Zeitschrift: Plan : Zeitschrift für Planen, Energie, Kommunalwesen und

Umwelttechnik = revue suisse d'urbanisme

Herausgeber: Schweizerische Vereinigung für Landesplanung

Band: 17 (1960)

Heft: 2

Artikel: Raffinerieabwässer und ihre Beseitigung

Autor: Eilers, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-782732

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Eine mengenmässig stärker hervortretende Abwasserart der Mineralölindustrie sind die Ballastwässer und die bei der Tankschiff-, Kesselwagen- und Tankreinigung anfallenden Waschwässer. Ballastwasser wird von den leer einlaufenden Tankschiffen der besseren Navigierfähigkeit halber mitgeführt. Es fällt daher stossweise an, und die Menge ist dann gross, weil das Abpumpen mit hoher Förderleistung geschieht, um die Liegezeit der Schiffe nicht unnötig in die Länge zu ziehen. Verschmutzungsgrad und Eigenschaften der Ballastwässer richten sich nach der Art des Oels, das vorher in dem betreffenden Tanker transportiert wurde. — Tankwaschwässer fallen an, wenn eine Reinigung der Tanks durchgeführt wird, weil die Oelsorte, mit der sie bisher beschickt wurden, gewechselt werden soll. Die Reinigung wird gewöhnlich mit Dampf und Wasser vorgenommen, doch müssen gelegentlich auch Detergentien eingesetzt werden. Bei der Kesselwagenreinigung ist dies die Regel. — Die Menge dieser Wässer kann in einer grossen Raffinerie einen Durchschnittswert von 50 m³/h erreichen. Abgesehen vom Oelgehalt ist der Verschmutzungsgrad dieser Wässer nicht eben sehr gross, doch bereitet die Reinigung Schwierigkeiten, weil das Oel in zum Teil emulgierter Form vorliegt. Ueblicherweise werden diese Abwässer, bevor sie der Reinigungsanlage zugeführt werden, in beheizten Speichertanks gesammelt; unter dem Einfluss der Wärme wird die Abscheidung des Oels erleichtert.

Regenwässer. Mineralölraffinerien nehmen gewöhnlich ein beträchtliches Areal ein; daher verdient die Frage, was mit den Regenwässern geschehen muss,

damit sie in den Vorfluter eingeleitet werden können, Beachtung. Es bedarf wohl keiner besonderen Begründung, dass die Regenwässer von Flächen, die einer mehr oder weniger grossen, aber ständigen Verunreinigung durch Oel ausgesetzt sind, für sich erfasst und zumindest über einen Oelabscheider geführt werden müssen. Solche Flächen sind z. B. an den Oelabfüllstellen, an Pumpen und an den eigentlichen Betriebsanlagen der Raffinerie; aber auch die Tankfelder gehören dazu, wenn sie nicht umwallt sind. -In den Regenwässern liegt das Oel normalerweise nicht in emulgierter Form vor; es lässt sich daher in Abscheidern, die für eine etwa einstündige Verweilzeit des Wassers ausgelegt sind, mit befriedigender und ausreichender Wirksamkeit zurückhalten. — Die Regenwässer von Flächen, die frei von jeglicher Oelverunreinigung gehalten werden können, z.B. von Dachflächen, nicht bebauten Teilen des Werksgeländes usw. können nicht als klärbedürftig gelten und sollten deshalb, sofern nicht andere Gründe (Mangel an natürlichem Gefälle) dagegen sprechen, dem Vorfluter direkt überantwortet werden.

Die sonstigen Abwässer einer Mineralölraffinerie, wie z.B. die Abwässer der Küchen- und Kantinenbetriebe, der Toiletten, der Dusch- und Waschräume, aber auch die der Wasseraufbereitungsanlage und des Kesselhauses, sind nicht als spezifisch anzusehen und wurden deshalb bei der Aufzählung der Betriebsabwässer auch nicht berücksichtigt. Ihre Einbeziehung in das Klärsystem der Betriebsabwässer kann aber vorteilhaft sein.

Raffinerieabwässer und ihre Beseitigung

Von Prof. H. Eilers, Amsterdam, und Dr.-Ing. W. Steck, Hamburg

Das Problem der Verunreinigung von Vorflutern durch Mineralölprodukte ist genau so alt wie die Verwendung von Mineralöl selbst. Der Grund hierfür ist die geringe Löslichkeit von Mineralölprodukten in Wasser, weiterhin die Tatsache, dass die meisten Mineralölprodukte leichter sind als Wasser und schliesslich die leichte Erkennbarkeit von Mineralölverunreinigungen durch die nicht übersehbare Newtonsche Lichtbrechung an der Oberfläche von mit Mineralöl verunreinigtem Wasser.

Während noch sehr grosse Mengen wasserlöslicher anorganischer und organischer Stoffe häuslicher und industrieller Herkunft in den Vorflutern dem normalen Beschauer verborgen bleiben, waren gerade die oben gekennzeichneten besonderen Eigenschaften des Mineralöls sehr früh Veranlassung für die Mineralölindustrie, sich mit der Reinigung ihrer Abwässer zu befassen.

Da die Reinigung von Abwässern immer einen erheblichen finanziellen Aufwand erfordert, geht das Bestreben bei dem modernen Raffineriebau dahin, die laufend anfallenden Mengen der zu reinigenden Wässer auf ein Mindestmass zu beschränken. So kommt man zu einer Aufteilung der auf einer Raffinerie anfallenden Wässer in vier Hauptgruppen, nämlich:

- a) Regenwässer
- b) Kühlwässer
- c) Prozesswässer
- d) häusliche Abwässer.

Die als vierte Gruppe aufgeführten Abwässer aus den sanitären Anlagen und dem Küchenbetrieb sollen in diesem Rahmen nicht besprochen werden, da ihre Behandlung, wenn sie überhaupt auf der Raffinerie selbst geschieht, nichts Besonderes bieten. Diese vier Gruppen werden in getrennten Sielsystemen geführt, mitunter werden auch die Gruppen a) und d) zusammengefasst.

Die Wässer a) und b) sind normalerweise ölfrei und können direkt in den Vorfluter abgegeben werden, da sie mit Mineralölprodukten nicht in Berührung kamen. Es ist lediglich Vorsorge zu treffen, dass diese Wässer vor ihrem Eintritt in den Vorfluter kleine Oelabscheider, sogenannte Sichtbecken passieren, so dass in Störungsfällen ein unmittelbarer Abfluss von Oel in den Vorfluter vermieden und eine rechtzeitige Umleitung dieser Wässer in die Prozesswässer möglich wird.

Den Hauptanteil der Raffineriewässer stellen die Kühlwässer dar. Da die Beschaffung der hier erforderlichen grossen Wassermengen öfter Schwierigkeiten bereitet, geht man neuerdings bei dem Raffineriebau mehr und mehr zu geschlossenen Kühlkreisläufen und zur direkten Luftkühlung über, wodurch Wasserbedarf und Abwässer ganz bedeutend reduziert werden.

Damit kommen wir zum eigentlichen Thema, nämlich der Besprechung jener Wässer, die bei der Verarbeitung des Erdöls auf seine verschiedenen Produkte mit diesen in unmittelbare Berührung kamen und die unter c) als Prozesswässer aufgeführt worden sind.

Um einen Begriff von den Mengen, um die es sich hier handelt, zu geben, kann man grob annehmen, dass in einer modernen mittelgrossen Raffinerie mit einem Jahresumsatz von etwa 3 Mio Tonnen etwa 300 Kubikmeter solcher Prozesswässer in der Stunde anfallen werden.

Separate Behandlung von Abwässer-Teilströmen

Ebenso wie zur Verringerung der zu reinigenden Abwässermengen eine strenge Aufteilung der verschiedenen Arten von Raffineriewässern durchgeführt wird, so ist man auch bestrebt, die verschiedenen Abwässer-Teilströme vor ihrer Vereinigung so weit wie irgend möglich vorzureinigen. So werden in den Anlagen selbst bereits leicht abtrennbare Oelmengen in kleinen Oelabscheidern zurückgehalten; Teilströme, die Geruchsstoffe mit sich führen, werden gestrippt bevor sie in das Abwassernetz fliessen, und ölarme Abwässer wiederum werden erst hinter dem Oelabscheider der weiteren Behandlung zugeführt. Eine wohldurchdachte und dem jeweiligen Raffiniertyp angepasste Aufteilung und Aufeinanderfolge der verschiedenen Reinigungsstufen tragen ausserordentlich zur Wirksamkeit der gewählten Reinigungsverfahren bei.

Entfernung gelöster Gase

Soweit in den zu reinigenden Abwässern auch gelöste Gase und Geruchstoffe enthalten sind, werden diese Teilströme bei den erforderlichen pH-Werten in einer Kolonne mit Dampf behandelt. Die ausgetriebenen Gase und Geruchstoffe (Schwefelwasserstoff, Merkaptane, leicht flüchtige Phenole) werden durch Verbrennen vernichtet.

Schwere-Oelabscheider

Die erste Stufe der Reinigung von Raffinerieabwässern ist immer die Abtrennung mechanisch — also nicht gelöst — mitgeführter Oelanteile in Schwere-Abscheidern. Bei diesem Verfahren nutzt man den Dichteunterschied Oel gegen Wasser aus und gibt in

geeignet konstruierten Abscheidern den mitgeführten Oelanteilen Gelegenheit, an die Oberfläche des Wassers aufzusteigen, von wo sie laufend abgeschöpft und darauf zumeist als Heizöl weiterverwendet werden.

Es hängt nun sehr von der Art der Raffinerie ab, also von den in ihr hergestellten Produkten, von der Art ihrer Anlagen und deren Typ, ob eine weitere Behandlung hinter der ersten Stufe, also hinter dem Oelabscheider, noch notwendig ist und wenn ja, welcher Art diese sein muss. Es gibt durchaus Anlagen, bei denen man mit einfacher Schwere-Abscheidung einen ausreichenden Effekt erzielt. Im Schnitt jedoch wird bei modernen Anlagen, die über ein breiteres Fabrikationsprogramm verfügen, eine weitere Reinigung erforderlich sein.

Welcher Art die nachzuschaltende weitere Reinigung sein muss, richtet sich nach der Natur dieser Verunreinigungen.

Um einen Begriff von der Grössenordnung dieser Oelverschmutzung zu erhalten, kann man sich leicht ausrechnen, dass eine mittelgrosse Raffinerie bei einem Oelgehalt von 20 ppm pro Tag rund 150 kg Oel mit ihren Abwässern in den Vorfluter entlässt. Demgegenüber gibt Wagner die durch die Schiffahrt verursachte Oelverschmutzung des Rheins auf etwa 10 t/Tag an.

Flockungsverfahren

Zunächst einmal können diese Verunreinigungen wieder aus mechanisch mitgeführten flüssigen Mineralölstoffen und festen Trübstoffen bestehen, die nun aber, da sie ausserordentlich fein verteilt vorlagen, im Oelabscheider nicht oder nur ungenügend abgeschieden wurden. In einem solchen Fall muss dem Oelabscheider eine Feinreinigung nach dem Flockungsverfahren nachgeschaltet werden. Da diese Flockungsverfahren an die Gleichmässigkeit der zu verarbeitenden Wässer einige Ansprüche stellen, wird es zumeist zweckmässig sein, sämtliche zu behandelnden Wässer in einem vorgeschalteten Behälter bereits vor dem Eintritt in den Oelabscheider zu sammeln und hier zu mischen. Da dadurch auch zugleich ein gleichmässigerer Rhythmus des Mengenflusses und der Temperaturen erreicht wird, steigt auch der Wirkungsgrad des nachgeschalteten Oelabscheiders an, was nur erwünscht ist.

Chemische Flockung

Handelt es sich hinter dem Oelabscheider ausschliesslich um die restliche Beseitigung weiterer ungelöster Mineralölstoffe und fester Trübstoffe, so wird man das Verfahren der Eisen- oder Aluminium-Hydroxyd-Flockung wählen. Es beruht darauf, dass in dem zu reinigenden Wasser ein Niederschlag aus Eisen 3- oder Aluminium-Hydroxyd erzeugt wird, der nun auch diese feinsten Oelanteile und Feststoffe praktisch hundertprozentig adsorbiert. Danach scheiden sich diese Flocken, die schwerer als Wasser sind, am Boden der geeignet konstruierten Apparatur ab und werden von hier als Schlamm, zusammen mit den adsorbierten Stoffen entfernt und zumeist durch Ver-

brennung beseitigt. Diese Feinreinigung ist ausserordentlich wirkungsvoll, und Werte von unter 20 ppm werden mit Sicherheit erreicht. Doch ist das dabei entstehende Problem der Schlammkonzentrierung und Schlammentwässerung technisch noch nicht völlig zufriedenstellend gelöst. Neueste Ergebnisse aus dem Shell-Laboratorium Amsterdam zeigen, dass bei nachgeschalteter biologischer Reinigung der Eisenhydroxyd-Flockung unbedingt der Vorzug zu geben ist.

Biologische Flockung

Aehnlich wie bei den anorganischen Flockungsverfahren kann man vorgehen, wenn man über die Tätigkeit von Bakterien und Protozoen eine organische Flockung (Bio-Flocken) erzeugt, die mit Bezug auf die Entfernung kleinster Oelanteile und Feststoffe den gleichen Effekt gibt wie die chemische Flockung, dabei jedoch zusätzlich einen biologischen Abbau gelöster, abbaufähiger Verunreinigungen liefert.

Biologische Reinigung

Die letzte Form der Reinigung von Raffinerieabwässern wird angewandt, wenn in diesen Wässern Phenole enthalten sind. Diese Phenole treten nur in den Abwässern solcher Raffinerien auf, die Cat-Crakker betreiben, oder mit phenolhaltigen Reagenzien arbeiten, so dass das biologische Reinigungsverfahren - wenn überhaupt — nur hier erforderlich wird. Diese stark giftigen Phenole können am besten und wirtschaftlichsten durch biologischen Abbau beseitigt werden. Die in der Kohlenindustrie teilweise angewandten Phenol-Extraktionsverfahren kommen bei den Raffinerieabwässern nicht in Betracht, da hierfür der Phenolgehalt dieser Abwässer viel zu gering ist und auch diesen Verfahren zur Erzielung einer Feinreinigung eine biologische Reinigung nachgeschaltet werden muss.

Der Gehalt an sonst noch abbaufähigen, gelösten organischen Stoffen ist in Raffinerieabwässern ebenfalls gering, so dass für deren Entfernung eine biologische Behandlung nicht erforderlich ist. An solchen gelösten organischen Stoffen können in den Raffinerieabwässern vor allem vorhanden sein gesättigte und ungesättigte aliphatische Säuren sowie Naphtensäuren. Weiterhin können in diesen Wässern geringe Mengen solcher organischer Verbindungen enthalten sein, die bei verschiedenen Verarbeitungsverfahren angewendet werden, also etwa Furfurol, Diaethanolamin usw. Da es sich bei diesen Stoffen um wohldefinierte Verbindungen handelt, deren Verlust laufend ersetzt werden muss, versteht sich von selbst, dass es im Interesse jeder Raffinerie liegt, Verlust an solchen Stoffen auf ein Mindestmass zu beschränken. Diese Stoffe werden, zusammen mit den Phenolen, bei der biologischen Behandlung abgebaut, doch stellt die Unterhaltung dieses biologischen Phenolabbaus wesentlich höhere Ansprüche als etwa der biologische Abbau kommunaler Abwässer.

Auch hier wieder ist, wie bei den anorganischen Flockungsverfahren, das Schlammproblem zurzeit noch nicht zufriedenstellend gelöst, da gerade die Konsistenz des biologischen Schlamms ausserordentliche Schwierigkeiten bereitet. Gegenwärtig laufende Versuchsarbeiten in grösserem Masstab lassen erhoffen, dass auch dieses Problem in Kürze gelöst sein wird. Um eine Vorstellung von der Grössenordnung der Phenolmengen zu geben, die von einer mittelgrossen Raffinerie in den Vorfluter gelangen können, mögen folgende Zahlen dienen: Am Symposium 1957 wurden von Ruschenburg für den Phenolgehalt des Niederrheins bei Niedrigwasser 0,2 ppm angegeben bei etwa 250 ppm Chlor. Ueber diesen Chlorgehalt und eine Gesamt-Kochsalzbelastung des Rheins von 29 000 t/Tag errechnet sich eine Phenolbelastung des Rheins von etwa 10 bis 15 t/Tag. Demgegenüber würde eine mittelgrosse, mit Cat-Cracker ausgestattete, aber nicht mit biologischer Reinigung versehene Raffinerie etwa 200 bis 300 kg Phenol/Tag in den Vorfluter abgeben.

Anorganische Stoffe

Zum Schluss dieser Ausführungen sei zur Abrundung noch ganz kurz auf die möglichen anorganischen Inhaltsstoffe von Raffinerieabwässern eingegangen:

Neben den bisher besprochenen Stoffen organischer Natur sind in den Raffinerieabwässern noch gelöste anorganische Verbindungen in wechselnder Menge und Zusammensetzung enthalten. Mengenmässig wird es sich in der Hauptsache um Natriumsulfat handeln, das als Neutralisationsprodukt der bei der Mineralölverarbeitung anfallenden verdünnten Schwefelsäure und Natronlauge entsteht. Weiterhin wird in diesen Wässern mehr oder weniger Kochsalz enthalten sein, das sowohl aus Fabrikationsprozessen stammen kann, wie es auch als solches im Rohöl als fein verteilte Sole vorhanden gewesen sein mag. Schliesslich können noch Ammonsalze, aus der Destillation des Rohöls stammend, vorhanden sein, wie möglicherweise auch Phosphorsalze aus Kesselwasser-Rückständen oder aus dem Kühlkreislauf. Eventuell vorhanden gewesene Sulfide wurden durch Strippen mit Dampf bei entsprechendem pH — wie erwähnt — bereits entfernt, da sie sich sowohl durch ihren Geruch wie auch bei den folgenden Reinigungsverfahren unangenehm bemerkbar machen.

Diese anorganischen Stoffe fallen sowohl nach Art wie nach Menge in keiner Weise aus dem Rahmen normaler Fabrikationsabwässer, so dass aus ihrer Anwesenheit keine besonderen Beschwerden zu erwarten sind. Um auch hier einen Zahlenbegriff zu geben, kann man annehmen, dass eine mittelgrosse Raffinerie mit hohem Chemikalienbedarf insgesamt nicht mehr als 3 t Salze/Tag in den Vorfluter abgibt.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass für die Reinigung von Raffinerieabwässern verschiedene Methoden zur Verfügung stehen, die entweder für sich allein oder in Kombination gestatten, auch in schwierigen Fällen einwandfreie Abwässer zu erzielen.