



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 254 573 A1

4(51) C 02 F 1/72

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 02 F / 297 578 4

(22) 15.12.86

(44) 02.03.88

(71) Institut für Energetik/ZRE, Torgauer Straße 114, Leipzig, 7024, DD

(72) Löser, Ulrich, Dipl.-Ing.; Bracher, Peter, Dipl.-Chem.; Roland, Klaus, Dipl.-Ing.; Schuster, Herbert, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Göhler, Peter, Dr.-Ing. Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Behandlung von Abwässern aus Vergasungsprozessen

(55) Abwasserfeststoffsuspension, Vergasungsprozeß, Entgiftung, Verseifung, Oxidation, mechanische Klärung, biologisch behandelbarer Ablauf, deponiefähige Feststoffe, Absetzverhalten

(57) Das Verfahren zur Behandlung von Abwässern aus Vergasungsprozessen kann insbesondere bei Hochtemperaturprozessen angewendet werden, bei denen Waschwässer bzw. Quenchwässer und Kondensate unter einem Druck von $> 0,5$ MPa und Temperaturen $> 120^\circ\text{C}$ anfallen. Die Abwasserfeststoffsuspensionen werden nacheinander einer Verseifung, einer Oxidation und einer mechanischen Klärung unterworfen. Im Prozeß der Behandlung werden vorhandene Cyanide beseitigt, der Formiatgehalt gesenkt, reduzierte Schwefelverbindungen nahezu quantitativ eliminiert und toxische, sich schlecht absetzende Metallsulfide in für die Verbesserung des Absetzverhaltens benötigte Flockungsmittel umgewandelt. Das nach Sedimentation der behandelten Abwasserfeststoffsuspension erhaltene Abwasser kann einer biologischen Reinigung und der Schlamm einer Deponie ohne Schädigung der Umwelt zugeführt werden.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Behandlung von Abwässern aus Vergasungsprozessen, die als Abwasserfeststoffsuspensionen mit Temperaturen $> 120^{\circ}\text{C}$ und Drücken $> 0,5\text{ MPa}$ vorliegen, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Abwasserfeststoffsuspension nacheinander einer Verseifung, einer Oxidation und einer mechanischen Klärung unterworfen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Verseifung bei Temperaturen von 180 bis 250°C und Drücken von $1,1$ bis 6 MPa bei Verweilzeiten von 5 bis 30 Minuten durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Ablauf der Verseifung mit einem Luftüberschuß bis 300% Sauerstoff, bezogen auf den CSV der Abwasserfeststoffsuspension bei Temperaturen von 120 bis 250°C und einem Druck von $0,5$ bis 6 MPa bei Verweilzeiten von 5 bis 40 Minuten oxidiert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die verseifte und oxidierte Abwasserfeststoffsuspension sedimentiert wird, wobei die Klarphase einer biologischen Reinigung und die Schlammphase einer Deponie zugeführt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das Verfahren zur Behandlung von Abwässern kommt insbesondere bei Vergasungsprozessen zur Anwendung, bei denen Waschwässer bzw. Quenchwässer und Kondensate unter einem Druck $> 0,5\text{ MPa}$ und einer Temperatur $> 120^{\circ}\text{C}$ anfallen, die neben gelösten und ionogen vorliegenden Verunreinigungen außerdem Feststoff mit reduzierend wirkenden Inhaltsstoffen enthalten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Das bei der Vergasung von Brennstoffen erzeugte Rohgas wird vor dessen Aufbereitung durch physikalische bzw. chemische Verfahren zunächst einer Wasserwäsche zur Entfernung von Feststoffen (Flugasche, Restkoks, Ruß) unterzogen. Gleichzeitig werden jedoch Gasnebenbestandteile wie z. B. NH_3 , H_2S , HCN , COS und bei der Quenchung sich bildende HCOOH physikalisch gelöst bzw. chemisch gebunden. Die Toxizität der gebildeten Abwasserfeststoffsuspension wird dabei von den gasförmigen Inhaltsstoffen (z. B. H_2S , HCN , NH_3), den ionogen vorliegenden Inhaltsstoffen (z. B. S^{2-} , CN^- , NH_4^+) und den als Feststoff vorliegenden Verbindungen (Schwermetallsulfide, polyaromatische zyklische Kohlenwasserstoffe u. a.) bestimmt. Vor Abgabe dieser Abwasserfeststoffsuspension muß diese einer solchen Behandlung unterworfen werden, die gewährleistet, das Schädigungen der Biosphäre ausgeschlossen bzw. gering gehalten werden.

Bekannte technische Lösungen beziehen sich insbesondere auf die gasförmig bzw. ionogen vorliegenden Verunreinigungen des Abwassers. Gemeinsam ist all diesen Verfahren, daß nach Entspannung und Kühlung des Waschwassers zunächst eine Abtrennung der Feststoffe erfolgt, bevor sich die verschiedensten Verfahren zur weiteren Aufbereitung des feststofffreien Abwassers anschließen. In einem Fall (DE-OS 3209856) wird die Abtrennung der Feststoffe durch Flotation mit der Oxydation von H_2S kombiniert. Nachteilig bei dieser Vorgehensweise ist, daß der erforderliche, katalytisch wirken sollende Restkoks vor der Oxidation angereichert werden muß, ein hoher Luftüberschuß erforderlich ist und damit hohe Abgasvolumina, die mit H_2S verunreinigt sind, anfallen. Über den Verbleib der ebenfalls toxisch wirkenden Feststoffe wird nichts ausgesagt. In der DE-OS 3127271 wird die Trennung von nichtumgesetztem Kohlenstoff vom mineralischen Anteil der Feststoffe durch Flotation des Abwassers beschrieben. Nachteilig erwies sich jedoch der geringe Kohlenstoffgehalt der Feststoffe, so daß die Rückführung in die Vergasung nicht lohnt. Eine Entgiftung des mineralischen Anteils der Feststoffe erfolgt unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht.

Aus der DE-OS 3328989 ist bekannt, die aus der Sedimentationsstufe abgezogene Schlammphase mit Luftsauerstoff bei Temperaturen von 20 bis 80°C zu oxidieren. Nachteilig ist dabei, daß sauerstoffverbrauchendes Thiosulfat kaum oxidiert wird und Zyanid zu Lasten von Rhodanid umgesetzt wird. Angaben über chemische Veränderungen des Feststoffes werden nicht gemacht. Bei Anwendung des Verfahrens auf stark sulfidhaltige Schlammwässer erfolgt weder eine ausreichende Oxidation der wäßrigen Phase noch eine Oxidation der suspendiert vorliegenden Metallsulfide.

Weiterhin ist bekannt, daß die Abtrennung der fein verteilt bzw. kolloidal vorliegenden Feststoffe wie z. B. Restkoks und Metallsulfide aus dem Vergasungsabwasser schwierig ist.

Stand der Technik ist, daß man zur Beschleunigung der Sedimentation dem Abwasser Flockungsmittel zudosiert. Das Klärbecken muß bei Anwesenheit von H_2S abgedeckt werden und die Abluft gesondert behandelt werden. Zur Abtrennung von Sulfiden, Zyaniden und Ammoniak wird bei Kohleveredlungsabwässern vornehmlich mit Wasserdampf gestrippt. Nachteilig ist jedoch,

daß, wenn Sulfid nicht an Ammonium-, sondern an Natriumionen gebunden vorliegt, ein thermischer Abtrieb nicht möglich ist. Des weiteren nimmt der Gehalt von Thiosulfat beim Wasserdampfstrippen nicht ab. Dasselbe gilt für die in der DE-OS 2617 648 vorgeschlagene mehrstufige Entspannung des Waschwassers. Ein weiteres Verfahren zur Behandlung von sulfidhaltigem Abwasser (DE-OS 2334994) arbeitet unter Druck- (0,5–5,6 MPa) und Temperaturzwang (121–271 °C) mit Luftsauerstoff als Oxidationsmittel. Nachteilig bei dieser Vorgehensweise ist der hohe Energiebedarf zur Erwärmung und Kompression der Reaktionsmedien. Über die Anwesenheit von suspendierten Feststoffen und deren Umwandlung und Einwirkung auf das zu behandelnde Abwasser werden keine Angaben gemacht.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung bezweckt, die Entgiftung sowohl des Abwassers als auch des Feststoffes vorzunehmen, so daß eine biologische Reinigung des Abwassers möglich wird und der Feststoff ohne Schädigung der Umwelt deponiert werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das bei Vergasungsprozessen anfallende Abwasser und die darin suspendierten Feststoffe zu entgiften, wobei die Feststoffe so zu modifizieren sind, daß sie sich im Absetzbecken leicht sedimentieren lassen, ohne daß Mittel zur Verbesserung des Absetzverhaltens und zur Eliminierung von Zyaniden von außen zugesetzt werden müssen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die behandelnde Abwasserfeststoffsuspension, die mit Temperaturen > 120 °C und einem Druck > 0,5 MPa anfällt, ohne vorherige Feststoffabtrennung in einer ersten Verfahrensstufe bei einer Temperatur von 180–250 °C, einem Druck von 1,1 bis 6 MPa und einer Verweilzeit von 5–30 Minuten zur Verseifung von Zyanid den Prozeßbedingungen ausgesetzt wird. Dafür ist der Waschwassersammelbehälter so zu vergrößern, daß die geforderte Verweilzeit von 5 bis 30 Minuten eingehalten wird.

In einer nachfolgenden Verfahrensstufe wird der Ablauf der Verseifung mit einem Luftsauerstoff enthaltenden Oxidationsmittel bei Temperaturen von 120 bis 250 °C und einem Druck von 0,5 bis 6 MPa bei einer Verweilzeit von 5 bis 40 Minuten kontaktiert, wobei ein Luftüberschuß bezogen auf die reduzierten Verbindungen des Abwassers und der Feststoffe bis 300 % Sauerstoff eingestellt wird. Bei dieser Oxydation werden in Abhängigkeit von der Temperatur Formiat aus der Quenchung und aus der Zyanidverseifung teilweise, reduzierte Schwefelverbindungen nahezu quantitativ und freie bzw. an die Feststoffe gebundene polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe eliminiert.

Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde überraschenderweise gefunden, daß außerdem der Schwefelgehalt der Feststoffe quantitativ in Sulfat überführt wird wobei gleichzeitig die Schwermetalle als Hydroxide zur Ausfällung gebracht werden und die sich bei der Oxidation gebildeten Eisen-III-Verbindungen als gute Sedimentationsbeschleuniger der so modifizierten Abwasserfeststoffsuspension erweisen. Im Prozeß der Behandlung der Abwasserfeststoffsuspension werden somit die toxischen sich schlecht absetzenden Metallsulfide in für die Verbesserung des Absetzverhaltens benötigte Flockungsmittel umgewandelt. Durch die gebildete Schwefelsäure wird der pH-Wert des alkalischen Vergasungsabwassers in den Neutralbereich verschoben. Die Abnahme des Formiatgehaltes in der Oxidationsstufe macht eine problemlose biologische Nachreinigung des Vergasungsabwassers möglich. Das Abwasserfeststoff-Luftgemisch wird nach Kühlung bei Verfahrensdruck auf ca. 50 °C Abscheidung der Abluft, der mechanischen Klärung zugeführt. Die Klärphase wird der biologischen Reinigung zugeführt und ist nach der vorangehenden Behandlung gut biologisch abbaubar. Die Schlammphase wird ggf. nach weiterer Eindickung einer Deponie zugeführt. Dabei ist weder mit der Freisetzung von H₂S in die Atmosphäre, noch mit Verunreinigungen des Grundwassers durch freigesetzte Sulfide, Sulfate und andere Schwefelverbindungen sowie durch Zyanide bzw. polyaromatische zyklische Kohlenwasserstoffe zu rechnen. Das bei der Entspannung frei werdende Abgas wird einer Abgasbehandlung unterworfen.

Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend an zwei Beispielen (vgl. Figur 1) näher erläutert.

Beispiel 1:

Die verunreinigte Vergasungsabwasserfeststoffsuspension wird über die Rohrleitung 1 dem Abwassersammelbehälter 2 zugeführt und wird dabei bei einer Temperatur von 190 °C, einem Druck von 1,3 MPa und einer Verweilzeit von 10 Minuten den Prozeßbedingungen ausgesetzt. Das über die Rohrleitung 3 abgezogene Abwasser hat nach der im Sammelbehälter 2 erfolgten Verseifung einen Zyanidgehalt von < 1 mg/l. Dem verseiften Vergasungsabwasser wird über die Rohrleitung 5, mittels Kompressor 4 Druckluft im Überschuß von 100 % Sauerstoff bezogen auf CSV zugemischt. Die Oxidation der Abwasserfeststoffsuspension erfolgt im Reaktor bei einer Temperatur von 190 °C, einem Druck von 1,8 MPa und einer Verweilzeit von 15 Minuten. Das Feststoffabwasser-Luft-Gemisch wird über die Rohrleitung 7 im Wärmeübertrager 8 bei Verfahrensdruck gegen aufzuwärmendes Prozeßwasser, das über die Rohrleitung 9 herangeführt wird, gekühlt und dem Abscheider 10 zugeführt. Das Abgas wird über Leitung 11 und das Vergasungsabwasser über die Rohrleitung 12 abgezogen. Im Klärbecken 13 erfolgt die Sedimentation der modifizierten Abwasserfeststoffsuspension, wobei das gereinigte Abwasser über die Leitung 14 einer biologischen Kläranlage und der Schlamm über die Rohrleitung 15 einer Deponie zugeführt wird.

Der Effekt des erfindungsgemäßen Verfahrens geht aus der Gegenüberstellung der Abwasseranalysen des nichtbehandelten Abwassers bzw. behandelten Abwassers hervor.

Analyse des Abwassers im Anfallzustand:

pH: 9,5
 S^{2-} : 410 mg/l
 $S_2O_3^{2-}$: 950 mg/l
 SO_4^{2-} : 180 mg/l
CN: 8 mg/l
HCOOH: 640 mg/l
Feststoffe: 65 mg als FeS/g Feststoff
Benzpyren: 300 ng/l

Nach Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat die Abwasserfeststoffsuspension folgende Zusammensetzung:

pH: 8,0
 S^{2-} : <0,1 mg/l
 $S_2O_3^{2-}$: 5 mg/l
 SO_4^{2-} : 3800 mg/l
CN: <0,1 mg/l
HCOOH: 310 mg/l
Feststoffe: 0,1 mg als FeS/g Feststoff
Benzpyren: 10 ng/l

Beispiel 2:

Die verunreinigte Vergasungsabwasserfeststoffsuspension hatte folgende Zusammensetzung:

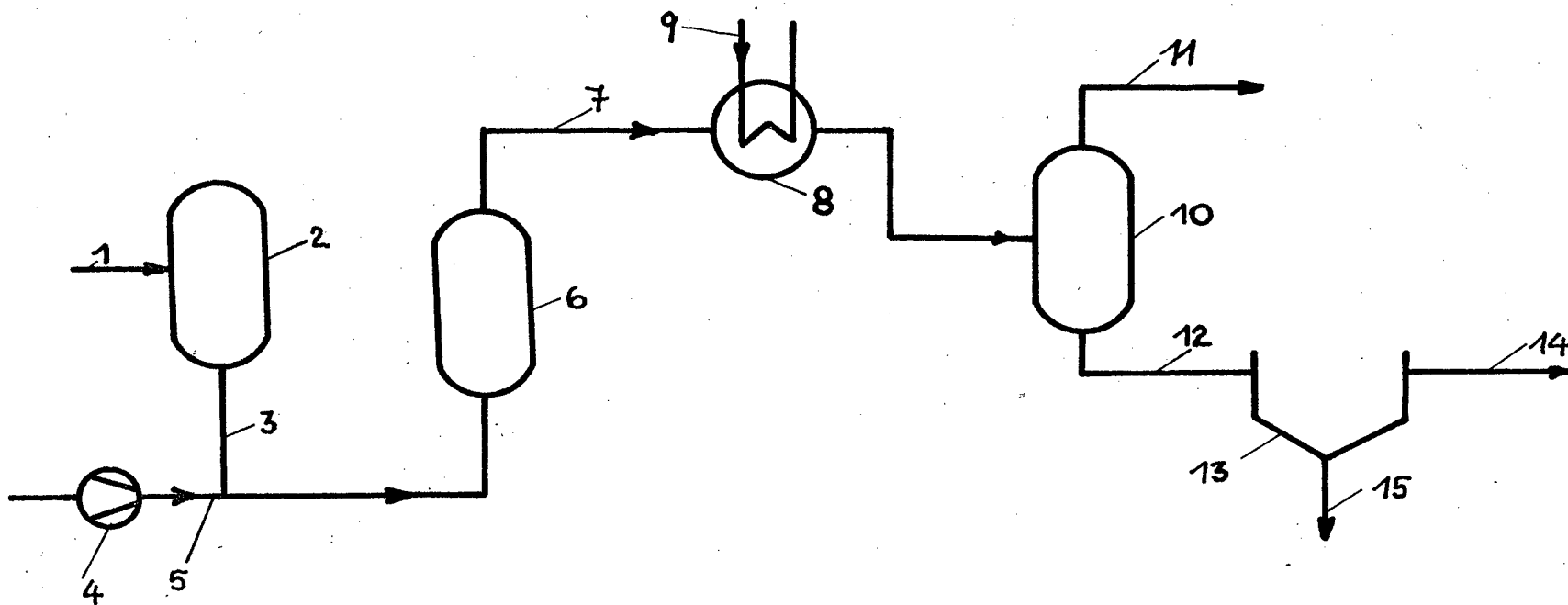
pH: 9,0
 S^{2-} : 120 mg/l
 $S_2O_3^{2-}$: 190 mg/l
 SO_4^{2-} : 50 mg/l
CN: 11 mg/l
HCOOH: 350 mg/l
Feststoffe: 20 mg FeS/g Feststoff
Benzpyren: 180 ng/l

Die Abwasserfeststoffsuspension wurde, wie im 1. Ausführungsbeispiel beschrieben, verseift. Daraufhin erfolgt eine Abkühlung des Vergasungsabwassers beispielsweise durch eine Flash-Verdampfung auf 150°C. Die Oxidation des Abwassers wird bei dieser Temperatur, einem Druck von 1,0 MPa, einem Luftüberschuß von 200 % bezogen auf den CSV der Abwasserfeststoffsuspension und einer Verweilzeit von 30 min durchgeführt. Nach der Oxidation erfolgt die Kühlung, Sedimentation und biologische Nachbehandlung des Abwassers.

Die Abwasserfeststoffsuspension hat nach der Kühlung folgende Zusammensetzung:

pH: 8,2
 S^{2-} : <0,1 mg/l
 $S_2O_3^{2-}$: 15 mg/l
 SO_4^{2-} : 1050 mg/l
CN: 0,2 mg/l
HCOOH: 330 mg/l
Feststoffe: 0,3 mg FeS/g Feststoff
Benzpyren: 30 ng/l

Figur 1



151286- 394736

45157-4