



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer:

**390 245 B**

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 3439/82

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : C02F 1/04

(22) Anmeldetag: 14. 9.1982

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1989

(45) Ausgabetag: 10. 4.1990

(30) Priorität:

11.12.1981 DD 235654 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

US-PS4236973

(73) Patentinhaber:

VEB "OTTO GROTEWOHL" BÜHLEN  
DD-7202 BÜHLEN (DD).

(72) Erfinder:

SCHWARZ WERNER DIPL. PHYS. DR.  
LEIPZIG (DD).

(54) VERFAHREN ZUR GEWINNUNG UND/ODER ENTFERNUNG VON IN WÄSSERN, WIE ORGANISCH BELASTETEN ABWÄSSERN, ENTHALTENEN STOFFEN

(57) Das Verfahren zur Gewinnung und/oder Entfernung von Stoffen aus Wässern, insbesondere Abwässern der Industrie und Landwirtschaft, löst die Aufgabe, diese Stoffe auf wirtschaftliche Weise nahezu vollständig zu gewinnen bzw. zu entfernen und die Wässer dabei gleichzeitig bis auf Spuren gelöster Stoffe zu reinigen, indem die ohnehin notwendige Energie und die technologischen Anlagen zur Prozeßdampferzeugung einer Olefinerzeugungsanlage genutzt werden. Die Anwendung dieses Verfahrens ist dort möglich, wo Olefinerzeugungsanlage betrieben werden. Das Verfahren sieht im einzelnen vor, die genannten Wässer zur Erzeugung von Heißdampf in Olefinerzeugungsanlagen einzusetzen, wobei bei den jeweils herrschenden Temperatur- und Druckbedingungen der Heißdampferzeugung die verdampfbaren Stoffe gemeinsam mit dem entstehenden Wasserdampf und nach Mischung mit vorgewärmtem Pyrolyseeinsatzprodukt, z.B. Benzin, thermischen Spaltöfen zugeführt und damit entfernt werden. Die unter den genannten Bedingungen nicht verdampfbaren Stoffe werden aus dem Sumpf der Heißdampferzeugung abgezogen.

AT 390 245 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung und/oder Entfernung von in Wässern enthaltenen Stoffen. Solche Wässer, insbesondere Abwässer, fallen in großen Mengen als Neben- und Abfallprodukte in Industrie und Landwirtschaft an. Durch nahezu vollständige Gewinnung und/oder Entfernung der in den Wässern enthaltenen Stoffe werden diese Wässer gleichzeitig gereinigt. Das erfindungsgemäße Verfahren kann überall dort angewendet werden, wo Olefinerzeugungsanlagen betrieben werden.

Stoffe enthaltende Wässer, insbesondere Abwässer, bestehen zum überwiegenden Teil aus Wasser, das bei den verschiedenen Verfahren zur Stoffgewinnung bzw. Stoffentfernung in großen Mengen abgetrennt werden muß. Je nach Art und Konzentration der in den Wässern enthaltenen Stoffe werden verschiedene Verfahren angewendet:

- Extraktive Verfahren: Mittels selektiv wirkender Lösungsmittel werden in Wasser gelöste Stoffgruppen extrahiert. So werden z. B. beim Phenosolvanverfahren Phenole, die im Schwelwasser gelöst sind, durch Extraktion mit Butylacetat oder Di-iso-propyläther gewonnen. Nachteilig ist, daß nach Anwendung dieses Verfahrens immerhin noch bis ca. 15 g/l wertvolle organische Stoffe im sogenannten Phenosolvandünnwasser verbleiben (Stoffverlust, Umweltbelastung).

- Oxidative Verfahren: Oxidativer Abbau im Wasser enthaltener Stoffe durch Luft, Sauerstoff oder Ozon, wobei hoher Energieaufwand und geringe Reaktionsgeschwindigkeit charakteristisch sind.

- Adsorptive Verfahren: Mittels Adsorber (Multiklonstaub, Flugasche, Aktivkohle u. a.) werden bestimmte Stoffe aus den Wässern entfernt.

- Biologische Verfahren: Durch Mikroorganismen werden Stoffe, z. B. organische Stoffe, in abscheidbare Stoffe (Belebtschlammverfahren) bzw. in gasförmige Stoffe umgewandelt. Wegen schwankender Zusammensetzung der Wässer, die in großen Mengen zu verarbeiten sind, und hoher Kosten für das Betreiben der erforderlichen Anlagen, setzen sich diese Verfahren in der Praxis nur zögernd durch.

- Thermische Verfahren: Das Wasser wird in großen Mengen verdampft, so daß diese Verfahren durch die Kosten für den Energieaufwand ökonomisch außerordentlich stark belastet werden. Bei der Verdampfung des Wassers werden häufig Stoffe mit verdampft, die im kondensierten Destillat wieder enthalten sind. Deshalb werden mit der Anwendung dieser Verfahren nur Teilerfolge bei der Stoffgewinnung bzw. -entfernung und Reinigung erzielt.

Es muß festgestellt werden, daß trotz Anwendung derartiger Verfahren beträchtliche Mengen wertvoller Stoffe einer stoff- bzw. energiewirtschaftlichen Verwertung verloren gehen. Als unerwünschte Bestandteile von Abwässern tragen diese Stoffe zur Verunreinigung von Flüssen und anderen Gewässern bei.

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die vorgenannten Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden und die in den in Industrie und Landwirtschaft in großen Mengen anfallenden Wässern, insbesondere Abwässern, enthaltenen Stoffe auf wirtschaftliche Weise möglichst vollständig zu Gewinnen bzw. zu entfernen und diese Wässer dabei gleichzeitig zu reinigen.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ohnehin notwendige Energie zur Erzeugung von Heißdampf für die Verdampfung von stoffhaltigen Wässern zu nutzen und auf diese Weise darin enthaltene Stoffe nahezu vollständig zu gewinnen bzw. zu entfernen.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Gewinnung und/oder Entfernung von in Wässern, wie organisch belasteten Abwässern, enthaltenen Stoffen durch Verdampfen dieser Wässer vorgeschlagen, bei dem diese Wässer zur Erzeugung von Heißdampf in Olefinerzeugungsanlagen eingesetzt werden, wobei bei den jeweils herrschenden Temperatur- und Druckbedingungen der Heißdampferzeugung die verdampfenden Stoffe gemeinsam mit dem entstehenden Wasserdampf und nach Mischung mit vorgewärmtem Pyrolyseeinsatzprodukt, z. B. Benzin, thermischen Spaltöfen zugeführt und damit entfernt werden. Die unter den genannten Bedingungen nicht verdampfenden Stoffe werden aus dem Sumpf der Heißdampferzeugung abgezogen.

Dadurch ist es möglich, das bisher benötigte Prozeßwasser zur Heißdampferzeugung in Olefinerzeugungsanlagen teilweise bzw. vollständig durch solche Abwässer zu ersetzen und diese unter Nutzung der ohnehin notwendigen Energie für die Heißdampferzeugung zu verdampfen.

Das infolge der Abkühlung des Spaltgas-Wasserdampf-Gemisches entstehende, nur noch Spuren von Stoffen enthaltende Prozeßwasser der Olefinerzeugungsanlage wird vorteilhaft nach dem Prozeßwasserstripper aus dem Prozeßwasserkreislauf abgezogen und anderweitig als Betriebswasser genutzt oder den angrenzenden Gewässern zugeführt.

Falls erforderlich, werden die Wässer zur Entfernung bzw. zur Beseitigung der den Verdampfungs- bzw. den pyrolytischen Spaltprozeß störenden Stoffe vorbehandelt. Es ist vorteilhaft, kohlenwasserstoffhaltige Abwässer und Phenosolvandünnwasser einzusetzen. Weitere geeignete Wässer sind Abwässer z. B. der thermischen Kohleveredlung (Hochtemperaturverkokung, Druckvergasung, Schwelung), der Petrochemie, der pharmazeutischen und Chemiefaserindustrie, der Landwirtschaft u. a..

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

#### Beispiel 1 (Fig. 1):

Das Prozeßwasser (5) einer Olefinerzeugungsanlage wird im Prozeßwasserstripper (3) mit Strippdampf (4) gestrippt und als gestripptes Prozeßwasser (7) zur Verwertung von Restwärme für die Vorwärmung des stoffhaltigen Wassers (1) über den Wärmetauscher (2) an das Betriebswassernetz bzw. an das betriebliche Abwassersystem abgegeben. Die Restspaltprodukte (6) aus dem Prozeßwasser werden dem Spaltgas wieder

zugeführt. Das vorgewärmte stoffhaltige Wasser (1) wird, falls erforderlich, über eine Vorbehandlungsanlage (8) (z. B. einem  $\text{NH}_3$ -Austreiber) zur Entfernung unerwünschter Stoffe (9) (z. B.  $\text{NH}_3$ ) als vorbehandeltes stoffhaltiges Wasser (10) dem mit Fremddampf (13) beheizten Prozeßdampfzeuger (11) zugeleitet, mit den verdampfbaren im Wasser enthaltenen Stoffen verdampft und als stoffhaltiger Prozeßdampf (14) mit den vorgewärmten Einsatzprodukt (17) in der Mischstrecke (15) gemischt und als Gemisch (16) aus Einsatzprodukt und stoffhaltigem Prozeßdampf den pyrolytischen Spalteinheiten (18) zugeführt. Die im stoffhaltigen Prozeßdampf (14) mitgeführten Stoffe werden in den pyrolytischen Spalteinheiten (18) den Spaltbedingungen entsprechend thermisch gespalten und als Bestandteile des prozeßdampfhaltigen Spaltgases (19) verwertet. Die nichtverdampfbaren Stoffe verbleiben im Sumpf (12) des Prozeßdampfzeugers (11) und werden von dort kontinuierlich abgezogen.

#### Beispiel 2:

In einer Laborversuchsanlage zur Prozeßdampfzeugung und zur thermischen Spaltung wurden in einem Verdampfer (Heißdampfzeuger) bei etwa 1 MPa und 183 °C etwa 1,5 Liter/h Phenosolvandünnwasser bis auf 10 % der eingesetzten Menge eingedampft. Das Phenosolvandünnwasser enthielt ca. 10 bis 15 g/Liter gelöste Stoffe, wie z. B. Ketone, Alkohole, Fettsäuren, ein- und mehrwertige Phenole. Bei der Verdampfung dieses Wassers wurden 25 bis 30 % der enthaltenen Stoffe mit dem Wasserdampf überdestilliert (und gingen somit in den Heißdampf), so daß 75 bis 70 % der Stoffe im Sumpf des Verdampfers verblieben. Die maximale Heizflächentemperatur des Verdampfers betrug 240 °C. Ablagerungen auf der Heizfläche werden nicht beobachtet. Das Destillat wurde gemeinsam mit Benzin in einem Laborpyrolysereaktor bei 850 °C thermisch zersetzt. Die Spaltproduktzusammensetzung glich innerhalb der Fehlergrenzen der Analysemethoden der Zusammensetzung der Spaltprodukte, die beim Einsatz von destilliertem Wasser zur Prozeßdampfzeugung und Benzin als Einsatzprodukt ermittelt wurde. Es wurden keine negativen Einflüsse auf den pyrolytischen Spaltprozeß beobachtet.

### PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Gewinnung und/oder Entfernung von in Wässern, wie organisch belasteten Abwässern, enthaltenen Stoffen durch Verdampfen dieser Wässer, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese Wässer zur Erzeugung von Heißdampf in Olefinerzeugungsanlagen eingesetzt werden, wobei bei den jeweils herrschenden Temperatur- und Druckbedingungen der Heißdampfzeugung verdampfbare Stoffe gemeinsam mit dem entstehenden Wasserdampf und nach Mischung mit vorgewärmtem Pyrolyseeinsatzprodukt, z. B. Benzin, thermischen Spaltöfen zugeführt und damit entfernt werden, und unter den genannten Bedingungen nicht verdampfbare Stoffe aus dem Sumpf der Heißdampfzeugung abgezogen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Wässer eingesetzt werden, die zur Entfernung der den Heißdampfzeugungs- bzw. den Spaltprozeß störenden Stoffe (z. B. Ammoniak) vorbehandelt wurden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Wässer Abwässer der thermischen Kohleveredlung und/oder der Petrochemie, der pharmazeutischen Industrie u. a. verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Wässer kohlenwasserstoffhaltige Wässer verwendet werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man nahezu spaltproduktfreies gestripptes Prozeßwasser (7) aus dem Prozeßwasserkreislauf einer Olefinerzeugungsanlage abzieht und stoffhaltiges Wasser (1) anderer Prozesse dafür einführt, unter Nutzung der ohnehin notwendigen Energie für die Heißdampfzeugung verdampft und den stoffhaltigen Heißdampf (14) mit dem vorgewärmten Einsatzprodukt (17) den pyrolytischen Spalteinheiten (18) zuführt, und daß man die bei der Heißdampfzeugung nicht verdampfbaren Stoffe (12) aus dem Sumpf der Heißdampfzeugung abzieht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das infolge der Abkühlung des Spaltgas-Wasserdampf-Gemisches entstehende Prozeßwasser nach dem Prozeßwasserstripper (3) aus dem Prozeßwasserkreislauf abgetrennt wird.

Hiezu 1 Blatt Zeichnung

