraktärer TOC oder CSB	Organische Fraktion von Schadstoffen in Abwässern, die in der konventionellen biologischen Behandlung nicht leicht abbaubar sind (während die CSB-Tests zeigen, dass sie chemisch oxidierbar sind) und/oder einen niedrigen Wert für das Verhältnis von biologischem Sauerstoffbedarf zu chemischem Sauerstoffbedarf (BSB/CSB) aufweisen.
Stöchiometrisches Verhältnis	Verhältnis zwischen der Menge eines in einer Reaktion verwendeten Reaktanten und der stöchiometrischen Menge, die für eine vollständige Reaktion erforderlich ist.
Stoff	Chemisches Element und seine Verbindungen, ausgenommen radioaktive Stoffe, genetisch veränderte Mikroorganismen und genetisch veränderte Organismen (Artikel 3 Absatz 1 der IED).

verwendete Begriffe	Begriffsbestimmung
Wesentliche Änderung	Eine Änderung der Beschaffenheit oder der Funktionsweise oder eine Erweiterung der Anlage, die erhebliche nachteilige Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit oder die Umwelt haben kann (Artikel 3 Absatz 9 der IED).
Flüchtige organische Verbindungen	Eine organische Verbindung und der Kreosotanteil, die bzw. der bei 293,15 K einen Dampfdruck von 0,01 kPa oder mehr hat oder unter den jeweiligen Verwendungsbedingungen eine entsprechende Flüchtigkeit aufweist (Artikel 3 Absatz 45 der IED).
Zeolithe	Aluminosilikat-Mineralien mit mikroporöser Struktur (Poren kleiner als 2 nm).

REFERENCES

[1] Metcalf and Eddy, *Wastewater Engineering - Treatment, Disposal, Reuse (3rd edition)*, McGraw-Hill International Editions, New York, 1991.

[2] CEFIC, *Facts and figures 2012 - The European chemicals industry in a worldwide perspective*, European Chemical Industry Council, 2012.

[3] Environment Agency (England and Wales), *Guidance for Operators and Inspectors of IPC Processes - Effluent Treatment Techniques*, Environment Agency (England and Wales), Bristol, 1997.

[4] Braun et al., *Biologische Abluftreinigung in Österreich - Stand und Zukunft biologischer Verfahren in der Abluftreinigung*, Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie (Sektion II), 1994.

[5] 'Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control)', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 334, 17.12.2010, pp. 17-119.

[6] VCI, *Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie - 22 Textheft - Umweltbereich Luft*, Fonds der Chemischen Industrie zur Förderung der Chemie und der Biologischen Chemie im Verband der Chemischen Industrie e.V., 1995.

[7] Joziasse and Pols, *Inventory of Treatment Techniques for Industrial Waste Water*, Netherlands Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment (RIZA), 1990.

[8] VDI, *VDI 3478:1996 Biological Waste Gas Purification: Bioscrubbers and Trickle Bed Reactors*, Verein Deutscher Ingenieure, 1996.

[9] BASF, *Verfahrenstechniken der Abgas-/Abluftbehandlung*, BASF Aktiengesellschaft, 1999.

[10] Rosenwinkel et al., 'Membranverfahren in der industriellen Abwasserbehandlung', *4. GVC-Abwasser-Kongreß 1999 - Verfahrenstechnik der Abwasser und Schlammbehandlung - additive und prozeßintegrierte Maßnahmen (Preprints Band 1)*, Verein Deutscher Ingenieure (VDI), 1999, Congress Centrum, Bremen.

[11] InfoMil, *Dutch Notes on Waste Gas Treatment*, Information Centre for Environmental Licensing, The Hague, 1999.

[12] ETBPP, *Solvent Capture for Recovery and Re-use from Solvent-laden Gas Streams*, Environmental Technology Best Practice Programme, 1996.

[13] CEFIC, *Contribution to the drawing up of the original CWW BREF: IPPC BAT Reference Document - Waste Water/Waste Gas Treatment*, European Chemical Industry Council, 1999.

[14] Hydrocarbon Processing, 'Environmental Processes '98', *Hydrocarbon Processing*, 1998, pp. 71-118.

[15] CEFIC, *The chemical industry in Europe: Towards sustainability - 2011/12 Report*, European Chemical Industry Council, 2012.

[16] E-PRTR, European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR), 2013.

[17] US Navy, *Joint Service Pollution Prevention Technical Library*, United States Naval Facilities Engineering Service Center, 1998.

[18] Kaiser and Lehner, 'Wertstoffe gewinnen - Dampf- und Luftstrippung zur Rückgewinnung von Ammoniak aus Abwasser', *Verfahrenstechnik*, Vol. 33, No 3, 1999, pp. 20-23.

[19] HMIP, *Pollution Abatement Technology for Particulate and Trace Gas Removal*, Her Majesty's Inspectorate of Pollution, Bristol, 1994.

[20] HMIP, *Pollution Abatement Technology for the Reduction of Solvent Vapour Emissions*, Her Majesty's Inspectorate of Pollution, Bristol, 1994.

[21] Kunz, *Behandlung von Abwasser (2nd edition)*, Vogel Verlag, Würzburg, 1990.

[22] BMU/LAWA, *Chemische Industrie - Hinweise und Erläuterungen zu Anhang 22 der Abwasserverordnung*, Bundesanzeiger Verlag, Köln, 2000.

[23] Eurostat, Statistics Database, 2013.

[24] InfoMil, *Dutch Notes on BAT for the Large Volume Organic Chemical Industry*, Information Centre for Environmental Licensing, The Hague, 2000.

[25] Plinke et al., 'Catalytic Filtration – Dioxin Destruction in a Filter Bag', *American Institute of Chemical Engineers 2000 spring national meeting*, 2000, Atlanta, Georgia.

[26] Linnhoff et al., *Intelligent Networking of Process Waste Water Streams in the Chemical Industry*, Linnhoff March, 1998.

[27] US EPA, *Technical Support Document for Water Quality-based Toxics Control*, United States Environmental Protection Agency, 1991.

[28] 'Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy', *Official Journal of the European Communities*, Vol. L 327, 22.12.2000, pp. 1-72.

[29] US EPA, *Compilation of Air Pollutant Emission Factors - Volume 1: Stationary Point and Area Sources - Section 7.1: Organic Liquid Storage Tanks (AP-42, 5th edition)*, United States Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, 1995.

[30] US EPA, *User's Guide to TANKS - Storage Tank Emissions Calculation Software Version 4.0*, United States Environmental Protection Agency, 1999.

[31] Kemmer, *The Nalco Water Handbook (2nd edition)*, McGraw-Hill, 1988.

[32] ETBPP, *Cost-effective Separation Technologies for Minimising Wastes and Effluents*, Environmental Technology Best Practice Programme, 1996.

[33] ETBPP, *Cost-effective Membrane Technologies for Minimising Wastes and Effluents*, Environmental Technology Best Practice Programme, 1997.

[34] HMIP, *Guidance on Effective Flaring in the Gas, Petroleum, Petrochemical and Associated Industries*, Her Majesty's Inspectorate of Pollution, 1993.

[35] De Maagd, 'Bioaccumulation tests applied in whole effluent assessment: A review', *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 19, No 1, 2000, pp. 25-35.

[36] NOREC, *Contribution to the drawing up of the original CWW BREF: Examples of Waste Water and Waste Gas Treatment in the Chemical Industry in Finland*, North Ostrobothnia Regional Environment Centre, 2000.

[37] Giesen and van der Molen, *The Crystalactor®: Waste Water Treatment by Crystallisation without Waste Production*, DHV Water BV, 1996.

[38] Biothane, *Only nature can achieve perfection*, Biothane Systems International, 2000.

[39] Buisman, 'Biological Zinc and Sulphate Removal from Waste Water', *Conference on Progress in man-made fibres*, Gothenburg, 1991.

[40] de Vegt and Buisman, 'Sulphur Compounds and Heavy Metal Removal Using Bioprocess Technology', *The 1996 TMS Annual Meeting and Exhibition*, Garry W. Warren, 1996, Warrendale/Pennsylvania.

[41] Bayer, *Contribution to the drawing up of the original CWW BREF: Wastewater Treatment Plants of Bayer AG*, Bayer AG, 2000.

[42] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Paper/Nonwoven Filter: High Efficiency Particle Air (HEPA) Filter, Ultra Low Penetration Air (ULPA) Filter*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[43] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Cyclones*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[44] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Settling Chambers*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[45] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Fiber-Bed Scrubber*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[46] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Impingement-Plate/Tray-Tower Scrubber*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[47] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Orifice Scrubber*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[48] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Packed-Bed/Packed-Tower Wet Scrubber*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[49] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Spray-Chamber/Spray-Tower Wet Scrubber*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[50] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Venturi Scrubber*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[51] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Catalytic Incinerator*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[52] US EPA, *AP 42, Fifth Edition, Volume I, Chapter 13: Miscellaneous Sources - Industrial Flares*, United States Environmental Protection Agency, 1995, p. 5.

[53] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Incinerator - Recuperative Type*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[54] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Regenerative Incinerator*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[55] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Thermal Incinerator*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[56] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Fabric Filter: Mechanical Shaker Cleaned Type, Mechanical Shaker Cleaned Type with Sonic Horn Enhancement*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[57] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Fabric Filter - Pulse-Jet Cleaned Type*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[58] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Fabric Filter: Reverse Air Cleaned Type, Reverse Air Cleaned Type with Sonic Horn Enhancement, Reverse-Jet Cleaned Type*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[59] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Dry Electrostatic Precipitator (ESP) - Wire-Pipe Type*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[60] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Dry Electrostatic Precipitator (ESP) – Wire-Plate Type*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[61] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Wet Electrostatic Precipitator (ESP) – Wire-Pipe Type*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[62] US EPA, *Air Pollution Control Technology Fact Sheet - Wet Electrostatic Precipitator (ESP) – Wire-Plate Type*, United States Environmental Protection Agency, 2003.

[63] VITO, *WASS-Technieken (WAterzuiverings Selectie Systeem) (Water Treatment System Selection)*, Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (Flemish Institute for Technological Research), 2010.

[64] Hartung, 'Applying Quality Methods to Wastewater Treatment', *TAPPI Journal*, Vol. 76, No 1, 1993.

[65] OSPAR, *OSPAR Background Document Concerning the Elaboration of Programmes and Measures Relating to Whole Effluent Assessment*, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, 2000.

[66] 'Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 353, 31.12.2008, pp. 1-1355.

[67] Ullmann's, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (6th edition)*, 2000.

[68] UBA AT, *Contribution to the drawing up of the original CWW BREF: Formaldehyde*, Umweltbundesamt (Austrian Federal Environment Agency), 2000.

[69] US EPA, *CATC Technical bulletin - Choosing an Adsorption System for VOC: Carbon, Zeolite or Polymers?*, United States Environmental Protection Agency, 1999.

[70] EC, 'Directive 2006/7/EC of the European Parliament and of the Council of 15 February 2006 concerning the management of bathing water quality and repealing Directive 76/160/EEC', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 64, 4.3.2006, 2006, pp. 37-51.

[71] US EPA, *Control and Pollution Prevention Options for Ammonia Emissions*, United States Environmental Protection Agency, 1995.

[72] VDI, *VDI 2578:1999 Emission Control - Glassworks*, Verein Deutscher Ingenieure (VDI), 1999.

[73] Sackewitz, 'Luftstrippverfahren zur Teilstrombehandlung - Betriebserfahrungen auf den Kläranlagen Göttingen und Cuxhaven', *Umwelt*, Vol. 29, No 4, 1999, pp. 16-18.

[74] Environmental Alliance (UK), *Managing Fire Water and Major Spillages*, Environment Agency for England and Wales, Scottish Environment Protection Agency (SEPA), and Environment and Heritage Service for Northern Ireland, 2000.

[75] Environmental Alliance (UK), *Pollution Incident Response Planning*, Environment Agency for England and Wales, Scottish Environment Protection Agency (SEPA), and Environment and Heritage Service for Northern Ireland, 2000.

[76] Ecker and Winter, *Stand der Technik bei Raffinerien im Hinblick auf die IPPC Richtlinie*, Umweltbundesamt (Austrian Federal Environment Agency), Vienna, 2000.

[77] US EPA, Brief Descriptions of Air Pollution Control Technologies, 2001.

[78] Karl, 'Neue Festbettbiologie reinigt schwierige Abwässer', *UmweltMagazin*, 2000, pp. 48-49.

[79] US EPA, *Protocol for Equipment Leak Emission Estimates*, United States Environmental Protection Agency, 1995.

[80] World Oil Magazine, 'Successful Field Trials Lead to Enclosed Burner Application', *World Oil Magazine*, Vol. 221, No 8, 2000.

[81] IMPEL, *Diffuse VOC Emissions*, European Union Network for the Implementation and Enforcement of Environmental Law, 2000.

[82] Seow, *Fire Fighting Foams with Perfluorochemicals - Environmental Review*, Department of Environment and Conservation Western Australia, 2013.

[83] TI, *Waterzuivering (Water purification)*, Technologisch Instituut - Genootschap Milieutechnologie, 2007.

[84] 'Council Directive 89/391/EEC of 12 June 1989 on the introduction of measures to encourage improvements in the safety and health of workers at work', *Official Journal of the European Communities*, Vol. L 183, 29.6.1989, pp. 1-8.

[85] CEFIC, *Contribution to the drawing up of the original CWW BREF: Monitoring of Emissions - Definitions*, European Chemical Industry Council, 2000.

[86] Sedlak, *Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater - Principles and Practice (2nd edition)*, CRC Press, New York, 1991.

[87] UBA DE, *German comments on the first draft of the original CWW BREF*, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 2000.

[88] Mulder, 'Energy Requirements in Membrane Separation Processes', *Membrane Processes in Separation and Purification*, 1994, pp. 445-475.

[89] Sawyer et al., *Chemistry for Environmental Engineering and Science (5th edition)*, McGraw Hill, 2003.

[90] INERIS, *Contribution to the drawing up of the original CWW BREF: The Membrane Bioreactor*, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, 2001.

[91] INERIS, *Contribution to the drawing up of the original CWW BREF: The Biofilter for Industrial Waste Water Treatment*, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, 2001.

[92] InfoMil, *Dutch Notes on BAT for the Production of Nitric Acid*, Information Centre for Environmental Licensing, The Hague, 1999.

[93] VCI, *Handlungsziele für die Abwässer der chemischen Industrie*, Verband der Chemischen Industrie e.V., 2000.

[94] Bekaert, *CEB - Clean Enclosed Burner*, Bekaert CEB Technologies, 2012.

[95] Parftec, *The KN-filter - An all-metal cake filtration system for the more arduous gaseous emission control application*, Parftec Limited, 1999.

[96] Neumann et al., 'Einsatz der BAYER-Hochleistungs-Flotationstechnik als zusätzliche Verfahrensstufe der Klärtechnik ', *4. GVC-Abwasser-Kongreß 1999 - Verfahrenstechnik der Abwasser und Schlammbehandlung - additive und prozeßintegrierte Maßnahmen (Preprints Band 1)*, Verein Deutscher Ingenieure (VDI), 1999, Congress Centrum, Bremen.

[97] Braun et al., *Verbesserung der Einleiterüberwachung durch die Einführung der Meßgrößen TOC, TNb und Pges-ICP (Improvement of emission monitoring by introducing the parameters TOC, TNb and Ptot-ICP)*, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 1999.

[98] Biener et al., 'Verfahrenstechnik der Abwasser und Schlammbehandlung - additive und prozeßintegrierte Maßnahmen (Preprints)', *4. GVC-Abwasser-Kongreß 1999 - Verfahrenstechnik der Abwasser und Schlammbehandlung - additive und prozeßintegrierte Maßnahmen (Preprints Band 1)*, Verein Deutscher Ingenieure (VDI), 1999, Congress Centrum, Bremen.

[99] CEN, *EN 25663:1993 Water quality - Determination of Kjeldahl nitrogen - Method after mineralization with selenium (ISO 5663:1984)*, 1993.

[100] ISO, *ISO TS 20281:2006 Water quality - Guidance on statistical interpretation of ecotoxicity data*, 2006.

[101] COM, *JRC Reference Report on Monitoring of Emissions to Air and Water from IED installations (ROM REF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2016.

[102] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids, Fertilisers (LVIC-AAF BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2007.

[103] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and Others Industry (LVIC-S BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2007.

[104] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Large Volume Organic Chemicals Industry (LVOC BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2003.

[105] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Organic Fine Chemicals (OFC BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.

[106] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Polymers (POL BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2007.

[107] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Speciality Inorganic Chemicals (SIC BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2007.

[108] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration (WI BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.

[109] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Waste Treatments Industries (WT BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.

[110] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Chlor-alkali (CAK BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2014.

[111] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants (LCP BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.

[112] COM, *Reference Document on Economics and Cross-Media Effects (ECM REF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.

[113] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document on Emissions from Storage (EFS BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.

[114] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Industrial Cooling Systems (ICS BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2001.

[115] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Glass (GLS BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2013.

[116] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas (REF BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2015.

[117] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document in the Ceramic Manufacturing Industry (CER BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2007.

[118] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Food, Drink and Milk Industries (FDM BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.

[119] Pignatello et al., 'Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 36, No 1, 2006, p. 1–84.

[120] Gaucher and Dolladille, 'Conventions on multi-operator sites: an efficient risk management tool', *4th Global Congress on Process Safety*, New Orleans (US), 2008.

[121] ESA, *Sealing Technology - BAT guidance notes*, European Sealing Association, 2005.

[122] INERIS, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Emissions diffuses / fugitives au niveau des installations de traitement des effluents liquides*, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, 2009.

[123] Tarr, *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants - Environmental and Industrial Applications*, CRC Press, New York, 2003.

[124] Euro Chlor, *Guidelines for making a mercury balance in a chlorine plant*, 2010.

[125] UBA DE, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Avoiding fugitive VOC emissions from flanged joints*, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 2009.

[126] EU, 'Directive 2014/34/EU of the European Parliament and of the Council of 26 February 2014 on the harmonisation of the laws of the Member States relating to equipment and protective systems intended for use in potentially explosive atmospheres (recast)', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 96, 29.3.2014, 2014, pp. 309-356.

[127] US EPA, 'Alternative work practice to detect leaks from equipment', *Federal Register*, Vol. 73, No 246, 2008, pp. 78199-78219.

[128] Unden, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Whole Effluent Assessment (WEA)*, Swedish Environmental Protection Agency (SEPA), 2009.

[129] OSPAR, *Practical guidance document on whole effluent assessment*, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, 2007.

[130] OSPAR, *OSPAR Practical Study 2005 on Whole Effluent Assessment*, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, 2007.

[131] EC, 'Directive 1999/92/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 1999 on minimum requirements for improving the safety and health protection of workers potentially at risk from explosive atmospheres (15th individual Directive within the meaning of Article 16(1) of Directive 89/391/EEC)', *Official Journal of the European Communities*, Vol. L 23, 28.1.2000, 1999, pp. 57-64.

[132] CEFIC, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Whole Effluent Assessment - Case study on WEA of a chemical manufacturing site of pharmaceutical ingredients*, European Chemical Industry Council, 2009.

[133] ECETOC, *Whole Effluent Assessment - ECETOC Technical Report No. 94*, European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, 2004.

[134] LANUV NRW, *Contribution to the first review of the CWW BREF: BAT example site: EMS/Waste water register*, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, 2008.

[135] LANUV NRW, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Compilation of Biotest Results from Waste Water Effluents of the Chemical Industry*, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, 2009.

[136] John Zink, *Denoxation Technologies*, John Zink Keu GmbH, 2008.

[137] LAWA, *Contribution to the first review of the CWW BREF: NITREA®-process*, Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser, 2008.

[138] UNSW, *Membrane Bioreactor for Wastewater Treatment*, University of New South Wales, 2009.

[139] COHIBA, *Whole effluent assessment - Proposed recommendations for the use of toxicity limits*, EU project: Control of hazardous substances in the Baltic Sea region, 2010.

[140] CEFIC, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Fugitive Emissions*, European Chemical Industry Council, 2008.

[141] VITO, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Flares*, VITO (Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek) (Flemish Institute for Technological Research), 2009.

[142] Akerodolu and Sonibare, 'A review of the usefulness of gas flares in air pollution control', *Management of Environmental Quality*, Vol. 15, No 6, 2004, pp. 574-583.

[143] US Army, *Engineering and Design - Landfill Off-Gas Collection and Treatment Systems*, US Army Corps of Engineers, 2008.

[144] Levy et al., 'Reducing Emissions From Plant Flares', *Air and Waste Management Association Annual Conference*, 2006, New Orleans.

[145] EU, 'Directive 2012/18/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on the control of major-accident hazards involving dangerous substances, amending and subsequently repealing Council Directive 96/82/EC', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 197, 24.7.2012, 2012, pp. 1-37.

[146] TOTAL, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Whole Effluent Assessment (WEA)*, TOTAL Petrochemicals France, 2009.

[147] FMC, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Waste Water Treatment Techniques - OHP: Humid Oxidation with Hydrogen Peroxide*, FMC-Foret, 2008.

[148] Degrémont SUEZ, *Water Treatment Handbook, Volume 2*, Lavoisier, 2007.

[149] ATOFINA et al., *Charte Hygiène, Sécurité et Environnement pour la plate-forme de Villers Saint Paul*, 2003.

[150] Seitzinger and Sanders, 'Contribution of dissolved organic nitrogen from rivers to estuarine eutrophication', *Marine Ecology Progress Series*, Vol. 159, 1997, pp. 1-12.

[151] Anastas and Warner, *Green Chemistry - Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.

[152] Schippers et al., *Integrated membrane systems*, AWWA Research Foundation and American Water Works Association, 2004.

[153] Maguin, *Contribution to the first review of the CWW BREF: CerCat (Ceramic and Catalytic) flue gas treatment process*, 2008.

[154] Startin, *The application of catalytic filter media for the removal of multiple pollutants from process waste gases*, Madison Filter Ltd., 2008.

[155] Paillier, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Technologies émergentes - Photocatalysis technology*, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, 2008.

[156] Grandi, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Management of plant modifications*, 2008.

[157] ADEME, *Nitrogen Oxides (NO and NO2) and N2O emissions from nitric acid workshops - Synthesis of a technical-economic feasibility study regarding the possibility of reducing*

emission in French installations, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, 2003.

[158] Nash, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Sulphate removal from waste waters*, Environment Agency (England and Wales), 2008.

[159] Baig, 'Overview of ozone-based technologies for industrial water treatment: from basics to applications', *European Conference on Efficient Use of Water Resources in Industry*, Frankfurt, 2006.

[160] CEFIC, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Facts and figures about the dry sodium bicarbonate flue-gas cleaning process*, European Chemical Industry Council, 2009.

[161] WEF, *Industrial Wastewater Management, Treatment and Disposal (3rd edition)*, Water Environment Federation, 2008.

[162] CEFIC, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Suggested changes for the sections on wet scrubbing and dry sorbent injection*, European Chemical Industry Council, 2009.

[163] CEFIC, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Emerging Technologies – Immobilised Photocatalysis*, European Chemical Industry Council, 2009.

[164] Dewil et al., 'Ultrasonic Treatment of Waste Activated Sludge', *Environmental Progress*, Vol. 25, No 2, 2006, pp. 121-128.

[165] Fernández-Ulloa, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Naturally improved microorganisms to treat refractory TOC/COD*, ECO-solution France, 2009.

[166] US EPA, *Evaluation of Energy Conservation Measures for Wastewater Treatment Facilities*, United States Environmental Protection Agency, 2010.

[167] ADEME, *Les techniques de désulfuration des procédés industriels*, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, 1999.

[168] COM, *M/514: Standardisation mandate to CEN, CENELEC and ETSI under Directive 2010/75/EU for a European standard method to determine fugitive and diffuse emissions of volatile organic compounds (VOC) from certain industrial sources to the atmosphere*, European Commission, Directorate-General for Environment, 2012.

[169] TCEQ, '2015 Emissions Inventory Guidelines - Appendix A - Technical Supplements - Technical Supplement 4: Flares', *Texas Commission on Environmental Quality*, 2016.

[170] IAF, International Accreditation Forum website, 2010.

[171] WEF, *Energy Conservation in Water and Wastewater Facilities - Manual of Practice 32*, Water Environment Federation, 2009.

[172] CEN, *EN ISO 14001:2015 Environmental management systems – Requirements with guidance for use (ISO 14001:2015)*, 2015.

[173] 'Regulation (EC) No 1221/2009 of the European Parliament and of the Council of 25 November 2009 on the voluntary participation by organisations in a Community eco-management and audit scheme (EMAS), repealing Regulation (EC) No 761/2001 and Commission Decisions 2001/681/EC and 2006/193/EC', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 342, 22.12.2009, pp. 1-45.

[174] CEFIC, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Cefic proposal - Handling of VOC emissions in BREFs*, European Chemical Industry Council, 2011.

[175] VITO, *LUSS (Luchtzuiveringstechnieken) - Bioscrubbers*, VITO (Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek) (Flemish Institute for Technological Research), 2009.

[176] Schenk et al., *Fact sheets on air emission abatement techniques*, Information Centre for Environmental Licensing (InfoMil), The Hague, 2009.

[177] van Berkel, 'Information on wet scrubbers for gas removal', Personal Communication, 2010.

[178] Yates et al., 'N2O formation in the ammonia oxidation and in the SCR process with V2O5-WO3 catalysts', *Catalysis Today*, Vol. 107-108, 2005, pp. 120-125.

[179] UBA DE, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Muffle and shielded combustion chamber*, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 2009.

[180] UBA DE, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Biofilter*, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 2009.

[181] UBA DE, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Thermal regenerative waste-gas incineration plant*, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 2009.

[182] Martin, 'Information on the biofiltration technique', Personal Communication, 2010.

[183] UBA DE, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Complex thermal waste-gas incineration plant*, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 2009.

[184] UBA DE, *Contribution to the first review of the CWW BREF: BREF data collection on central waste gas treatment plants*, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 2009.

[185] UBA DE, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Central waste gas treatment - German example plant 1*, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 2009.

[186] UBA DE, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Central waste gas treatment - German example plant 2*, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 2009.

[187] UBA DE, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Central waste gas treatment - German example plant 3*, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 2009.

[188] UBA DE, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Central waste gas treatment - German example plant 4*, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 2009.

[189] de Borman, 'Information on an ESP revamp project', Personal Communication, 2010.

[190] UBA DE, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Combined incineration of liquid waste and waste gas - German example plant 1*, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 2009.

[191] UBA DE, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Combined incineration of liquid waste and waste gas - German example plant 2*, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 2009.

[192] UBA DE, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Emissions from thermal oxidiser equipment*, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 2009.

[193] UBA AT, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Combined electrochemical oxidation processes*, Umweltbundesamt (Austrian Federal Environment Agency), 2009.

[194] Martínez-Huitle and Ferro, 'Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes', *Chemical Society Reviews*, Vol. 35, No 12, 2006, pp. 1324-1340.

[195] ADEME, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Summary on the topic 'odour pollution'*, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, 2009.

[196] ADEME, *Pollutions Olfactives - Origine, Legislation, Analyse, Traitement*, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, Paris, 2005.

[197] DEFRA, *Odour guidance for local authorities*, Department for Environment, Food and Rural Affairs, 2010.

[198] Schlegelmilch et al., 'Odour management and treatment technologies: An overview', *Waste Management*, Vol. 25, No 9, 2005, pp. 928-939.

[199] Fogarty and Curran, *Optimisation of biofilters at a rendering plant*, University College Dublin, 2005.

[200] Wang et al., 'Review of Biofiltration - Effect of Support Media on Biofilter Performance', *89th Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association*, Nashville, Tennessee, 1996.

[201] Environment Agency (England and Wales), *Odour management plans for waste handling facilities*, Environment Agency (England and Wales), 2010.

[202] Capelli et al., 'Predicting odour emissions from wastewater treatment plants by means of odour emission factors', *Water Research*, Vol. 43, No 7, 2009, pp. 1977-1985.

[203] Van Hoof et al., 'Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol', *Separation and Purification Technology*, Vol. 37, No 1, 2004, pp. 33-49.

[204] Environment Agency (England and Wales), *Additional guidance for H4 odour management - How to comply with your environmental permit*, Environment Agency (England and Wales), 2011.

[205] INERIS, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Monitoring of odour emissions - Electronic noses*, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, 2009.

[206] Peris and Escuder-Gilabert, 'A 21st century technique for food control: Electronic noses', *Analytica Chimica Acta*, Vol. 638, No 1, 2009, pp. 1-15.

[207] INERIS, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Odour concentration determination by human noses*, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, 2009.

[208] INERIS, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Assessment of annoyance caused by odours - Community survey by a committee of residents - 'Odours observatory'*, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, 2009.

[209] Energy Institute, *Protocol for the estimation of petroleum refinery process plant fugitive VOC emissions*, 2010.

[210] El-Bourawi et al., 'A framework for better understanding membrane distillation separation process', *Journal of Membrane Science*, Vol. 285, No 1-2, 2006, pp. 4-29.

[211] US EPA, *VOC Fugitive Losses: New Monitors, Emission Losses, and Potential Policy Gaps - US EPA 2006 International Workshop*, United States Environmental Protection Agency, 2006.

[212] Suffet and Rosenfeld, 'The anatomy of odour wheels for odours of drinking water, wastewater, compost and the urban environment', *Water Science & Technology*, Vol. 55, No 5, 2007, pp. 335-344.

[213] CEFIC, *Comments on working draft 24 Feb 2009*, European Chemical Industry Council, 2009.

[214] Sutherland, 'Water and sewage: The membrane bioreactor in sewage treatment', *Filtration & Separation*, Vol. 44, No 7, 2009, pp. 18, 20-22.

[215] INERIS, *Evaluation de méthodes optiques de détection et de mesure des émissions diffuses de COV de sites de raffinage et de pétrochimie (Evaluation of optical detection and quantification methods for diffuse VOC emissions from refineries and petrochemical sites)*, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, 2010.

[216] Viavattene et al., *Cost implications of different source control treatment options: Industrial treatment and storm water BMP*, Middlesex University, 2010.

[217] RP Freiburg, *Contribution to the first review of the CWW BREF: (Central) Balancing of flows and pollution loads/concentrations*, Regierungspräsidium Freiburg, 2009.

[218] INERIS, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Membrane Bioreactor (MBR) Study - Sanofi-Chimie-Aramon*, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, 2010.

[219] CEN, *EN 13725:2003 Air quality - Determination of odour concentration by dynamic olfactometry*, 2003.

[220] INERIS, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Assessment of odour intensity*, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, 2009.

[221] US EPA, *Storm Water - Technology Fact Sheet - Sand Filters*, United States Environmental Protection Agency, 1999.

[222] CWW TWG, *Compilation of the data sent in the questionnaires on Waste Water Treatment Plants (WWTP)s for the first review of the CWW BREF*, Technical Working Group for the review of the CWW BREF, 2013.

[223] Pall Corporation, *Pall gas solid separation systems - Advanced metal and ceramic filter systems for critical gas solid separation processes*, 2009.

[224] RP Freiburg, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Odour (and other gaseous) emissions from waste water treatment plants*, Regierungspräsidium Freiburg, 2009.

[225] Schafer, *Odor control in wastewater treatment plants*, American Society of Civil Engineers (ASCE), 1995.

[226] US EPA, *Combined Sewer Overflow - Technology Fact Sheet - Retention Basins*, United States Environmental Protection Agency, 1999.

[227] CWW TWG, *Compilation of TWG comments on Draft 1 of the revised CWW BREF*, Technical Working Group for the review of the CWW BREF, 2009.

[228] CWW TWG, *Compilation of TWG comments on Draft 2 of the revised CWW BREF*, Technical Working Group for the review of the CWW BREF, 2011.

[229] US EPA, *Emission Inventory Improvement Program - Volume II: Chapter 16 - Methods for Estimating Air Emissions from Chemical Manufacturing Facilities*, United States Environmental Protection Agency, 2007.

[230] US EPA, *Municipal Nutrient Removal Technologies Reference Document - Volume 1 - Technical Report*, United States Environmental Protection Agency, 2008.

[231] US EPA, *Emerging Technologies for Wastewater Treatment and In-Plant Wet Weather Management*, United States Environmental Protection Agency, 2008.

[232] EU, 'Commission Implementing Decision (2012/119/EU) of 10 February 2012 laying down rules concerning guidance on the collection of data and on the drawing up of BAT reference documents and on their quality assurance referred to in Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council on industrial emissions', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 63, 2.3.2012, 2012, pp. 1-39.

[233] Oldcastle, *Oil-Water Separators for surface runoff treatment - Guidelines for Design, Installation and Operation*, Oldcastle Precast Inc., 1996.

[234] US EPA, *Wastewater - Technology Fact Sheet - Chemical Precipitation*, United States Environmental Protection Agency, 2000.

[235] CASQA, *California Stormwater BMP Handbook - TC-40 - Media Filter*, California Stormwater Quality Association, 2003.

[236] Bai et al., 'Non-thermal Plasmas Chemistry as a Tool for Environmental Pollutants Abatement', *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, pp. 117-136.

[237] FTU, 'Cold plasma - The Innovative Answer to Odor Control in the Food and Feed Industry', *Feed Technology Update*, Vol. 2, No 1, 2007, pp. 13-16.

[238] Freund, 'Information on flares', Personal Communication, 2010.

[239] Hage, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Vane-cage scrubbers and metal filters*, 2009.

[240] Weilert, 'Wet ESP vs. Sorbent Injection for SO3 Control', *Proceedings of the Combined Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium 2004*, Washington, DC, 2006.

[241] US EPA, *Wastewater - Technology Fact Sheet - Ammonia Stripping*, United States Environmental Protection Agency, 2000.

[242] VEOLIA, *BIOSEP - Bioréacteur à membranes immergées*, VEOLIA WATER, 2010.

[243] SIEMENS, *Xpress Membrane Bioreactor Packaged Plants*, SIEMENS Water technologies, 2007.

[244] Klaassen et al., 'Membrane contactor applications', *Desalination*, Vol. 224, No 1-3, 2007, pp. 81-87.

[245] Klaassen et al., 'Membrane Contactors in Industrial Applications', *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 83, No 3, 2005, pp. 234-246.

[246] EIPPCB, *Figures prepared for the first review of the CWW BREF*, 2014.

[247] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document in the Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector (CWW BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2003.

[248] UBA DE, *Contribution to the drawing up of the original CWW BREF: High-pressure wet oxidation and membrane technology*, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 1999.

[249] BARPI, *Base de données ARIA (Analyse, Recherche et Information sur les Accidents)*, Bureau of Risk Analysis and Industrial Pollution, 2016.

[250] Ullmann's, 'Air, 7. Waste Gases, Separation and Purification', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (7th edition, electronic release)*, 2011.

[251] Ullmann's, 'Wastewater', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (6th edition)*, 2000.

[252] Ullmann's, 'Environmental Management in the Chemical Industry', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (7th edition, electronic release)*, 2012.

[253] Ullmann's, 'Filtration, 2. Equipment', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (7th edition, electronic release)*, 2009.

[254] Ullmann's, 'Filtration, 1. Fundamentals', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (7th edition, electronic release)*, 2009.

[255] Ullmann's, 'Waste, 5. Recycling', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (7th edition, electronic release)*, 2011.