Zeitschrift: Plan : Zeitschrift für Planen, Energie, Kommunalwesen und Umwelttechnik = revue suisse d'urbanisme

Herausgeber: Schweizerische Vereinigung für Landesplanung

Band: 17 (1960)

Heft: 2

Artikel: Welche Art Abwässer stammen aus Mineralölraffinerien?

Autor: Meinck, F.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-782731

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: 01.07.2025

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

Welche Art Abwässer stammen aus Mineralölraffinerien?

Von Professor Dr. F. Meinck, Berlin-Dahlem

Die Art des Rohstoffs und die besonderen Eigenschaften der Fertigprodukte sind in der Mineralölindustrie für die Wahl der Produktionsverfahren massgebend; diese wiederum haben einen entscheidenden Einfluss auf den Anfall und die Beschaffenheit der Abwässer. Das Ausgangsprodukt, das Rohöl, zeigt je nach seiner Herkunft und der Art seiner Vorbehandlung eine wechselnde chemische Zusammensetzung; die Produktionsverfahren weichen trotz gewisser äusserer Aehnlichkeit in entscheidenden Punkten voneinander ab. Es muss deshalb jede Raffinerie in abwassertechnischer Hinsicht zunächst als ein Fall für sich betrachtet und geprüft werden, will man zu einer vom Gesichtspunkt des Gewässerschutzes befriedigenden Lösung der Abwasserfrage gelangen.

Allen Abwässern der Mineralölraffinerien gemein ist ihre *Verunreinigung durch Oel.* Auf diese gemeinsame Eigenschaft muss die Abwasserbehandlung ausgerichtet sein. Aber Oel kann schwerer als Wasser sein (was bei bestimmten hochsiedenden Fraktionen der Fall ist), und es kann im Wasser auftreiben (was für die meisten Oelfraktionen und -gemische zutrifft). Schliesslich kommt auch der Fall vor, dass die Dichte des Oels mit der des Wassers praktisch übereinstimmt, und dass das Oel demzufolge lange in der Schwebe gehalten wird, bevor es sich nach unten oder oben absetzt. Darüber hinaus kann das Oel je nach der Feinheit seiner Aufteilung und der Art der Begleitstoffe, mit denen es im Wasser auftritt, auch als Emulsion vorhanden sein. Der Begriff «Emulsion» kann in diesem Zusammenhang weit gefasst werden; denn für die praktischen Folgerungen, die man ziehen muss, ist allein massgebend, ob die Scheidung Oel/Wasser sich innerhalb der verhältnismässig knapp bemessenen Frist von einer halben Stunde mit einer für den Vorfluter ausreichenden Vollständigkeit vollzieht. Ist dies nicht der Fall, und das trifft häufig zu, so muss bei der Abwasserbehandlung mit künstlichen Mitteln nachgeholfen werden. — Auch die Wasserlöslichkeit des Oels kann verschieden gross sein. Für den Betriebschemiker sind zwar die dadurch entstehenden Oelverluste eine für die Produktion völlig belanglose quantité négligeable, aber der Wasserfachmann muss auch diesen kleinen Mengen erhebliche Bedeutung zumessen. Denn sie genügen vollauf, um die Wasserbeschaffenheit in geschmacklicher und geruchlicher Hinsicht stark zu beeinträchtigen, Schwierigkeiten in den Wasserwerken zu verursachen und die Fischerei in den betroffenen Gewässerstrecken zu einem mehr oder weniger sinnlosen Gewerbe zu machen. Dass auch der Wert des Gewässers als Erholungsstätte für die Bevölkerung durch eine nicht einmal sichtbare Oelverunreinigung herabgesetzt wird, sei hier nur am Rande bemerkt. — Die Löslichkeitsgrenzen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe erstrecken sich über einen verhältnismässig weiten Bereich; sie liegen bei den höher siedenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei etwa 30 mg je Liter, bei den niedrig siedenden Vertretern dieser Körperklasse bei etwa 80 mg/l, aber bei den Aromaten (die durch die Einführung des Platforming- und anderer Aromatisierungsverfahren eine immer grössere Bedeutung erlangen) steigt sie bereits auf Werte um 1500 mg je Liter an. Wie im Abwasser durch das gleichzeitige Vorhandensein von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen die Löslichkeitsverhältnisse sich verschieben, bleibt noch zu klären.

Neben Oel enthalten die Abwasser der Mineralölraffinerien noch Mercaptane, Thiophenderivate und andere organische Schwefelverbindungen, Phenole, emulsionsfördernde Naphtenverbindungen, zum Teil auch Detergentien sowie Laugen und Säuren. Auf die einzelnen Stoffe wird weiter unten noch einzugehen sein.

Die Raffinerien beziehen grösstenteils Rohöl, das bereits eine Vorbehandlung an der Gewinnungsstätte durchgemacht hat, um es frei von dem aus der Tiefe mitgeförderten *Salzwasser und Schlamm* transportieren zu können. Somit entfällt bei diesen Raffinerien eine Abwasserart, die man sonst nicht unberücksichtigt lassen darf. Es genügt hier der Hinweis, dass es sich bei diesen Wässern um Solen handelt, deren Salzgehalt Werte von 25 % und mehr erreichen kann. Sie weisen, abgesehen von toniger Trübung, eine starke Verunreinigung durch emulgiertes Oel auf und sind durch Schwerkraftscheidung (gravity separation) allein nicht zu klären. Vielfach werden sie nach einer sorgfältigen Reinigung in die Erdschichten, denen sie entnommen wurden, zurückgepumpt.

Eine gewisse Aehnlichkeit mit der Bohrlochsole weisen die *Tankunterläufe der Rohöltanks* auf, namentlich dann, wenn die Rohölentsalzung mittels Wasserwäsche nicht am Gewinnungsort vorgenommen wurde. Ihre Menge errechnet sich aus dem Wassergehalt des Rohöls und ist im allgemeinen nicht beträchtlich. Tankunterläufe gehören aber zu den schwierigen Abwässern einer Raffinerie, weil sie neben dem schwarzen Rohöl noch Emulsionsbildner enthalten, die das Oel dispergiert halten. — Phenole treten in diesen Abwässern, wenn überhaupt, nur in sehr kleinen Mengen auf, die meistens bedeutungslos sind. Es gibt aber Rohöle, in denen auf papierchromatographischem Wege Phenolgehalte von 20 mg/l und mehr nachgewiesen worden sind. In solchen Fällen enthalten natürlich auch die Solen Phenole oder phenolhaltige Verbindungen.

Bezüglich der Phenole wäre noch zu erwähnen, dass sie im Laufe des Verarbeitungsprozesses aus den in naphtenbasischen und gemischt-paraffin-naphtenbasischen Rohölsorten enthaltenen ringförmigen Kohlenwasserstoffen beim Kracken gebildet werden. Die Naphtene, die hierbei eine Strukturänderung erfah-

ren, sind Cycloparaffine oder Hydroaromaten von der allgemeinen Formel C_nH_{2n}. Von diesen dürfte vor allem das Cyclopentin und das Cyclohexan verhältnismässig leicht in Phenol übergehen. In den *Krackkondensaten* (sog. saure Kondensate) kann der Phenolgehalt auf Beträge von über 500 mg/l ansteigen.

Das Rohöl wird in der Raffinerie zunächst durch einfache Destillation in Fraktionen verschiedenen Siedebereiches zerlegt. Die hiefür erforderliche Wärme wird durch Einführung von überhitztem Wasserdampf zugeführt. Zum Schutz der Destillationskolonne und Rohrleitungen gegen Korrosion wird dem Dampf noch Ammoniak beigemischt. In den *Dampfkondensaten*, deren Menge bei der Top-Destillation bis zu 40 l je Tonne Durchsatz betragen kann, findet sich das Ammoniak in Mengen bis zu 5000 mg/l wieder. Als Begleitbestandteile enthalten die Kondensate Schwefelwasserstoff und Mercaptane in ebenfalls beträchtlicher Menge sowie Oel in sehr feiner, emulsionsartiger Verteilung.

Dampfkondensate ähnlicher Beschaffenheit, bei denen bald der eine, bald der andere Bestandteil überwiegt, bilden sich überall dort, wo in den weiteren Stufen des Verarbeitungsprozesses Dampf in Kolonnen, Reaktionstürme usw. eingeblasen werden muss oder wo flüchtige Stoffe durch Ausdämpfen («Strippen») ausgetrieben werden. Die Kondensate enthalten durchweg viel Oel, dessen Abscheidung Schwierigkeiten bereitet, daneben auch flüchtige Stoffe stark riechender Art.

Bei vielen Verfahren muss zur Abführung von Wärme oder zur Kühlung der Produkte *Kühlwasser* eingesetzt werden. Der Kühlwasserbedarf einer modernen Raffinerie ist gross; er kann bei nur einmaligem Durchlauf 15 000 m^3/h betragen, lässt sich allerdings durch Kühlwasserrücknahme auf wenige hundert m^3/h einschränken. Die Kühlwasserrücknahme bietet den Vorteil, dass man die durch Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts in der Wärme ausgelösten Korrosionen an den Kühlern besser beherrscht. Natürlich ergeben sich beim Kreislauf des Wassers erhebliche Verdunstungsverluste, und Hand in Hand damit reichern sich die Salze im Wasser an. Dies ist aber vom Gesichtspunkt des Gewässerschutzes weniger bedenklich als der Zusatz bestimmter Korrosionsschutzmittel, unter denen das Kaliumchromat wegen seiner Giftigkeit und Anwendungskonzentration (500 mg/l) Beachtung verdient. (Polyphosphate sind in den meisten Fällen genauso wirksam, aber unbedenklich).

Kühlwässer erfahren im Kühlsystem keine Veränderung ihrer chemischen Zusammensetzung. Trotzdem darf nicht übersehen werden, dass durch schadhafte Kühler Oel ins Kühlwasser austreten kann. Damit der Vorfluter dabei nicht in Mitleidenschaft gezogen wird, sollte für die Kühlwässer ein als Oelabscheider ausgebildetes Durchlaufbecken mit wenigen Minuten Verweilzeit vorgesehen werden. Die rasche Erkennung von Leckagen wird übrigens erleichtert, wenn an jedem Kühler eine kleine Florentiner Flasche aufgestellt wird, durch die ein Teilstrom des Kühlwasserablaufs hindurchgeleitet wird. Am Auftreten von Oel in der Flasche macht sich eine Leckage sofort bemerkbar.

Eine besondere Art von Kühlwässern ergibt sich durch die *Verwendung barometrischer Kondensatoren* zur Abführung der Oeldünste bei Vakuumdestillationen. Die Kondensatorenabläufe, deren Menge beträchtlich sein kann, sind schwer zu reinigen, weil sie das aufgenommene Oel in besonders feiner Aufteilung enthalten; sie können daher nicht wie gewöhnliche Kühlwässer beurteilt werden und lassen sich in Abscheidern üblicher Grösse auch nicht mit ausreichender Wirksamkeit reinigen.

Der Destillation, dem Kracken und den anderen Arbeitsverfahren in einer Mineralölraffinerie muss häufig eine *Nachbehandlung* der Produkte folgen, um störende Bestandteile, wie Diolefine und andere Harzbildner, Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen, zu entfernen. Die diesem Zwecke dienende *Raffination* wurde früher vielfach mit Schwefelsäure durchgeführt. Bei dieser Behandlung treten Polymerisationen ein, ferner kommt es zur Bildung von Alkylestern, Sulfosäuren, Verharzungsprodukten u. a. m., die zusammen mit der Schwefelsäure dünnflüssige bis halbfeste Massen, *Säureteer oder Säureharz* ergeben. Diese sehr lästigen Abfallprodukte der Mineralölindustrie müssen gesondert erfasst und entweder aufgearbeitet oder verbrannt werden. Der Raffination folgt eine Wasserwäsche, und dieser eine *Laugenwäsche;* dabei ergeben sich Abwässer, die Sulfon- und Naphtensäuren enthalten und demzufolge stark zur Emulsionsbildung neigen. In manchen Fällen geht eine Laugenwäsche der Raffination auch voran; dies ist besonders bei Produkten der Fall, die reich an Schwefelwasserstoff, Phenolen und Mercaptanen sind. Die Abfallauge ist in solchem Falle ein schwer zu behandelndes Abwasser, dessen Konzentration sich nicht nach mg/l, sondern nach Prozenten bemisst. Das Ausdämpfen der flüchtigen Verunreinigungen gelingt nur dann mit befriedigender Wirksamkeit, wenn die stark alkalische Reaktion der Lauge durch Säurezusatz weitgehend abgestumpft wird.

Von ähnlicher Beschaffenheit sind die *Waschlaugen*, die bei der Reinigung der Raffineriegase und der leichter siedenden Produkte anfallen. In frischem Zustand sind sie eine 10- bis 25prozentige Natronlauge; sie werden bis zur Erschöpfung der Alkalität benutzt und sind dann mit Sulfiden, Phenolaten, Sulfonaten, naphtensauren Salzen, Mercaptiden und anderen organischen Produkten stark angereichert.

Der *Entschwefelung der Produkte* dienen besondere Verfahren, wie «Doktorbehandlung», «Copper Sweetening» und «Hypochloritbehandlung», bei denen die Mercaptane in Disulfide übergeführt und andere Schwefelverbindungen ausgefällt oder oxydiert werden. Bei einem Teil der Verfahren kann die verbrauchte Lauge regeneriert werden. Auf jeden Fall aber ergeben sich *Waschwässer*, die durch emulgiertes Oel und Reste der Waschlauge verunreinigt sind.

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 m^3/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 pas-