

Hinweise und Erläuterungen
zu Anhang 27
*-Behandlung von Abfällen durch chemische und
physikalische Verfahren (CP-Anlagen) sowie
Altölaufbereitung-
der Abwasserverordnung*

Stand 26.11.2007

Nur für den Dienstgebrauch

Inhaltsverzeichnis

1	Anwendungsbereich.....	3
2	Abwasseranfall und Abwasserbehandlung	3
2.1	<i>Herkunft, Menge und Beschaffenheit des Rohabwassers.....</i>	3
2.1.1	Altölvorbehandlung und -aufarbeitung	3
2.1.2	Behandlung von Abfällen durch chemische und physikalische Verfahren	5
2.1.3	Regeneration von Ionenaustauschern und Adsorptionsmaterialien	15
2.1.4	Innenreinigung von Behältern und Behältnissen nach Lagerung und Transport	16
2.1.5	Flüssige Schiffsabfälle (Bilgenwasser, Slops und Ballastwasser)	18
2.2	<i>Abwasservermeidungs- und Abwasserbehandlungsverfahren.....</i>	18
2.2.1	Verdampfung.....	19
2.2.2	Verbrennung.....	21
2.2.3	Strippen.....	21
2.2.4	Adsorption an Aktivkohle.....	22
2.2.5	Membranverfahren.....	22
2.2.6	Chemische Oxidation.....	23
2.2.7	Entgiftung von Chromat, Cyanid und Nitrit.....	24
2.2.8	Fällung/Flockung	24
2.2.9	Flotation	24
2.2.10	Neutralisation	25
2.2.11	Ionenaustausch	25
2.2.12	Biologische Verfahren.....	26
3	Auswahl der Parameter, für die Anforderungen zu stellen sind.....	28
3.1	<i>Hinweis für die Auswahl der Parameter.....</i>	28
3.2	<i>Hinweise für die Auswahl von weiteren Parametern.....</i>	30
4	Anforderungen an die Abwassereinleitung.....	30
4.1	<i>Anforderungen nach § 7a WHG.....</i>	30
4.2	<i>Weitergehende Anforderungen</i>	30
4.3	<i>Alternative anlagenbezogene Anforderungen und Überwachungsregelungen.....</i>	30
4.4	<i>Berücksichtigung internationaler und supranationaler Regelungen.....</i>	30
5	Übergangsregelungen und -fristen.....	31
6	Hinweise zur Fortschreibung	31
7	Literatur.....	32
8	Erarbeitung der Grundlagen	

Gelöscht

1 Anwendungsbereich

Dieser Anhang gilt für Abwasser, dessen Schadstofffracht im Wesentlichen aus Anlagen folgender Herkunftsbereiche stammt:

1. Altölvorbehandlung und -aufarbeitung,
2. Behandlung von Abfällen,
3. Regeneration von beladenen Ionenaustauschern und Adsorptionsmaterialien sowie
4. Innenreinigung von Behältern und Behältnissen nach Lagerung und Transport.

Die Behandlung von Abfällen schließt alle Abfallbehandlungsanlagen, auch mobile Anlagen, ein und ist nicht auf Anlagen zur physikalisch-chemischen Behandlung gemäß Ziffer 8.10 der 4. BImSchV beschränkt.

Er gilt ferner für betriebsspezifisch verunreinigtes Niederschlagswasser, das in den genannten Bereichen anfällt.

Dieser Anhang gilt nicht für Abwasser, das aus indirekten Kühlsystemen und aus der Betriebswasseraufbereitung, aus der biologischen Behandlung von Abfällen, aus der getrennten Behandlung von flüssigen Abfällen aus fotografischen Prozessen der Silberhalogenidfotografie sowie aus der Abfallverbrennung stammt. Er gilt ferner nicht für Abwasser aus Anlagen nach Absatz 1 Nr. 2, 3 und 4, die in Verbindung mit Produktionen von Herkunftsbereichen betrieben werden, für die Anforderungen in einem anderen Anhang dieser Verordnung festgelegt sind und dessen Beschaffenheit derjenigen des Abwassers aus diesen Herkunftsbereichen entspricht.

2 Abwasseranfall und Abwasserbehandlung

2.1 Herkunft, Menge und Beschaffenheit des Rohabwassers

2.1.1 Altölvorbehandlung und -aufarbeitung

2.1.1.1 Allgemeines

Altöle sind Öle, die als Abfall anfallen und die ganz oder teilweise aus Mineralöl, synthetischem oder biogenem Öl bestehen.

Alle Altöl-Abfallschlüssel sind einer der vier Sammelkategorien zugeordnet. Altöle der Kategorie I sind uneingeschränkt aufbereitbar. Alle anderen Altöle werden zur Aufbereitung zugelassen, wenn sie keine schädlichen Stoffe enthalten, die sich in den Produkten anreichern.

Altöle, welche mit chemisch/physikalischen Verfahren aufbereitet werden, sind dabei insbesondere die Abfälle, die in der Abfallverzeichnis-Verordnung (AVV) unter den Abfallgruppen 0501, 1301 - 1308 benannt werden. Dazu zählen z.B. gebrauchte und gesammelte Mineralöle und Emulsionen, Bodenschlämme aus Tanks oder ölhaltige Flüssigkeiten und Schlämme aus Betriebsvorgängen.

Grundsätzlich dürfen Altöle weder mit anderen Abfällen noch dürfen Altöle unterschiedlicher Sammelkategorien untereinander vermischt werden. Erst der Betreiber der Verwertungsanlage, der das Altöl erworben hat, entscheidet, in welcher Weise es aufgearbeitet werden soll, da dies von den unterschiedlichen Betriebsverfahren der unterschiedlichen Anlagen abhängig ist. Für Anlagen, die nach der 4. BImSchV genehmigungsbefähigt sind, ist die Zulassung der An-

lage nach dem Bundes-Immissionsschutzgesetz Grundlage zur ordnungsgemäßen und schadlosen Verwertung. Dies bedeutet, dass im Zuge der Entsorgung sehr unterschiedliche Produkte übernommen und verarbeitet werden. Um hier eine differenzierte Einstufung vornehmen zu können, müssen die aufgenommenen Altöle zunächst einer umfangreichen analytischen Beurteilung unterzogen werden. Hierbei kommt insbesondere der Analytik der Parameter PCB und Gesamtchlor eine besondere Bedeutung zu.

2.1.1.2 Verfahren zur Aufarbeitung von Altölen

Nach Feststellung der Qualität der aufgenommenen Altöle werden diese den einzelnen Produktionslinien zugeordnet. Bei Altölen handelt es sich um ein äußerst komplexes Gemisch der unterschiedlichsten Stoffe. Um hieraus die gewünschten Produkte wie Heizölkomponenten, Fluxöle oder Basisöle (Reraffinate) zu erhalten, werden verschiedene Verfahrensschritte durchlaufen.

In der Vorbehandlung werden grobe Verunreinigungen in der Regel mittels Sieb- oder Dekantereinrichtungen aus dem Altöl entfernt. Der erste Verfahrensschritt (siehe Abbildung 1) beinhaltet bei der überwiegenden Mehrzahl der Technologien die Entwässerung des Altöls durch eine Destillation. Die entstandene Wasserphase weist eine hohe Belastung an gelösten organischen Stoffen auf (TOC 8.000 - 25.000 mg/l) und wird als Abwasser behandelt.

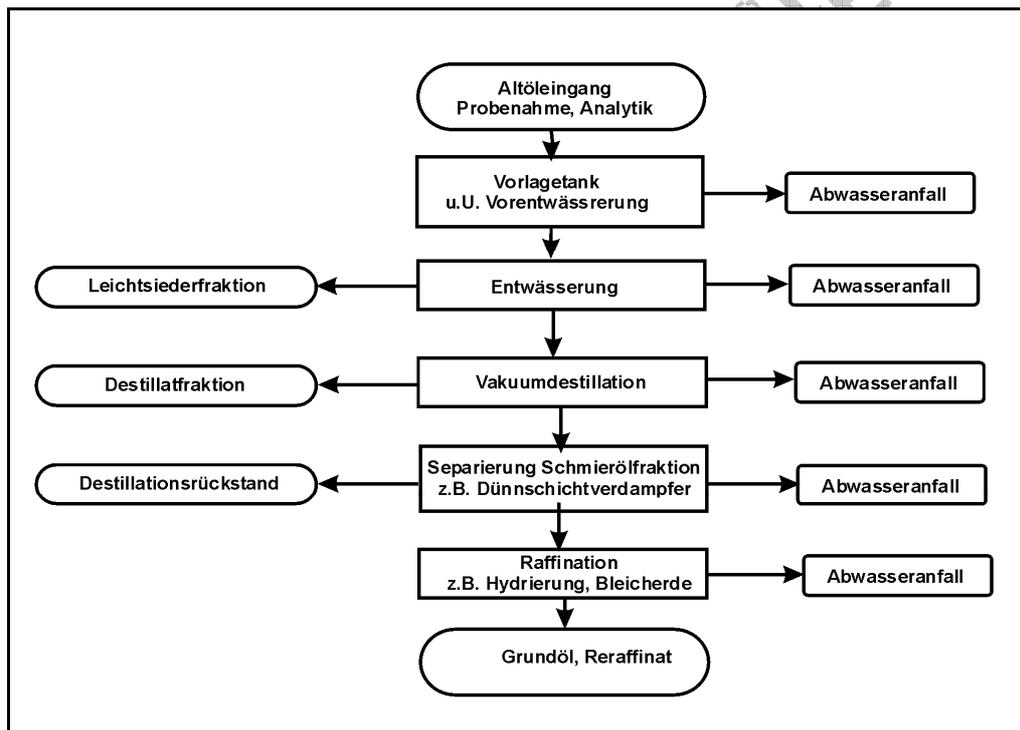


Abbildung 1: Verfahrensfließbild Altölraffinerie

Die Öl-/Wassertrennung wird durch Zugabe organischer oder anorganischer Spaltmittel (Säuren) oder durch rein physikalische Methoden (Dekanter, Zentrifugen) beschleunigt. Wasserlösliche Bestandteile können so in der Wasserphase verbleiben und müssen bei der nachfolgenden Behandlung des Abwassers entfernt werden. Bei der anschließenden Destillation (Auftrennung in verschiedene Siedeschnitte) kann Abwasser entstehen, das hohe Gehalte an organischen Stoffen (TOC 5.000 - 20.000 mg/l) sowie erhöhte Gehalte an reduzierten Schwefelverbindungen und organischen Stickstoffverbindungen aufweist. Hierbei handelt es sich

um Kondensate des Strippdampfes, der zur Unterstützung des Prozesses eingesetzt wird, sogenannte Strippkondensate. Stand der Technik sind abwasserfreie Vakuumpumpen. Anderweitig nicht verwertbare Altöle können als Sekundärbrennstoffe eingesetzt werden.

Zur Herstellung von Reraffinaten müssen ölfremde Bestandteile wie Metallkomponenten, Oxidationsprodukte, Ruß entfernt werden. Dies kann sowohl auf chemischem als auch auf rein physikalischem Wege erfolgen. Das herkömmliche chemische Behandlungsverfahren ist das **Schwefelsäure/Bleicherde-Verfahren**. Die Schwefelsäure dient zur Umsetzung der Verunreinigungen in ö unlösliche Verbindungen, die Bleicherde als Adsorptionsmittel für im Öl verbliebene Verunreinigungen. Nach Filtration des Öl/Bleicherde-Gemisches erhält man das Grundöl zum Wiedereinsatz in Schmierstoffen. Die Abtrennung der unerwünschten Komponenten mittels physikalischer Methoden kann durch Zugabe von Fällungsmitteln verbessert werden. Nach Abtrennung der abgesetzten Anteile wird das verbleibende Öl weiter aufgearbeitet. Auch hier können wieder verschiedene Techniken der Destillation zum Einsatz kommen.

An die Abtrennung der unerwünschten Altölkomponten schließt sich die Raffination an. Hier kommen die Hydrierung der rohen Schmierölfraction oder eine Bleicherdebehandlung zur Abtrennung der unerwünschten Restkomponenten in Frage. Zusätzlich kann eine fraktionierte Destillation zur Erzielung von Schmierölfractionen unterschiedlicher Viskositäten durchgeführt werden.

Weitere Verfahren sind:

Lösungsmittlextraktion

Extraktion unter Verwendung von selektiv wirkenden Lösemitteln. Mit diesem Verfahren sind deutlich verbesserte Schmierölqualitäten und die quantitative Entfernung von gebrauchsbefing vorhanden, toxiologisch bedenklichen Inhaltsstoffen und Erhalt von hochwertigen synthetischen Ölteilen (z.B. Poly- α -olefine) möglich. Es ersetzt die Bleicherdebehandlung.

Entra[®]-Verfahren

In einer speziell ausgeführten Reaktionskammer werden durch Einstellen entsprechender Temperaturen selektiv aus den Additiven nur die Metall-Sauerstoff-, Metall-Schwefel- und Metall-Phosphorbindungen aufgespalten. Die Additive werden dadurch quantitativ umgewandelt. Durch Zugabe von Hilfsstoffen (Natrium, Kalk) lässt sich das Verfahren bezüglich anderer Bestandteile wie Chlorverbindungen weiter optimieren.

UOP[®]-Verfahren

Bei diesem Hydrierungsverfahren wird Wasserstoff bei höheren Drücken und Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren direkt dem Altöl zugegeben ("Flashing").

Bei den beschriebenen Verfahren zur Behandlung und Aufbereitung von Altölen fallen Produktionsabwasser (z.B. Strippkondensat, Abwasser aus der Vakuumerzeugung (Injektorkondensate)), Abwasser aus der Tank- und Anlagenreinigung und verschmutztes Niederschlagswasser an.

2.1.2 Behandlung von Abfällen durch chemische und physikalische Verfahren

2.1.2.1 Allgemeines

Die chemische und physikalische Behandlung zählen zu den wichtigen Behandlungstechniken für Abfälle. Ziel der Anlagen ist die Aufbereitung von Abfällen, um sie einer stofflichen oder energetischen Verwertung zuführen zu können oder die Vorbehandlung zum Zweck der umweltverträglichen Beseitigung.

Mögliche Abfälle, die in diesen Anlagen behandelt werden können, sind in Tabelle 1 beispielhaft aufgeführt.

Abfälle	Abfallstoffe (Auswahl)
Abfälle aus anorganisch-chemischen Prozessen	- Säuren - Laugen - Salze, Salzlösungen und Metalloxide - Abfälle aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung
Abfälle aus organisch-chemischen Prozessen	- Grundchemikalien - Fette, Schmierstoffe, Seifen, Waschmittel, Desinfektionsmittel und Körperpflegemittel
Abfälle aus der chemischen Oberflächenbearbeitung und Beschichtung (z.B. Metallabscheidung, Beizen, Ätzen, Entfetten)	- schwermetallhaltige Konzentrate, Lösungen und Schlämme - Säuren - Laugen
Abfälle aus der mechanischen Formgebung sowie der physikalisch / mechanischen Oberflächenbehandlung	- Emulsionen - mineralische Fette
Ölabfälle und Abfälle aus flüssigen Brennstoffen	- Emulsionen - Bilgenöle - Abfälle aus Öl-/Wasserabscheidern
Unabhängig von der Herkunft	- Emulsionen / Kühlschmierstoffe - Säuren - Laugen - metallhaltige Konzentrate und Salzlösungen - Waschwasser, - Inhalte von Benzin-/Ölabscheidern und Schlammfängen - Lösemittelgemische - Schlämme - Abfälle aus industriellen Abwasser- und Abfallbehandlungsanlagen

Tabelle 1: Übersicht über mögliche Abfälle zur Behandlung

Die Anlagen sind auf die zu behandelnden Abfälle konzeptionell abgestimmt. Alle Anlagentypen basieren auf der grundlegenden Behandlungsstrategie, die Schadstoffe für eine umweltverträgliche Entsorgung in festen oder flüssigen Fraktionen zu konzentrieren und das anfallende Abwasser den Anforderungen entsprechend zu behandeln.

Der zu behandelnde Abfall wird in einem ersten Schritt einer Eingangskontrolle unterzogen. Diese dient neben der Identifikationsüberprüfung der Festlegung des Behandlungsplanes, dem einwandfreien Prozessablauf sowie der Sicherstellung der Qualität der Endprodukte.

Die Abbildung 2 zeigt eine allgemeine Konzeption zur Behandlung von flüssigen gefährlichen Abfällen („Sonderabfällen“).

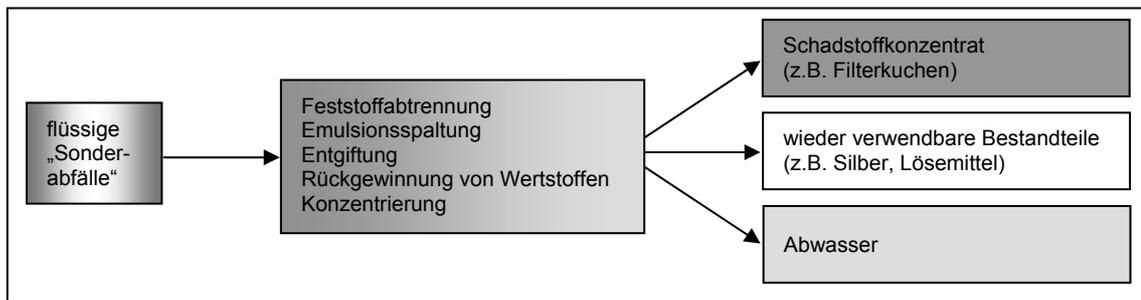


Abbildung 2: Behandlung von flüssigen „Sonderabfällen“

Anorganische Abfälle stammen u.a. aus der Metalloberflächenbehandlung oder fallen als Alt- bzw. Dünnsäuren und als Chemikalienreste an. Zur Behandlung von anorganischen Abfällen werden vorwiegend nasschemische Verfahren eingesetzt. Aus den Konzentraten können Wertstoffe wie Edel- und Buntmetalle mittels Elektrolyse, Ionenaustausch, Kristallisation, Verdampfung zurück gewonnen werden.

Organische Abfälle sind häufig Emulsionen (z.B. Öl-Wasser-Gemische, flüssige ölverunreinigte Betriebsmittel oder ölhaltiges Reinigungsabwasser), Abscheiderinhalte, organische Lösemittel, organische Chemikalien oder Holzschutzmittel. Die Öl-Wasser-Gemische stammen u.a. aus der metallverarbeitenden Industrie und können auch mit Fetten, Schleifemulsionen, Emulgatoren oder Stabilisatoren verunreinigt sein. Die Mehrzahl der Anlagen, die organische Abfälle behandeln, sind Aufbereitungsanlagen für Öl-Wasser-Gemische mit dem Ziel einer Trennung von Ölphase und Wasserphase. Eine gängige Praxis ist, nach Abtrennung der Öl- und Schlammphase, die Emulsionsspaltung. Abfälle mit einem hohen Anteil an organischen Flüssigkeiten (z.B. Lösemittel) können mittels thermischer Verfahren (z.B. der Lösungsmitteldestillation) in reine Phasen getrennt und aufbereitet werden.

2.1.2.2 Verfahren

Bei der Behandlung von Abfällen werden nachfolgende Verfahren und ihre Kombinationen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Abfälle und ihrem Reaktionsverhalten angewandt.

Beim **Sieben** wird zwischen Trocken- und Nasssiebung unterschieden. Anlagentechnisch ist das Sieben der zu behandelnden Abfälle erforderlich, um die nachfolgenden Einrichtungen (z.B. Schieber, Ventile, Sensoren) vor mechanischer Beschädigung zu schützen und funktionsfähig zu halten.

Bei der **Filtration** unterscheidet man Vakuumfilter, hydrostatische Filter und Über- oder Hochdruckfilter. Zur Entwässerung von flüssigen und schlammförmigen Abfällen werden hauptsächlich Kammerfilter- und Vakuumdrehfilterpressen eingesetzt. Kammerfilterpressen arbeiten im Allgemeinen bei Betriebsdrücken von 16 bar. Um die Entwässerung von Schlämmen zu verbessern oder gar erst zu ermöglichen, werden sie durch Zugabe von Kalk, Eisenchlorid, synthetischen Flockungsmitteln konditioniert. Mit Membranfilterpressen erreicht man höhere Trockensubstanzgehalte. Vakuumdrehfilter können kontinuierlich betrieben werden, der Filterkuchen wird permanent abgeschält und hat eine höhere Restfeuchte als bei Kammerfilterpressen.

Membranverfahren wie die Ultrafiltration, Nanofiltration und Umkehrosmose sind rein physikalisch arbeitende Verfahren zur Stofftrennung, bei denen das zu behandelnde Abwasser weitgehend in das Lösemittel Wasser (Permeat) und eine aufkonzentrierte Phase (Konzentrat)

getrennt wird. Die Triebkraft für die Trennoperationen resultiert dabei aus einer transmembranen Druck- bzw. Konzentrationsdifferenz.

Die einzelnen Membranverfahren unterscheiden sich durch ihre Permeabilität, ihre Selektivität für bestimmte Moleküle und durch die treibenden Kräfte für den Membrandurchgang voneinander. Der Einsatz von Membranverfahren ist von der Partikelgröße abhängig. Diese Abhängigkeit und die sich daraus ergebende Wahl des geeigneten Membrantrennverfahrens zeigt Abbildung 3. Von großer Bedeutung ist die Auswahl der passenden Membran für den zu behandelnden Abfall. Generell ist der Membranfiltration eine Vorbehandlungsstufe vorzuschalten, um Grobstoffe abzuscheiden. Das anfallende Permeat und Konzentrat muss gegebenenfalls einer Nachbehandlung unterzogen werden.

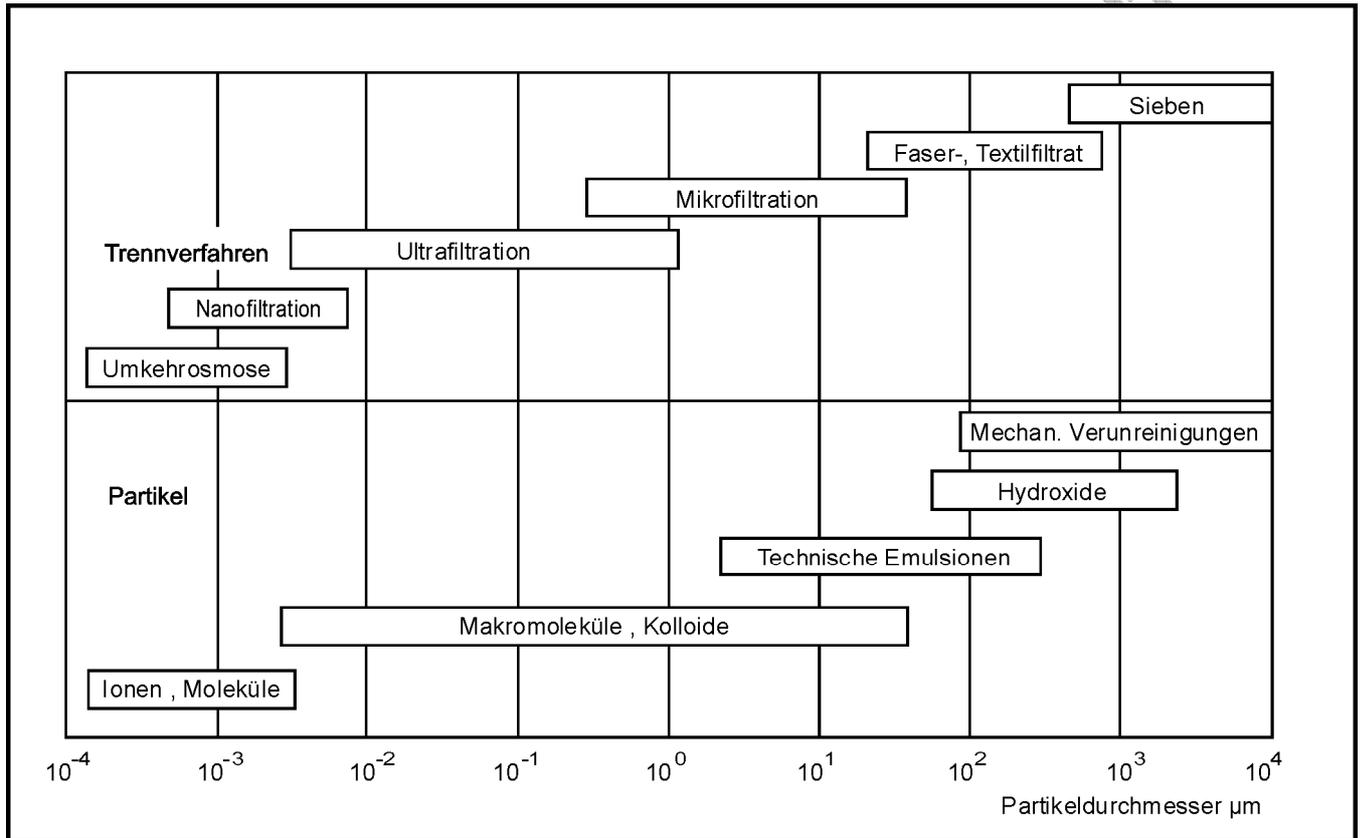


Abbildung 3: Einsatz der Trennverfahren in Abhängigkeit von der Partikelgröße

Die **Ultrafiltration** benötigt eine Druckdifferenz von 1 – 10 bar. Sie wird hauptsächlich zur Aufkonzentrierung von Emulsionen und ölhaltigen Stoffen eingesetzt.

Bei der **Nanofiltration** können kleine organische Moleküle sowie einwertige Ionen, z.B. Chlorid, die Membran fast vollständig passieren, während größere organische Moleküle sowie zweiwertige Ionen, z.B. Sulfat, zurückgehalten werden. Dabei können Rückhaltraten von 80 - 90 % für CSB und 70 - 90 % für AOX erreicht werden. Die Nanofiltration erlaubt im Vergleich zur Umkehrosiose wesentlich geringere Betriebsdrücke und damit verbunden einen geringeren Energieeinsatz. Außerdem sinkt die Gefahr einer Verblockung der Membran durch auskristallisierende Salze.

Bei der **Umkehrosiose** wird durch Anlegen eines äußeren Drucks, der größer als der osmotische Druck sein muss, Wasser aus der wässrigen Lösung durch die semipermeable Membran in die Reinwasserphase gedrückt. Das Permeat weist nur noch geringe Restkonzentrationen

(Schlupf) der Inhaltsstoffe, überwiegend mit niedrigem Molekulargewicht, auf. Mögliche Weiterbehandlungsmaßnahmen können Strippung, eine biologische Nachbehandlung oder evtl. eine weitere Umkehrosmose sein.

Das Absetzen von Feststoffen aus einer flüssigen Phase unter Einwirkung der Schwerkraft nennt man **Sedimentation**. Eine wirksamere Abtrennung wird bei der **Zentrifugation** (Einwirkung von Fliehkraft) erreicht.

Flotation ist das Abtrennen von dispergierten oder auch suspendierten Stoffen aus flüssigen Gemischen mit Hilfe von Gasbläschen, die sich an den festen Stoffen anlagern. Der Trenneffekt beruht auf der unterschiedlichen Benetzbarkeit der abzutrennenden Stoffe gegenüber Wasser. Durch die Flotation findet eine Trennung in Flotat, Klarphase und Sediment statt. Dabei werden die aufschwimmenden Stoffe von der Oberfläche abgezogen.

Mit Hilfe der Flotation können Suspensionen, Emulsionen oder ölhaltige flüssige Abfälle behandelt werden. Emulsionen sind gegebenenfalls vorher zu spalten. Komplexbildner und Phosphate behindern die Flotation. Im Gegensatz zur Sedimentation können bei der Flotation auch Inhaltsstoffe abgeschieden werden, die ein ähnliches spezifisches Gewicht wie das zu reinigende Fluid aufweisen.

Man unterscheidet folgende Verfahrensweisen:

- Einblasen oder Einperlen von Luft,
- Elektroflotation (elektrolytisch erzeugte Gasbläschen),
- Druckentspannungsflotation (unter Überdruck gasgesättigtes Wasser).

Überwiegend wird die Druckentspannungsflotation angewandt. Hierbei sind die erzeugten Gasbläschen besonders feinperlig, wodurch die Reinigungsleistung begünstigt wird. Mit der Flotation ist zwangsläufig ein Strippeffekt verbunden, insofern muss die Anwendung bzw. die Anlagentechnik der Flotation auf verdampfbare/strippbare Stoffe und deren Verbleib geprüft werden.

Unter den **Adsorptionsverfahren** werden alle Möglichkeiten zusammengefasst, bei denen gelöste Stoffe an der Oberfläche eines Feststoffs angelagert werden. Als Adsorptionsmittel (Adsorbens) werden hauptsächlich Aktivkohle (Kornkohle, Pulverkohle), Kieselgel, aktiviertes Aluminiumoxid, Adsorberharze eingesetzt (siehe Tabelle 2). Alle Adsorbentien zeichnen sich durch ihre große spezifische Oberfläche aus. Mittels Adsorption lassen sich echt gelöste, dispergierte oder emulgierte organische Verbindungen abtrennen. Die Adsorption mit Aktivkohle wird in Produktionsprozessen häufig zur Reinigung der Produkte angewendet. In der Entsorgungstechnik wird die Adsorption mit Aktivkohle zur Abluft- und Abwasserreinigung (z.B. Abtrennung von chlorhaltigen organischen Verbindungen) eingesetzt. Das zu behandelnde Gemisch muss frei sein von festen Stoffen/Partikeln, da diese sonst an der Oberfläche der Adsorptionsmittel angelagert werden und somit eine Reaktion mit der inneren Oberfläche des Adsorptionsmittels verhindern.

Adsorptionsmittel	Spezifische Oberfläche (m ² /g)	Mikroporen-Volumen (ml/g)	Makroporen-Volumen (ml/g)	Schüttgewicht (g/l)
-------------------	--	---------------------------	---------------------------	---------------------

Kornkohle für Wasserreinigung	500 – 800	0,3 - 0,6	0,3 - 0,4	300 - 550
Pulverkohle für Entfärbungen	700 – 1400	0,45 - 1,2	0,5 - 1,9	250 - 500
Engporiges Kieselgel	600 – 850	0,35 - 0,45	< 0,1	700 - 800
Weitporiges Kieselgel	250 – 350	0,3 - 0,45	0,05 - 0,1	400 - 800
Aktiviertes Aluminiumoxid	300 – 350	0,4	ca. 0,1	700 - 800
Adsorberharz (ohne aktive Gruppen)	400 – 500			650 - 700

Tabelle 2: Physikalische Daten einiger Adsorptionsmittel

Aktivkohle (Kornkohle, Pulverkohle) ist überwiegend hydrophob. Sie dient der Entfernung unpolarer organischer Verbindungen. Aluminiumoxide und Kieselgel sind hydrophil, so dass sie polare Verbindungen (z.B. Wasser) adsorbieren und somit auch als Trocknungsmittel eingesetzt werden können. Adsorberharze werden zur Trennung sowohl polarer als auch unpolarer organischer Substanzen verwendet.

Das Adsorptiv kann durch Erwärmung oder Druckabsenkung wieder leicht desorbiert werden (Adsorbensregeneration). Die Adsorption ermöglicht eine wirtschaftliche Abtrennung von Komponenten, die in niedriger Konzentration in einer Flüssigkeit oder in einem Gas enthalten sind.

Als **Ionenaustauscher** werden in Wasser nichtlösliche, aber quellbare Kunstharze mit substituierten ionenaktiven Gruppen (z.B. Sulfo-, Carboxyl-, tertiäre oder quartäre Ammoniumgruppen) eingesetzt. Es handelt sich somit um Elektrolyte in fester Form. Ionen bestimmter Art können aus der wässrigen Phase in die wasserhaltige Austauscherphase diffundieren und werden an den aktiven Gruppen gegen gleichgeladene Ionen ausgetauscht. Die Quellbarkeit (Wasseraufnahmevermögen) des Harzes ist Voraussetzung für die Austauschreaktion. Sie ermöglicht die Dissoziation und die Diffusion. Die Phasengrenzfläche des Ionenaustauschharzes kann dabei als semipermeable Membran betrachtet werden. Man unterscheidet zwei Austauscherarten: Kationen- und Anionenaustauscher. Die Regeneration von Kationenaustauschern erfolgt in der Regel mit einer 8 - 10 %-igen Salzsäure und von Anionenaustauschern mit einer 4 - 5 %-igen Natronlauge. Ionenaustausch kann auch als Anreicherungsverfahren genutzt werden, um einen definierten Stoff im Regenerat in hoher Konzentration zurück zu gewinnen.

Stripping ist das Austreiben von leicht flüchtigen Komponenten aus flüssigen Gemischen mit Luft oder Wasserdampf zur Abtrennung des in der Flüssigkeit gelösten Stoffes aus dem Gemisch, z.B. Schwefelwasserstoff, Ammoniak, leichtsiedende Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe. Zu beachten ist, dass hohe Salzgehalte in Verbindung mit einer Alkalisierung (wie sie z.B. zur Abtrennung von Ammoniak notwendig ist) zu Inkrustationen führen können (z.B. Kalk- oder Gipsablagerungen). Bei hohen Temperaturen (Dampfstrippungen) und einem hohen organischen Anteil kann es zur Schaumbildung kommen. Die Luftstripping wird angewandt, wenn die Abluft verbrannt wird oder sich ein nachgeschaltetes Verfahren zur Rückgewinnung anschließt (z.B. Ammoniak-Rückgewinnung). Das Strippen mit inertem Gas wird in Füllkörper- oder Bodenkolumnen durchgeführt. Dadurch ergibt sich eine Erhöhung des Wärmeübergangs und des Stoffaustausches und somit eine Steigerung des Trenneffektes.

Unter **Trocknung** versteht man die Entfernung von Flüssigkeit aus einem Trägerstoff durch Verdunsten oder Verdampfen. Dies erreicht man durch Erwärmen oder durch Anlegen eines Vakuums. Bei der Abfallbehandlung werden nur feste Stoffe getrocknet. Der Energiebedarf ist hoch und annähernd proportional zur zu verdampfenden Wassermenge. Um die Energiezu-

fuhr zu minimieren, wird der Trocknung, sofern das Gut dies zulässt, eine mechanische Eindickung bzw. Entwässerung vorgeschaltet.

Destillation ist ein thermisches Trennverfahren, um Stoffgemische und Lösungen zu trennen. Bei der Destillation wird ein Flüssigkeitsgemisch zum Sieden erhitzt. Die einzelnen Stoffe verdampfen und kondensieren getrennt nach ihren Siedepunkten.

Abfälle werden in der Regel Chargen weise destilliert. Im Verlauf des Destillationsprozesses wird die Konzentration der leichtflüchtigen Stoffe in der Vorlage abnehmen und die der schwerflüchtigen Stoffe zunehmen. Wird das Destillat in verschiedenen Fraktionen aufgefangen, so nennt man dieses Verfahren fraktionierte Destillation.

Unter **Extraktion** versteht man die Abtrennung eines Stoffes aus einem Stoffgemisch (feste oder flüssige Phase) mit Hilfe eines Extraktionsmittels auf Grund seines besseren Lösungsvermögens für diesen Stoff. Das setzt voraus, dass das Extraktionsmittel nicht oder nur wenig mit den übrigen Komponenten mischbar ist.

Je nach Art der beteiligten Phasen wird unterschieden:

- Fest-Flüssig-Extraktion

Das Extraktionsmittel löst bestimmte Komponenten aus einem festen Stoff (Extraktionsgut). Damit das Extraktionsgut eine hohe Reinheit erfährt, wird eine mehrmalige Extraktion mit frischem oder teilweise beladenem Extraktionsmittel durchgeführt.

- Flüssig-Flüssig-Extraktion

Aus dem flüssigen Abfall (Rohwasserphase) wird durch Stoffaustausch mit einem Extraktionsmittel ein in beiden Phasen löslicher Stoff extrahiert. Der Extraktion wird eine Destillation oder Rektifikation nachgeschaltet, um den extrahierten Stoff (Extrakt) zu separieren und das Extraktionsmittel für die Wiederverwendung aufzubereiten.

Oxidation und **Reduktion** sind Vorgänge, die miteinander gekoppelt ablaufen. Unter Oxidation versteht man die Abgabe, unter Reduktion die Aufnahme von Elektronen.

Oxidation/Reduktion wird hauptsächlich zur Entgiftung von Abfällen und Schlämmen mit Anteilen von Cyanid, Nitrit oder Chrom(VI) angewandt.

Die Cyanidoxidation mit Chlorbleichlauge (Natriumhypochlorit) stellt das gebräuchlichste Verfahren dar. Allerdings besteht die Gefahr der AOX-Bildung, da meistens organische Abwasserinhaltsstoffe vorhanden sind, die während der Oxidation in Parallelreaktionen chloriert werden. Cyanid wird in der Regel alkalisch ($\text{pH} > 10$) über das Chlorcyan zum weniger giftigen Cyanat oxidiert.

Die Oxidation mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) führt direkt zu Cyanat und verursacht keine zusätzliche Aufsalzung durch das Oxidationsmittel. Der pH-Wert der Flüssigkeit muss zwischen 9,5 und 10,5, bei Konzentrationen über 10,5 liegen. Bei hohen Konzentrationen können sich die Abfälle durch exotherme Reaktionen bis zum Sieden erwärmen, wenn das H_2O_2 zu schnell dosiert wird. Bei niedrigen Cyanidkonzentrationen verläuft die Oxidation sehr langsam, so dass ein Katalysator (z.B. Jodargentat) erforderlich ist, der zugleich als Redoxindikator dient. Bei Vorhandensein von Schwermetallen kann sich H_2O_2 an den katalytisch wirkenden Metallhydroxidflocken sehr schnell zersetzen, die sich bilden, sobald das freie Cyanid zerstört ist. Dann muss mit anderen Oxidationsmitteln weiterbehandelt werden. Für hochkonzentrierte Cyanidlösungen kann die kombinierte Anwendung von H_2O_2 und Caroot sinnvoll sein. Hier-

bei werden die freien Cyanide in einem ersten Schritt mit H_2O_2 oxidiert. In einem zweiten Schritt wird das komplexe Cyanid mit Caroat zerstört.

Bei Abfällen, die Cyanide zu einem hohen Anteil stark komplexiert enthalten, bietet sich die elektrochemische Oxidation an. Dabei werden spezielle Elektrolysezellen angewendet. Die Metalle werden an den Kathoden elementar abgeschieden und das Cyanid wird an den Anoden zu Cyanat oxidiert. Die anodische Oxidation wird fast ausschließlich als Voroxidationsstufe eingesetzt. Dabei können Cyanidkonzentrationen $< 10 \text{ mg/l}$ erreicht werden, aus wirtschaftlichen Gründen beendet man allerdings in der Regel die Cyanidoxidation bei $0,2$ bis $0,5 \text{ g/l}$ und führt die Restoxidation mit einem der v.g. Verfahren durch. Besonders vorteilhaft ist die elektrochemische Oxidation auf Grund der aufsalzungs- und chemikalienfreien Behandlung von Lösungen.

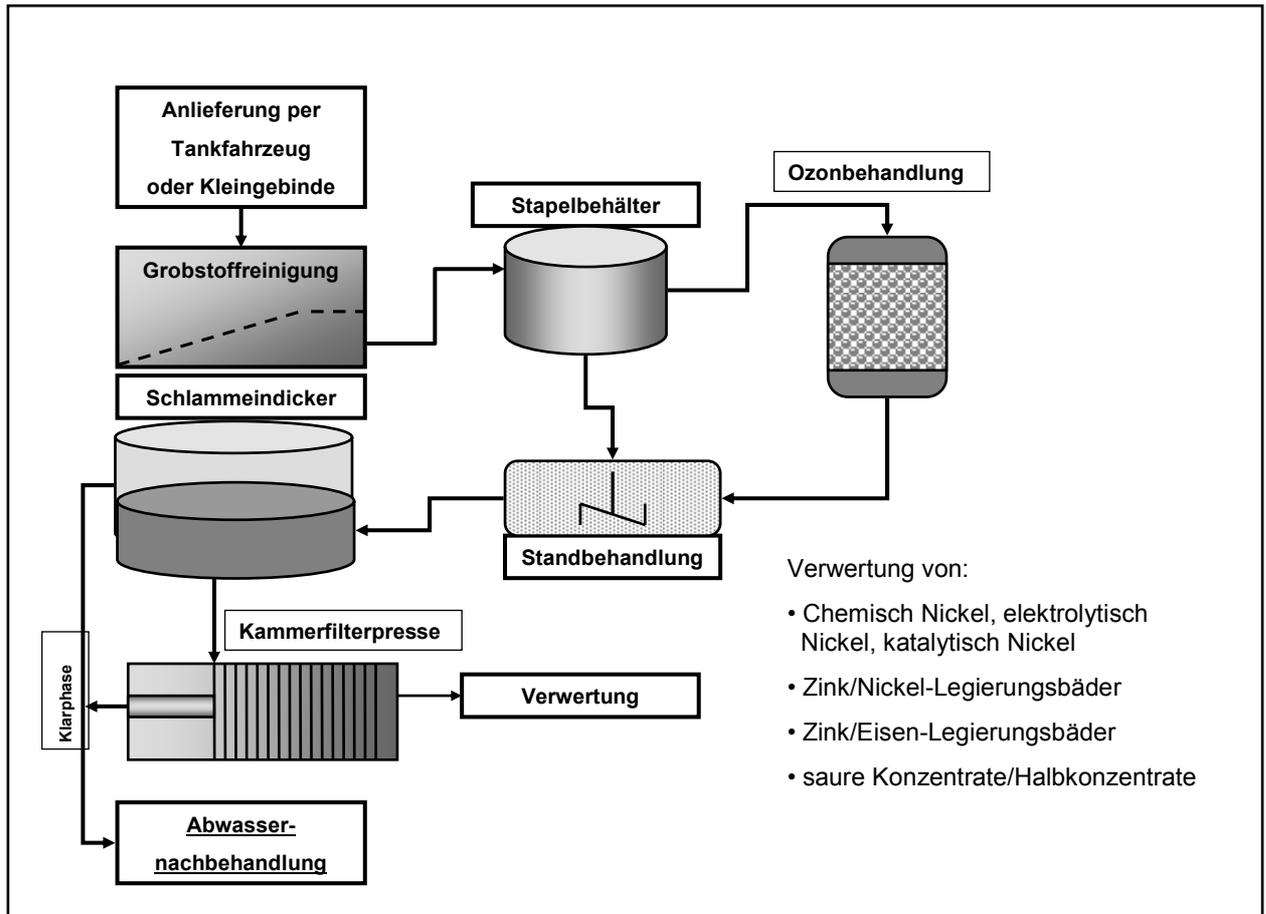
Cyanidhaltige und saure Abfälle sind strikt getrennt zu halten, um die Bildung von giftigem Blausäuregas (HCN) zu vermeiden.

Chrom(VI) wird in der Regel mit Natriumhydrogensulfit (NaHSO_3) bei $\text{pH} < 2,5$ zu Chrom(III) reduziert (Chromatreduktion). Darüber hinaus eignen sich für die Reaktion im alkalischen Bereich auch Natriumdithionit und Eisen(II)-Verbindungen.

Nitrit wird mit Wasserstoffperoxid im schwach sauren Bereich zu Nitrat oxidiert (Nitritoxidation). Mit Amidoschwefelsäure (Amidosulfonsäure, Sulfaminsäure) wird Nitrit zu Stickstoff reduziert (Nitritreduktion). Beide Verfahren arbeiten bei $\text{pH} < 5$. Beim Ansäuern ist mit der Bildung nitroser Gase zu rechnen.

Beim Betrieb der Behandlungsanlagen ist zu beachten, dass sich bei längeren Stillstandszeiten durch biochemische Prozesse in Endkontrollschächten, Leitungen, Aktivkohlefiltern und Schlammbecken trotz einwandfreier Nitritentgiftung aus Nitratverbindungen bzw. bei nitrat-haltigen Abfällen Nitrit bilden kann. Durch organisatorische und technische Maßnahmen ist sicherzustellen, dass die Anforderung für Nitrit-Stickstoff eingehalten wird.

Ozon kann als starkes Oxidationsmittel sowohl zur Cyanidentgiftung als auch zur Zerstörung stabiler Verbindungen wie harten Komplexbildnern eingesetzt werden (s. Abbildung 4). Unter Umständen kann der Einsatz von Katalysatoren (z.B. Metallsalze) oder eine Bestrahlung mit UV-Licht hilfreich sein.



© ZEA Zentrale Entsorgungsanlage Iserlohn

Abbildung 4: Beispiel einer Zerstörung stabiler Komplexbildner mit Ozon

(Weitere Ausführungen zur Entgiftung sind in den Hinweisen und Erläuterungen zum Anhang 40 Metallbearbeitung, Metallverarbeitung der Abwasserverordnung enthalten.)

Unter **Fällung** versteht man die Umwandlung eines gelösten Stoffes in einen ungelösten, im Allgemeinen durch Zugabe von Chemikalien. Unter **Flockung** versteht man die Agglomeration von mehr oder weniger feinen Partikeln (auch gelösten Stoffen) zu größeren Flocken. Diese werden durch Sedimentation oder Filtration abgetrennt. Zu Beginn der Fällung muss das Fällungsmittel im Überschuss vorhanden sein. Dadurch entstehen Kristallisationskeime, die dann zu größeren Feststoffteilchen wachsen. Daraus entwickeln sich die Partikel, die entweder selbst sedimentieren oder mit Hilfe von Flockungsmitteln zu sedimentierbaren Flocken zusammengeschlossen werden. Beide Vorgänge ergänzen sich. Man spricht deshalb üblicherweise von Fällung/Flockung. Sie dient im Wesentlichen zur Abtrennung von Metallen. Organische Stoffe stören im Allgemeinen die Fällungsreaktionen. Der Verlauf der Fällung ist sehr stark abhängig vom pH-Wert. Zum Teil, können schon geringe Abweichungen vom optimalen Fällungs-pH-Wert wieder zu Rücklösungen führen. Zur Fällung/Flockung werden vorwiegend anorganische Stoffe wie Natronlauge, Soda, Kalk (Calciumoxid, Calciumhydroxid), Eisen- und Aluminiumsalze und Sulfide (z.B. Natriumsulfid) eingesetzt. Metallsulfide haben eine niedrigere Löslichkeit als Metallhydroxide. Deshalb wird bei der Behandlung komplexbildnerhaltiger Abfälle die Sulfidfällung durchgeführt. Neben anorganischen Sulfiden werden auch Organosulfide verwendet, die in der Anwendung ähnlich dem Natriumsulfid sind, jedoch teilweise zu besseren Abscheideleistungen führen. Zur Verbesserung der Flockenbildung und der Sedimentationseigenschaften werden auch synthetische Flockungsmittel

(Polymere) eingesetzt. Werden die verschiedenen Abfälle in separaten Einheiten behandelt, können sortenreine Schlämme hergestellt und einer Verwertung zugeführt werden.

Neutralisieren ist das Einstellen des pH-Wertes durch Zufügen von Säuren oder Laugen auf den Neutralpunkt. Dabei können gelöste Metallionen als Metallhydroxide ausfallen.

In Tabelle 3 sind Abfallarten und Behandlungsverfahren für eine gezielte Anwendung chemisch-physikalischer Reaktionen zur Stoffumwandlung (z.B. Neutralisation, Oxidation, Reduktion) bzw. zur Stofftrennung (z.B. Filtration, Sedimentation, Destillation, Ionenaustausch) aufgeführt.

Abfallart	Chemische und physikalische Verfahren
„Sonderabfälle“ (flüssig/pastös)	Fest/Flüssig-Trennung, Oxidation/Reduktion, Fällung, Neutralisation, Konditionierung, Elektrolyse, Mikro-/Ultrafiltration, Ionenaustausch
Schlämme, Abscheiderinhalte	Filtration, Flockung, Entwässerung, Leichtstoffabscheidung, Emulsionsspaltung, Konditionierung
organische Verbindungen (flüssig)	Destillation, Mikrofiltration
ölhaltige Betriebsmittel	Dekantierung, Sedimentation, Emulsionsspaltung, Oxidation
Emulsionen	Reduktion, Säurespaltung, Fällung, Flotation, Konditionierung
Farben/Lacke/Lösemittel	Destillation
Chemikalienreste	Oxidation/Reduktion, Fällung, Elektrolyse, Ionenaustausch, Destillation
Fotochemikalien	Destillation, Elektrolyse, Umkehrosmose, Ultrafiltration
Altsäure/Dünnsäure	Fällung, thermische Verfahren
Altöl	Destillation, Raffination
flüssige Abfälle	Oxidation/Reduktion, Fällung, Neutralisation
ölhaltige Betriebsmittel	Destillation

Tabelle 3: Behandlungsverfahren für Abfälle

Ein Beispiel für die Behandlung flüssiger Abfälle in einer Verfahrenskombination zur Emulsionstrennung zeigt Abbildung 5.

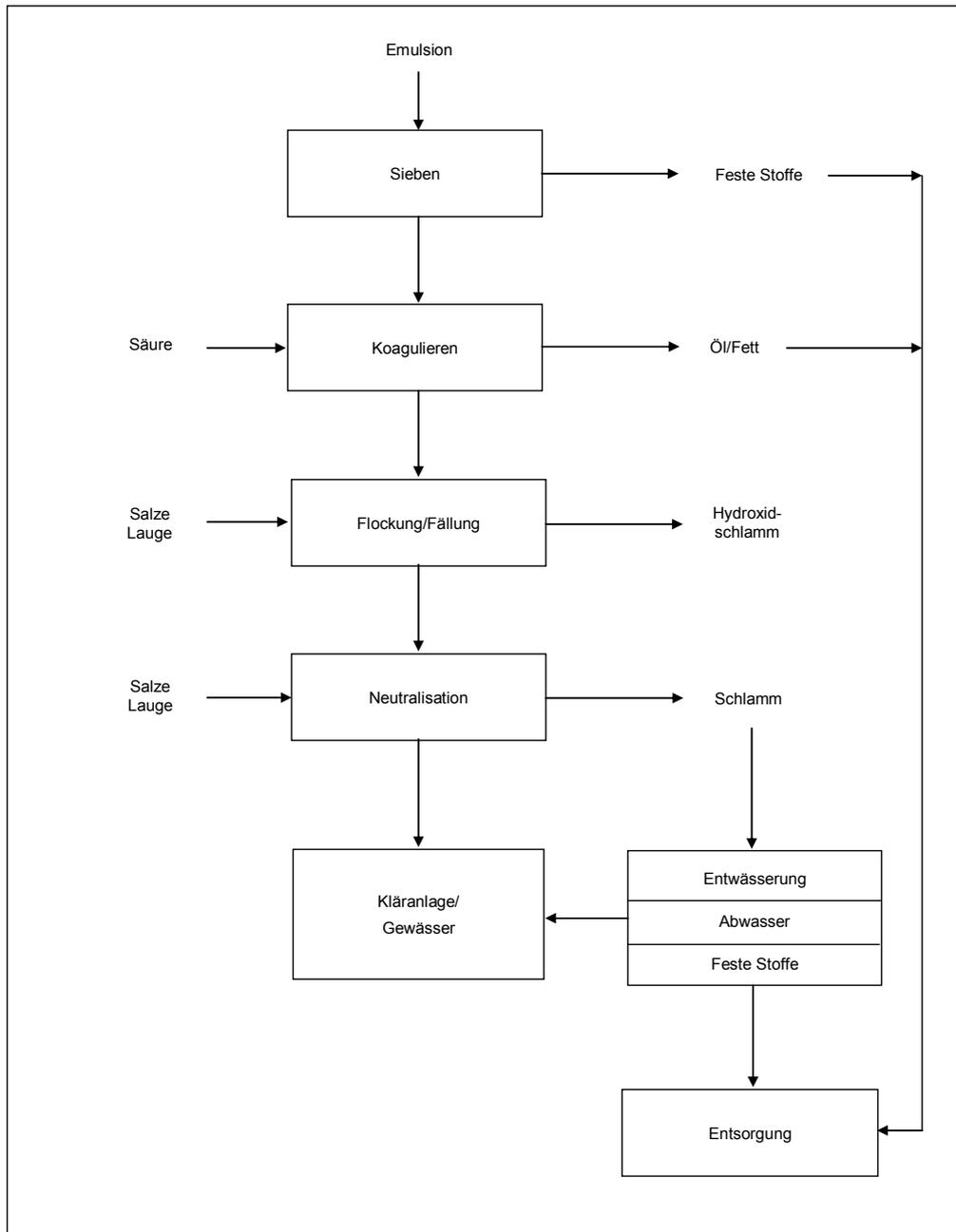


Abbildung 5: Vereinfachtes Schema einer Emulsionstrennung mit Säurespaltung

2.1.3 Regeneration von Ionenaustauschern und Adsorptionsmaterialien

Ionenaustauscher und andere Adsorptionsmaterialien werden in verschiedenen Produktionsbereichen zur Produktaufbereitung oder zur Wasseraufbereitung sowie zur Abwasserbehandlung eingesetzt. In den Ionenaustauscherharzen werden bestimmte Stoffe (z.B. Härtebildner, Schwermetalle) angereichert. Diese werden bei der Regenerierung im Desorptionsmittel konzentriert. Dadurch können sie gezielt verwertet oder beseitigt werden.

Bei der **Regeneration von Ionenaustauschern** werden die auf den Austauscherharzen konzentrierten Inhaltsstoffe durch Behandlung mit Säure, Lauge oder Salzlösung eluiert. Im Eluat können Schwermetalle, Cyanid und Cyanidkomplexe, Nitrit, Ammonium, Fluorid, Chromat,

Komplexbildner und Sulfid vorhanden sein. Die Regeneration kann nicht nur nach Ionenaustauscherarten getrennt, sondern auch stoffspezifisch entsprechend der Inhaltsstoffe durchgeführt werden. Zusammen mit einer getrennt geführten Eluatbehandlung wird eine Weiterverwendung von Metallen und anderen Wertstoffen ermöglicht. Das bei der Regeneration anfallende Eluat enthält neben dem Regeneriermittelüberschuss die vorher aufgenommenen Kationen (Kationenaustauscher) und Anionen (Anionenaustauscher) in konzentrierter Form, die in der Regel einer konventionellen Abwasserbehandlung zu unterziehen sind.

Die **Regeneration der Aktivkohle** erfolgt in einem Ofen. In der ersten Phase des Verfahrens werden Wasser und flüchtige Substanzen aus dem Porensystem bei etwa 150 - 300 °C ausgetrieben. Die Aktivkohle wird in der zweiten Phase weiter aufgeheizt (300 - 800 °C), wobei die nicht flüchtigen Stoffe verkoken (karbonisieren). In der letzten Phase, in der die Aktivkohle die höchste Temperatur erreicht (800 - 1000 °C), wird zusätzlich Wasserdampf eingeblasen, um den eigentlichen Aktivierungsprozess zu ermöglichen. Danach wird die heiße Aktivkohle in einem Kühler auf 150 - 200 °C abgekühlt. Die Abgase werden in einem Zyklonabscheider entstaubt und anschließend in einem Natronlauge-Wäscher neutralisiert. Das Abwasser vom Wäscher und gegebenenfalls anfallendes Reinigungswasser werden in einer chemisch/physikalischen Stufe behandelt.

2.1.4 Innenreinigung von Behältern und Behältnissen nach Lagerung und Transport

Massentransporte von Gütern werden im Wesentlichen von Schiffen und in Kesselwagen der Eisenbahn durchgeführt. Als Transportbehälter, die einer Reinigung zur Wiederverwendung unterzogen werden, finden Tankwagen, Tankcontainer, Silo und Silofahrzeuge, Kesselwagen, IBC (Intermediate Bulk Container), Fässer und Kleingebinde Anwendung. Mittelmengen werden überwiegend von Straßenfahrzeugen mit fest installierten Behältern transportiert. Kleinmengen bis zu 3.000 Liter werden entweder in Fässern, IBC's oder in kubischen Tankcontainern transportiert. Dabei werden vor allem Kesselwagen der Bahn überwiegend für das gleiche Produkt verwendet und deshalb nur selten gereinigt, während für Fässer und Kleingebinde die Entsorgung häufig kostengünstiger als die Reinigung ist.

Die in Behältern transportierten Güter sind vor allem Flüssigkeiten und pulverförmige bis körnige Feststoffe. Transportbehälter für Gase spielen im Anwendungsbereich von Anhang 27 eine untergeordnete Rolle. Die Palette der Transportgüter reicht dabei von Nahrungs- und Futtermitteln (z.B. Mehl, tierische und pflanzliche Fette, Milch, Getränke, Zucker), Baustoffen (z.B. Kalk, Zement, Asche) über Erdölprodukte (z.B. Kraftstoffe, Heizöl, Bitumen) bis zu chemischen Erzeugnissen (z.B. Düngemittel, Kunstharze, Reinigungsmittel, Grundstoffe).

Die Reinigung großer Behälter oder Tanks erfolgt nach Restentleerung mittels Hochdruck-Orbitalreiniger. Diese werden in die Behälteröffnung abgesenkt und in gleichbleibende Rotation versetzt. Dabei wird kaltes, warmes oder heißes Wasser mit oder ohne Reinigungsmittel, Dampf oder Lösemittel bei unterschiedlichem Druck gegen die Wandungen gespritzt. Auf diese Weise nicht erfasste Stellen, z.B. im Bereich der Domränder müssen manuell behandelt werden. Der Wasserverbrauch für die Reinigung eines Tankbehälters ist unterschiedlich. Er kann mehrere Kubikmeter betragen. Der Einsatz von Reinigungsmitteln liegt im Bereich mehrerer Kilogramm pro Tankfahrzeug. Eine intensive Säuberung verursacht deutlich höhere Rückstands- und Abwassermengen. Die Mehrfachnutzung bzw. die Aufbereitung des Reinigungswassers zur Wiederverwendung ist zu überprüfen, kann aber nicht immer realisiert werden.

Voraussetzung für die Reinigung ist eine maximal mögliche Entleerung des Transportbehälters. Bei transportierten Feststoffen gestaltet sich das einfacher als bei Flüssigkeiten. Feststoffe haften weniger an der Behälterwandung an und lassen sich mit Druckluft oder mechanischem Werkzeug einfach entfernen. Durch eine optimale Restentleerung lässt sich die Belastung des Reinigungswassers durch flüssige Restinhalte auf weniger als ein Drittel gegenüber einer nachlässigen Restentleerung reduzieren. Die Menge der im Behälter verbleibenden Restmengen ist dabei neben den nicht beeinflussbaren Faktoren Rauigkeit und Größe der benetzten Flächen vor allem abhängig von der Viskosität des Ladegutes und der Abtropfzeit. Die Viskosität ist abhängig von der Temperatur, so dass sich durch Erwärmen und ausreichende Abtropfzeit die Abwasserbelastung schon am Entstehungsort gravierend reduzieren lässt.

Der Betreiber muss in der Lage sein, den Behälterinhalt umfassend zu bewerten. Ein Ausschluss oder eine Ausschleusung von bestimmten Produkten, deren Abwasser einer besonderen Behandlung bedarf oder als Abfall entsorgt werden muss, kann nur nach einer genauen Produktinformation erfolgen. Es ist zweckmäßig, die Anlagen zur Behälterreinigung witterungsgeschützt aufzustellen. Sie sind im Allgemeinen mit Be- und Entlüftungseinrichtungen auszurüsten, ebenso mit Auffang- und Lagervorrichtungen für die Waschlösungen.

Sofern die transportierten Stoffe - auch unter Zuhilfenahme von Reinigungsmitteln - wasserlöslich sind, wird Wasser als universelles Reinigungsmittel für die Transportbehälterreinigung eingesetzt. Eine Reihe von Chemikalien lässt sich allerdings vorteilhaft nur mit Lösemitteln entfernen, die dann auch nicht als Abwasser, sondern als Abfall zu behandeln und zu entsorgen sind. Möglich ist auch eine Kombination mehrerer Reinigungsschritte, in der beispielsweise zuerst eine Vorreinigung mit Lösemittel (Entsorgung als Abfall) und anschließend eine wässrige Reinigung (Behandlung als Abwasser) betrieben werden.

Ein Großteil der Abwasserbelastung entsteht durch die Reinigung von mit Kohlenwasserstoff, Öl und Fett verunreinigten Transportbehältern. Demzufolge kann das Abwasser mit Kohlenwasserstoffen sowie mit Halogenverbindungen und Salzen belastet sein. Im Abwasser sind von daher vorrangig die Parameter Kohlenwasserstoffe, Benzol und Derivate sowie AOX zu erwarten.

Anorganische Ladegutrückstände sind vorwiegend mineralensäure- und laugenbasiert. Schwermetalle spielen in der Praxis meist keine große Rolle.

Verunreinigungen aus dem Lebensmittelsektor wirken sich insbesondere auf die Summenparameter CSB, AOX und die Leitfähigkeit aus.

Nachfolgend wird die Reinigung bei unterschiedlichen Ladegütern beschrieben:

1. Bei Ladegütern, die mit Wasser teilweise oder vollständig mischbar sind (überwiegend kein Gefahrgut), wird mit Wasser oder organischen Lösungsmitteln im Kreislaufbetrieb (falls möglich) bzw. im Durchlaufbetrieb gereinigt. Das dabei anfallende Abwasser wird einer Abwasserbehandlungsanlage zugeführt.
2. Sind die Ladegüter oder die zur Reinigung eingesetzten Lösemittel überwiegend Gefahrgut und gelten für diese teilweise die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS), erfolgt der gesamte Reinigungsvorgang unter Abluftabsaugung mit angeschlossener Abluftbehandlungsanlage. Nach der Restentleerung wird mit organischen Lösemitteln oder mit Wasser im Durchlaufbetrieb vorgereinigt. Dabei anfallender Abfall wird in zugelassene Behälter abgefüllt und zusammen mit den Restmengen entsorgt. Die Hauptreinigung er-

folgt mit Wasser im Durchlaufbetrieb. Dabei können Reinigungsmittel zugesetzt werden. Das dabei anfallende Wasser wird einer Abwasserbehandlungsanlage zugeführt.

3. Bei Ladegütern, die reaktionsfähig mit Reinigungsmitteln sind, von denen ein Gefahrenpotential bei der Direktreinigung ausgeht, erfolgt eine spezifische Vorbehandlung, zum Teil mit einer Umwandlung des Produktes, so dass die Behälter dann einer Reinigung wie unter Nr. 1 oder 2 zugeführt werden können.

Die Bandbreite der transportierten Güter bedingt hohe Anforderungen an die Abwasserbehandlung. Universelle Reinigungsanlagen müssen mit einer aufwändigen Abwassertechnik als Kombination unterschiedlicher Verfahren ausgestattet sein. Für bestimmte Stoffgruppen kann es günstiger sein, separate Reinigungsanlagen mit darauf ausgerichteter Abwasserbehandlung zu betreiben.

2.1.5 Flüssige Schiffsabfälle (Bilgenwasser, Slops und Ballastwasser)

Bei **Bilgenwasser** handelt es sich um verschmutztes ölhaltiges Wasser aus der Bilge, dem tiefstgelegenen Raum auf einem Schiff. Das Bilgenwasser aus dem Maschinenraumbereich besteht im Wesentlichen aus Kondensationswasser und dem durch die Abdichtung der Antriebswelle eingedrungenen Wasser. Das Wasser enthält in nicht definierbaren Anteilen u.a. Kraftstoffe, Schmieröl, Hydrauliköl, Korrosionsschutzmittel, Kaltreiniger und andere Betriebsstoffe sowie Feststoffe (z.B. Rost, Metallabrieb). Die anfallenden Mengen differieren erheblich und hängen auch von der Größe, der Bauart und dem Alter des Schiffes sowie dem technischen Zustand der Einrichtungen ab. Als Richtgröße werden für große Seeschiffe Bilgenwassermengen von bis zu 10 m³ pro Tag und für Küstenmotorschiffe 0,1 bis 3 m³ pro Tag angegeben.

Bei **Slops** handelt es sich um pumpfähige Gemische bestehend aus Ladungsrückständen mit Waschwasserresten, Rost und Schlamm. Tankreinigungswässer (Ölslops bzw. Chemikalienslops) fallen dann an, wenn es aus ladungstechnischen Gründen erforderlich ist, Tankreinigungen vorzunehmen. Das Waschwasser enthält Ladungsrückstände und gegebenenfalls eingesetzte Reinigungschemikalien.

Mit Ladungsrückständen verunreinigtes **Ballastwasser** fällt dann an, wenn Schiffe über keine separaten Ballastwassertanks verfügen und u.a. zum Erreichen der erforderlichen Schwimmstabilität Ballastwasser in ihren Ladetanks aufnehmen.

Die Behandlung flüssiger Schiffsabfälle findet sowohl in stationären Anlagen als auch auf Schiffen (z.B. Bilgenentölungsboote) statt. Auf den vorhandenen Bilgenentölungsbooten werden die Abfälle mittels Leichtflüssigkeitsabscheidung und Ultrafiltration behandelt. Dies reicht jedoch nicht aus, um die Anforderungen des Anhangs 27 für den Parameter CSB stets einhalten zu können. Deshalb werden derzeit verschiedene weitergehende Aufbereitungstechniken zur Behandlung flüssiger Schiffsabfälle auf Bilgenölbehandlungsbooten untersucht und die Anforderungen für den CSB für bestehende Bilgenentölungsboote entsprechend Teil F Anhang 27 ausgesetzt.

2.2 Abwasservermeidungs- und Abwasserbehandlungsverfahren

Die nachfolgend beschriebenen Abwasserbehandlungsverfahren unterscheiden sich im Wesentlichen nicht von den bereits beschriebenen Abfallbehandlungsverfahren. Eine Abwasser-

behandlung ist nicht mehr erforderlich, wenn durch die Abfallbehandlung bereits die Anforderungen dieses Anhangs im Abwasser erreicht werden.

Eine Reduzierung der Abwasserfrachten lässt sich durch folgende Maßnahmen erreichen:

- weitestgehende Produktentleerung der Behälter,
- Überdachung,
- Getrennhalten von Abfällen,
- abwasserfreie Abfallbehandlungsverfahren,
- bautechnische Maßnahmen wie getrennte Entwässerungssysteme,
- Mehrfachnutzung und weitgehende Kreislaufführung des Reinigungswassers.

Die Anforderungen können durch eine Kombination aus chemischen, physikalischen und biologischen Abwasserbehandlungsschritten erreicht werden.

Derzeit werden hauptsächlich die folgenden Behandlungsverfahren angewandt:

- Verdampfung,
- Verbrennung,
- Strippung,
- Adsorption an Aktivkohle,
- Membranverfahren,
- Chemische Oxidation,
- Entgiftung durch Oxidation/Reduktion,
- Fällung/Flockung,
- Neutralisation,
- Ionenaustausch,
- Biologische Verfahren.

Die Anwendung eines der genannten Verfahren allein reicht meist nicht aus.

2.2.1 Verdampfung

Verfahrensbeschreibung

Ziel des Verfahrens ist die Anreicherung der Abwasserinhaltsstoffe.

Es kommen unterschiedliche Verdampfertypen zum Einsatz, die kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden:

- Blasenverdampfer (für Kleinstmengen),
- Fallfilmverdampfer,
- Dünnschichtverdampfer,
- Horizontal-Rieselfilmverdampfer,
- Wirbelschichtverdampfer.

Durch den Einsatz mehrerer Verdampferstufen und Vakuum (zur Herabsetzung der Siedetemperatur) kann der Energieeinsatz minimiert werden. In Abhängigkeit von der Temperatur verläuft die Verdampfung im Allgemeinen ohne chemische Stoffumwandlung. Bei der Anreicherung können sich Phasen bilden, die eine weitere Stoffabtrennung begünstigen (z.B. Kristallisation). In Abbildung 6 ist das Fließschema einer Abwassereindampfanlage im Verbund mit einer „Sondermüllverbrennungsanlage (SMVA)“ dargestellt.

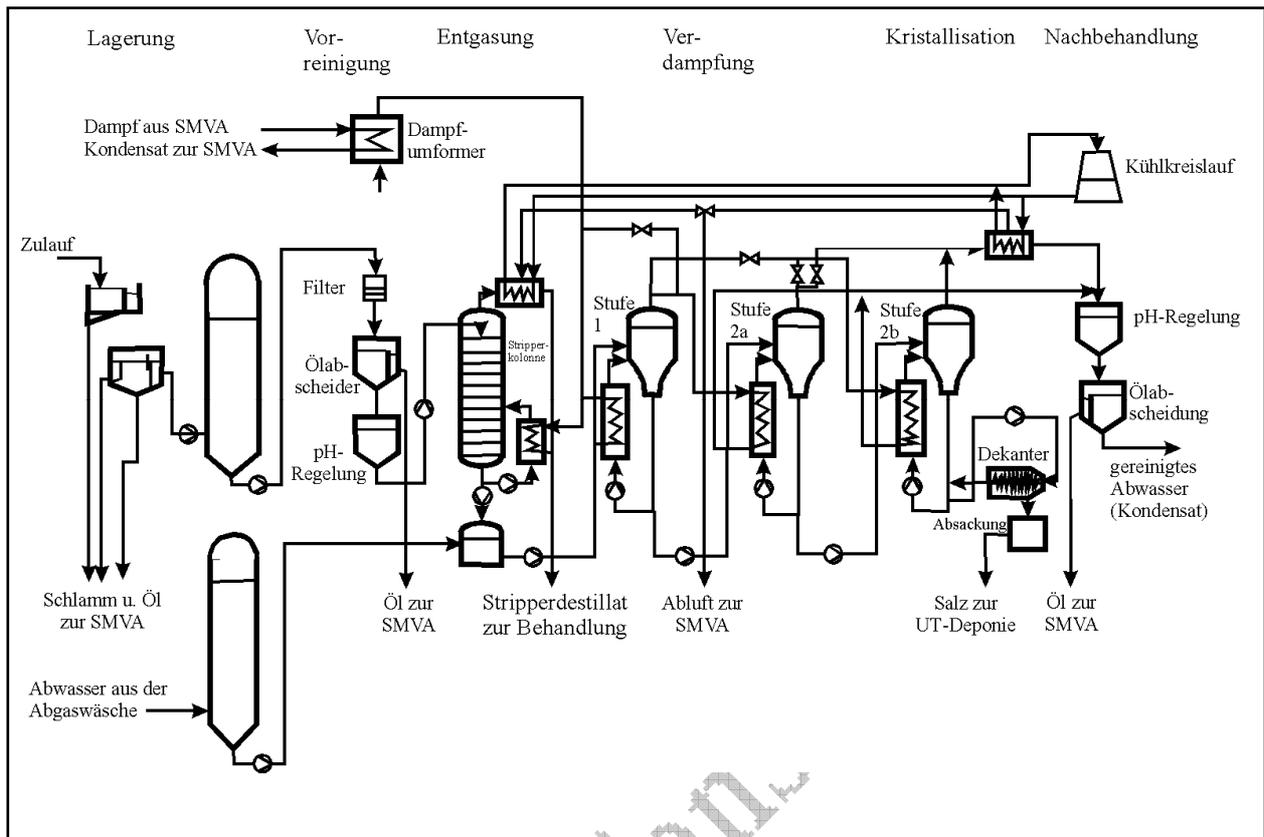


Abbildung 6: Fließschema einer Abwassereindampfanlage im Verbund mit einer Sondermüllverbrennungsanlage (SMVA)

Eignung des Verfahrens

Das Verfahren ist vor allem dort geeignet, wo aus hoch belastetem Abwasser gezielt sämtliche nicht wasserdampfvlüchtige anorganische und organische Inhaltsstoffe eliminiert werden sollen. Z.B. kann durch Umkehrosmose oder Ultrafiltration voreingedicktes Abwasser weiter angereichert werden. In der Regel muss das Kondensat entsprechend nachgereinigt werden.

Grenzen des Verfahrens

- Vor der Verdampfung kann es erforderlich sein, freie Phasen (z.B. Öl) mittels Separatoren und Feststoffe mit einer chemisch/physikalischen Vorbehandlung aus dem Abwasser zu entfernen.
- Bei der Werkstoffauswahl für die Eindampfanlage sind die Inhaltsstoffe des Abwassers zu berücksichtigen.
- Bei Abwasser mit grenzflächenaktiven Inhaltsstoffen, die zum Schäumen führen können, kann der Einbau von entsprechenden Abscheiderkonstruktionen bzw. die Anwendung von Entschäumern erforderlich werden.
- Möglichkeiten zur mechanischen Entfernung von Ablagerungen oder Austragsmöglichkeiten für Feststoffe, die während des Verdampfens ausfallen, müssen vorhanden sein.

Anfallende Abfälle

Der Eindampfrückstand ist zu entsorgen.

2.2.2 Verbrennung

Verfahrensbeschreibung

Die Verbrennung ist ein Verfahren zur Entsorgung von organisch hoch belastetem Abwasser. Die anorganischen Inhaltsstoffe bleiben im Rückstand. Oftmals wird Abwasser zusammen mit Abfällen verbrannt.

Im Niedrigtemperaturverfahren wird das aufzugebene Abwasser bei Temperaturen um 750 °C durch den intensiven Wärmeaustausch im Wirbelbereich verdampft. Die organischen Inhaltsstoffe werden oxidiert, die anorganischen Inhaltsstoffe agglomerieren in der Wirbelschicht und werden abgezogen. Das Hochtemperaturverfahren arbeitet im Bereich zwischen 1000 und 1300 °C. Das Abwasser wird mit Zusatzbrennstoffen und zumeist mit Pressluft verdüst. Dabei wird das Wasser verdampft und die thermisch zersetzbaren Schadstoffe oxidiert. Die anorganische Fracht des Wassers wird, als Staub oder als Schmelze anfallend, in den nachfolgenden Anlageteilen abgeschieden.

Eignung des Verfahrens

Die Verbrennung ist in der Regel für hochbelastetes Abwasser geeignet, besonders dann, wenn neben höhermolekularen Kohlenwasserstoffen hohe anorganische Salzfrachten vorliegen. Das Abwasser sollte vor der Verbrennung möglichst aufkonzentriert werden (z.B. durch Umkehrosmose, Ultrafiltration oder Eindampfung).

Grenzen des Verfahrens

- Energieaufwand (Schadstoffgehalt und Heizwert),
- Toxizität des Abgases (z.B. Quecksilber, Cadmium, Blei, Dioxine/Furane),
- ausreichende Prozesstemperaturen zur Vermeidung von Ablagerungen in nachgeschalteten Abgasreinigungssystemen.

Anfallende Abfälle

- Stäube aus der Rauchgasaufbereitung z.T. mit toxischen Stoffen.
- Rückstände aus der Verbrennung (Asche und Schlacke), die hauptsächlich nicht flüchtige anorganische Stoffe (Salze) enthalten.

2.2.3 Strippen

Verfahrensbeschreibung

Das Strippen ist ein physikalisches Verfahren zur Entfernung von leichtflüchtigen Bestandteilen aus Flüssigkeiten durch den Einsatz von gasförmigen Trägermedien. Trägermedien sind in der Regel Wasserdampf oder Luft.

Eignung des Verfahrens

Strippen entfernt im Besonderen:

- leichtflüchtige organische Stoffe wie aliphatische, aromatische oder chlorierte Kohlenwasserstoffe, Mercaptane,
- gelöste gasförmige Verbindungen wie Ammoniak oder Schwefelwasserstoff,
- wasserdampf-flüchtige Substanzen (z.B. Phenole).

Strippanlagen zeichnen sich aus durch kompakte Bauweise, hohe Betriebssicherheit, geringe Betriebs- und Investitionskosten, hohe Flexibilität hinsichtlich des Lastverhaltens.

Der Wirkungsgrad des Strippers ist in erster Linie abhängig von der Löslichkeit der zu entfernenden Komponenten und des eingesetzten Trägermediums (Luft, Wasserdampf). Je geringer die Löslichkeit desto wirksamer der Strippeffekt. Für die Entfernung bestimmter Komponenten wie Ammoniak oder Schwefelwasserstoff ist die Einstellung eines optimalen pH-Bereiches vorzusehen.

Grenzen des Verfahrens

Das Verfahren ist weniger geeignet zur Entfernung von gut wasserlöslichen Komponenten wie niedermolekularen Alkoholen, Polyalkoholen oder Säuren. Wenn das Abwasser hohe Anteile an Feststoffen oder Schlamm enthält, ist das Verfahren nicht geeignet bzw. müssen diese Stoffe vorher abgetrennt werden, da sich durch Verschmutzung der Anlageneinbauten extrem verkürzte Standzeiten ergeben.

Anfallende Abfälle

- Biofilter oder Aktivkohle aus der Abluftreinigung bei Luftstripping,
- Brüdenkondensate mit den abgetrennten Komponenten, die behandelt werden müssen.

2.2.4 Adsorption an Aktivkohle

Verfahrensbeschreibung

Mit Adsorption an Aktivkohle können Inhaltsstoffe aus dem Abwasser entfernt werden. Dabei wird entweder das Abwasser über mehrere hintereinander geschaltete, mit kornförmiger Aktivkohle gefüllte Adsorbersäulen geleitet, oder dem Abwasser wird pulverförmige Aktivkohle zudosiert. Die kornförmige Aktivkohle kann regeneriert werden.

Eignung des Verfahrens

Unter Berücksichtigung der speziellen Eigenschaften des Abwassers (Art und Menge der Wasserinhaltsstoffe) ist das Verfahren selektiv für einzelne Schadstoffe oder Schadstoffgruppen (z.B. AOX) geeignet. Dazu wird es auf den Einzelfall angepasst (Form und Eigenschaften der Kohle, Adsorptionszeit, Säulengrößen und -anordnungen usw.).

Grenzen des Verfahrens

Vor der Aktivkohlebehandlung sind die Feststoffe abzutrennen, da sie ansonsten die Oberfläche der Aktivkohle belegen und damit die vorhandenen Porenstrukturen blockieren. Die Praxis zeigt, dass zunächst die biologisch leicht abbaubaren Moleküle und erst danach die schwer abbaubaren, z.B. chlororganische Verbindungen, adsorbiert werden.

Anfallende Abfälle

Bei Einsatz von Pulverkohle wird diese nach Gebrauch vom Abwasser abgetrennt und verbrannt.

2.2.5 Membranverfahren

Verfahrensbeschreibung

Membranverfahren sind in der Lage, ohne nennenswerten Einsatz von Chemikalien organische und anorganische Lösungen anzureichern. Dabei passiert das Lösemittel die Membran, während die Inhaltsstoffe, abhängig von der Porenweite der Membran (Mikro-, Ultra-, Nanofiltration und Umkehrosiose), zurückgehalten werden. Zurück bleibt das Retentat (Konzentrat). Der durch die Membran transportierte Stoff wird Permeat genannt.

Eignung des Verfahrens

Da die zu trennenden Komponenten weder chemisch noch thermisch verändert werden, eignet sich dieses Verfahren zur Stoffrückgewinnung. Dazu ist eine detaillierte Voruntersuchung des zu behandelnden Abwassers erforderlich, und zwar im Hinblick auf:

- die Auswahl der Membranen bzgl. Porenweite und Material (Polymer oder Keramik),
- die Werkstoffauswahl für die Module (Kunststoff, Stahl),
- die notwendigen Vorbehandlungsschritte (z.B. Filtration),
- die Reinigungsverfahren für die Module (sauer, alkalisch).

Grenzen des Verfahrens

Bei allen Membrantypen führt Fouling (aufgrund von Metallhydroxiden, Kolloiden, organischen Substanzen) bzw. Scaling (durch Ausfällen schwerlöslicher Salze) zum Verblocken. Polymermembranen werden durch freies Chlor, organische Lösemittel oder starke Oxidationsmittel geschädigt. Hohe Viskositäten, starker Druckabfall in der Membran und osmotischer Druck wirken sich leistungsmindernd aus.

Anfallende Abfälle

Das anfallende Konzentrat ist einer weiteren Behandlung (z.B. Eindampfung) zuzuführen oder zu entsorgen.

2.2.6 Chemische Oxidation

Verfahrensbeschreibung

Mit Hilfe starker Oxidationsmittel (Ozon, Wasserstoffperoxid) kann hoch belastetes Abwasser behandelt werden. Schwer abbaubare organische Verbindungen und toxische Inhaltsstoffe wie Halogenkohlenwasserstoffe, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Pestizide, Dioxine werden zu CO_2 und H_2O oder zu biologisch leichter abbaubaren Stoffen umgesetzt.

Eignung des Verfahrens

Ozon reicht in vielen Fällen zur direkten Umwandlung der organischen Inhaltsstoffe aus. Gegebenenfalls ist eine zusätzliche UV-Behandlung hilfreich.

Bei Wasserstoffperoxid ist auf jeden Fall eine Aktivierung durch die Zugabe von zweiwertigem Eisen als Katalysator (Fenton's Reagenz) oder den Einsatz von UV notwendig (Bildung von OH-Radikalen).

Grenzen des Verfahrens

Für die Oxidation mit Ozon ist ein pH-Wert im basischen Bereich erforderlich. Ist Calcium im Abwasser vorhanden, kann sich daraus das nahezu unlösliche Calciumoxalat bilden, das sich in Behältern und Leitungen absetzen kann. Außerdem kann Schaumbildung zu einer Beeinträchtigung der chemischen Oxidation führen. Zum Teil kann dem durch einen erhöhten Ozoneintrag entgegen gewirkt werden.

Für die Oxidation mit Wasserstoffperoxid ist in der Regel die Einstellung eines pH-Wertes im sauren Bereich erforderlich. Die Effektivität der UV-Bestrahlung und damit der Oxidation wird durch Ablagerungen bei trübem bzw. zu Verkrustung neigendem Abwasser beeinträchtigt. Deshalb ist ein Vorschalten von Rückhalteeinrichtungen (Tuch- bzw. Sandfilter vor der Oxidationsstufe) vorzusehen. Ebenso wird die Reaktion durch Radikalfänger wie Carbonate/Hydrogencarbonate oder Alkylverbindungen gebremst. Neben hohen Eisen- und Mangangehalten erfordern hohe Nitrat- und Nitritgehalte im Abwasser sehr viel höhere Energieein-

träge mittels UV-Strahlung. Deshalb sollte der chemischen Oxidation mit UV-Bestrahlung eine Nitratentfernung (z.B. Denitrifikation) vorgeschaltet werden.

2.2.7 Entgiftung von Chromat, Cyanid und Nitrit

Verfahrensbeschreibung

Chromat wird durch Reduktion mit Natriumhydrogensulfit oder Natriumdithionit, Cyanid und Nitrit durch Oxidation mit z.B. Wasserstoffperoxid behandelt. Die Verfahren zur Entgiftung werden im Allgemeinen in Verbindung mit weiteren Behandlungsschritten für das Abwasser wie Fällung/Flockung und Neutralisation angewendet.

Grenzen des Verfahrens

Werden chlorhaltige Chemikalien eingesetzt, können chlororganische Stoffe gebildet werden (AOX).

2.2.8 Fällung/Flockung

Verfahrensbeschreibung

Bei der Fällung wird die Löslichkeit von Abwasserinhaltsstoffen soweit herabgesetzt, dass diese in eine feste Phase überführt werden können. Bei der Flockung werden feinsuspendierte oder kolloidal gelöste Stoffe mit geeigneten Hilfsmitteln durch chemisch/physikalische Prozesse (Destabilisierung, Mikro- und Makroflockenbildung) in einen Zustand überführt, in welchem sie durch mechanische Verfahren (z.B. Sedimentation, Flotation, Filtration) von der flüssigen Phase abgetrennt werden können. In der Praxis laufen Fällung und Flockung zusammen mit Adsorptionsvorgängen häufig parallel ab.

Eignung des Verfahrens

Das bevorzugte Einsatzgebiet der chemischen Fällung ist die Abtrennung von Metallionen aus Abwasser. Für eine weitgehendere Entfernung bestimmter Abwasserinhaltsstoffe kann eine mehrstufige Fällung und Flockung oder die Kombination verschiedener Fällungs- und Flockungsverfahren (z.B. Hydroxidfällung mit nachgeschalteter Sulfidfällung) eingesetzt werden. Mit Kalkmilch werden auch Fluorid und Phosphat und in begrenztem Maße Sulfat gefällt.

Grenzen des Verfahrens

Hohe Neutralsalzkonzentrationen erhöhen die Restlöslichkeit bei der Neutralisationsfällung von Metallen. Im Abwasser vorhandene bestimmte anorganische und organische Komplexbildner können stören bzw. Fällungsreaktionen verhindern. Bei Abwasser mit grenzflächenaktiven Inhaltsstoffen, die zum Schäumen in den Reaktionsbehältern führen können, müssen Gegenmaßnahmen getroffen werden (z.B. Besprühen mit Wasser).

Anfallende Abfälle

Meist fallen schwermetallhaltige Schlämme in Form von Hydroxiden und Sulfiden bzw. organische Fällungs- und Flockungsprodukte an.

2.2.9 Flotation

Verfahrensbeschreibung

Die Flotation dient dem Abtrennen von Schweb- und Schwimmstoffen aus dem Abwasser. Es wird dabei der Auftrieb von Stoffen durch die Anlagerung feiner Luftblasen künstlich erhöht.

Man unterscheidet bezüglich der Einbringung bzw. Erzeugung der Gasbläschen die Entspannungs- und die Elektroflotation. Zur Verbesserung der Abscheidewirkung werden häufig organische Polyelektrolyte zugesetzt. Zur Vermeidung von Geruchsbelästigungen können Flotationsanlagen in geschlossener Bauweise erstellt werden.

Eignung des Verfahrens

Das Verfahren eignet sich besonders zur Entfernung von fein verteilten Ölen und Kohlenwasserstoffen aus Abwasser (z.B. Emulsionen).

Grenzen des Verfahrens

Komplexbildner und Phosphate können die Flotation stören.

Anfallende Abfälle

Der abgezogene flotierte Schlamm (Flotat) und anfallendes Sediment sind einer Entsorgung zuzuführen.

Zur Verminderung der Abfallmenge behandelt man ölhaltiges Flotat mit Säure. Das dabei freiwerdende Öl lässt sich abscheiden und wird in der Regel einer Verbrennung zugeführt. Die metallhaltige Lösung kann erneut zur Koagulation eingesetzt werden.

2.2.10 Neutralisation

Verfahrensbeschreibung

Neutralisation ist die Reaktion von Säure und Lauge unter Bildung von Salz und Wasser. Neutralisationsmittel sind bevorzugt Säuren und Laugen, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Kohlendioxid, Natronlauge und Kalkmilch. Neutralisationsanlagen werden als Chargen- oder Durchlaufanlagen (auch zweistufig) betrieben.

Eignung des Verfahrens

Die Neutralisation wird zur Behandlung von saurem und basischem Abwasser eingesetzt.

Grenzen des Verfahrens

Abwasser mit hoher Pufferkapazität ist für eine Neutralisation ungeeignet.

Anfallende Abfälle

Neutralisationsschlämme fallen meist in Form von Hydroxiden und Carbonaten an.

2.2.11 Ionenaustausch

Verfahrensbeschreibung

Mit Ionenaustauschern können Ionen bestimmter Art aus der wässrigen Phase in die wasserhaltige Austauscherphase diffundieren und werden an den austauschaktiven Gruppen gegen gleichgeladene Ionen in äquivalenter Menge ausgetauscht. Je nachdem welche ionenaktiven Gruppen die Harze enthalten, unterscheidet man Kationen- und Anionenaustauscher. Da die Aufnahmekapazität der Harze begrenzt ist, müssen diese nach ihrer Erschöpfung regeneriert werden. Als Regeneriermittel werden Säuren, Laugen und Neutralsalze eingesetzt. Dabei wird der Beladungsvorgang umgekehrt und es fällt ein Regenerat (Eluat) an, das die ehemals gebundenen Kationen und Anionen in konzentrierter Form enthält. Die externe Regeneration der beladenen Harze ist eine Option

Eignung des Verfahrens

In der Abwasserbehandlung werden Ionenaustauscher meist als Endreinigungsstufen eingesetzt, in der Regel um Schwermetalle (wie Blei, Cadmium, Quecksilber, Nickel, Chrom, Kupfer) zu entfernen..

Grenzen des Verfahrens

Die Ionenaustauscherharze sind in jedem Einzelfall nach den abzuscheidenden Ionen und vor allem auch den im Wasser enthaltenen Begleitstoffen (Silikate, Oxidationsmittel) auszuwählen. Grundvoraussetzung ist, dass das Abwasser frei von mechanisch abtrennbaren Verunreinigungen ist. Üblicherweise sind hierzu entsprechende Filter (z.B. Kiesfilter) vorzuschalten. Wegen der begrenzten Aufnahmekapazität der Harze und der Kosten für Regenerierchemikalien ist das Verfahren nur zur Reinigung von relativ gering belastetem Abwasser geeignet.

2.2.12 Biologische Verfahren

Verfahrensbeschreibung

Für die Elimination biologisch abbaubarer organischer Verbindungen sowie Stickstoff- und Phosphorverbindungen werden biologische Behandlungsverfahren eingesetzt. Der mikrobielle Abbau organischer Schmutzfrachten im Abwasser kann aerob oder anaerob erfolgen.

Eignung des Verfahrens

Die aerobe Abwasserbehandlung ist auf Grund ihrer Verschiedenartigkeit der Bakterienpopulation besonders geeignet, eine große Breite verschiedener Substanzen abzubauen. Bei organisch hoch belastetem Abwasser eignen sich insbesondere anaerobe Abwasserbehandlungsverfahren. Auch sind schwer abbaubare Abwasserinhaltsstoffe einer anaeroben Behandlung besser zugänglich.

Grenzen des Verfahrens

Bestimmte organische und anorganische Inhaltsstoffe des Abwassers können toxisch auf die Bakterienpopulation wirken. Im Gegensatz zur aeroben Abwasserbehandlung kann mit der anaeroben Behandlung keine Vollreinigung erzielt werden. Eine Nachbehandlung ist in jedem Fall erforderlich.

Anfallende Abfälle

Überschussschlamm muss aus dem Prozess entfernt und entsorgt werden.

2.2.13 Verfahrenskombination am Beispiel einer Altölaufbereitung

Bei der Behandlung und Aufbereitung von Altölen fällt Abwasser aus den Altölen selbst bei deren Aufarbeitung, Produktionsabwasser (z.B. Strippdampfwater, Abwasser aus der Vakuumherzeugung), Abwasser aus der Tank- und Anlagenreinigung sowie verschmutztes Niederschlagswasser an.

Für die Abwasseraufbereitung können in der Regel Kombinationen folgende Verfahren angewendet werden:

- Öl/Wasser-Trennung mit organischen Spaltnitteln,
- Membranverfahren (Ultra-, Nanofiltration, Umkehrosrose),
- Verdampfung,
- Fällung/ Flockung,
- Flotation,
- Strippung
- biologische Behandlung.

Eine mögliche Verfahrenskombination ist am Beispiel einer Altölraffinerie in Abbildung 7 dargestellt:

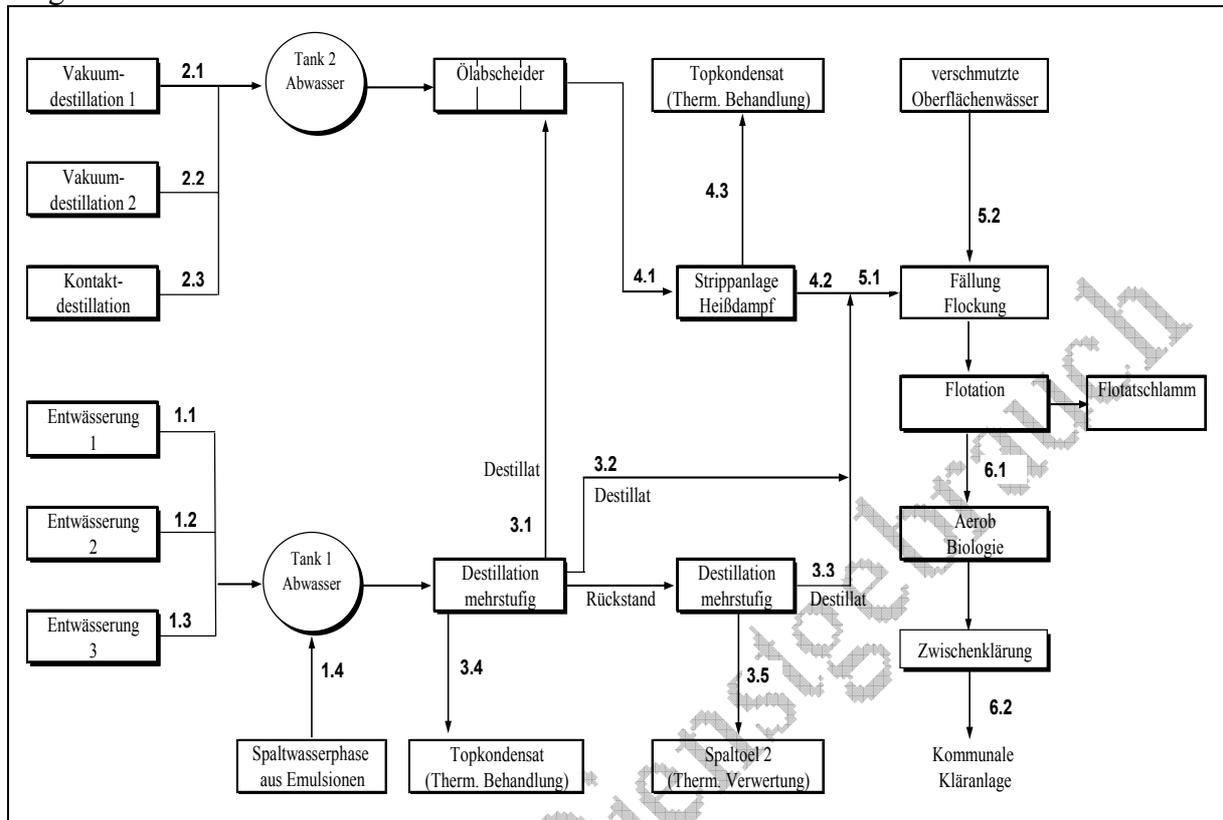


Abbildung 7:: Verfahrensschema der Abwasserbehandlung einer Altölaufbereitung

Das Abwasser aus den verschiedenen Altölentwässerungsanlagen 1 - 3 (Abwasserströme 1.1 - 1.3) der unterschiedlichen Produktionszweige wird zusammen mit dem Spaltwasser aus der Öl- Wassertrennung von Emulsionen 1.4 (Külschmieremulsionen, Spaltöle etc., Vorspaltung mit organischen Spaltmitteln) in einem Tank (Tank 1) zwischengelagert. Das gesammelten Abwasser wird zwei mehrstufigen Verdampferanlagen zugeführt. Das Topkondensat (3.4) der ersten Anlage mit einem hohen Anteil an leichtsiedenden organischen Substanzen wird thermisch behandelt. Die Destillate der beiden Verdampferanlagen werden je nach Belastung direkt der abschließenden Abwasserbehandlung zugeleitet (3.2, 3.3) oder vorher über eine Strippanlage weiter gereinigt (3.1). Der bei der Verdampfung zurückbleibende Rückstand (3.5) wird thermisch verwertet.

Das bei den Verarbeitungsprozessen anfallende Abwasser, im Wesentlichen Strippdampfcondensate aus Destillationen und sogenannte Injektorkondensate aus der Vakuumerzeugung (2.1 - 2.3), weist eine hohe organische Belastung auf. Diese Abwasserströme werden zusammengeführt (Tank 2) und über einen Ölabscheider von aufschwimmendem Öl befreit. Durch eine Heißdampfstrippung (4.1) werden anschließend leichtflüchtige- sowie wasserdampfplüchtige Verbindungen abgetrennt. Die Strippdampfcondensate hieraus (4.3) werden der thermischen Behandlung zugeführt.

Das so vorbehandelte Abwasser wird einer chemisch-physikalischen Behandlung unterzogen. Durch Fällung/Flockung mit Eisen(III)chlorid und einer anschließenden Flotation wird das Abwasser nahezu vollständig von Schwermetallen sowie Kohlenwasserstoffen befreit. Der Flotatschlamm wird konditioniert und als Abfall beseitigt (verbrannt). Das umfassend vorge-

reinigtes Abwasser wird danach in einer aeroben biologischen Stufe behandelt und anschließend einer kommunalen Kläranlage zugeführt. Mit diesen Verfahrensschritten können am Beispiel eines Indirekteinleiters die in der Tabelle 4 genannten Werte am Ablauf der betriebs-eigenen Kläranlage erreicht werden.

Parameter	Zulauf Fällung/Flockung 5.1, 5.2 [mg/l]	Zulauf Biologie 6.1 [mg/l]	Ablauf betriebseigene Biologie 6.2 [mg/l]
CSB			200 - 500
TOC	1.800 – 3.500	1.300 – 2.200	60 - 150
Nitrit-Stickstoff		1 - 20	< 0,1 - 1,0
Stickstoff, gesamt		80 - 280	10 - 60
Phosphor, gesamt		1 - 15	2,0 - 5,0
AOX		0,1 - 0,4	< 0,10 - 0,25
Kohlenwasserstoffe	50 - 300	< 1,0 - 10	< 0,1 - 2,0
Benzol und Derivate		0,01 - 0,03	< 0,01
Phenolindex		1 - 50	< 0,2
Blei	< 0,05 - 0,06	< 0,05	< 0,05
Cadmium	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Chrom, gesamt	< 0,02 - 1,0	< 0,02	< 0,02
Eisen	1 - 10	1 - 20	1 - 10
Kupfer	< 0,02 - 0,2	< 0,02 - 0,1	< 0,02 - 0,1
Nickel	< 0,02 - 0,5	< 0,02 - 0,3	< 0,02 - 0,1
Zink	< 0,1 - 1,0	< 0,1 - 0,1	< 0,1

Tabelle 4: Zu- und Ablaufwerte vom Abwasser einer Altölraffinerie

3 Auswahl der Parameter, für die Anforderungen zu stellen sind

3.1 Hinweis für die Auswahl der Parameter

Der **chemische Sauerstoffbedarf (CSB)** ist ein Maß für die chemisch oxidierbaren Inhaltsstoffe und ermöglicht als Summenparameter die Beurteilung der Leistung der Abwasserbehandlungsanlage. Mit dem CSB werden auch die schwer abbaubaren organischen Stoffe erfasst. Er ist ein für die Abwasserabgabe maßgebender Parameter. Zur Überwachung des Parameters CSB kann auch der Parameter **Organisch gebundener Kohlenstoff** (Total Organic Carbon = **TOC**) verwendet werden. Beide Parameter erfassen ähnliche Schädwirkungen. Die Anwendung des TOC ist von Vorteil, da er deutlich schneller und weniger aufwändig bestimmt werden kann, hierbei erheblich kleinere Arbeitsschutzrisiken bestehen und auf den Einsatz problematischer Chemikalien weitgehend verzichtet werden kann.

Nitritstickstoff (NO₂-N) wurde aufgenommen, da dieser Parameter in hohen Konzentrationen bei der biologischen Behandlung von Abwasser auftreten kann. Nitrit ist bereits in geringen Konzentrationen gegenüber Wasserorganismen toxisch.

Stickstoff, gesamt, (N_{ges}) als Summe von Ammonium-, Nitrit- und Nitratstickstoff wurde aufgenommen, weil Stickstoffverbindungen als Nährstoffe das Algenwachstum fördern und neben Phosphor limitierender Faktor für die Eutrophierung werden können. Er ist ein für die

Abwasserabgabe maßgebender Parameter. Zur Überwachung des Parameters Stickstoff, gesamt, kann auch der Parameter gesamter gebundener Stickstoff (TN_b) verwendet werden.

Aluminium und Eisen können sowohl aus den Abfallstoffen als auch aus den Chemikalien zur Abwasserbehandlung (Fällungs- oder Flockungsmittel) stammen. Lösliche Aluminium- und Eisensalze führen zu Ausfällungen im Gewässer. Aluminium wirkt schädigend auf bestimmte Wasserorganismen.

Fluorid, gesamt, wurde aufgenommen, weil Fluoride gegenüber Wasserorganismen toxisch sind.

Phosphor, gesamt, muss in der Regel für die biologische Behandlung zudosiert werden. Er wurde aufgenommen, weil Phosphorverbindungen als Nährstoffe das Algenwachstum fördern und neben Stickstoff limitierender Faktor für die Eutrophierung sind. Er ist ein für die Abwasserabgabe maßgebender Parameter.

Der **Phenolindex** nach Destillation und Farbstoffextraktion wurde aufgenommen, weil die damit erfassten phenolischen Verbindungen giftig gegenüber Wasserorganismen sind.

Die **Giftigkeit gegenüber Fischeiern (G_{Ei})** ist ein Maß für die Schädlichkeit des Abwassers gegenüber Fischeiern. Sie ist ein für die Abwasserabgabe maßgebender Parameter.

Die **Giftigkeiten gegenüber Leuchtakterien (G_L) und Daphnien (G_D)** sind ein Maß für die Schädlichkeit des Abwassers. Aus Abfallbehandlungsanlagen ist besonders komplexes Abwasser mit vielen Inhaltsstoffen zu erwarten, für deren Wirkung neben dem Fischeitertest (Parameter des AbWAG) weitere Biotests in den Anhang aufgenommen wurden.

Des Weiteren sind sie ein Kriterium für die Zulassung zur nachfolgenden gemeinsamen biologischen Behandlung.

Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) sind ein Maß für die Summe der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene. AOX ist ein für die Abwasserabgabe maßgebender Parameter.

Die Schwermetalle **Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber** und **Zink** sowie **Arsen** zählen zu den persistenten und toxischen Stoffen. Quecksilber und Cadmium zählen zu den prioritären gefährlichen Stoffen im Sinne der Wasserrahmen-Richtlinie. Quecksilber, Cadmium, Blei, Kupfer, Nickel und Chrom sind für die Abwasserabgabe maßgebende Parameter.

Chrom(VI) wurde aufgenommen, weil es toxisch auf Wasserorganismen wirkt.

Cyanid, leicht freisetzbar, wurde aufgenommen, weil es toxisch auf Wasserorganismen wirkt.

Sulfid, leicht freisetzbar, wurde aufgenommen, weil gelöste Sulfide und Schwefelwasserstoff toxisch gegenüber Wasserorganismen sind. Sulfide sind typische Inhaltsstoffe von Abwasser aus Abfallbehandlungsanlagen und sehr geruchsintensiv.

Chlor, freies, wurde aufgenommen, weil es toxisch auf Wasserorganismen wirkt.

Benzol und Derivate wurden aufgenommen, weil sie wegen ihrer ökotoxikologischen Eigenschaften die Gewässerbeschaffenheit in verschiedener Weise beeinträchtigen.

Kohlenwasserstoffe, gesamt, können in gelöster, emulgierter oder in ungelöster Form vorliegen und die Gewässerbeschaffenheit in verschiedener Weise beeinträchtigen.

3.2 Hinweise für die Auswahl von weiteren Parametern

Aufgrund örtlicher Gegebenheiten kann es erforderlich sein, weitere Parameter wie Temperatur und pH-Wert in der wasserrechtlichen Einleitungserlaubnis zu begrenzen. Es kann weiterhin erforderlich sein, im Einzelfall bestimmte für die Einleitung relevante Einzelstoffe zu begrenzen.

4 Anforderungen an die Abwassereinleitung

4.1 Anforderungen nach § 7a WHG

Siehe Anhang 27 der Abwasserverordnung.

4.2 Weitergehende Anforderungen

Wenn aus Gründen des Gewässerschutzes weitergehende Anforderungen an die Einleitung zu stellen sind, können durch geeignete Maßnahmen geringere Schadstofffrachten erreicht werden, zum Beispiel durch Hinzufügen einer weiteren Reinigungsstufe.

4.3 Alternative anlagenbezogene Anforderungen und Überwachungsregelungen

Keine.

4.4 Berücksichtigung internationaler und supranationaler Regelungen

Berücksichtigt wurden:

- Richtlinie 2000/59/EG über Hafenauffangeinrichtungen für Schiffsabfälle und Ladungsrückstände,
- das Übereinkommen über die Sammlung, Abgabe und Annahme von Abfällen in der Rhein- und Binnenschifffahrt („Straßburger Übereinkommen“) vom 09.06.1996, in Deutschland umgesetzt durch das „Gesetz zu dem Übereinkommen über die Sammlung, Abgabe und Annahme von Abfällen in der Rhein- und Binnenschifffahrt“ vom 13. Dezember 2003 (BGBl. II S. 1799),
- das Internationale Übereinkommen von 1973 zur Verhütung der Meeresverschmutzung durch Schiffe in der Fassung des Protokolls von 1978 (Marpol 73/78).

Die Richtlinie 96/61/EG des Rates vom 24.09.1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) legt integrierte, medienübergreifende Regelungen für die Genehmigungsverfahren für bestimmte industrielle Tätigkeiten und Anlagen fest. Zu den im Anhang 1 der Richtlinie festgelegten Tätigkeiten und Anlagen gehören auch Abfallbehandlungsanlagen. Die Mitgliedstaaten haben sicherzustellen, dass die der Richtlinie unterfallenden Anlagen gemäß den besten verfügbaren Techniken (BVT) - in Deutschland nach dem Stand der Technik - genehmigt und betrieben werden. Zu den besten verfügbaren Techniken werden von der EU-Kommission Beschreibungen herausgegeben (BAT-Reference Documents - BREF). Die in den vorliegenden Hinweisen und Erläuterungen beschriebenen Techniken entsprechen den besten verfügbaren Techniken im BREF-Dokument „Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries“ vom Oktober 2006.

Die Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (Wasserrahmenrichtlinie) ist am 21. November 2001 in Kraft getreten (ABl. EG vom 15.12.2001 Nr. L 331 S. 1). Damit sind prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe als Anhang X der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) festgelegt worden. Nach Artikel 16 festzulegende Strategien gegen die Wasserverschmutzung werden vom Europäischen Parlament und dem Rat festgelegt. Dies betrifft Maßnahmen zur schrittweisen Reduzierung der prioritären Stoffe sowie zur Beendigung oder schrittweisen Einstellung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten prioritärer gefährlicher Stoffe.

Der Zeitplan für die Beendigung der Emissionen der prioritären gefährlichen Stoffe darf nach Verabschiedung entsprechender Maßnahmen auf europäischer Ebene 20 Jahre nicht überschreiten. Für prioritäre Stoffe zielen die Maßnahmen auf eine schrittweise Reduzierung ab.

Von der Liste der prioritären Stoffe des Anhangs X der Wasserrahmenrichtlinie sind für folgende Stoffe Regelungen enthalten:

- Benzol, Nickel und Blei als prioritäre Stoffe,
- Quecksilber und Cadmium als prioritäre gefährliche Stoffe.

5 Übergangsregelungen und -fristen

Soweit die Anforderungen noch nicht eingehalten sind, erscheint für die Errichtung oder Erweiterung von Abwasserbehandlungsanlagen unter Berücksichtigung der Planungs- und Ausführungszeiten ein Zeitraum bis zu drei Jahren angemessen. Bei IVU-Anlagen entsprechend Anhang 1 der IVU-Richtlinie muss der Stand der Technik bis spätestens 30. Oktober 2007 realisiert sein.

6 Hinweise zur Fortschreibung

Der Anhang 27 ist fortzuschreiben, sobald erkennbar ist, dass sich der Stand der Technik geändert hat oder die Überwachungsergebnisse eine Anpassung rechtfertigen.

7 Literatur

BDE Taschenbuch „Entsorgung 95“, ISBN-Nr. 3-926108-31-2

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, „Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 40 Metallbearbeitung, Metallverarbeitung“, 1993 und „Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 51 Oberirdische Ablagerung von Abfällen“, 2001 Bundesanzeiger Verlagsgesellschaft mbH., Köln

Umweltbundesamt, „Stand der Technik bei chemisch-physikalischen Verfahren in der Abfallbehandlung“, Texte 23/91, Berlin 1991

Umweltbundesamt, „Stand der Abwassertechnik in verschiedenen Branchen“, Texte 72/95, Band I, Berlin 1995

Umweltbundesamt, Forschungsbericht „Entwicklung eines Kriterienkatalogs für die Vergabe des Prädikats «Umweltfreundliches Schiff»“, Juli 1999

Umweltbundesamt, Forschungsbericht 875 „Ermittlung des Standes der Technik bei vorhandenen Abfallbehandlungsanlagen für das BVT-Merkblatt Abfallbehandlungsanlagen“, Dessau, November 2005

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Zeitschrift Umwelt, Nr. 05/2006, „Neue Behandlungsanlage für Sonderabfälle – Zentrale Entsorgungsanlage Iserlohn“, Mai 2006

Merkblatt ATV-M 707 „Abwässer aus der Transportbehälterinnenreinigung“, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., Hennef, August 1994

Gefahrgut-Magazin, Sonderheft „Tankreinigung in Europa“, Storck Verlag, Hamburg, 2006

ATV-Handbuch Industrieabwasser - Grundlagen, 4. überarbeitete Auflage, Ernst & Sohn, Berlin 1999

Uwe Jens Möller, Altölentsorgung durch Verwertung und Beseitigung, expert Verlag 2004

ISA-RWTH Aachen, MUNLV NRW, 2006 Membrantechnik für die Abwasserreinigung

Ministerium für Umwelt, Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Entsorgungsatlas NRW, Düsseldorf 2001, <http://www.munlv.nrw.de/>

European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB), Reference Document on Best Available Techniques (BREF) for the Waste Treatments Industries, Oktober 2006, Seville/Spain, <http://eippcb.jrc.es/>

8 Erarbeitung der Grundlagen

Die Grundlagen für die Hinweise und Erläuterungen des Anhangs 27 wurden in einer Arbeitsgruppe von Behörden- und Industrievertretern unter Leitung von Herrn Dr. Lemmer, Staatliches Umweltamt Minden, und Frau Freiling, Bayerisches Landesamt für Umwelt, erarbeitet.