

Reinigung von industriellen Abwässern

(Auf-)Lösung eines hochsiedenden Problems

Sulzer-Equipment kann Schadstoffe in großen Abwasserflüssen kosteneffizient abspalten. Abhängig von der Lage des Siedepunktes der zu trennenden Schadstoffe im Verhältnis zu Wasser, empfiehlt Sulzer einen Abwasserstripper oder eine Flüssig-Flüssig-Extraktion.

Ein großer Teil der Schadstoffe in vielen industriellen Abwässern sind im Wasser gelöste organische Chemikalien. In den seltensten Fällen sind diese biologisch abbaubar, so dass diese nicht in einer kommunalen Kläranlage zusammen mit Haushaltsabwässern gereinigt werden können. Oftmals stören die Substanzen den Stoffwechsel der Mikroorganismen oder sind sogar giftig. Darum müssen solche Schadstoffe

vor einer Einleitung des Abwassers gesondert entfernt werden, wie dies z.B. bei einer Belastung mit organischen Lösemitteln der Fall ist.

Die typischen Konzentrationen des Lösemittels liegen je nach Abwasserquelle im Bereich von 1–20 Gewichts-%. Für eine thermische Behandlung, was nichts anderes als eine Verbrennung ist, sind diese Konzentrationen der Schadstoffe zu niedrig. Der Heizwert des Abfall-

stroms ist zu gering. Hier wäre ein sehr hoher Bedarf an Sekundärbrennstoff notwendig, was zu hohen Kosten und zusätzlicher Umweltbelastung führen würde.

Abwasserstripper

Ein bewährtes und effektives Verfahren zur Behandlung von mit Lösemitteln belastetem Abwasser stellt die Strippung dar. Bei diesem Verfahren wird das

Teil einer Extraktionskolonne auf einem Tieflader. Während des Kontakts der beiden Flüssigkeiten in der Extraktionskolonne findet ein Stofftransport des Phenols vom Wasser in das Extraktionsmittel statt, da letzteres eine höhere Affinität zum Phenol hat als das Wasser.



Abwasser am Kopf einer Rektifikationskolonne zugeführt und im Gegenstrom von unten Dampf durch die Kolonne geleitet. Dieser kann als sogenannter Direktampf aus einem externen Dampfnetz zugeführt, aber auch in einem Verdampfer durch indirekte Beheizung erzeugt werden. Abbildung 1 zeigt ein Schema dieses Prozesses.

Die einfache Abwasserstrippung eignet sich für alle Lösemittel mit einem tieferen Siedepunkt als dem von Wasser und solche, die mit Wasser ein tiefes Azeotrop bilden. Das Lösemittel reichert sich in der Dampfphase an und kann am Kopf der Kolonne als Konzentrat kondensiert werden. Die maximal erreichbare Lösemittelkonzentration wird dabei zum einen durch das thermodynamische Gleichgewicht und zum anderen durch einen ökonomisch sinnvollen Anlagenbetrieb bestimmt. Im Sumpf der Kolonne wird das praktisch lösemittelfreie Abwasser abgezogen. Nachdem es zur Vorwärmung des belasteten Abwasserstroms genutzt wurde, kann es entweder eingeleitet oder im Prozess rezykliert werden. Das am Kopf der Kolonne gewonnene Konzentrat wird entweder weiter aufbereitet und das Lösemittel rezykliert oder kann nun viel günstiger verbrannt werden.

Falls das Lösemittel ein heterogenes Azeotrop mit Wasser bildet, d.h. eine Mischungslücke aufweist, ist der in Abbildung 1 als Option gezeigte Dekanter erforderlich. Die Wasserphase aus dem Dekanter wird zurück in die Strippkolonne geführt. Sie hat eine dem Zulauf ähnliche Zusammensetzung und ist gesättigt mit dem entsprechenden Lösemittel. Die organische Phase wird als Konzentrat entsprechend weiter behandelt oder entsorgt.

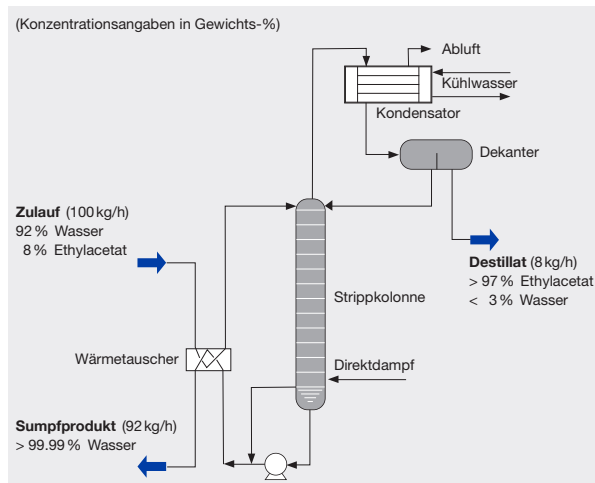
Die Kosten dieses Prozesses werden wesentlich durch die Thermodynamik

des Wasser-Lösemittel-Gemisches bestimmt. Je nach Lage des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts ergibt sich am Kopf der Kolonne eine unterschiedliche Wasserkonzentration und so auch ein unterschiedlicher Energiebedarf für einen ausreichend aufkonzentrierten, lösemittelreichen Strom. Typische Lösemittel, die durch direkte Stripptung ohne Dekanter entfernt werden können, sind Alkohole und Ketone. Für Ester, Ether, kurzkettige Kohlenwasserstoffe und andere nicht beliebig mit Wasser mischbare Stoffe ist ein Dekanter erforderlich. Auch für Abwasser, welches gleichzeitig mit mehreren dieser Stoffe belastet ist, ist dieser Prozess gut geeignet.

Problem: Hochsieder

Ist ein Abwasser mit einem Stoff belastet, der bei Atmosphärendruck einen Siedepunkt von über 100 °C hat, ist die oben beschriebene Abwasserstrippung nur bedingt einsetzbar. Hat dieser Stoff ein geeignetes Azeotrop mit Wasser mit einem Siedepunkt unter dem von reinem Wasser sowie mit einer hinreichend hohen Anreicherung im Azeotrop, kann eine Abwasserstrippung mit Dekanter eingesetzt werden. Dadurch wird in einer Strippkolonne dieses Lösemittel effektiv im Destillat angereichert und kann trotz des hohen Siedepunkts gut entfernt werden.

Liegt das thermodynamische Gleichgewicht jedoch weniger günstig, scheidet die direkte Stripptung als Behandlungsverfahren aus. Phenol z.B. hat einen Siedepunkt von 182 °C und bildet zwar mit Wasser ein Azeotrop, dessen Siedepunkt aber 99 °C bei einem Phenolgehalt von 9 Gewichts-% beträgt. Dieses entspricht nahezu der Löslichkeit von Phenol in Wasser bei 25 °C¹, so dass bei einem mit Phenol gesättigten Abwasser keine Aufkonzentrierung stattfindet. Auf

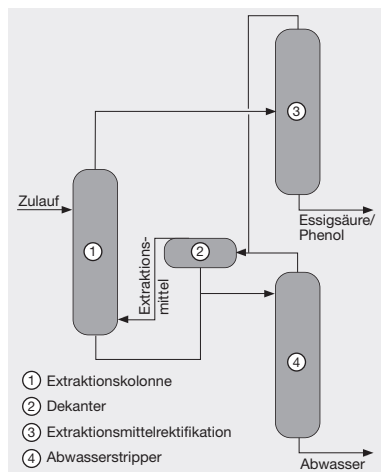


1 Abwasserstripper mit optionalem Dekanter für ein Beispielabwasser.

Grund des sehr nahen Siedepunkts zu dem von Wasser müsste die Strippkolonne außerdem eine sehr hohe Trennleistung aufweisen. Dies ist nur mit einer großen Stufenzahl und einem hohen Rücklaufverhältnis zu erreichen. Die entsprechende Kolonne wäre damit hoch und hätte einen sehr großen Energieverbrauch. Zusammen mit dem hohen Wassergehalt im Azeotrop ist so eine direkte Stripptung nicht sinnvoll.

Ebenso schwierig ist die Trennung im Fall von mit Essigsäure verunreinigtem Wasser. Essigsäure hat kein Azeotrop mit Wasser und einen höheren Siedepunkt, so dass bei einer direkten «Stripptung» das komplette Wasser als Leichtsieder über das Destillat abgetrennt wird. Dies wäre keine Stripptung im

2 Fließschema der Extraktion mit Lösemittelaufbereitung und Abwasserstripper.





3 Einbauten der Kühni-Kolonne Typ ECR.

eigentlichen Sinn, sondern eine Abwasereindampfung und damit extrem energieintensiv. Auch möglich wäre die Behandlung mittels Extraktiv- oder Entrainerdestillation, beides ist aber aufwendig und benötigt ebenfalls viel Energie.

Lösung: Extraktion

In solchen Fällen bietet die Flüssig-Flüssig-Extraktion eine elegante Lösung des Trennproblems. Dieses Verfahren beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit eines Stoffes, der sogenannten Übergangskomponente, in zwei nicht oder nur teilweise miteinander mischbaren Flüssigkeiten. Werden diese beiden Flüssigkeiten miteinander in Kontakt gebracht, entsteht eine zweiphasige Flüssig-Flüssig-Dispersion, und die Übergangskomponente verteilt sich gemäß des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen den beiden Flüssigkeiten. Die Flüssigkeit, die eine höhere Affinität zur Übergangskomponente aufweist und diese aufnimmt, wird allgemein als Extraktionsmittel und die mit Übergangskomponente angereicherte Flüssigkeit als Extrakt bezeichnet. Die an der

Übergangskomponente verarmte Abgeberphase wird Raffinat genannt. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion wird meistens bei Umgebungsdruck und -temperatur durchgeführt, so dass keine zusätzliche Energie zum Heizen und Kühlen benötigt wird.

Für Phenol und Essigsäure werden in praktisch allen Fällen Ketone, Ester oder Ether als Extraktionsmittel verwendet. Während des Kontakts der beiden Flüssigkeiten in der Extraktionskolonne findet ein Stofftransport des Phenols vom Wasser in das Extraktionsmittel statt, da letzteres eine höhere Affinität zum Phenol hat als das Wasser. So wird das Wasser an Phenol ab- und das Extraktionsmittel angereichert. Allerdings sättigt sich das Wasser mit dem verwendeten Extraktionsmittel, so dass es nach der Extraktion selbst noch nicht eingeleitet werden kann. Die Extraktionsstufe allein kann also das Wasser nicht vollständig reinigen, aber die Komponente mit einem hohen Siedepunkt ohne einen Verdampfungsschritt entfernen. Dabei nimmt das Wasser zwar einen anderen Stoff, das Extraktionsmittel, auf, dieser hat jedoch einen tieferen Siedepunkt als Wasser bzw. bildet ein tiefsiedendes Azeotrop und kann somit einfach mit der eingangs beschriebenen Strippung entfernt werden. In manchen Fällen wird für die Extraktion ein Lösemittel verwendet, welches bereits in Spuren im Zulauf vorhanden ist. Somit wird kein zusätzlicher Stoff in den Prozess eingebracht.

Das beladene Extraktionsmittel muss von der aufgenommenen Übergangskomponente, in diesem Fall Phenol bzw. Essigsäure, befreit werden, damit es in der Extraktion erneut eingesetzt werden kann. Dies wird üblicherweise in einer Rektifikation durchgeführt. Abbildung 2 zeigt ein prinzipielles Fließbild des gesamten Verfahrens.

Vergleich

Gut abbaubare Lösemittel könnten auch mittels einer biologischen Abwasserbehandlung in einer Kläranlage entfernt werden. Aus Kostengründen werden sie aber größtenteils zurückgewonnen. Ein Vergleich der beiden beschriebenen Verfahren anhand der beiden Fließbilder zeigt, dass die Entfernung einer hochsiedenden Komponente aus Abwasser mittels Extraktion wesentlich komplexer ist als eine einstufige Strippung. Der Schlüssel für ein effizientes Verfahren ist die richtige Auswahl des Extraktionsmittels sowie die an die Trennaufgabe angepassten Betriebsbedingungen der verschalteten Kolonnen.

4 Pilotkolonne mit 60 mm Durchmesser.



Das Extraktionsmittel muss bestimmte Eigenschaften aufweisen. Es darf nicht oder nur sehr wenig mit Wasser mischbar sein, es muss eine hohe Affinität zum übergehenden Stoff haben und sollte möglichst umweltverträglich und kostengünstig sein. Für den Energieverbrauch der gesamten Anlage ist das thermodynamische Gleichgewicht von Extraktionsmittel, Wasser und der Übergangskomponente der bestimmende Faktor, da der wesentliche Teil der Energie in den der Extraktionskolonne folgenden Rektifikationskolonne für Lösemittelaufbereitung verbraucht wird.

Schließlich muss der für jeden Prozessschritt am besten geeignete Apparatyp ausgewählt werden. Je nach Herkunft des Abwassers können sowohl die Schadstoffkonzentration als auch der Mengenstrom sowie die geforderte Reinheit sehr unterschiedlich sein. Daran angepasst muss der optimale Kolonnen-typ für den Extraktionsschritt ausgewählt werden. Entscheidend für die Auswahl ist zum einen das thermodynamische Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht, welches zusammen mit dem Lösemittelverhältnis die notwendige Anzahl der Trennstufen festlegt. Zum anderen ist die Konzentration der Übergangskomponente im Zulauf von großer Bedeutung. Die Stoffdaten sowohl des Abwasserstroms als auch des Extraktionsmittels sind stark von der Konzentration der Übergangskomponente abhängig. Dies gilt für die Dichte, die Viskosität und insbesondere für die Grenzflächenspannung, was eine große Wirkung auf die hydrodynamischen Bedingungen in der Kolonne hat. Zudem ändern sich durch den Stofftransport in der Extraktionskolonne auch die



5 Verladen einer modularen Anlage von Sulzer Chemtech zur Lösungsmittelrückgewinnung und -reinigung.

6 3-D-Layout eines
Abwasserstrippers in
Skidbauweise.

Mengenströme der Abgeber- und Aufnahme-Phase über die Kolonnenhöhe. Diese Änderungen sind häufig so groß, dass die Extraktionskolonne daran angepasst werden muss. Dies ist beispielsweise bei einer Essigsäurebelastung im Abwasserstrom ab 10 Gewichts-% der Fall.

Für Anwendungen, die eine hohe Trennleistung und große Flexibilität erfordern, hat sich die gerührte Kühnkolonne Typ ECR sehr gut bewährt. Abbildung 3 zeigt ein Bild der Einbauten dieser Kolonne. Über die Kolonnenhöhe kann bei diesem Kolonnentyp die Geometrie der Einbauten verändert werden. Dadurch können die bei großem Stofftransport auftretenden Veränderungen der Stoffdaten und -ströme kompensiert werden. Extraktionskolonnen vom Typ ECR wurden schon erfolgreich für Abwasser mit bis zu 12 Gewichts-% Phenol und 35 Gewichts-% Essigsäure eingesetzt. Es wurden bereits Kolonnen mit bis zu 30 theoretischen Stufen gebaut.

Für sehr große Abwasserströme mit mehreren 100 m³/h Durchsatz werden Kolonnen mit strukturierter Sulzer Extraktionspackung vom Typ ECP verwendet. Dieser Kolonnentyp zeichnet sich durch eine hohe hydrodynamische Kapazität aus, ermöglicht jedoch nicht so hohe Trennleistungen wie die Kolonnen vom Typ ECR. Zusammen mit den speziell auf die Packung abgestimmten Flüssigkeitsverteiltern werden mit den Kolonnen vom Typ ECP sehr effiziente Verfahren realisiert, in denen ein großer Mengenstrom mit nur moderater Trennleistung behandelt werden muss.

In dem zur Nachbehandlung des Abwassers benötigten Stripper werden Destillationsböden eingebaut, da in dieser Kolonne oft eine große Flüssigkeitsbelastung und im oberen Teil eine

zweiphasige Flüssigkeit vorliegt. Die Aufbereitung des Extraktionsmittels wird oftmals in einer Kolonne mit Sulzer Destillationspackung mit hoher Trennleistung durchgeführt.

Verglichen mit der biologischen Behandlung von kommunalem Abwasser erfordert die industrielle Abwasserbehandlung oft den Einsatz von unterschiedlichen thermischen Trennprozessen, wie sie auch in industriellen Produktionsprozessen eingesetzt werden. Die optimale Auswahl des Extraktionsmittels, der an die Aufgabe angepassten Apparattypen sowie der Betriebsparameter erfordern breites Wissen und Erfahrung in allen Gebieten der thermischen Trenntechnik, um die einzelnen Grundoperationen zu einem effizienten Prozess zu verschalten. Die notwendigen Daten für die Auslegung und den Anlagenbetrieb werden durch einen Vergleich mit Referenzinstallationen und insbesondere für den Extraktionsschritt durch Pilotteste im Sulzer-Versuchszentrum² gewonnen. Abbildung 4 zeigt einen Ausschnitt einer Pilotkolonne im Betrieb. Zusammen mit der langjährigen Erfahrung ist so eine schlüsselfertige (Auf-)Lösung vieler hochsiedender Verschmutzungen in Abwasserströmen möglich, wie in den Abbildungen 5 und 6 gezeigt ist.

Jörg Koch
Sulzer Chemtech AG
Gewerbestraße 28
Postfach 51
4123 Allschwil
Schweiz
Telefon +41 61 486 37 12
joerg.koch@sulzer.com

Literaturhinweise

¹ Smallwood, I.M., *Handbook of organic solvent properties*, London, Arnold, 1996

² Zuber, L., *Leistungsfähiger durch Versuche*, in Sulzer Technical Review 2/2011, Winterthur, Sulzer Management Ltd., 2011

