

Verstecktes Geld

Verwertung von Teer-Öl-Schlamm- men : Probleme und Lösungen

Bei der Erdölförderung, in Raffinerien, bei der Teerdestillation, in Steinkohle- und Braunkohlekokereien genauso wie in zahlreichen anderen Industriebereichen entstehen übelriechende Schlämme. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus der Herkunft der Produkte, wobei die Eigenschaften stark schwanken. Solche Teer-Öl-Schlämme werfen bei ihrer Verwertung zahlreiche Probleme auf. Der Beitrag beschreibt Lösungen und Verwertungsmöglichkeiten.

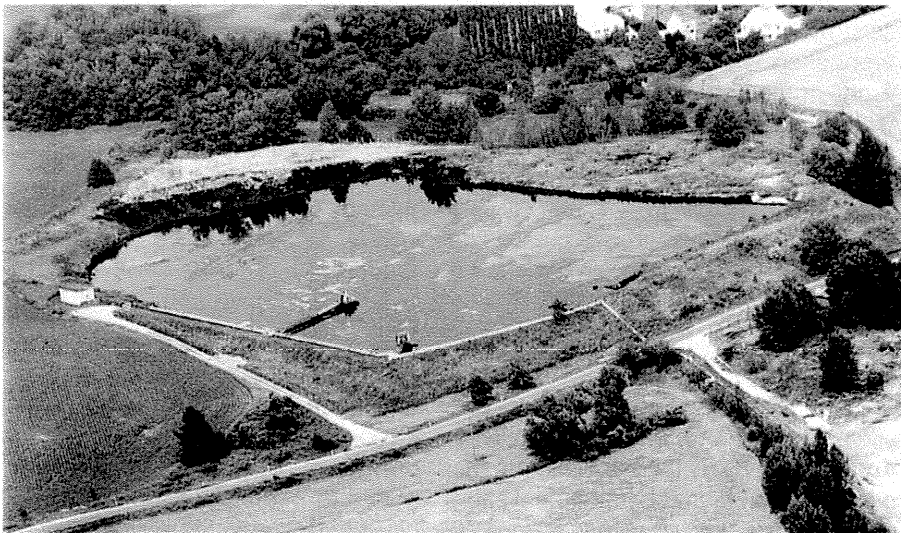


Abb. 1: Teersee im mitteldeutschen Raum

Teer-Öl-Schlämme sind schwarze, klebrige, übel riechende Pasten. Sie setzen sich häufig zusammen aus 15 bis 30 % Feststoffen, 15 bis 35 % Leicht-, Mittel- und Hochsieder (Öle) und 5 bis 60 % Wasser.

Die Feststoffe bestehen aus Kohlenstaub, Asche, Koks, Sand, Steinen und sonstigen Bodenbestandteilen. Die Leicht-, Mittel- und Hochsieder stammen aus den thermischen Trenn- und Veredelungsverfahren der Kohle- und Mineralölchemie, die Teere und Peche aus Schwelung und Verkokung.

Das Wasser dieser Schlämme besteht zu geringen Anteilen aus direktem Reaktionswasser. Der Hauptanteil des Wassers wurde im Zusammenhang mit der Lagerung, dem Transport oder durch Vermischung mit anderen Produkten in den Schlamm eingebracht.

Autoren: A. Diener, G. Raouzeos

■ Teer-Öl-Schlämme: warum so problematisch?

Diese Teer-Öl-Schlämme sind Rückstände aus der Verarbeitung von Naturstoffen und stellen die Senke der enthaltenen Stoffe dar. Aufgrund der Aufkonzentration kommt es in diesen Rückständen zur Akkumulation von toxischen Substanzen wie Quecksilber oder Benzol (A b b. 1). Große Mengen dieser Rückstände wurden in der territorialen Nähe der Anfallorte in Deponien, oft unbefestigte Mischdeponien, verbracht und über längere Zeit gelagert. Von diesen Rückständen aus der Kohle- und Mineralölverarbeitung gehen prinzipiell drei Probleme aus:

- Geruchsbelästigung durch Phenole, Kresole o. ä.;
- Freisetzung von gefährlichen Stoffen, wie etwa Benzol oder Quecksilber;

- Durchbrüche von belasteten Wässern in das Grundwasser.

Die Deponien, Becken und Tagebaurestlöcher wurden in den vergangenen rund 80 Jahren mit Rückständen gefüllt. Weitere Deponien werden nicht mehr genehmigt. Aufgrund des wachsenden Umweltbewußtseins müssen auch die vorhandenen Becken zurückgebaut werden.

■ Lösungsansätze für die Aufarbeitung

Bei der Auswahl der Technologie müssen die vorhandenen Deponieschlämme, die zusätzlich anfallenden Produktionsrückstände, mögliche Entsorgungs- oder Verwertungswege im Territorium und die enthaltenen Problemstoffe unter den geltenden gesetzlichen Bestimmungen untersucht werden. Für die Lösung dieser Aufgaben stehen folgende Varianten zur Auswahl:

- Entsorgung über die Sondermüllverbrennung,
- Verwertung über die Mischbrennstoffherstellung für Kraftwerke oder aber auch
- Verwertung durch Trennung der Stoffe und getrennte Rückführung in die Industrie.

Je nach Verfahren können die Komponenten stofflich genutzt oder bei einer thermischen Nutzung andere Rohstoffe ersetzen. Bei der Erzeugung von hochwertigen Ölen und Koksen ist die Verarbeitung dieser Rückstände ein lohnendes Geschäft.

Die Aufarbeitung von Rückständen dieser Art beginnt bei der Problematik der Entnahme der Stoffe aus den Becken oder Deponien. Für die Entnahme dieser Rückstände gibt es verschiedene Lösungen:

- Schwimmbagger kombiniert mit Dickstoffpumpe,
- Saugpumpe oder
- direkte Verflüssigung mittels Dampf-lanze.

■ Trocknung und Konvertierung

Alle diese Technologien mobilisieren den Rückstand vor Ort und fördern ihn in geschlossenen Leitungen. Bei großen Anteilen an stark gefährdenden Stoffen ist eine offene Weiterverarbeitung durch die damit verbundene Emission nicht möglich.

Teer-Öl-Schlämme entsorgen

Übelriechende Teer-Öl-Schlämme, deren Eigenschaften je nach Herkunft der Produkte stark schwanken, werfen bei der Entsorgung zahlreiche Probleme auf. Zur Aufbereitung eignen sich Trocknung in Kombination mit Konvertierung, die Mischbrennstoffherstellung oder die destillative Fraktionierung von Rückstandsgemischen. Je nach Verfahren können die Komponenten stofflich genutzt werden oder bei einer thermischen Verwertung andere Rohstoffe ersetzen. Bei der Erzeugung von hochwertigen Ölen und Koksen ist die Verarbeitung dieser Rückstände ein lohnendes Geschäft.

Die Verfahrenskombination von Trocknung und Konvertierung (Aicher-Schlamm-Recycling-Verfahren) eignet sich sehr gut zur Verwertung von Teer-Öl-Schlämmen. Die Trocknung erfolgt im Vakuumbetrieb bei rund 200 mbar (abs.) und bietet damit neben sicherheitstechnischen Aspekten vor allem die Möglichkeit, niederkalorische Energiequellen (Niederdruckdampf oder Heißwasser) einzusetzen, die als Abwärme bei vielen industriellen Prozessen anfallen. Das im Vakuum mögliche niedrige Temperaturniveau erlaubt darüber hinaus eine schonende Trocknung, wodurch die Belastung der Brüden mit Schadstoffen gering bleibt.

Die Konvertierung des getrockneten Schlammes erfolgt in einem zweiten Schritt bei 400 °C im Bereich der Niedertemperaturkonvertierung. Die entstehenden Schwelgase werden kondensiert und in die Ölphase (Konversionsöl) und die wäßrige Phase

(Schwelwasser) in einer nachgeschalteten Zentrifuge getrennt. Der feste Rückstand (Konversionskoks) wird über ein Schleusensystem aus dem Konverter abgezogen, gekühlt und im Koksilo zwischengelagert.

Bezogen auf den Trockensubstanzgehalt des Ausgangsschlammes fallen etwa 35 % Konversionsöl und 45 % Konversionskoks als Produkte an. Das mit dem Schlamm eingetragene Quecksilber wird quantitativ aus den Produkten entfernt und findet sich nach dem Trennen des Kondensates zu etwa 93 % im Zentrifugenschlamm wieder, der ungefähr 1,5 bis 2 % der Gesamtmasse ausmacht.

Im Schlamm enthaltene Halogenorganik wird zu 98,5 % zerstört und polyzyklisch aromatische Kohlenwasserstoffe werden abgebaut. Für die gewonnenen Öle werden die geltenden Brennstoffkennwerte für Heizöl SA (schwefelarm), mit Ausnahme des Flammpunktes, erfüllt. Der Konversionskoks stellt mit rund 30 % Kohlenstoff einen interessanten Sekundärrohstoff dar (A b b. 2).

Mischbrennstoffherstellung

Die Kontakt-Trocknung eignet sich vor allem zur Ausdampfung von einzelnen Komponenten aus Teer-Öl-Schlämmen, die ein Handling und damit eine weitere Verarbeitung erschweren. Aufgrund der Herkunft dieser Schlämme aus der Entgasung, der Vergasung oder der Verkokung von Braun- oder Steinkohlen ist das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffen in den unterschiedlichsten Erscheinungsformen möglich. Neben den Leicht-, Mittel- und Schwer-

ölen sind auch Phenole und Aromaten, wie Benzol, Toluol und Xylol, enthalten. Als karzinogener Stoff behindert vor allem Benzol mit einem MAK-Wert von 3,2 mg/m³ Umgebungsluft jede offene Weiterverarbeitung.

Schon bei der Mobilisierung des Schlammes aus dem Becken können weit höhere Konzentrationen auftreten. Der Schlamm muß deshalb immer geschlossen transportiert und behandelt werden. Die Entfernung von Komponenten, wie beispielsweise Benzol, kann über eine Wasserdampfdestillation erfolgen. Durch Ausdampfung des schlammeigenen Wassers in einer Trocknungsstufe werden Benzol und andere leichtflüchtige Bestandteile mit ausgetrieben.

Der Trockner wird atmosphärisch bei Heizflächentemperaturen um 150 °C betrieben. Im ersten Abschnitt des Trockners wird die kalte Paste geschmolzen und auf Wasserverdampfungstemperatur aufgeheizt. Aufgrund der Mischung von verschiedensten anorganischen und organischen Stoffen siedet das Wasser-Leichtsieder-Gemisch bei etwa 105 °C. Mit der Verdampfung von rund 15 % Wasser aus dem Kohlenstoffverbund werden gleichzeitig das feinverteilte Benzol und andere Niedrigsieder auf Gehalte <100 ppm ausgestrippt. Die Umgebungsluft über dem „trockenen“ Schlamm mit <100 ppm Benzol erfüllt die MAK-Forderung und kann nach dem Abkühlen im nächsten Schritt offen verarbeitet werden.

Für die Nutzung der von Benzol befreiten, wasserfreien Schlämme beschränkt der hohe Heizwert von 22 bis 30 MJ/kg den Einsatz auf Schwerölverbrennungsanlagen, Vergasungsan-

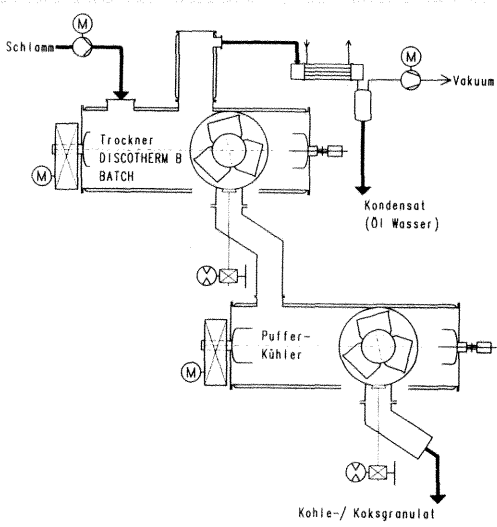


Abb. 2: Schematische Darstellung der kombinierten Trocknung und Konvertierung

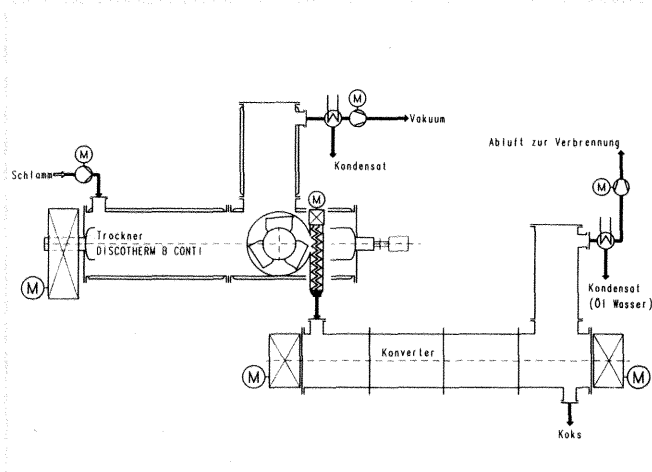


Abb. 3: Schematische Darstellung einer direkten Stoff-Rückgewinnung durch fraktionierte Destillation

gen und die Zementindustrie. Für eine Nutzung von großen Mengen dieser Rückstände ist daher die Zumischung in Großkraftwerken mit Kohlefeuerung ein sinnvoller Verwertungsweg. Diese Nutzungsmöglichkeit macht die Herstellung eines Mischbrennstoffs, die Mischung mit Kohle und damit eine Absenkung des Heizwertes, notwendig. Als Bestandteil des Mischbrennstoffs bietet der Teer-Öl-Schlamm die Möglichkeit, Schwankungen in der Kohlequalität sowie im Kohle- und Energiebedarf auszugleichen. Als Mischbrennstoff ist der Teer-Öl-Schlamm wie Braunkohle transport- und schüttfähig und kein Gefahrgut mehr.

Destillative Fraktionierung von Rückstandsgemischen

Die chargenweise Kontakt-Trocknung eignet sich nicht nur zum Ausdampfen von einzelnen Komponenten, sondern auch zum Trennen von Teer-Öl-Schlämmen in verschiedene Fraktionen. Je nach Produkttemperatur und Druck (Vakuum) im Prozeßraum destillieren die den jeweiligen Bedingungen entsprechenden Komponenten nacheinander ab. Diese verdampften Bestandteile werden im Kondensator niedergeschlagen und über Pufferbehälter oder Schleusen separat abgezogen. Mit dieser Technologie ist es möglich, die im Teer-Öl-Schlamm über verschiedene Aufbereitungsstufen angereicherten Komponenten, wie beispielsweise Quecksilber, auszutreiben und getrennt aufzufangen.

Trotz des vorliegenden natürlichen Vielstoffgemisches kann mit diesem Anlagenkonzept die Ausdampfung in jedem Destillationsschnitt bis in ppm-Bereiche erfolgen. Der Nutzen dieses Verfahrens liegt vor allem in der Möglichkeit, den Rückstand am Anfallort in verschiedene Fraktionen so zu zerlegen, daß sie wieder in vorhandene Produktionsprozesse zurückgeführt werden können. Es kann damit die komplette Entsorgung eingespart und bei gleichen Einsatzstoffmengen mehr produziert werden.

Die fraktionierte Ausdampfung durch Kontakt-Trocknung ist ein diskontinuierlicher Prozeß. Durch den diskontinuierlichen Betrieb kann die Fahrweise optimal auf jede Charge angepaßt werden. Die Leistung einer Anlage ist damit jedoch auf 8000 t/a je Li-

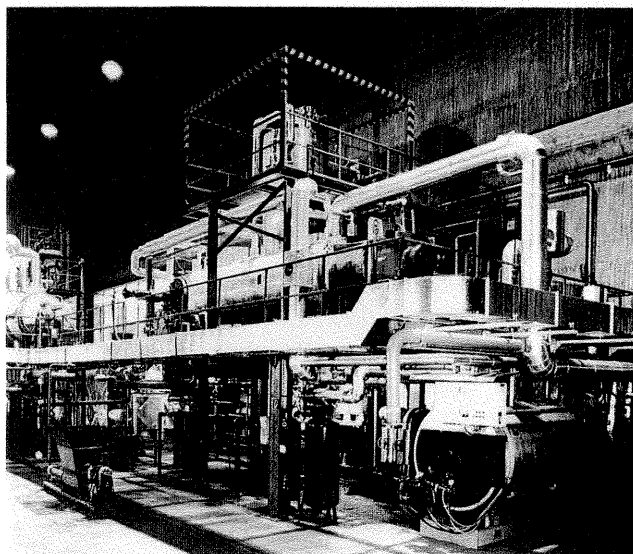


Abb. 4: Anlage zur kombinierten Trocknung und Konvertierung

nie beschränkt. Im atmosphärischen Betrieb und bei einer Heizflächentemperatur von 250 bis 300 °C beginnt die Ausdampfung von Wasser und die im Wasserdampf gelösten bzw. mit dem Wasserdampf gestrippten Komponenten. Mit Abnahme des Wasseranteiles steigt die Temperatur im Produkt an, so daß die Leicht- und Mittelöle atmosphärisch abgedampft werden. Mit ansteigender Produkttemperatur und abgesehenem Prozeßdruck werden andere Bestandteile abdestilliert.

Das ausgedampfte Pulver wird heiß unter Stickstoff in einen untergebauten Pufferkühler entleert und auf 60 °C abgekühlt. Der feste Rückstand ist mit feiner Aktivkohle vergleichbar und praktisch geruchlos (A b b. 3).

Wie müssen die Trockner aussehen?

Aufgrund der verschiedenen Eigenschaften der Bestandteile von Teer-Öl-Schlämmen stehen Sicherheit und Flexibilität als oberste Forderungen an die Aufarbeitungstechnik. Die Bestandteile, wie Toluol, bringen Brand-, Explosions- und Gesundheitsgefährdungen mit, so daß wirksame und bewährte Techniken zur Abtrennung dieser Komponenten eingesetzt werden müssen.

Eine wesentliche Eigenart der Teer-Öl-Schlämme ist, daß das Schlamm-trockengut auch bei vollständiger Entwässerung nicht rieselfähig wird, sondern eine zähpastöse Konsistenz behält. Je nach Zusammensetzung und Temperatur des wasserfreien Produktes muß der Ausdampfer Flüssigkeiten, niedrig- bis hochviskose Pasten und rieselfähige Stoffe bewältigen.

Wesentliche Eigenschaften des Trockners sind die geforderte Sicherheit und Flexibilität. Im einzelnen bedeutet dies:

- geschlossene Bauweise (keine unkontrollierten Emissionen, keine Grundwasserkontamination);
- Kontakt-Trocknung (kein Vermischen von Heizmedium und Produkt, damit reduzierte Abluftmengen);
- Selbstinertisierung durch Brüden (Vermeiden von Bränden und Verpuffungen durch Absenkung des Sauerstoffgehaltes und Verhinderung der Selbstentzündung);
- robuste Ausführung (Verarbeitung von Fremdkörper eines bestimmten Kornspektrums ohne Beschädigung der Anlage);
- selbstreinigende Heizflächen (sie verfügen über hohe spezifische Verdampfungsleistung, auch bei niedriger Heiztemperatur durch laufende Produktumschichtung an den Heizflächen, Verhinderung von Krusten auf der Heizfläche und der damit verbundenen Produktüberhitzung);
- Verarbeitung von Produkten mit unbekanntem Verhalten (Flüssigkeiten, zähpastöse Phasen, Pulver und Stäube, zwangsweise Schaffung neuer Oberflächen für eine optimale Restausgasung auch bei zähpastösen Pasten);
- drehzahlunabhängiges Anpassen des Durchsatzes auf die jeweilige Prozeßanforderung;
- problemloses An- und Abfahren bei veränderten Randbedingungen im Prozeß oder bei Störungen in den vor- oder nachgeschalteten Anlagenstufen (A b b. 4).

Weitere Infos

CT 604