



**Wirtschaftspatent**

Erteilt gemaeß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11) **213 238**  
Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 10 G 9/00  
C 02 F 1/16

**AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

---

(21) WP C 10 G/ 2473 178 (22) 18.01.83 (44) 05.09.84

---

(71) VEB "OTTO GROTEWOHL" BOEHLLEN;DD;  
(72) GUENSCHER, HUBERT,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;KRANZ, REINHARDT,DIPL.-CHEM.;  
LANTZSCH, JOACHIM,DIPL.-CHEM.;LUDWIG, DIETER,DIPL.-ING.;DD;  
NOWAK, SIEGFRIED,PROF. DR.;SCHWARZ, WERNER,DR. RER. NAT.;THIELE, EBERHARD;DD;

---

(54) **VERFAHREN ZUR REINIGUNG UND NUTZUNG ORGANISCH BELASTETER INDUSTRIEABWAESSER**

---

(57) Die Erfindung „Verfahren zur Reinigung und Nutzung organisch belasteter Industrieabwässer“ bezieht sich auf den Einsatz solcher Wässer in Pyrolyseanlagen. Das Ziel, diese Wässer zu reinigen und die Inhaltsstoffe zu nutzen, wird erreicht, indem diese vorzugsweise konzentriert in dem nach einem Pyrolyseofen vorhandenen Spaltgasstrom mit dem Quenchmedium eingesprüht und spontan verdampft werden. Die dadurch freigesetzten Verbindungen werden vom Quenchmedium aufgenommen und somit vom Wasser abgetrennt.

## Verfahren zur Reinigung und Nutzung organisch belasteter Industrieabwässer

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung organisch belasteter Industrieabwässer und zur kalorischen und/oder stofflichen Nutzung der in diesen Wässern enthaltenen organischen Verbindungen mit Hilfe der in Pyrolyseanlagen vorhandenen technologischen Ausrüstungen zur Quenchung des Spaltgases, der Prozeßenergie und der Produktenströme.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die schadloose Beseitigung von Industrieabwässern mit möglichst geringem Aufwand ist ein weltweites Problem. Zahlreiche extraktive, oxidative, adsorptive, biologische, thermische und andere Abwasserreinigungsverfahren sind mit mehr oder weniger gutem Erfolg in der Industrie eingeführt worden.

In letzter Zeit wird versucht, Industrieabwässer in geeigneten Prozeßstufen vorhandener verfahrenstechnischer Anlagen zu verwerten. Viele derartige technische Lösungen sind vorgeschlagen worden, wobei sich jedoch auch bei diesen Verfahren entweder ein zu hoher technischer und/oder energetischer Aufwand oder ein unbefriedigender Reinigungseffekt nachteilig bemerkbar machen. So wurde z. B. vorgeschlagen, solche Industrieabwässer zur Schwelkoksabkühlung, zur Gaserzeugung in Winkler-Generatoren und zur Prozeßdampferzeugung einzusetzen. Diese Verfahren haben den Vorteil, daß die in den Abwässern enthaltenen Stoffe

teilweise energetisch und/oder stofflich in verfahrenstechnischen Anlagen, die für andere Aufgaben als die Abwasserreinigung gebaut wurden, genutzt werden, wobei das im Prozeßverlauf auskondensierte Wasser meistens weitgehend frei von Begleitstoffen ist.

Vielfach enthalten die Industrieabwässer jedoch höhersiedende und mit Wasserdampf nichtflüchtige Bestandteile, die sich z. B. in den Prozeßdampferzeugern anreichern und zur schadlosen Beseitigung anderen Stoffverwertungsanlagen zugeführt werden müssen. Es ist auch bekannt, daß in den Abwässern mitunter Verbindungen enthalten sind, die zur verstärkten Korrosion führen oder die Qualitätsparameter des Endproduktes negativ beeinflussen. Dann ist es erforderlich, zusätzliche Stoffe (z. B. Korrosionsinhibitoren) in den Prozeß einzubringen und/oder zusätzlichen apparativen Aufwand zu betreiben. Auch in den Abwässern enthaltene ungesättigte organische Verbindungen und Emulsionen aus Kohlenwasserstoffen und Wasser (z. B. Ölemulsionen) können in den jeweiligen Prozessen zu Verkokungen und/oder anderen Ablagerungen führen und damit Störungen in diesen Anlagen verursachen.

#### Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, solche Nachteile zu vermeiden und die in vorzugsweise aufkonzentrierten Abwässern enthaltenen gelösten, auspendierten und/oder emulgierten schwer- oder nichtflüchtigen organischen Verbindungen nahezu vollständig zu gewinnen und dabei gleichzeitig diese Abwässer zu reinigen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, Abwässer, die mit gelösten, auspendierten und/oder emulgierten schwer- oder nichtflüchtigen organischen Verbindungen belastet sind, in einer Pyrolyseanlage einzusetzen und diese Verbindungen weitgehend vollständig vom Wasser abzutrennen, ohne die Reinheit und/oder die

geforderte Zusammensetzung der Zielprodukte zu beeinträchtigen bzw. den kontinuierlichen Produktionsablauf zu stören.

#### Merkmale der Erfindung

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in heißes Spaltgas nach einem Pyrolyseofen in Ergänzung zu einer prozeßbedingt notwendigen direkten Quenchung zu reinigendes organisch belastetes Industrieabwasser vorzugsweise aufgeheizt und in aufkonzentrierter Form direkt eingesprüht wird. Durch die dadurch erzielte spontane Verdampfung des Wassers werden die organischen Verbindungen freigesetzt, vom Quenchmedium aufgenommen und somit von den Zielprodukten der Pyrolyse und vom Wasserdampf abgetrennt. Die so zusätzlich gewinnbaren organischen Substanzen werden als Heizöl, Heizölzusatz oder anders stoffwirtschaftlich verwendet. Aus dem Spaltgas-Wasserdampfstrom wird der Wasserdampf auskondensiert. Die gegenüber dem Stand der Technik erreichbaren technisch-ökonomischen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens der Abwasseraufbereitung beruhen auf der Nutzung der in Pyrolyseanlagen vorhandenen technologischen Einrichtungen zur Kühlung und Wäsche des Spaltgases sowie auf der Inanspruchnahme der ohnehin nach dem Pyrolyseprozeß lokal abzuführenden Energie. Auf Grund der relativ geringen Investitionen und Betriebskosten ist das erfindungsgemäße Verfahren im Vergleich zu herkömmlichen Abwasserreinigungsprozessen wesentlich vorteilhafter. Das gereinigte Wasser kann als Brauchwasser weiterverwendet werden. Die Schadstoffbeseitigung aus den Abwässern vermindert Umweltschäden und trägt zur Sanierung natürlicher Gewässer bei.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachfolgend an Beispielen und an einem Verfahrensschema (Fig. 1) erläutert.

### Beispiel 1

Der im Prozeßdampferzeuger 2 aus Phenosolvandünnwasser 1 (mehrwertige Phenole 1,47 g/l und einem  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch von 37,4 g/l) erzeugte Prozeßdampf 4 wird mit Ethan 5 gemischt und dieses Ethan-Prozeßdampfgemisch 6 wird dem Spaltofen 7 zugeführt und dort gespalten. Dem Spaltgas-Wasserdampf-Gemisch 8 wird im Spaltgaskühler 9 Wärme entzogen und das auf etwa 400 °C abgekühlte Spaltgas-Wasserdampf-Gemisch 10, welches zu 40 % aus Wasserdampf besteht, wird mit Quenchöl 12 und dem Sumpfprodukt 3 des Prozeßdampferzeugers vermischt und als etwa 200 °C heißes Spaltgas-Wasserdampf-Quenchöl-Sumpfprodukt-Gemisch 11 mit einem Massenverhältnis Quenchöl/Spaltgas/Sumpfprodukt von 50:25:1 der Ölwäsche 14 zugeführt, um hier das Quenchöl 12 mit dem aus dem Spaltprozeß entstandenen Pyrolyseöl und etwa 95 % der aus dem Sumpfprodukt 3 stammenden organischen Substanzen abzutrennen. Die vom Pyrolyseöl 13 aufgenommenen organischen Substanzen werden zur weiteren Verwertung aus dem Quenchöl 12 kontinuierlich abgeführt. Das verbleibende Wasserdampf-Gemisch 15 geht dann zur Wasserwäsche 16, in der zunächst das Spaltgas 17 vom Wasser-Schwerbenzin-Gemisch 18 und im Trennbehälter 19 das Schwerbenzin 20 vom Prozeßwasser 21, das weitgehend frei von Phenolen ist, abgetrennt wird. Zur Gewinnung der Restkohlenwasserstoffe 23 wird das Prozeßwasser 21 ( $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch 2100 mg/l) dem Prozeßwasserstripper 22 zugeführt, das diesen als gestripptes Prozeßwasser 24 ( $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch 600 mg/l) verläßt.

### Beispiel 2

Eine schwer zu trennende Öl-Wasser-Emulsion aus einem Ölabscheider mit einem Wassergehalt von 7 % und geringen Gehalten an organischen Sauerstoffverbindungen wurde am Ausgang des Spaltgaskühlers eines Pyrolyseofens parallel mit dem Quenchöl in das dort strömende heiße Spaltgas-Wasserdampf-Gemisch eingesprüht. Die Mengenverhältnisse der zu vermischenden Stoffströme wurden den Wärmegehalten und Verdampfungsenthalpien angepaßt und so

bemessen, daß eine Mischungstemperatur von etwa 200 °C resultierte. Aus dem vereinten Stoffstrom wurden in einer nachfolgenden Ölwäsche die über 180 °C siedenden Ölanteile ausgewaschen. Diese vom Quenchöl aufgenommenen schwersiedenden Bestandteile wurden kontinuierlich aus dem Ölkreislauf entfernt und als Heizölzusatz verwendet. Die leichter siedenden aus der Emulsion stammenden Kohlenwasserstoffe wurden, gemeinsam mit dem Pyrolysebenzin der Olefinerzeugungsanlage, in einer Wasserwäsche mit dem Wasser auskondensiert und in einer Pyrolysebenzinraffination weiter aufgearbeitet. Sauerstoffhaltige organische Verbindungen konnten im wässrigen Kondensat nicht nachgewiesen werden. Nach der Dampfstrippung des auskondensierten Prozeßwassers wurde ein  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch von 650 mg/l ermittelt.

### Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Reinigung und Nutzung organisch belasteter Industrieabwässer mit Hilfe der in Pyrolyseanlagen vorhandenen technologischen Ausrüstungen, gekennzeichnet dadurch, daß vorzugsweise aufkonzentrierte vorgeheizte organische belastete Industrieabwässer in dem nach einem Pyrolyseofen vorhandenen heißen Spaltgas-Wasserdampfstrom direkt eingesprüht und spontan verdampft werden und daß die dadurch freigesetzten organischen Verbindungen vom Quenchmedium und dem im Pyrolyseprozeß entstandenen Pyrolyseöl aufgenommen und somit von den Pyrolyse-Zielprodukten und vom Wasserdampf abgetrennt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Industrieabwässer verarbeitet werden, die organische Verbindungen folgender Stoffklassen gelöst, auspendiert und/oder emulgiert enthalten: Kohlenwasserstoffe, Phenole, Fettsäuren, Amine, Pyridine, Thiophene, Ketone, Alkohole, Ester, Ether und andere stickstoff-, schwefel- und sauerstoffhaltige organische Verbindungen.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß Industrieabwässer verwendet werden, die bevorzugt höhersiedende und/oder nichtwasserdampf-flüchtige organische Verbindungen enthalten.

4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die organischen Verbindungen vorzugsweise mit dem Pyrolyseöl und das Wasser getrennt von diesem in einer nachfolgenden Wasserwäsche ausgekreist werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Mengenverhältnisse der zu vermischenden Stoffströme so bemessen worden, daß eine Mischungstemperatur über 180 °C eingehalten wird.

- Hierzu 1 Blatt Zeichnung -

Fig. 1

