

# Anfall und Beseitigung von Raffinerieabwaessern

## Einleitung

Die zunehmende Industrialisierung ist im Bereich der Nutzung von Naturkräften, der Produktion und des Verbrauchs zwangsläufig mit oft zeitlich und örtlich weitreichenden Einwirkungen auf die Umwelt verbunden. Technische und wirtschaftliche Ueberlegungen setzen der Vervollkommnung der Verfahrenstechnik Grenzen, sodass die Probleme des Anfalls, der Erfassung und der Beseitigung von Abfällen zunehmend an Bedeutung gewinnen. Die sich hieraus ergebenden Fragen sind nicht mehr auf betriebswirtschaftliche und betriebshygienische Gesichtspunkte beschränkt, sondern orientieren sich mehr und mehr an den Notwendigkeiten einer Minimierung der Umweltbelastung. Der Aufwand zur Erfassung und Beseitigung des technisch oder wirtschaftlich nicht mehr zu senkenden Abfalls wird damit zu einem zusätzlichen Kostenfaktor.

Unter den zahlreichen Immissionen auf dem industriellen, landwirtschaftlichen und kommunalen Sektor werden denen des Mineralöls in der Fach- und Tagespresse eine besondere Aufmerksamkeit zuteil. Dies hat verschiedene Gründe. Einmal haben die steigende Energienachfrage und die schnelle Verdrängung der Kohle aus klassischen Absatzgebieten, selbst in Kohle fördernden Ländern, zu einem kaum vorhersehbaren Emporschnellen des Absatzes nach Menge und Verbrauchern geführt, zum andern gehören die Mineralöle zu den Produkten, die (Tab. I, Tab. II) sinnlich wahrgenommen werden können, und zwar in Konzentrationen, die durchweg unterhalb der Toleranz für Einzeldosen liegen.

TAB. I - Entwicklung der Raffineriekapazitäten in West-Europa von 1960 bis 1970  
(Berechnungsgrundlage: Petrol. Times 1. Jan. 1960; 8. Jan 1965 u. 2. Jan. 1970)

Land	1960		1965		1970	
	Kapazität <sup>1)</sup>	Anzahl d. Raff.	Kapazität <sup>1)</sup>	Anzahl d. Raff.	Kapazität <sup>1)</sup>	Anzahl d. Raff.
Belgien	164.5	6	322.5	5	668.6	6
Dänemark	0.7	2	64.2	3	232.0	3
Finnland	23.0	1	61.0	1	189.0	2
Frankreich	766.2	14	1,332.5	16	2,269.0	22
Griechenland	27.0	1	38.0	1	89.0	2
Grossbritannien	956.8	15	1,441.1	19	2,194.3	22
Irland	40.0	1	39.6	1	54.0	1
Italien	700.2	37	1,564.9	36	2,666.5	36
Jugoslawien	26.5	3	52.6	3	184.4	5
Niederlande	356.0	2	594.3	5	1,181.9	7
Norwegen			63.0	2	119.0	3
Oesterreich	45.7	6	97.2	4	97.9	4
Portugal	30.0	1	37.0	1	80.0	2
Schweden	47.0	2	79.5	5	250.0	5
Schweiz			45.0	1	98.7	2
Spanien	144.5	3	285.5	4	715.0	8
Westdeutschland	597.8	22	1,383.4	30	2,396.9	36
Insgesamt	3,925.9	116	7,501.3	137	13,456.2	166
Ø je Raffinerie	33.8		54.8		81.0	

<sup>1)</sup> in 1000 Barrels/Tag Rohöldestillation

TAB. II - Wachstumsraten der Westeuropäischen Mineraloelindustrie von 1960 bis 1970

	1960	1965	1970
Gesamtkapazität West-Europa	100	191.5	343
Raffineriekapazität (Durchschnitt)	100	162.2	239.5
Zahl der Raffinerien	100	118	143

Unabhängig von der Frage der Toxizität des Rohöls, der Mineralölprodukte und ihrer Bestandteile sind diese Stoffe im Kontakt mit Wasser als Medium für Lebensmittel oder als Rohstoff für Trinkwasser als Fremdstoff im Sinne des Lebensmittelrechtes zu behandeln. Das bedeutet rein rechtlich, dass ein Lebensmittel, das durch direkten oder indirekten Kontakt mit Mineralölen geruchliche oder geschmackliche Aenderungen erfahren hat, als verdorben anzusehen ist, gleichgültig ob damit ein Schaden für die Gesundheit zu besorgen ist oder nicht. Bei der Verantwortung, welche die moderne Lebensmittelgesetzgebung der Trinkwasserversorgung anlastet, ist es daher logisch, dass nicht nur der Fernhaltung giftiger, sondern auch qualitätsmindernder Stoffe grösste Beachtung geschenkt wird. Da die Zahl der Wasserversorgungsbetriebe mit gegen Verschmutzungen durch Dritte abgesicherte Rohwasservorkommen relativ klein ist, erstreckt sich naturgemäss das Interesse der an einer einwandfreien Trinkwasserversorgung beteiligten Kreise mehr und mehr auf die öffentlichen Gewässer. Darüber hinaus gebieten, unabhängig von Fragen des Naturschutzes und der Aesthetik, Erholung und Fischerei sowie die steigenden Anforderungen an Betriebswässer eine Limitierung der Belastung der Vorfluter mit Abfallstoffen.

## 1. Mineraloelindustrie und Wasserwirtschaft

### 1.1 Wasserbedarf

Der steigende Bedarf der Industrie an Rohwasser hat zu Versorgungsengpässen geführt, die nur durch wassersparende Techniken gemeistert werden können. Dies geschieht insbesondere

- durch Rückführung von Kühl- und Prozesswässern
- durch Ersatz des Kühlwassers durch Luft
- durch die Verwendung wasserfreier Lösungsmittel.

Für die Bundesrepublik Deutschland liegen Untersuchungen über den Rückgang des spezifischen Wasserverbrauchs bei der Verarbeitung von Rohöl vor [1]. Dieser ist von 20.4 m<sup>3</sup>/to Rohöl im Jahre 1955 auf 5.6 m<sup>3</sup>/to im Jahre 1965 zurückgegangen und weist weiter fallende Tendenz auf. Diese wird noch deutlicher, wenn man die Zahlen unter Berücksichtigung der Inbetriebnahme der Anlagen vergleicht. Danach fiel der spezifische Wasserverbrauch von 28.4 m<sup>3</sup>/to bei Raffinerien, die bis 1955 errichtet wurden, auf 1.76 m<sup>3</sup>/to bei solchen, die zwischen 1962 und 1965 erbaut wurden. Einer Steigerung des Rohöldurchsatzes um 578 % steht ein Wassermehrverbrauch von nur 87 % gegenüber.

Der Einfluss der Kühltechnik mag durch folgende Zahlen

angedeutet werden. Bei einem Tagesdurchsatz von etwa 15.000 to beträgt der Abwasseranfall — ohne Niederschlagwasser —

- bei Einwegkühlung etwa 230.000 m<sup>3</sup>/d
- bei Verwendung von Kühltürmen etwa 7.500 m<sup>3</sup>/d
- und bei Luftkühlung rund 150 m<sup>3</sup>/d [2].

Im Rohwassereinsatz steht Oberflächenwasser im Vordergrund. Jedoch zeigt die Verwendung von Brunnenwasser steigende Tendenz und von in Regenbecken gesammeltem Niederschlagwasser. Dies ist zum Teil durch die steigenden Anforderungen an die Qualität des Rohwassers, dem das Oberflächenwasser vielfach nicht mehr genügt, und durch standortbedingte Entnahmebeschränkungen bedingt.

### 1.2 Standort

Durch die Zunahme der Betriebsgrößen gewinnen bei der Entscheidung über den Standort von Neuanlagen die Verfügbarkeit und Belastbarkeit des Wassers mehr und mehr an Bedeutung. Mit wachsender Nachfrage nach Mineralöl werden die Standorte der Raffinerien immer mehr von der Küste zu inländischen Verbrauchszentren verlegt — anfangs entlang schiffbaren Wasserwegen, später, nach Aufkommen der Pipelines, auch unabhängig von diesen und teilweise in wasserwirtschaftlich hochwertige Gebiete. Das hat zur Folge, dass die Immissionen eine Neubewertung erfahren, die nicht nur zur Verschärfungen in den Anforderungen an die Beschaffenheit und Mengen der Raffinerieabwässer geführt haben, sondern die zum Teil nachhaltigen Änderungen in den Reinigungsmethoden teilweise sogar in der Produktionstechnik nach sich zogen. Abb. 1 und 2 veranschaulichen die wasserwirtschaftlich unterschiedlichen Standortverhältnisse in den Un. Kingdom und in Westdeutschland, die zugleich auch eine Erklärung für unterschiedlichen Auflagen an die Raffinerien abgeben.

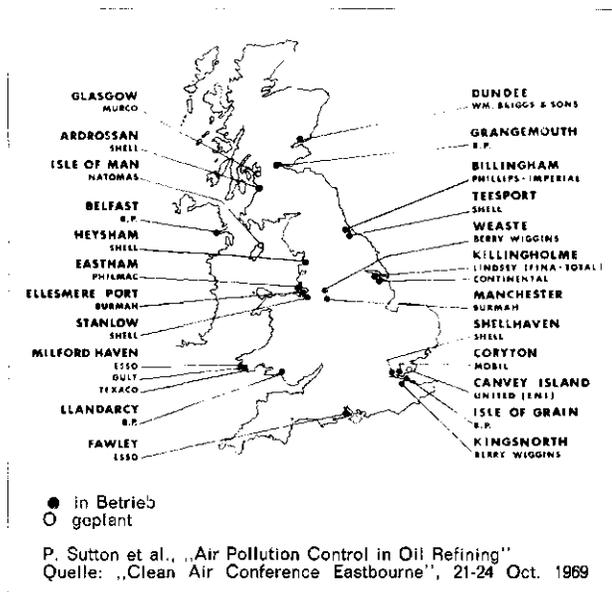


Abb. 1 - Mineralölraffinerien in United Kingdom im Jahre 1968.

## 2. Abwasseranfall

### 2.1 Herkunft

Neben der konventionellen Verwendung vom Wasser zur Dampferzeugung und zur Kühlung wird das flüssig und als Dampf in den Prozessanlagen eingesetzt. Darüber hinaus fallen ölhaltige Abwässer aus der Reinigung und, bei Anschluss an Wasserstrassen, auch als Ballastwasser sowie als Regenabläufe an. Alle diese Abwässer weisen nach Art und Menge der Schmutzstoffe sowie nach Zeit erhebliche Unterschiede auf. Unterschiede in der Art der Wasserverwendung, der Verfahrenstechnik, des Produktionsprogramms und des Rohöls schlagen sich selbstverständlich in der Zusammensetzung der Abwässer nieder.

TAB. III - Anorganische Abwasserkomponenten und ihre Herkunft.

Form	Produktionsbereich	Abwasserbereich	Sonstige
NaOH	Cat. Polym., Cat. Alkyl., Sweetening	Stripping	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Neutralisation S <sup>2-</sup> -Oxidation	Ballastwasser
NaCl MgCl <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub>	Entsorgung		Ballastwasser
Al(OH) <sub>3</sub> Fe(OH) <sub>3</sub> CuCl <sub>2</sub> Cu-Acet.-NH <sub>4</sub> -kplx SbCl <sub>3</sub>	Cat. Esomer. Sweetening Cat. Isomer.	Chem. Flockung Chem. Flockung	Wasseraufbereitung
Pbs, No <sub>2</sub> PbO <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> NH <sub>3</sub>	Sweetening, TEL, TML Cat. Crack, Therm. Crack, Hydrocrack Rohödest.		Kühlwasseraufbereitung
NH <sub>4</sub> SH NaF	Cat. Alkyl. Cat. Isomer.		
S <sup>2-</sup>	Rohöl- u. Schwerödest. Naphtha- u. Diesel- Hydrotreating, Cat. Crack, Therm. Crack, Hydro-Crack		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cat. Alkyl., Extr. v. i-Butylen, Olefinen Asphaltenen, Org. S-Verbb.		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Cat. Polym.		Wasseraufbereitung

TAB. IV - Organische Abwasserkomponenten und ihre Herkunft

Substanz	Produktionsbereich	Abwasserbereich	Sonstige
Rohöl	Entsalzung, Kühl- u. Prozesswasser	Drainage	Ballast- u. Reinigungswasser
Mineralöle	Kühl- u. Prozesswasser, Kondensate	Drainage	Ballast- u. Reinigungswasser
Oelschlamm	Oelabscheider	Separatoren	Tank
Naphthensäuren	Entsalzung, Laugenwäsche		
Aromaten	Cat. Raffin, Phenolextrakt		
Phenole	Entsalzung, Cat. Crack, Therm. Crack, Visbreak Extrakt, polycycl. Arom.		Ballastwasser
Kresole	Extrakt. polycycl. Arom.		
Thiophenole	Cat. Crack, Therm. Crack		
Merkaptane	Entsalzung, Kühl- u. Prozesswasser, Kondensate		Ballast- u. Reinigungswasser
Cyanide	Cat. Crack	H <sub>2</sub> S Absorpt.	
Glykole	C <sub>6</sub> bis C <sub>8</sub> Extrakt.	H <sub>2</sub> S Absorpt.	
Aethanolamine			
Organ. Amine	Hydroskimming		
Sulfonsäuren	Entparaffinierung		
Säurecharze	Entparaffinierung, Desulfurierung		

In Tabelle III und IV sind die wichtigsten Stoffe, die in Raffinerieabwässern auftreten können, unter Angabe ihres Hauptanfallortes aufgeführt.

Die zahlreichen, teilweise Wasser ersetzende Lösungsmittel, wie Acetonitril, Furfural, Glykol, Harnstoff, Kresol, Methyläthyl- und Methylisobutylketon, Sulfolan usw., werden in geschlossenen Kolonnen eingesetzt und können daher als Abwasserverschmutzer ausser Betracht gelassen werden.

## 2.2 Abwassererfassung

Die unterschiedliche Belastung der einzelnen Betriebsabwässer nach Art und Menge hat dazu geführt, dass Abwässer ähnlicher Belastung in besonderen Systemen zusammengefasst werden, wodurch es möglich wird, nicht nur den Reinigungsaufwand spezifischer sondern auch weniger aufwendig zu gestalten. Im allgemeinen unterscheidet man zwischen:

- ölfreien Abwasser, insbesondere Niederschlagswasser ausserhalb ölabgebender Flächen, Abwässer aus der Wasseraufbereitung und der Kesselreinigung,
- Abwasser, das Oel enthalten kann, wie z.B. Kühlwasser infolge Leckagen,
- Abwasser, das Mineralöl oder Bestandteile derselben in gelöster oder emulgierten Form oder mechanisch mitführt, wie Kondensate, Waschwässer, Prozesswässer, Niederschlagswasser aus Prozess- und Verladeanlagen.
- hohe Konzentrationen an Chemikalien aufweisenden Abwässern, insbesondere Abfallaugen und -säuren, sowie
- den häufig isoliert abgeführten sanitären Abwässern.

## 1. Abwasserreinigung

### 3.1 Reinigungsstufen

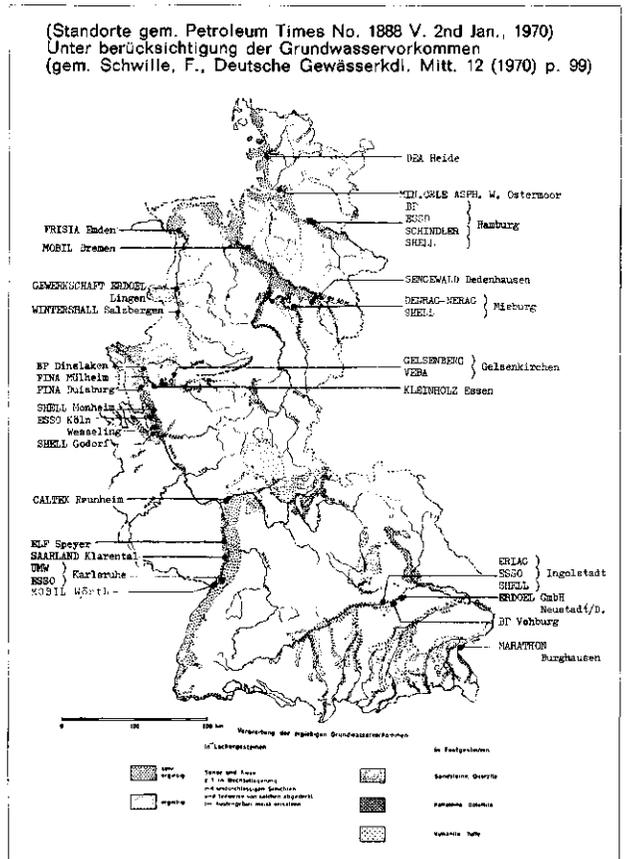
Die Reinigung erfolgt in zwei grossen Abschnitten:

- einmal innerhalb der Produktionsanlage, in der insbesondere Schwefelwasserstoff und organische Sulfide, Phenole und Naphthensäuren entfernt und teilweise als Nebenprodukte isoliert werden

— und zum anderen in der eigentlichen Abwasseranlage, in der alle übrigen Verunreinigungen in verschiedenen Etappen durch

- mechanische,
  - chemische und
  - biologische Verfahren sowie gegebenenfalls durch
  - Nachbehandlungen
- abgebaut werden.

Abb. 2 - Mineralölraffinerien in Westdeutschland in Jahre 1970.



TAB. V - *Behandlungsstufen und methoden zur reinigung von Raffinerieabwaessern*

Vorbehandlung	Mechanische Abscheidung	Chemische Ausfällung	Biologische Reinigung	Nachbehandlung
	Absetzbecken			
Strippen: Wasserdampf Rauchgas	Separatoren: API, Toledo, Lima Passavant PPI, CPI	Flockungsanlagen: Accelator Cyclator Clariflocculator Floculateur Degrémont	Belüftung: Oxidationsteich Belüftungsbecken	Rückhaltebecken, Belüftung: Nachbelüftungsbecken
Schwefeloxidation: Nassoxydation Clausverfahren	Flotation: Pressluft Elektrol.		Belebtschlamm: Biolator Biotreator Passveer Oxycontact Simplex	Filtration: Sand, Kohle Oxidation: Chlorung, Ozonisierung
			Tropfkörper	
		Chem.-Biolog. Anlagen CBAA Koppers Aero Accelator		Schlammbehandlung: Entwässerung Verbrennen Ausfaulen

Eine eindeutige Zuordnung der Zahlreichen Methoden zur Reinigung von Raffinerieabwässern ist bisweilen schwierig, wenn mehrere Methoden in einer Einheit zusammengefasst sind (Tab. V). Streng genommen erwies sich darüber hinaus die chemische und biologische Reinigung bei genauer Betrachtung zu einem erheblichen Teil als mechanisch. In beiden Fällen nämlich wird das Oel von den aus Metallhydroxiden oder abgestorbenen Mikroorganismen bestehenden Flocken absorbiert und mitgerissen.

### 3.2 Vorbehandlung

Die wichtigsten Vorbehandlungen im Prozessbereich sind die Sauerwasserbehandlung durch Strippen, sowie die Oxidation oder Neutralisation von Abfallaugen.

#### 3.2.1 Strippen

Zahlreiche flüchtige Verunreinigungen können durch Einleiten von Dampf oder Rauchgas im Gegenstromprinzip entfernt und, falls wirtschaftlich lohnend, isoliert oder als Abfälle aus geschieden werden.

Zu der ersten Gruppe gehören insbesondere Schwefelwasserstoff und Mercaptane, die teilweise, z.B. nach dem Clausverfahren, auf elementaren Schwefel aufgearbeitet werden. Als weiteres Beispiel seien die Phenole genannt. Die nicht isolierten flüchtigen Stoffe werden der Verbrennung zugeführt.

Auf diese Weise können nach Beychok [3] 88-100 % des Schwefelwasserstoffes, 77 bis 95 % des Ammoniaks, aber nur etwa 35 % der Phenole abgetrennt werden, da von letzteren nur ein Teil wasserdampflich ist.

Beychok [3] gibt auf Grund von Untersuchungen des API folgende Werte für das in den Stripper geleitete Sauerwasser aus 13 Raffinerien mit Crackanlagen:

	Bereich	Durchschnitt
H <sub>2</sub> S	300-11000 mg/l	4200 mg/l
NH <sub>3</sub>	100- 7000 mg/l	3100 mg/l
Phenole	100- 1000 mg/l	420 mg/l
pH	7.5- 9.5 mg/l	8.5 mg/l

#### 3.2.2 Nasse Oxidation

Da Schwefelwasserstoff aus Alkalisulfidlösungen wirtschaftlich nicht zu strippen ist, werden sulfidhaltige Abfallaugen mittels Luft in besonderen Türmen zu Thio-sulfat oder Sulfat oxidiert.

### 3.3 Hauptbehandlung

Die in den Verschiedenen Anlageteilen anfallenden Abwässer werden möglichst nach Art und Grad der Verschmutzung zusammengefasst und in neueren Anlagen individuell aufbereitet. Grobe Feststoffe werden in der üblichen Weise durch Rechen entfernt. Oelfreie oder nur Spuren enthaltende Abläufe werden in den Betrieb zurückgenommen oder — in älteren Anlagen — dem Vorfluter zugeleitet.

Insbesondere bei Schwankungen in der Menge und Zusammensetzung des Abwassers werden Ausgleichbehälter in Form von Tanks oder Becken der eigentlichen Reinigungsanlage vorgeschaltet, um eine qualitative und quantitative Egalisierung des Zuflusses zu erreichen. Gleichzeitig wird in derartigen Sammelbehältern auf schwimmendes Oel durch Ueberlaufrinnen oder oleophile Förderbänder abgezogen [4].

#### 3.3.1 Mechanische Reinigung

Die mechanische Reinigung nutzt die geringe Löslichkeit des Oeles in Wasser und die Dichteunterschiede aus. Durch Verlangsamung der Fließgeschwindigkeit können sich Auftriebs- und Gravitationskräfte an den Schwimm- bzw. Sinkstoffen freier entfalten. Die Abwässer werden mit geringer Geschwindigkeit durch Separatoren geleitet, die, teilweise mit Prallwänden ausgestattet, die Vereinigung kleiner Oeltröpfchen begünstigen und damit ihren Auftrieb vergrößern. Sie sind so angeordnet, dass der vertikale Aufstieg begünstigt wird. Die Wirksamkeit dieser Anlagen wird weniger von der vom Abwasser mitgeführten Oelmengen als vielmehr von der Grösse der Oeltröpfchen bestimmt. Letztere wird u.a. durch den pH und die Oberflächenspannung beeinflusst und erweist sich damit als abhängig von sonstigen Komponenten des

Abwassers. Moderne Anlagen bevorzugen daher, die chemischen und sanitären Abwässer erst nach der mechanischen Reinigung zuzuleiten.

Am häufigsten verwendet werden

- der API Separator mit seinen Abwandlungen (Toledo und Lima Abscheider) (Abb. 3),
- der PPI Separator (Parallel Plate Interceptor) (Abb. 4),
- der CPI Separator (Corrugated Plate Interceptor) (Abb. 4),
- und in Europa seltener
- die Flotation mittels Luft [3].

Neben dem Aufschwimmen des Oeles erfolgt noch eine Absetzung der sedimentierbaren Stoffe.

Das an die Oberfläche aufgestiegene Oel wird über Sammelrinnen oder Schnüffelrohre abgeführt und in sogenannte Sloptanks übergepumpt, in denen sich das mitgeführte Wasser absetzt.

Die Wirksamkeit der Separatoren kann durch Hintereinanderschaltung mehrerer Einheiten oder Parallelschaltung unterschiedlich belasteter Abwässer erhöht werden. Dadurch wird eine Optimierung der Durchlaufgeschwin-

digkeit bei verschiedenen Verschmutzungsgraden ermöglicht. Untersuchungen über die Konstruktion und die Leistung derartiger Anlagen wurden u.a. von Beychok [3], Gharekhan [5], Guigues [6] und dem API [7] veröffentlicht.

Die Angaben über die Zuläufe in API-Separatoren schwanken je nach Raffinerie zwischen 30 und 1000 mg Oel/L Abwasser. Der Ablauf wird mit 20 bis 115 mg Oel/L und für PPI-Separatoren mit 10-30 mg angegeben [8].

Die Flotation mittels unmittelbar vor Eintritt in den Reaktionsstank entspannter Pressluft ist mit höheren Investitions- und Betriebskosten belastet, was wohl einer der Hauptursachen dafür ist, dass dieses Verfahren in Europa kaum angewendet wird.

Beychok [3] vertritt die Auffassung, dass der Flotationsprozess der chemischen Flockung vorzuziehen ist. Sie bietet zweifellos den Vorteil, dass das Abwasser und damit der Vorfluter nicht zusätzlich mit Chemikalien belastet werden. Zugleich schafft sie durch eine gewisse Anreicherung des Abwassers mit Sauerstoff günstigere Voraussetzungen für den Abbau organischer Substanzen in der biologischen Behandlungsstufe.

Abb. 3 - Einfache Oelabscheider.

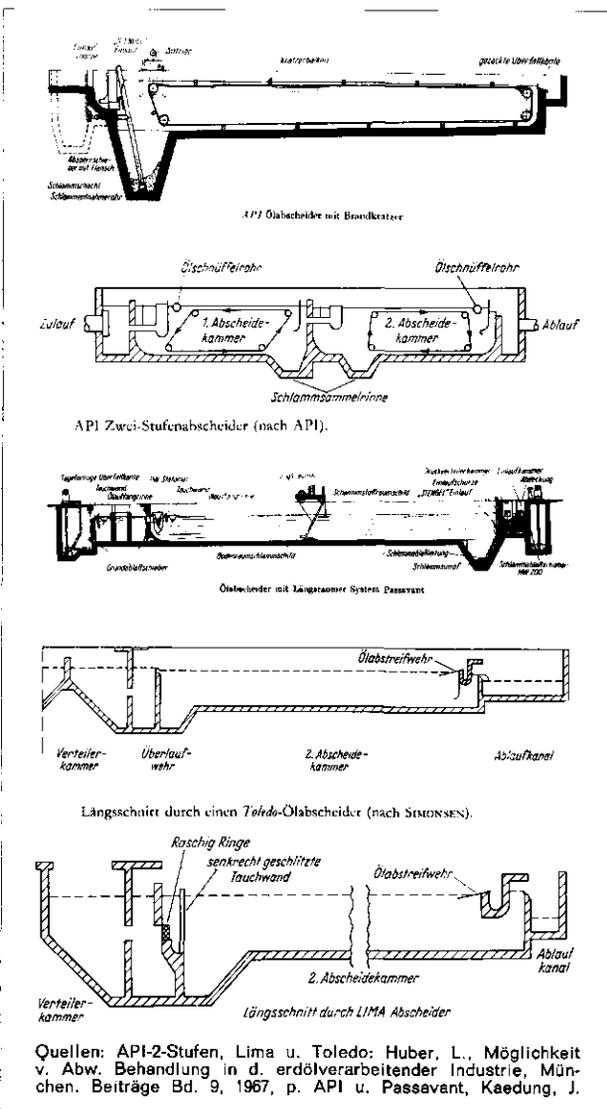
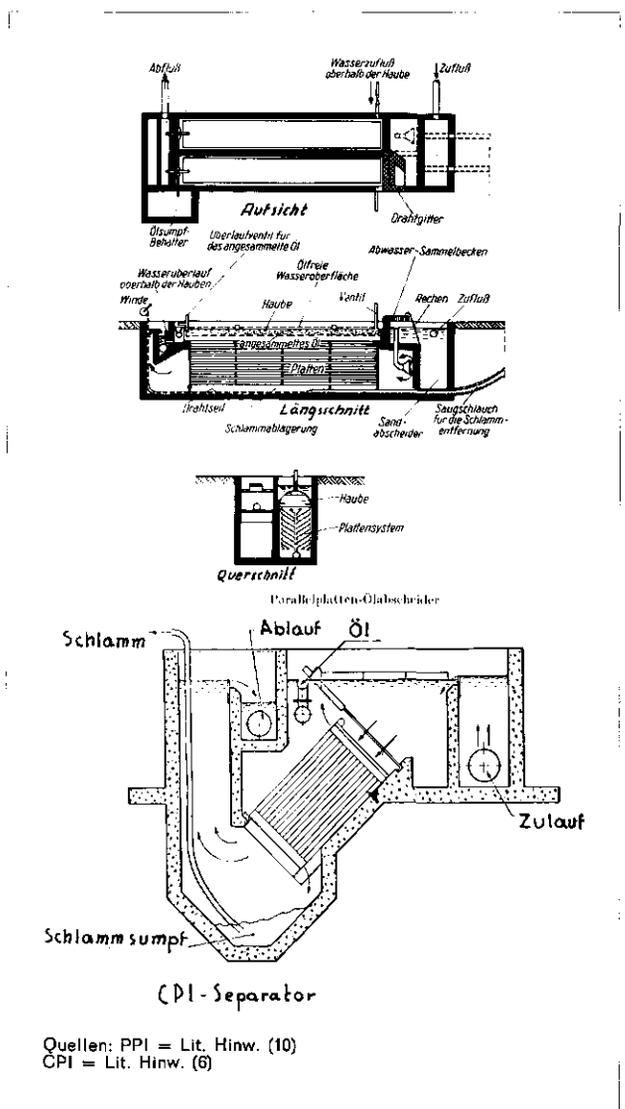


Abb. 4 - Oelabscheider mit Prallwänden.



### 3.3.2 Chemische Reinigung

Das von der Hauptmenge des Oeles befreite Abwasser enthält noch zahlreiche gelöste, emulgierte und suspendierte Stoffe. Uebersteigt ihre Menge die zulässige Konzentration für eine Ableitung in den Vorfluter oder ist sie zu gross, um in der zur Verfügung stehenden biologischen Anlage auf die erlaubten Werte abgebaut werden zu können, dann muss nach üblichen Verfahren durch Zugabe von Chemikalien eine Ausfällung vorgenommen werden. Ueberwiegend handelt es sich dabei allerdings um Absorptions-, Agglomerations- und Occlusionsvorgänge durch Metallhydroxide, insbesondere Ferrihydroxid und Aluminiumhydroxid. Zur Einstellung eines optimalen pH werden gegebenenfalls Calciumhydroxid oder Dolomit zugesetzt. Vielfach wird auch die Abfallage zur pH-Regulierung verwendet. Die Eisen- und Aluminiumsalze werden als Sulfate oder Chloride zugegeben. In Europa werden Eisensalze ihres Preises wegen bevorzugt, häufig in Form von Ferrosalzen, die im Reaktionsgemisch zu dreiwertigem Eisen aufoxydiert werden. Eisensalze haben gegenüber Aluminium den Vorteil, dass sie auch Sulfidionen zu binden vermögen. Der Chemikalienbedarf liegt bei etwa 100 mg/L. Die Ausflockung kann durch Zusatz von polyelektrolyten verbessert werden.

Zugabe des Fällungsmittels und Abscheidung der Flocken erfolgen entweder in getrennten Einheiten oder in einer Vorrichtung.

Im Vergleich von chemischer Flockung und Flotation kommt Beychok [3] zu folgenden Ergebnissen:

Beseitigung	Flockung	Flotation
% Oel	75-85	85-95
% Schwebstoffe	55-70	70-75
% Total COD	45-75	65-85

### 3.3.3 Biologischer Abbau

In den vorangehenden Behandlungsstufen wird selten eine vollständige Abtrennung aller leichtflüchtigen, wasserdampflichen, sowie mechanisch oder chemisch abscheidbaren Stoffe erzielt. Die Anwesenheit grenzflächenaktiver Stoffe kann die Wirksamkeit der Abscheidung erheblich beeinträchtigen, sodass eine weitere Behandlung zusammen mit den löslichen Stoffen unerlässlich wird. Diese geschieht auf biologischem Wege vorwiegend aerob. Da das Abwasser nicht immer genügend Nährsalze enthält, werden insbesondere Phos-

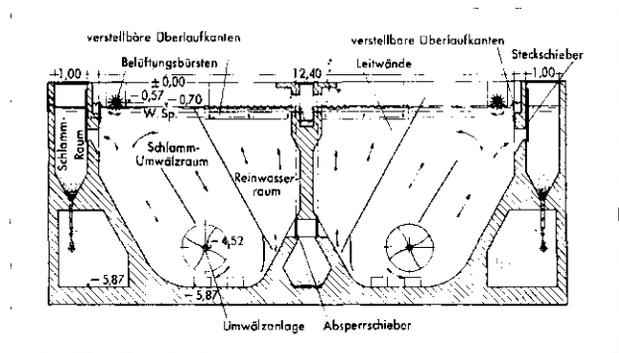


Abb. 5 - Querschnitt des Biolators der Firma WABAG.

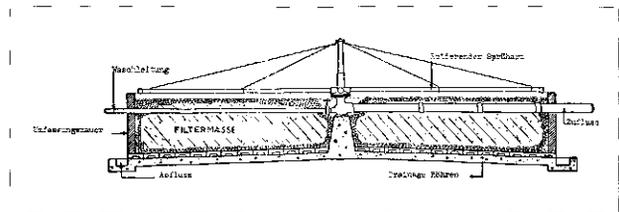


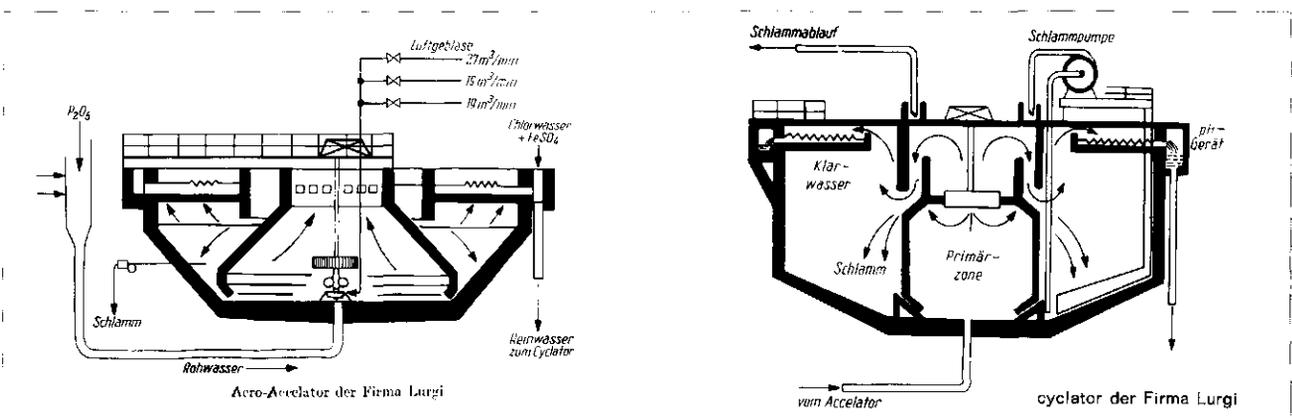
Abb. 6 - Tropfkörperanlage.

phate und bisweilen auch Stickstoffverbindungen zugesetzt. Gleichzeitig muss der pH auf ein biologisches Optimum eingestellt werden.

Die wichtigsten hierbei angewendeten Verfahren sind:

- die meist sehr viel Raum beanspruchenden Oxydationsbecken ohne oder mit zusätzlicher Belüftung, die in Europa seltener anzutreffen sind infolge der vergleichsweise höheren Kosten für Industriegelände als in den USA,
- das Belebtschlammverfahren einschliesslich seiner Abwandlung als Oxydationsgraben (Pasveer-Sloot),
- der Biolator, in dem Umlauf und Belüftung getrennt betrieben werden und so eine flexible Anpassung an optimale Durchsätze möglich macht (Abb. 5),
- die Tropfkörpermethode (Abb. 6),
- das Oxycontactverfahren und
- der Abbau im Kühlturm, ein Verfahren, das jedoch u.a. voraussetzt, dass das Abwasser nur wenig verunreinigt ist.

Abb. 7 - Chemisch-biologische Reinigung.



Vielfach werden chemische Flockung und biologische Reinigung in einer Einheit zusammengefasst.

Beispiele hierfür sind:

das Aero-Accelator und das CBBA-Verfahren, die ermöglichen, nach Bedarf getrennt oder gemischt zu fahren (Abb. 7 u. 8).

Alle diese Anlagen sind verständlicherweise empfindlich gegenüber Spitzen an Stoffwechselgiften, wenn diese den Stripper passieren. Dies gilt insbesondere für  $H_2S$ - und Phenoldurchbrüche sowie Schwermetallsalze, weswegen z.B. Abfälle aus der Verbleiung oder dem Cu-Sweetening gesondert behandelt werden müssen.

Die konstruktiv oder betriebsmässig zu wählende Durchlaufgeschwindigkeit wird bestimmt durch:

- die Belastung des Abwassers,
- die biologische Abbaubarkeit der Ballaststoffe,
- ihre biologische Verträglichkeit einschliesslich ihrer Abbauprodukte, und
- insbesondere bei offenen Anlagen, durch die Temperatur.

Die Durchlaufzeiten bewegen sich zwischen einem Monat für nicht belüftete Oxidationsteiche, für turbinenbelüftete oder mit Kessenerbürsten ausgestattete Oxidationsbecken 2 bis 3 Tage, mehreren Stunden für Aktivschlamm- und Tropfkörperanlagen, sowie drei bis vier Wochen für anaerobe Anlagen.

Die Leistung flacher, grosser, paralleler Zwillingbelüftungsbecken geben Pursell und Miller [9] wie folgt an:

	Einlauf	Auslauf
BOD <sub>5</sub> ppm	109	25
COD ppm	314	100
Oel ppm	76	23
Phenole ppm	5.7	0.1

Der Abbau in einer chemisch-biologischen Aufbereitungsanlage (CBAA) wird von Schwarz [10] für die Esso Raffinerie in Köln gegeben:

Abwasserwerte	vor CBAA	nach CBAA
pH-Wert	6 - 10	6,5 - 7,5
Oelgehalt mg/l	max. 150	max. 10
Phenole mg/l	max. 10	max. 2
Sulfide mg/l	max. 50	0
Merkaptane mg/l	max. 30	0
Schwefelstoffe mg/l	ca. 50	max. 50
Absetzbare Stoffe mg/l	ca. 30	max. 30
BSB <sub>5</sub> mg/l	max. 300	max. 50

Der Einfluss von Temperatur und Licht bei offenen Anlagen wird aus den Untersuchungen von Lamkin [11] ersichtlich:

	Zulauf Teich		Ablauf Teich	
		Winter	Sommer	Ziel
Oel	220	22	14	< 15
Phenole	11	0.4	0.4	< 0.5
Sulfur	15	0.2	0.2	< 1.0
Ammoniak	23	21	25	—
CSB	450	146	80	< 100
BSB	150	42	17	< 70
Gelöst. Sauerst.	20.5*)	0.0	0.1	—
pH	9.0	7.5	7.5	6.0 bis 9.0

\*) Negativer Wert zeigt den unmittelbaren O<sub>2</sub>-Bedarf an.

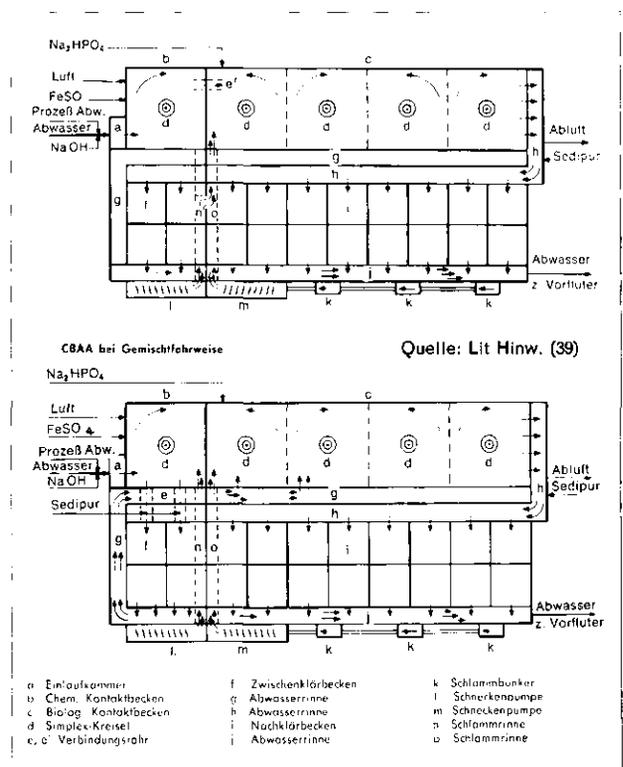


Abb. 8 - Chemisch-biologische Abwasseranfangsreinigung (CBAA). Quelle: Lit Hinw. (39)

### 3.3.4 Schlammabeseitigung

Als Folgeprodukt der chemischen und biologischen Reinigung fallen grössere Mengen Schlamm an, die, wie in anderen Bereichen der Abwasserwirtschaft, erhebliche Aufwendungen erforderlich machen, nachdem die einfache Deponie — ungeordnet oder geordnet — ihrem Ende entgegengeht und die Versenkung im Meer für die meisten Standorte zu kostspielig wird. Der geringe Feststoffgehalt kann durch Entwässerung von 1-2 % auf nur etwa das Vierfache erhöht werden, sodass Zentrifugieren, Filtration oder Trocknung unvermeidbar werden, um den Schlamm in eine für Verbrennungsanlagen geeigneten Form zu bringen.

### 3.4 Chemische Abwässer

Die in der Produktion eingesetzten Säuren und Laugen sind stark mit nur teilweise flüchtigen organischen und anorganischen Stoffen verunreinigt. Eine Vermischung mit ölhaltigen Abwässern sollte nur insoweit stattfinden als dadurch pH und Oberflächenspannung für die mechanische und chemische Abscheidung nicht nachteilig verändert werden und das pH Optimum für die biologische Stufe erhalten bleibt. Die Aufbereitungskosten sind relativ hoch und der Erlös relativ gering, sodass die Lohnverarbeitung keine grossen Transportkosten trägt. Da die Deponiemöglichkeiten immer geringer werden, bedarf es der Entwicklung wirtschaftlicher Verfahren zur Beseitigung dieser Abfälle.

### 3.5 Nachbehandlung

Je nach Anforderung an die Beschaffenheit des die Raffinerie verlassenden Abwassers und der Belastbarkeit bzw. Benutzung des Vorfluters können Nachbehandlungen erforderlich werden. Dies geschieht am einfachsten

dadurch, dass das die biologische Anlage verlassende Abwasser nicht direkt dem Vorfluter zugeleitet wird, sondern über ein grösseres Becken läuft, in dem der natürliche Abbau fortgesetzt wird.

Weitere Massnahmen bestehen in der Filterung über Sand, Kohle usw, wobei sich bestimmte Anthrazitsorten in den USA bewährt zu haben scheinen [11].

In wenigen Fällen erfolgt schliesslich noch eine chemische Oxydation mittels Chlor, Chlordioxid oder mit Ozon, wobei letzteres den Vorteil hat, dass keine Chlorphenole gebildet werden können, die teilweise einen so intensiven Geschmack aufweisen, dass nicht mehr nachweisbare Phenole nach dieser Prozedur geschmacklich durchschlagen.

#### 4. Technische Schwierigkeiten

Die bisherigen Ausführungen lassen erkennen, dass, abgesehen von gewissen Schwierigkeiten in der wirtschaftlichen Beseitigung von Abfallaugen und -säuren sowie von Klärschlamm, moderne Anlagen durchaus in der Lage sind, das Raffinerie-abwasser in Uebereinstimmung mit den durch den Zustand und die Verwendung des Vorfluters bestimmten Anforderungen aufzubereiten. Betriebsstörungen oder Unfälle können jedoch zu Spitzenbelastungen führen, die zu Schwierigkeiten in der Aufbereitung führen können. Je nach Ursache kann unterschieden werden zwischen Störungen, die

- rohstoffbedingt sind
- sich aus der Verfahrenstechnik ergeben und
- solche, die auf den Betrieb der Anlagen im Produktionsbereich und in der Abwasseranlage zurückzuführen sind.

Im Folgenden seien einige Beispiele gegeben:

Aus dem Rohstoffbereich seien venezolanische Rohöle erwähnt, die durch ihren hohen Gehalt an Naphthensäuren die Bildung sehr stabiler Emulsionen, insbesondere während der Entsalzung, begünstigen.

Schwefelreiche Rohöle können zu Eingangsbelastungen im biologischen Abschnitt der Kläranlage führen, denen diese nicht gewachsen ist, wenn sie nicht für solche Öle ausgelegt ist.

Verfahrenstechnisch schwieriger zu behandelnde Abwässer fallen z.B. an bei

- dem Bitumenblasverfahren
- der Säurebehandlung von Schmierölen
- und bei Crack- und Visbreak-A

Das Abwasser aus Letzteren zeichnet sich insbesondere durch einen höheren Gehalt an Phenolen aus, die den biologischen Abbau verzögern. Die ersten beiden Prozesse führen durch Teiloxidation und Sulfonierung von Kohlenwasserstoffen zu emulsionsfördernden Derivaten. Ähnliche Schwierigkeiten ergeben sich bei der Verwendung von Detergenten zur Reinigung von Lager- und Transportbehältern.

Betriebsbedingte Schwierigkeiten können insbesondere bei grösseren Leckagen auftreten, wenn die von Oel- oder Schwefelwasserstoffdurchbrüche in die Kläranlage begleitet werden. Sind diese nicht zu hoch, so lassen sie sich, rechtzeitig erkannt, durch chemische Fällung —  $H_2b$  insbesondere durch Verwendung von Eisensalzen — teilweise abfangen, während grössere Mengen zu schweren Störungen im biologischen Teil führen können. Be-

triebsanalysen haben gezeigt, dass die chemische Fällung erfolgreich als Notmassnahme eingesetzt werden kann.

Ein umgekehrtes Mengenproblem stellt sich in Niederschlagspitzen, wenn die Durchlaufzeit so verkürzt wird, dass das Aufschwimmen oder der Abbau des Oeles beeinträchtigt wird.

Gewisse Beobachtungen weisen schliesslich darauf hin, dass eine Ueberbelüftung durch Verschiebung des pH zur sauren Seite nicht nur die biologischen Prozesse negativ beeinflussen, sondern auch zur Stabilisierung von Oelemulsionen beitragen kann.

Diese Auswahl möge genügen, um die Schwierigkeiten zu beleuchten, mit denen sich der für die Abwasserreinigung Verantwortliche täglich auseinandersetzen muss, und die zum Teil durch Angebot an Rohölen oder Nachfrage nach Raffinerieprodukten bestimmt sind und sich damit seinem Einfluss entziehen.

#### 5. Wirtschaftliche fragen

##### 5.1 Ballast- und Verlustbilanz

Der Gehalt der Rohöle an Ballaststoffen ist lagerstättenabhängig. Vornehmlich handelt es sich um Alkali- und Erdalkalichloride, Sedimente und Wasser. Als Natriumchlorid berechnet, liegt der Salzgehalt im Schnitt bis 50 ppm und der Wasser/Sedimentanteil bei 0.5 %. Ferner wären zu erwähnen Sauerstoffverbindungen, vorwiegend Naphtensäuren, die etwa 0.05 bis 2.0 % ausmachen. Der Anteil an Stickstoffverbindungen bewegt sich zwischen 0.05 und 0.5 %, vornehmlich Alkylderivate des Chinolins und Pyridins. Die für die Produktion- und Abwasseraufbereitung schwerwiegendsten Verunreinigungen stellen jedoch die Schwefelverbindungen im Form aliphatischer und aromatischer Mercaptane, Sulfide und Disulfide. Der Schwefelgehalt der Rohöle schwankt zwischen 0.05 und 4.5 % [13].

Die Prozessführung im Raffineriebetrieb ist so ausgelegt, dass der grösste Teil der Spalt-, Kondensations- und Polymerisationsprodukte marktgängig ist. Dadurch kann der echte Verlust an Kohlenwasserstoffen über Abluft, Abgase und Abwasser bei modernen Raffinerien bisweilen bis in den Promillebereich gesenkt werden. Damit gehört die Mineralölvorbereitung zu den ballast- und abfallarmen Industrien. Dieser Effekt wird noch dadurch verstärkt, dass ein Grossteil des mechanisch zurückgehaltenen Öls in den Betrieb zurückgenommen werden kann.

##### 5.2 Betriebswirtschaftliche und wasserwirtschaftliche Anforderungen

Die steigenden Ansprüche der Verbraucher an die Reinheit der Fertigprodukte erfordern immer grössere Anstrengungen zur Entfernung aggressiver Stoffe wie Chloride und Schwefelverbindungen, was zum Beispiel zur Folge hat, dass die Mineralölindustrie heute bereits zu den Schwefelproduzenten gezählt werden kann, eine Entwicklung, die sich möglicherweise noch durch die verschärften Auflagen an den Mindestschwefelgehalt von Heizölen verstärkt. Die Entfernung der O-, S- und N-Verbindungen wird erforderlich, um Korrosion, Nachfärbung und Schlammbildung durch die Fertigprodukte zu reduzieren.

Engpässe in der Güte und Menge des Wasserangebots sowie steigende Anforderungen an die Reinheit vom Betriebswasser führen dazu, dass sich in modernen An-

lagen Kreislaufverfahren und Luftkühlung trotz der höheren Investitionskosten immer mehr durchsetzen.

Hand in Hand mit dieser Entwicklung gehen die steigenden Anforderungen an den zulässigen Gehalt an Fremdstoffen, die in den Vorfluter abgelassen werden dürfen. Während Inlandraffinerien, die vor 1960 in Betrieb genommen wurden, bisweilen keine Auflagen über die zulässig abzuleitende Oelmenge, und nur 3 von 7 ein Limit von bis zu 10 ppm aufweisen, gilt dieser Grenzwert für alle nach 1960 in Betrieb genommenen Inlandraffinerien [14].

Diese Tatsachen müssen bei Vergleichen über die einmaligen und laufenden Aufwendungen für die Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung beachtet werden. Nachstehend seien einige Untersuchungsergebnisse des American Institute of Petroleum in Abhängigkeit von den Produktionsmethoden (Tab. VI) und in Hinblick auf die einzelnen Behandlungsmethoden (Tab. VII) wiedergegeben.

### 5.3 Reinigungsaufwand

Das Zahlenmaterial über die Leistungsfähigkeit der einzelnen Behandlungsstufen ist relativ spärlich. Zu den in dem Literaturverzeichnis aufgeführten Veröffentlichungen [3, 6] muss darauf hingewiesen werden, dass die Vergleichbarkeit der Zahlen durch Unterschiede im eingesetzten Rohöl der Verfahrenstechnik des Produktionsprogramms sowie im gesetzlichen Bereich sehr beschränkt ist. Vom wasserwirtschaftlichen Standpunkt aus kann jedoch gesagt werden, dass einzelne Reinigungsstufen so weit vervollkommen werden konnten, dass von Aufsichtsbehörden während der Planung geforderte Nachbehandlungsanlagen nicht in Betrieb genommen werden mussten, weil die Hauptanlage die an die Belüftung gestellten Anforderungen bereits erfüllte [15].

Auch Kostenangaben sind recht selten und schwer zu verallgemeinern. Die gesamten Kosten unter Einschluss der Amortisation und des Overhead beliefen sich 1968 in einer 10 Jahre alten Anlage an einer Flussmündung auf etwa US\$ 0.10 je m<sup>3</sup> Rohöldurchsatz.

Allgemein kann gesagt werden, dass Stripper, Separatoren und Schlammverbrennungsanlagen die relativ höchsten Wartungs- und Betriebskosten aufweisen.

## 6. Zukünftige Entwicklung

### 6.1 Wasserbedarf

Die Tendenz zur Einsparung des Wassers durch teilweisen Ersatz durch Luft oder mittels Kreislaufverfahren wird anhalten. Dies ist auch notwendig, um die mit der noch wachsenden Kapazität einhergehende absolute Belastung der Vorfluter in Grenzen zu halten.

### 6.2 Anforderungen an Raffinerieabwasser

Insbesondere die an kleineren Vorflutern gelegenen Raffinerien müssen mit Einschränkungen hinsichtlich der thermischen Pollution rechnen, deren Bedeutung für die Sauerstoffbilanz und Eutrophierung mehr und mehr Beachtung geschenkt wird.

Wie aus der Veröffentlichung von Jagger und Van Gils [14] ersichtlich, wird sich die zweite Reinigungsstufe insbesondere bei neueren Inlandraffinerien mehr und mehr durchsetzen. Zu der Frage der Notwendigkeit einer dritten Reinigungsstufe sei darauf hingewiesen, dass die

TAB. VI

Raffinerie Typ	Abwasserart. Typ	BSB		CSB		Oel		Phenole		Schwefelstoffe	
		Bereich	Durchschn. stab. geom.	Bereich	Durchschn. stab. geom.	Bereich	Durchschn. stab. geom.	Bereich	Durchschn. stab. geom.	Bereich	Durchschn. stab. geom.
A. Topp	Mechanisch	6-88	36	—	—	16	29	<	0.1-3.5	<	1-101
	Zwischenbehdlg. Biolog. Behdlg.	—	—	—	—	3	1	<	0.01-1.1	<	2-155
B. Topp u. Crack	Mechanisch	<1-209	71	12-545	169	33	25	<	0.1-59	<	1-346
	Zwischenbehdlg. Biolog. Behdlg.	26-29	27	42-79	57	4	5	<	2-2.1	10-16	13
C. Topp. Crack u. Petrochem.	Mechanisch	<1-338	29	6-600	95	5	6	<	0.1-8.6	1-154	26
	Zwischenbehdlg. Biolog. Behdlg.	5-350	116	10-234	124	115	45	<	6-5.6	10-350	70
D. Integrate Anl.	Mechanisch	14-83	42	56-144	99	13	17	<	3-21.6	1-56	18
	Zwischenbehdlg. Biolog. Behdlg.	3-61	33	27-209	97	14	14	<	0.1-7	3-16	12
E. Integrate Anl. u. Petrochem.	Mechanisch	32-258	122	77-1481	383	53	67	1.2-44	7.4	1-113	38
	Zwischenbehdlg. Biolog. Behdlg.	—	—	—	—	28	26	0.1-13	2.5	4-72	25
	Mechanisch	93-144	118	152-366	259	47	58	1.6-9.5	5.6	34-94	64
	Zwischenbehdlg. Biolog. Behdlg.	76-97	86	156-395	276	15	16	—	—	—	—
		65-168	115	204-1055	675	66	72	1.4-10.9	6.2	87-150	117

Anm.: Dezimalstellen, ausser bei Phenolen, weggelassen.

Quelle: Elkin, H. F., Weil, R. V., Baum, J. S., Mann, W. K., Simonsen, R. N., API Refinery Effluent Survey — Summary and Analysis, 33rd Midyear Mtg, Div. of Ref., Philadelphia, 16th May, 1968.

Raffinerien nicht zu den Betrieben gehören, deren Abwasser besonders reich an Stickstoff- und Phosphorverbindungen ist.

Die Einbringung von Abwasser und Schlämmen in Tiefbrunnen dürfte weiterhin auf besonders günstigen geologischen Verhältnissen beschränkt bleiben [16, 17].

Die Deponie von chemischen und biologischen Schlämmen im Gelände oder in der See wird zunehmend erschwert, was zur Entwicklung wirtschaftlicher, den Erfordernissen der Umwelthygiene Rechnung tragenden Verfahren zwingt [18]. Dasselbe gilt für die Abfallsäuren und -laugen, deren Beseitigung durch Neutralisation mit den Forderungen nach einer Reduzierung der Versalzung der Vorfluter in Konflikt kommen kann.

### 6.3 Technische Weiterentwicklungen

Allgemein kan gesagt werden, dass die Tendenz zu raumsparenden Anlagen in den geballten Industriezentren West-Europas anhalten wird. Diese Raumnot setzt der Einführung der in den USA häufig anzutreffenden großflächigen Oxidationsteichen Grenzen.

Die Ergebnisse einer sich auch in anderen Industriezweigen durchsetzenden getrennten Behandlung unterschiedlicher Abwasserströme rechtfertigen die höheren Investitionskosten im Leitungssystem und in der Vermehrung der Behandlungseinheiten.

Die Einführung der sich in Amerika [19] offensichtlich bewerteten Flotation und der seit langem auch in Russland [20] erprobten Elektro-Flotation wird durch die höheren Strompreise belastet. Vielleicht werden die Untersuchungen über optimale Belüftungen mit dazu beitragen [21], die Wirtschaftlichkeit dieser Methoden besser beurteilen zu können.

Andererseits darf nicht übersehen werden, dass die Verwendung von Eisensalzen für die chemische Flockung eine bessere Möglichkeit bietet, Schwefelwasserstoffspitzen vor der biologischen Reinigung abzufangen.

Gewisse Verbesserungen im biologischen Abbau sind vielleicht auch durch mehrstufige Belebtschlammanlagen zu erwarten [22], da diese möglicherweise eine bessere Anpassung an unterschiedliche Abbaugeschwindigkeiten der einzelnen Schmutzstoffe erlaubt [23].

Soweit eine Nachbehandlung erforderlich wird, dürfte die Verwendung billigerer Filterstoffe wie Sand [24], Anthrazit [12] usw nicht nur aus Kostengründen der Chlorung vorzuziehen sein.

Weiterhin zeichnen sich Verbesserungen in der Aufbereitbarkeit der Abwässer durch Änderungen im Produktionsbereich ab. Als Beispiele seien genannt:

- die Umstellung des Bitumenblasverfahren derart, dass die Bildung stabiler Emulsion vermieden wird [25],
- der Einsatz der Abfallaugen in der Rohöldestillation zur Unterdrückung der Korrosion durch Bindung abgespaltener Salzsäure [25],
- die Umstellung auf Hydroprocessing, durch die der Phenolanfall zurückgeht, jedoch der H<sub>2</sub>S-Anfall steigt [26] und
- ein bessere Abtrennung von Phenol innerhalb der Prozessanlagen [27, 28].

Abschliessend sei noch auf einige Veröffentlichungen hingewiesen in denen die Abwasserbehandlung in Mineralölraffinerien näher betrachtet wird.

TAB. VII - Ergebnisse der Behandlungsmethoden von Raffinerieabwässern

	Art/Not- behandl. d. Abw.	BSB	CSB	Absetz.	Öl emulg.	Phenol	Sulfid S''	Schwef- stoffe	Acidität Alkalin	Chlorid	Ammoniak NH <sub>3</sub>	CN	pH	Toxiz.	Temp.
<i>Mechan. Behandlung</i>															
API	Robabw.	5-35 <sup>1</sup>	5-30 <sup>1</sup>	60-99	n.a.	reduz.	n.a.	10-50	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Absatzbecken	Robabw.	5-50	5-40	50-99	n.a.	reduz.	n.a.	10-85	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	10-90 <sup>2</sup>
Verdampfung	API	100	100	n.a.	100	100	100	100	100	100	100	100	n.a.	n.a.	n.a.
Belüftung ohne Chemik.	API	5-25	5-20	70-95	10-40	n.a.	reduz.	10-40	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
<i>Chem. Behandlung</i>															
Belüftung m. Chemik. Zusatz	API	10-60	10-50	75-95	50-90	n.a.	reduz.	50-90	n.a.	n.a.	reduz.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Chem. Koag. u. Fällung	API	10-70	10-50	60-95	50-90	n.a.	n.a.	50-90	Veränd.	n.a.	n.a.	n.a.	Veränd.	n.a.	n.a.
<i>Biol. Behandlung</i>															
Belebtschlamm	API	70-95	30-70	n.a.	50-80	65-99	90-99	60-85	Veränd.	n.a.	50-95	65-99	Veränd.	reduz.	10-60
Belüftungsbecken	API	50-90	25-60	n.a.	50-80	65-99	90-99	1-40	Veränd.	n.a.	0-45	65-99	Veränd.	reduz.	10-90
Tropfkörper	API	50-90	25-60	n.a.	50-80	65-99	80-99	60-85	Veränd.	n.a.	50-95	65-99	Veränd.	reduz.	10-60
Oxidationsbecken	API	40-80	20-50	n.a.	40-70	65-99	70-90	20-70	Veränd.	n.a.	20-90	65-99	Veränd.	reduz.	10-90
<i>Dritte Behandl. Stufe</i>															
Aktive Kohle	2 Bch. St.	50-90	50-90	n.a.	50-90	80-99	80-99	n.a.	n.a.	n.a.	10-30	80-99	n.a.	reduz.	n.a.
Ozonisierung	2 Bch. St.	50-90	50-90	n.a.	n.a.	80-99	80-99	n.a.	n.a.	n.a.	10-30	80-99	n.a.	reduz.	n.a.

Quelle: U.S. Dept. of Int. Fed. Water Poll. Contr. Adm., The Cost of Clean Water, Vol. III, App. A, Table 10, Nov. 1967.

<sup>1</sup>) Ohne BSB u. CSB für abtrennbares Öl <sup>2</sup>) % Temp.-Differenz zw. Umgebung und Abwasser <sup>3</sup>) Chem. und biol. Behandlung

Beschreibung von Abwasserbehandlungsanlagen der Mineralöelraffinerien

Ort	Betreiber	Jahr d. Veröffentlichung	Quelle
Algeciras	CESPA	1969	(29)
Anacortes	SHELL	1958	(30)
Arkansas City	APCO	1963	(31)
Borger	PHILLIPS	1966	(32)
Bronte	TRAFALGAR	1959	(33)
Colombey		1965	(34) (35)
Cyril	APCO	1961	(36)
Dinslaken	BP	1967	(37)
Harburg	SHELL	1963	(38)
		1964	(39)
Heide	DEA	1964	(39)
		1965	(40)
Ingolstadt	ESSO	1964	(39) (41)
Ingolstadt	SHELL	1964	(39)
Kentucky	STANDARD OIL	1954	(42)
Köln	ESSO	1967	(40)
Neustadt	GELSENBERG	1964	(39)
Neustadt	SUDPETROL	1964	(39)
Oakville	SHELL	1964	(43)
Pascagoula	STANDARD OIL	1964	(44)
Philadelphia	ATLANTIC	1960	(45)
Sarnia	IMPERIAL OIL	1961	(46)
Schwedt/O			(47)
Sugar Creek	AM. OIL	1964	(48) (49)
		1964	
Toledo	SUN OIL	1956	(50)
Tulsa	SUNRAY	1964	(42)

Literaturhinweise

- Steck, W. „Die Entwicklung des Wasserverbrauchs der Mineralöelraffinerien der Bundesrepublik in den Jahren 1955 bis 1965“, Erdöl & Kohle 21 : 1 (Jan. 1968), 25-27.
- Benger, M. „The Disposal of Liquid and Solid Effluents from Oil Refineries“. Proc. 21st Ind. Waste Conf., Lafayette, 3-5 May, 1966, Purdue Univ., 759-767.
- Beychok, M. R. „Aqueous Wastes from Petroleum and Petrochemical Plants“, Published by John Wiley & Sons, Ltd., London-N. York-Sydney 1967.
- „Skimmers aid Water clean-up“, Oil & Gas J., 64 (1966) July, p. 28.
- Gharekhan, P. R., „Petroleum Oil-Water Separation“, Environmental Health, Vol. 10, (1968), 297-313.
- Guigues, F. „Le traitement et le contrôle des eaux polluées par les hydrocarbures“, La Technique de l'Eau, Nr. 273 & 274, Sept./Oct. 1969.
- „API Manual on Disposal of Refinery Wastes — Vol. 1: „Waste Water containing Oil“; Chapter 2 — Gravity-type waste-water separators“, 6 th Edition, 1959.
- Blokker, P. C. (Stichting CONCAWE) „Prevention of Water Pollution from Refineries“, a paper presented at the International Seminar on Water Pollution by Oil, Aviemore, Scotland, May 4th-8th, 1970.
- Pursell and Miller, „Waste Treatment of Skelly Oil Company's El Dorado, Kansas Refinery“, Proc. 16th Ind. Waste Conf., Purdue University (1961).
- Schwarz, P. „Abwasserreinigung in der Esso Raffinerie Köln“, Wasser Luft und Betrieb 11 (1967), nr. 9.
- Lamkin, J. C. and Sorg, L. V. „Treatment of Refinery Wastes in an Aerated Lagoon“, Paper presented at a Session on Controlling Refinery Wastes, 29th Midyear Meeting Am. Petr. Inst. Div. of Refining, St. Louis, Mo., (May 11, 1964).
- Brummel, F. „Anthrazit als Filtermaterial in der Wasseraufbereitung“, Vom Wasser/Band 35 (1968).
- Nelson, W. L. „How much sulfur in straight-run residuals?“, The Oil and Gas Journal, (Oct. 23, 1967), 65-43.
- Van Gils, H. V. M. und Jagger, H. „Die Reinigung von Abwässern der Mineralölindustrie“, GWF Das Gas- und Wasserfach, 109 (1968), Heft 48, 1357-1359 (Wasser-Abwasser).
- Bernard, J. „Un retour d'eaux usées industrielles à leur cycle naturel sans apport de pollution: la station d'épuration des Raffineries du Rhône (Valais)“, Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux, Sept.-Oct. 1965, No. 262-263.
- Dean, R. B. „Ultimate Disposal of Waste Water Concentrates to the Environment“, Environmental Science and Technology, Vol. 2, No. 12, (Dec. 1968).
- Manning, J. C. „Deep Well Injection of Industrial Wastes“, Proc. of 23rd Ind. Waste Conf., May 7, 8 & 9, 1968, Purdue Univ., Lafayette, Ind.
- Picrau, H. „Die Bedeutung des aeroben Abbaues unverdichteter häuslicher Abfallstoffe im Rahmen der geordneten Ablagerung“, Kommunalwirtschaft Heft 1/1969 (Deutscher Kommunal-Verlag GmbH, Düsseldorf).
- Roth, Helwig and Hall, „Atlantic selects air flotation for refinery waste treatment“, API 25th Midyear Meeting, May 1960.
- Gerasimov, I. V. and Karabanov, D. N. „The Purification of Refinery Waste Waters by Electroflotation“, Translation from: Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii, Neft' 1 Gaz 4 (1961) No. 11, 59-63.
- Böhnke, „Betrachtungen über die Verfahren zum Sauerstoffeintrag in Belebungsbecken aus technischer und wirtschaftlicher Sicht“, Vortrag Europ. Abwasser-Symposium, München, 9-13th Sept., 1969.
- Dietrich, K.-R. „Kleinflächige mechanisch-biologische Kläranlagen zur Reinigung von Raffinerieabwässern nach dem Mehrstufen-Diffumat-System“, Erdöl & Kohle 22 : 12 (Dec. '69), 767-770.
- Bringmann, G. und Kühn, R. (W.-Germ. Bundesges. Amt., Inst. Wasser-Boden- u. Lufthyg., Berlin-Dahlem), „Biologischer Abbau von Mineralölprodukten im Scheibentauchkörper-Verfahren“, Reprint: „Gesundheits-Ingenieur“, 89 : 6 (10th June 1969), 179-186.
- Beavon, D. K. „Sand filtration cuts pollution“, Oil & Gas Journal, Vol. 67 No. 22, (2nd June, 1969).
- Steck, W. „Nouveaux développements dans la technique d'épuration des eaux résiduaires dans les raffineries de pétrole Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux, (Oct. 1968), No. 21 : 299.
- Beychok, M. R., „Trends in Treating Petroleum Refinery Wastes“, A.I.Ch.E. Workshop, (Apr. 1969).
- Mencher, S. W. „Waste Minimization in the Petrochemical Industry“, Vol. I, A.I.Ch.E. Workshop, New York, (Febr. 1967).
- Lewis, W. L. and Martin, W. L. „Remove Phenols from Waste Water“, Hydrocarbon Processing, (Febr. 1967).
- „Nearness of resort areas makes proper waste-water treating a must at Algeciras Plant“, The Oil & Gas J., (Febr. 24, 1969).
- Neumann, E. D., Reno, G. J. and Burroughs, L. C. „Modern waste-disposal facilities at Shell Anacortes Refinery“, Proc. API 38 (III), 293-303 (1958).
- Dorris, T. C., Patterson, D. and Copeland, B. J. „Oil Refinery Effluent Treatment in Ponds“, J. Wat. Poll. Contr. Fed., 35 : 7 (July 1963), 932-939.
- Word, J. C., Wright, M. V. and Klippel, R. W. „How Phillips treats its Complex Wastes at Borger“, Oil & Gas J. (March 21, 1966), 98-102.
- Labine, R. A. „Phenol-Free Waste Water“, Chem. Engin. (Aug. 24, 1959), 114-117.
- Anonymous, „Où en est l'équipement anti-pollution des raffineries?“, Pétrole Informations, No. 359 (Nov. 5, 1963), 81-84.
- Bernard, J. „Un retour d'eaux usées industrielles à leur cycle naturel sans apport de pollution: la station d'épuration des Raffineries du Rhône (Valais)“, La Trib. Cebedeau, No. 262-263, (Sept./Oct. 1965), 452-458.
- Dorris, T. C., Copeland, B. J. and Patterson, D. „The case for Holding Ponds — Two refineries find them highly effective“, Oil & Gas J. (Oct. 30, 1961), 161-165, Vol. 59, Nr. 44.
- Fassbender, H. „Effluent Pretreatment and Biological Effluent Treatment in the Oil Industry“, Chem. & Ind. 37 (Sept. 16, 1967), 1539-1546.
- Von der Emde, W. „Die neue Abwasserreinigungsanlage der Raffinerie Hamburg-Harburg der Deutschen Shell AG“, GWF 104 (4), (Jan. 25, 1963), 94-96.
- Huber, L. „Neuere Entwicklungen bei der biologischen Reinigung von Erdöelraffinerieabwässern“, Münchener Beiträge 2, Abwasser-, Fischerei- u. Flussbiologie, Band 11, 146-168 (1964).
- Jacobs, H. D. „Abwasserreinigung in der Mineralölindustrie“, GWF 106 (26), (July 2, 1965), 730-734.

41. Scholz, A. „*Neuzeitliche Abwassersysteme dargestellt am Beispiel des Wasserhaushaltes der Esso-Raffinerie Ingolstadt*“, Erdöl & Kohle 21 : 6 (June 1968), 530-353.
42. Prather, B. V. and Gaudy Jr., A. F. „*Combined Chemical, Physical, and Biological Processes in Refinery Waste Water Purification*“, 29th Midyr. API-Mtg., Div. of Ref., St. Louis, (May 11, 1964).
43. Campbell, G. C. and Scoullar, G. R. „*Effluent Water Treating Facilities at Oakville Refinery*“, 29th Midyr. API-Mtg., Div. of Ref., St. Louis, (May 11, 1964).
44. Easthagen, J. H. and Skrylov, V. „*Waste Water Disposal at Pascagoula*“, 29th Midyr. API-Mtg. Div. of Ref., St. Louis, (May 11, 1964).
45. Roth, E. R., Helwig, J. D. and Hall, W. A. „*Atlantic Selects Air Flotation for Refinery Waste Treatment*“, Proc. API Div. Ref., Detroit, Vol. 40 (III), (1960), 309-319.
46. McRae, A. D. „*Modern Waste Disposal and Recovery in a Petroleum Refinery*“, Chemistry in Canada, (Apr. 1954), 37-40.
47. Birthler, R. „*Entwicklung und Aufgaben des Erdölverarbeitungswerkes Schwedt (Oder)*“, Mitt. Blatt der Chem. Ges. in der DDR, 14 (1967), 199-205.
48. Lamkin, J. C. and Sorg, L. V. „*American Oil cleans up Wastes in Aerated Lagoons*“, Hydrocarb. Proc. & Petr. Ref. 43 : 5 (May 1964), 133-136.
49. Stroud, P. W., Sorg, L. V. and Lamkin, J. C. „*The first large scale industrial Waste Treatment Plant on the Missouri River*“, Proc. 18th Ind. Waste Water Conf. (1963), Purdue Univ., 460-475.
50. Elkin, H. F. „*Biological Oxidation and Re-use of Refinery Waste Water for Pollution Control and Water Conservation*“, Proc. API Div. Ref., Montreal, 36 : III (1956), 340-346.