Lutz J.GERSCHLER

Behandlung und Beseitigung mineralölhaltiger Schlämme

1. Einleitung

Mineralölhaltige Schlämme der verschiedenartigsten Zusammensetzung und Konsistenz entstehen täglich in vielen Wirtschaftszweigen, insbesondere in der Petrochemischen- und Mineralöl-Industrie. Aus der Informationsschrift "Abfallarten" sind einige ausgewählt und in der Abbildung 1 niedergelegt.

Diese Abfälle sind in der Regel wegen der Gehalte an Kohlenwasserstoffverbindungen, Bunt- und Schwermetallen, Brennbarkeit, Konsistenz und anderer Eigenschaften als besonders überwachungsbedürftig anzusehen. Mehrere dieser Abfallarten sind daher auch in der "Verordnung zur Bestimmung von Abfällen nach § 2 Abs. 2 des Abfallbeseitigungsgesetzes vom 24. Mai 1977" namentlich aufgeführt. Für diese Abfälle, die unter besonderen Vorkehrungen eingesammelt, behandelt, gelagert, transportiert und schliesslich deponiert oder auf andere Weise beseitigt werden müssen, hat sich allgemein der Begriff "Sonderabfälle" durchgesetzt.

Im Jahr 1975 wurden in der Bundesrepublik Deutschland insgesamt 2 359 954 Tonnen Mineralölabfälle, Ölschlämme und Phenole beseitigt, und zwar durch Deponierung 1 029 611 t, durch Verbrennung 245 737 t und in sonstigen Anlagen 1 034 826 t. Das Abfallaufkommen betrug davon bei der Mineralölverarbeitenden Industrie 132 782 t und der Chemischen Industrie (einschliesslich Kohlenwertstoffindustrie) 92 820 t.

Für die beseitigten Abfallmengen aus dem Wirtschaftszweig Mineralölverarbeitung sind folgende Daten bekannt:

Ölschlamm (ölgetränkte Feststoffe wie Asche, Sand usw.)	30 114 t
Reinigungsrückstände und -abtaue aus Lagertanks und Anlagen, d.h. Ölgatsch, Sedimente, KW-Emulsionen, Bitumenkoksablagerungen	17 268 t

Verunreinigte Mischbitumina plastischer bis fester Konsistenz	1 116 t
Säureteer	79 875 t

Diese mineralölhaltigen Schlämme können heute auf vielfältige Weise ordnungsgemäss behandelt und beseitigt werden. Einige Aspekte der üblichen und möglichen Methoden sollen im folgenden erläutert werden.

2. Möglichkeiten der Behandlung und Beseitigung

Die Behandlungs- und Beseitigungsmöglichkeiten für mineralölhaltige Schlämme sind vielfältig, sie sind abhängig von der jeweiligen Abfallart. Um die Thematik nicht zu sehr auszuweiten, wird an dieser Stelle nicht auf die Behandlung solcher Öl/Wasser/Schlamm-Gemische eingegangen, die durch eine konventionelle chemisch-physikalisch-biologische Kläranlagentechnik zu beherrschen sind. Ebenso werden die Abfallarten nicht besprochen, die in Filtrationsanlagen üblicher Bauart oder Emulsionsspaltanlagen nach den Regeln der Abwassertechnik behandelt werden können.

Im Detail werden hier solche halbfeste, pastöse, breiige oder zähfliessende Schlämme besprochen, die üblicherweise bei der Beseitigung wegen der ungünstigen physikalischen Eigenarten besonders komplizierte und damit aufwendige Behandlungsmethoden erfordern. Die bekannten Anwendungsmöglichkeiten der Vergangenheit und Gegenwart zur Behandlung und Beseitigung mineralölhaltiger Schlämme lassen sich in sieben Gruppen zusammenfassen:

- Ablagerung in Schlammteichen
- Ablagerung auf Deponien
- Verbrennung in Abfallverbrennungsanlagen
- Verbrennung in Anlagen zur Zementherstellung
- Pyrolyse

- Verfestigungsverfahren
- Behandlung mit dem Ziel der Wiederverwertung

Die einzelnen Gruppen werden nunmehr abschnittsweise abgehandelt.

2.1. Ablagerung in Schlammteichen

Die Ablagerung von ölhaltigen Rückständen der unterschiedlichsten Konsistenz und Zusammensetzung wurde seit vielen Jahren betrieben und stellte in der Vergangenheit die einzige Möglichkeit dar, um Abfälle "loszuwerden". Diese Ablagerung wurde teilweise in geradezu leichtsinniger Weise bewerkstelligt und Schädigungen der Umwelt durch Grundwasserverschmutzung, Geruchsbelästigungen oder Gefährdung der Tierwelt sind oft bekannt geworden. Diese "Sünden" der Vergangenheit müssen heute grösstenteils mit erheblichem finanziellen Aufwand saniert werden.

In der Gegenwart sind solche Ablagerungen i.d.R. nur noch in natürlich oder künstlich gedichteten Teichen - Monodeponien - ordnungsgemäss zulässig. Diese Beseitigungsmethode stellt jedoch meist nur eine temporäre Angelegenheit dar, die unter Umständen auch mehrere Jahre betrieben werden kann. Sie ist also überwiegend als Zwischenlagerung anzusehen, die als kurzfristige Lösung schnell und relativ preiswert zu verwirklichen ist. Erst nach kostspieligen Rekultivierungsmaßnahmen liegt ein Zustand vor, der als endgültige, d.h. dauerhafte Beseitigung bezeichnet werden darf.

2.2. Ablagerung auf Deponien

Die Ablagerung von mineralölhaltigen Schlämmen auf Deponien stellt eine weitverbreitete Beseitigungsart dar, die für überwiegend feste Abfälle in Betracht kommt.

Für flüssige oder pastöse Schlämme wird meistens vor der Deponierung eine Verfestigung gefordert, über die Verfestigungsverfahren wird in einem späteren Kapitel einzugehen sein.

An dieser Stelle soll nur kurz erwähnt werden, dass in Schwabach ein Forschungsvorhaben "Deponieverhalten von Verfestigungsprodukten mineralölhaltiger Schlämme" durchgeführt wird. Wichtigste Aufgabe des Vorhabens ist die Gewinnung von Daten über das Verhalten verschiedenartiger Umwandlungsprodukte von Ölschlämmen bei mehrjähriger Einwirkung der Atmosphärilien in einer offenen Deponie. Dabei wurden die Versuchsdeponien teils mit dem Versuchsmaterial allein (Mono-Deponie), teils kombiniert mit dem Hausmüll (Misch-Deponie) beschickt. Mit Resultaten kann nicht vor 1980 gerechnet werden.

2.2.1. Hausmülldeponie

In der Praxis kann die Deponierung auf Hausmülldeponien gemeinsam mit den Abfällen aus Haushaltungen dann erfolgen, wenn bei der betreffenden Deponie besondere günstige Gegebenheiten vorhanden sind. Die wichtigste Voraussetzung für diese Methode ist, dass derartige Deponien gegenüber dem Grundwasser gedichtet sind und daraus resultierend, dass Sickerwasser gesammelt und schadlos beseitigt, d.h. behandelt wird.

2.2.2. Sonderabfalldeponie

Darüber hinaus ist auch die Ablagerung auf Sonderabfalldeponien dann möglich, wenn feste Abfälle vorliegen. Bei Sonderabfalldeponien ist die Dichtung selbstverständlich; die Einlagerung wird je nach chemischer Beschaffenheit vorgenommen. So kann die Trennung nach pH-Wert, Redoxverhalten o.a. erforderlich sein. Entgasende Eigenschaften. Selbstentzündlichkeit oder Reaktionsfähigkeit mit

Wasser dürfen nicht gegeben sein. Eine Liste von Sonderabfalldeponien in der Bundesrepublik ist im Anhang enthalten (Abb. 2).

2.2.3. Monodeponie

Die dritte Möglichkeit der Ablagerung stellt die Monodeponie dar. Hierbei wird ausschliesslich eine Abfallart oder das Abfallgemisch eines Produktionsbetriebes in einer eigens dafür errichteten Anlage beseitigt. Übliche Auflagen zur Errichtung und zum Betrieb solcher Monodeponien sind:
Natürliche oder künstliche Dichtung,
regelmässiges Abdecken (bei Feststoffen) oder Sicherung gegen Vogeleinflug (bei flüssigen Rückständen),
intensive Grundwasserbeobachtung,
Entfernen von Überschusswasser aus Niederschlagseinwirkung.

Dieser Typ der Monodeponie wird bei der rohölbearbeitenden Industrie favorisiert.

2.3. Verbrennung in Abfallverbrennungsanlagen

2.3.1. Hausmüllverbrennung

Die Mitbeseitigung von Ölschlämmen in Hausmüllverbrennungsanlagen wird dort praktiziert, wo freie Kapazität insbesondere im Hinblick auf die Heizwertbelastung vorhanden ist. Entscheidend ist weiterhin, ob der ölhaltige Schlamm mit Hausmüll richtig vermischt und damit optimal dosiert dem Brennraum zugeführt werden kann. Darüber hinaus darf der Ölschlamm bestimmte Grenzwerte, insbesondere an Chlor, Schwefel und Schwermetallen, nicht überschreiten.

2.3.2. Sonderabfallverbrennung

Die Beseitigung in Sonderabfallverbrennungsanlagen wird meistens dann angewendet, wenn die Abfälle einen hohen organischen Anteil aufweisen und/oder keine ausreichende Konsistenz für eine Deponierung zeigen; je nach Anlagen-

typ, technischer Einrichtung und Aufgabesystem für die Abfälle kann die Verbrennung eine schadlose und somit ordnungsgemässe Beseitigung garantieren. Besonders günstig für die Sonderabfallverbrennung haben sich Drehrohrofen-Anlagen herauskristallisiert. Sie sind gegenüber wechselnden Zusammensetzungen sowie Schadstoffkonzentrationen am wenigsten empfindlich; diese geringe Anfälligkeit, verbunden mit einer hohen Anpassungsfähigkeit an unterschiedliche Abfallsorten bewirken in der robusten Alltagspraxis, dass bei diesen Anlagen nur geringe Ausfallzeiten erforderlich werden. Als Vertreter dieses Anlagentyps sind an dieser Stelle die Anlagen der GSB in Bayern sowie der AVG in Hamburg zu nennen. (Bekannte Sonderabfallverbrennungsanlagen enthält die Abbildung 3).

Wenn ölhaltige Schlämme so dünnflüssig sind, dass sie pumpfähig mittels Düsen in die Brennkammer eingegeben werden können, so können auch in einem Muffelofen wie z.B. in Achmer bei Osnabrück praktikable Ergebnisse erzielt werden. Aus der Art der Verbrenner-Düsen und aus der Tatsache, dass eine Rauchgaswäsche noch nicht vorhanden ist, ergeben sich natürlich zwangsläufig Einschränkungen hinsichtlich der Konsistenz und Zusammensetzung der zu behandelnden Schlämme.

2.3.3. Sonstige Anlagen

Letztlich soll hier noch kurz erwähnt werden, dass bestimmte schadstofffreie Ölschlämme in Anlagen, die der Energiegewinnung dienen, ordnungsgemäss zu verbrennen sind. So ist bekannt, dass z.B. Schlämme mit fester Konsistenz gemeinsam mit der Kohle auf Förderbändern bei Kohlekraftwerken eingebracht werden; bei Anlagen mit Ölfeuerung sind die entsprechenden fliessfähigen Schlämme mit geeignetem Heizwert über Düsen dem Brenner-Raum zuzuführen.

In der Praxis liegt meistens eine Kombination dieser hier getrennt geschilderten Verfahrensweisen vor.

2.4. Verbrennung in Anlagen zur Zementherstellung

Ohne Probleme wird die Beseitigung einer besonderen Ölschlammart, nämlich Säureharz, in Anlagen zur Zementherstellung durch Verbrennung vorgenommen. So können z.B. durch Eindüsen am Ofenkopf je Anlage ca. 25 t Säureharz täglich beseitigt werden. Bei diesem Prozess dient der Schwefel zur Bindung der Alkalien, darüber hinaus ist der Heizwert des Schlammes von 3.000 - 5.000 kcal/kg günstig für die Energiebilanz. Auch die weiteren Inhaltsstoffe haben bisher weder bei der Verbrennung noch bei der Zementherstellung Schwierigkeiten verursacht.

An dieser Stelle ist weiter festzuhalten, dass auch ölhaltige Bleicherden mit ausreichenden Heizwerten in stärkerem Maße in diesem Industriezweig in der Weise Eingang gefunden haben, dass die Rückstände kaum noch als "Abfall" bezeichnet werden können. (Hierzu weitere Hinweise auch im Abschnitt 2.7.)

2.5. Pyrolyse

Die Pyrolyse ölhaltiger Schlämme wird vielfach angeboten, die Verfahren sind jedoch meist nicht ausgereift bzw. die technischen Mängel nicht soweit reduziert, dass diese Methode generell empfohlen werden kann.

Als Anwendungsbeispiel der Großtechnik mit praktischer Anwendung kann aber hier die langjährige Arbeitsweise der Norddeutschen Affinerie dienen. In dieser Anlage werden schwefelsaure Ölschlämme unter Luftabschluss bei Temperaturen um 300° C verbrannt (pyrolysiert), so dass Koks als Feststoff und gasförmiges Schwefeldioxid entstehen. Das SO_2 wird in der benachbarten Schwefelsäurefabrik mittels Kontaktverfahren gemeinsam mit dem dortigen SO_2 zu Schwefeldioxid umgewandelt. Aus dem SO_2 wird durch Einleiten in verdünnte H_2SO_4 Schwefelsäure gewonnen. Aus der günstigen

Kombination von Pyrolyseanlage und Schwefelsäure-Fabrik ist die Abnahme des Pyrolysegases SO_2 gesichert.

2.6. Verfestigungsverfahren

Über die Verfestigung von Sonderabfällen ist mehrfach berichtet worden. So können flüssige bzw. schlammige Sonderabfälle sowohl durch die Entfernung von Flüssigkeiten als auch durch Veränderung der physikalischen Eigenschaften bei Zugabe von Zuschlagstoffen verfestigt werden.

Die Entfernung von Flüssigkeiten erfolgt vielfach durch Entwässerung, i.d.R. jedenfalls durch Filtrationsvorgänge. Aber auch die thermische Behandlung ist hier einzuordnen, da diese Methode auch der Flüssigkeitsentfernung dienen kann.

Die Veränderung der physikalischen Eigenschaften wird überwiegend durch chemische Vorgänge bzw. Adsorption und/oder Absorption erreicht.

Eine chemische Reaktion findet beispielsweise beim Zusammenwirken von ungelöschtem Kalk mit wasserhaltigen Substanzen statt.

Adsorption/Absorption tritt bei der Einwirkung von hydrophoben Reaktionsmitteln auf Ölschlämme ein, ebenso wenn geruchsintensive Gase (z.B. SO_2) an spezielle Aschen gebunden werden.

Die Abbildung 4 zeigt ein Blockschema zur Einteilung von Verfestigungsverfahren.

Ölhaltige Schlämme der Kohlenwertstoffindustrie (Petrochemie) und der Mineralölindustrie sind durch die Vermischung mit geeigneten Zuschlagstoffen zu verfestigen. Durch die Wahl der Zuschlagstoffe wird festgelegt, ob bei der Umsetzung eine chemische Reaktion abläuft oder ob nur

Sorptions- bzw. Aufsaugeffekte zum Tragen kommen. Einige Zuschlagstoffe, die bislang für Verfestigungsverfahren angewendet worden sind, zeigt die Abbildung 5.

2.6.1. Verfestigung in Mischapparaturen

Für die Behandlung von mineralölhaltigen Schlämmen mittels Verfestigung in Mischapparaturen sind 13 Verfahren bekannt; sie werden nachfolgend in alphabetischer Reihenfolge in Kurzform vorgestellt.

2.6.1.1. Bakhshi, Saskatchewan, Kanada

Teersandschlamm (tar sands tailings), der bei der Bitumengewinnung aus kanadischen Ölsanden entsteht, wird mit der Flugasche eines E-Kraftwerkes gemischt. Der Schlamm enthält im Mittel 20 Gew. % Feststoffe. Die Mischung ist bei optimalen Mischungsverhältnissen (6 Gew. T. Flugasche auf 50 Gew. T. Schlamm) gut filtrierbar. Das Filtrat (CSB 370 mg O_2/l) kann in den Produktionsprozess zurückgeführt und erneut zur Bitumen-Extraktion eingesetzt werden. Der Filterkuchen ist als Feststoff gut deponierbar.

2.6.1.2. Chemfix, England

Pumpfähige Schlämme aus der Öl- und Benzinindustrie werden mit Alkalisilikaten und anorganischen Bindemitteln wie z.B. Kalziumchlorid in mobilen Spezialanlagen vermischt. Nach anfänglichem Gelieren findet der Abbindeprozess innerhalb von 24 - 72 Stunden statt, wobei ein Produkt mit höheren Feuchtigkeitsgehalten als beim Ausgangsmaterial entsteht (bis zu 80 % H_2O). Nach einigen Monaten tritt eine Umwandlung unter Volumenreduktion ein, nach Verdunstungsvorgängen resultieren Restwassergehalte von 10 - 30 %.

2.6.1.3. Epple, Stuttgart

Die Schlämme - in diesem Fall Säureharze aus der Altölaufbereitung - werden mit Kalziumhydroxid sowie Sägemehl und/oder Kieselgur in einem doppelwelligen Misch- und Knetextruder bei Temperaturen zwischen 60 und 130° C sowie einem Druck von 20 bis 60 atü behandelt. Günstige Verfahrensbedingungen liegen bei Anwendung von 3 Teilen Säureharz auf 1 Teil Hydroxid vor und wenn man zu 10 Teilen Säureharz 2 - 3 Teile Adsorptionsmittel gibt.

2.6.1.4. Harpener, Dortmund

Schlämme wie im vorigen Abschnitt werden mit Kalziumoxid bzw. Kalziumhydroxid in Form einer Suspension im Rührwerk vermischt. Das Produkt von krümeliger Struktur mit einem Wassergehalt von ca. 40 % verlässt eine Kammerfilterpresse. Die Rückstände können durch Deponierung beseitigt werden.

2.6.1.5. Knauf, Iphofen

Ölschlämme von schlammförmiger und pastöser Konsistenz werden mit Chemiegipsen oder Anhydrit verfestigt. Neben den Hauptkomponenten werden wahlweise weitere Zuschlagstoffe wie aluminat- und silikathaltiges Material, Abbindeveränderer, Neutralisationsmittel und/oder mineralische Stoffe hoher spezifischer Oberfläche verwendet. Die Umsetzung kann in Chargenmischern mit "Wirbler", Mischschnecken, Extruder und anderen kontinuierlich arbeitenden Mischeinrichtungen vorgenommen werden. Als Resultat entstehen trockene, krümeligbrockige Produkte, die gut schüttfähig sind und entweder abgelagert oder nachverdichtet werden können.

2.6.1.6. KFA-Verfahren Jülich

Man kann ölhaltige Schlämme, Flüssigkeiten und Emulsionen sowie Inhalte aus Benzinabscheidern mit einem Gemisch aus Gips und Bimsstein oder einem Gemisch aus Gips und Wasser-

glas unter Rühren verfestigen. Hierbei bindet der Gips die wässrigen Anteile der Schlämme bzw. Flüssigkeiten sowohl kristallin als auch kapillar. Der Bimsstein bewirkt, dass Wasser aufgesaugt und ein gutes Korngerüst gebildet wird, dessen Zwischenräume mit Gips ausgefüllt werden; dieser letzte Vorgang verhindert das Auftreten von Schwindrissen. Es entstehen nach kurzer Zeit (2 Stunden) sehr feste Produkte mit gleichmässiger Struktur. Eine schematische Darstellung einer Verarbeitungsstation zur Verfestigung nach diesem Verfahren zeigt die Abbildung 6.

2.6.1.7. Meinecke, Eddesse

Ölhaltige Schlämme, insbesondere Säureharze, werden mit alkalischen Reaktionsmitteln, die spezielle Additive enthalten, in einer Mischanlage besonderer Bauart (Eigenkonstruktion) so umgesetzt, dass asphaltartige Feststoffe hoher Tragfähigkeit entstehen. Da die Spezialanlage mit einem ausreichend dimensionierten Kamin versehen ist, können die behördlichen Vorschriften nach TA Luft erfüllt werden. Das Endprodukt ist geruchsarm und hat aufgrund der grossen Festigkeit besonders günstige Eigenschaften für eine Deponierung.

2.6.1.8. Petrifix, München

In Mischanlagen "wie in der Bauindustrie üblich" können mineralölhaltige Schlämme mit hydraulischen Bindern (mit Zusätzen) bei Normaltemperatur und -druck in der Weise vereinigt werden, dass die verfestigten Produkte innerhalb 1 bis 10 Tagen stichfest, nach 1 bis 3 Monaten steinhart sind.

2.6.1.9. Pohlmann, Korbach

Aus Kalk und Wasser wird eine Kalkmilch hergestellt, die durch Einrühren und Homogenisieren in einer ortsfesten Anlage Chargen von 4 m^3 Säureharz aus der Altölraffination innerhalb von 6 Stunden neutralisieren kann. Das Neutra-

lisationsprodukt fällt nach Wasserabscheidung stichfest an. Eine weitere Verfestigung infolge der Gipsbildung benötigt Tage.

2.6.1.10. Preussag/Haberland, Hannover/Dollbergen

Bei diesem Verfahren werden Säureharze in offenen Behältern mit Rührwerk neutralisiert. Als Neutralisations- bzw. Verfestigungsreagenz dient Kalziumhydroxid und ggf. Kalziumoxid und/oder Kalziumkarbonat. Nach Vermischung der Reaktionspartner bei ca. 60° C wird eine Filtration und evtl. künstliche Trocknung vorgenommen; man erhält so wahlweise ein krümeliges Produkt oder einen stichfesten Filterkuchen mit pH-Werten zwischen 7 und 8.

2.6.1.11. Prof. Bölsing, Hannover

Schlämme aus Ölabscheidern oder Raffineriebetrieben werden in geeigneten Zwangsmischern unter Verwendung von mit Fettsäuren oder Paraffinölen behandelten Erdalkalioxiden zu pulverartigen Produkten umgewandelt. Die Kohlenwasserstoffverbindungen in dem entstehenden alkalischen Pulver mit hydrophilen Eigenschaften sollen innerhalb kurzer Zeit weitgehendst biologisch abgebaut werden.

2.6.1.12. Schlammstein, München

Durch die Kombination hydraulischer Binder mit Zusätzen können mineralölhaltige Schlämme verfestigt werden. Dabei sind solche Mischanlagen als Chargenmischer geeignet, die auch in der Bauindustrie Anwendung finden.

Das Verfahren ist praktisch identisch mit dem Petrifixverfahren (Abschn. 2.6.1.8.).

2.6.1.13. SMM-Verfahren, Schwabach

Die Umsetzung von mineralölhaltigen Schlämmen mit vorwiegend

Kalk in einem stationären Gegenstrom-Schnellmischer liefert wahlweise eine graue pulverige Masse oder ein stückig festes Produkt.

2.6.2. Grossflächige Verfestigung mit "Meissner-Grundbau"

Mit dem Verfahren "Meissner-Grundbau", Bremen, können flüssige bis zäh-feste Schlämme verfestigt werden. Dabei werden die Ölschlämme oder andere Kohlenwasserstoffverbindungen mit hydrophob eingestellten, Kalk enthaltenden Reaktionsmitteln in der Weise grossflächig umgesetzt, dass ein pulveriges Material mit wasserabweisenden Eigenschaften entsteht, in dem die Schadstoffe durch Einkapselung fixiert sind. Aus diesem pulverigen Material entsteht nach einem zum Verfahren gehörenden Verdichtungsprozess eine harte Masse, die durch aussergewöhnliche Festigkeit sowie die wasserabstossende Eigenschaft gekennzeichnet ist.

Das Endprodukt ist durch Verdichtung so kompakt, dass bei Lastplattendruckversuchen Tragwerte um 600 - 700 kp/cm^2 ermittelt werden konnten. Die Wasserdurchlässigkeit liegt in der Grössenordnung $K_f = 10^{-7}$ bis 10^{-9} m/s (bei 1000 mm Wassersäule gemessen). Somit kann das Umsetzungsprodukt - vergleichbar mit Ton - als praktisch wasserundurchlässig angesehen werden.

Die chemische Reaktion als Bestandteil des Verfahrens

Hydrophob eingestelltes Kalziumoxid, das für jede einzelne Abfallart unterschiedlich ausgewählte Reaktionsverzögerer enthält, wird zunächst mit dem umzusetzenden Ölschlamm innigst vermischt. Diese Verteilung wird mit sehr leistungsstarken Fräsmaschinen besonderer Bauart vorgenommen, damit eine sehr feine, weitgehendst homogene Vermischung gewährleistet ist.

Während der Dauer von etwa einer halben Stunde oder mehr ist optisch keine Veränderung erkennbar. In dieser Zeit diffundieren die kohlenwasserstoffhaltigen Bestandteile des Ölschlammes in die CaO-Partikel. Danach setzt - erst langsam, dann immer heftiger - die chemische Reaktion zwischen dem Kalziumoxid und den Wassermolekülen des Schlammes ein.

Die exotherme Reaktion

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + \text{Energie}$$

bringt es mit sich, dass überschüssiges Wasser dampfförmig entweicht. Während dieser Phase entsteht aus dem Reaktionsmittel und dem Ölschlamm ein feines hellbraunes Pulver, das die bereits genannte wasserabweisende Eigenschaft hat.

Im letzten Verfahrensschritt wird mit schwerem Gerät eine derartige Verdichtung erreicht, dass Tragfähigkeiten erzielt werden, die für eine Bebauung in besonderer Weise geeignet sind. Bei dem hier geschilderten Verfahren werden die Schadstoffe der umgesetzten Sonderabfälle sowohl durch Absorption an und Einkapselung in die entstehenden $Ca(OH)_2$-Moleküle als auch durch hohe Verdichtungsarbeit zu einem kompakten Körper in der Weise gebunden, dass keine weiteren negativen Auswirkungen zu erwarten sind.

Der Einkapselungseffekt ist durch das Extraktionsverhalten gegenüber Wasser bewiesen worden. In nachstehender Tabelle sind die eluierbaren Bestandteile - vor und nach Behandlung - niedergelegt.

	Teer	verdichtetes Material		%**
Abdampfrückstand	2730	378	mg/l	14
CSB*	29200	630	mg O_2/l	2
Phenole, gesamt	4000	83	mg/l	2
pH	5,5	10,5	-	-

Analysenwerte nach Auslaugung gem. DEV S 4

*. Chemischer Sauerstoffbedarf nach der Dichromatmethode

** Prozentualer Anteil, bezogen auf das Ausgangsmaterial Teer, der nach der Umsetzung noch eluiert wurde

Die einzelnen Verfahrensschritte bei der praktischen Anwendung

Die Umsetzung wird in der Praxis in einzelnen Teilschritten vorgenommen, die hier vereinfachend im Telegrammstil angedeutet werden.

1. Aufnehmen des Ölschlammes und Ausbreiten in Schichtstärken von 10 - 20 cm auf geeigneter Umsetzungsfläche

2. Verteilen der erforderlichen Menge Reaktionsmittel auf der Ölschlamm-Schicht (Menge und spezielle Zusammensetzung nach Laborversuchen)

3. Innige Vermischung der Reaktionspartner durch hochtourige Fräsmaschinen besonderer Bauart

4. Verdichtung des Umsetzungsproduktes mit schwerem Gerät

5. Wiederholung der Schritte 1. bis 4. (Sandwich-Arbeitsweise)

Nach dem letzten Verfahrensschritt (4.) ist das umgesetzte Material durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet:

- praktisch geruchsfrei
- Fixierung der Abfallschadstoffe durch Einkapselung
- kein Wasseraufnahmevermögen, dadurch Frostbeständigkeit
- praktisch wasserundurchlässig
- ausgezeichnete Tragfähigkeit

Wie weitreichend das Anwendungsgebiet dieses Verfahrens ist, zeigt die Aufstellung der bisher behandelten Schlammarten in der Abbildung 7.

Folgende Umsetzungsarbeiten sind beispielsweise vorgenommen worden:

Strandverschmutzung durch Tankerunfall
(Amoco-Cadiz, Brest, 1978)

Verfestigung eines Ölschlammteiches
(Naphtachimie, Lavera-Marseille, 1978)

Verfestigung von Bleicherde, Ölschlamm und Säureharz mit anschliessender Begrünung der Fläche
(ARAL AG, Dollbergen, 1977/78)

Herstellung von Parkplätzen, Strassen, Radwegen oder sonstigen befestigten Flächen aus Ölschlämmen
(Bremer Vulkan, AG Weser, Klöckner Hütte, alle Bremen, 1975 - 1977)

Ölschlamm einer Deponie wird zu Strassenunterbaumaterial umgesetzt
(Österreichische Bundesbahn, Marchegg, 1979)

Entfernung von Rückständen der Benzolraffination
(Voest-Alpine, Linz, 1979)

Bau von 7 km Gemeindestrassen aus Säureharzen
(Esso AG / Landkreis Verden, Oyten, 1979)

Weit über 100 000 m^3 Sonderabfälle der Petrochemie und Mineralölindustrie sind nach diesem Verfahren bisher behandelt und beseitigt worden.

2.7. Behandlung mit dem Ziel der Wiederverwertung

Mineralölhaltige Schlämme können vielfach so behandelt werden, dass eine Wiederverwertung im Sinne von "Recycling" gegeben ist. Voraussetzung dafür ist selbstverständlich, dass die Schlämme geeignete Zusammensetzung und Konsistenz für die jeweilige Behandlungsmethode aufweisen.

So muss bei der Verbrennung von Bleicherden in Kraftwerken eine weitgehend feste Konsistenz vorliegen, damit das Material gemeinsam mit der Kohle auf Förderbändern transportiert werden kann. Darüber hinaus sind hohe Heizwertgehalte vorteilhaft. Beim Verbrennen mittels Zerstäuberbrennern sind von den Schlämmen bestimmte Heizwerte, Flammpunkte, Viskositäten und Korngrössen der Feststoffanteile sowie Gesamtgehalte an Feststoffen einzuhalten (Kapitel 2.3.). Weitere "Recycling-Verfahren" sind die Verarbeitung von Säureharzen, wobei aus dem entstehenden SO_2 Schwefelsäure gewonnen wird sowie der Einsatz der gleichen Abfallart in der Zementindustrie (Kapitel 2.4. und 2.5.). Auch beim Bakhshi-Verfahren steht im Vordergrund, dass man das Filtrat erneut zur Bitumengewinnung verwenden kann (Abschnitt 2.6.1.1.). Günstig ist ebenfalls das Verfahren "Meissner-Grundbau" zu bewerten, bei dem die Folgeprodukte als Strassenbaumaterial mit guten bautechnischen Eigenschaften Verwendung finden (Kapitel 2.6.2.). Mit dem letztgenannten Verfahren können viele verschiedenartige Schlämme behandelt werden.

3. Behandlung und Beseitigung mineralölhaltiger Schlämme am Beispiel Säureharz/Säureteer

Jährlich entstehen in Deutschland ca. 60.000 t Säureharze aus der Altölraffination und zusätzlich etwa 80.000 t Säureteer bei der Mineralölverarbeitung. Über die Entstehung bzw. Herkunft von Säureharz gibt die Abbildung 8 Auskunft, die Zusammensetzung ist der Abbildung 9 zu entnehmen.

Für die ordnungsgemässe Behandlung und Beseitigung dieser problematischen Abfälle stehen heute viele Verfahren zur Auswahl, einige davon enthält die Abbildung 10.

Das Einbringen von Säureharz in Hausmülldeponien wurde in der Vergangenheit nur als Übergangslösung geduldet, weil Alternativen nicht bestanden. Heute kann diese Abfallart durch Verbrennung in Spezialanlagen beseitigt werden, wenn durch Verschneiden mit anderen zu verbrennenden Medien ein bestimmter Schwefelgehalt nicht überschritten oder das entstehende SO_2 durch eine Rauchgasreinigung abgetrennt wird.

Eine weitere Beseitigungsart ist die Pyrolyse wie sie im Kapitel 2.5. beschrieben wurde.

Der Einsatz von Säureharz in Anlagen zur Zementherstellung kann in Deutschland an zwei Orten vorgenommen werden, Einzelheiten enthält Kapitel 2.4.

Für die Umsetzung von Säureharzen mit alkalischen Neutralisationsmitteln stehen diverse Verfahren zur Verfügung. Sie liefern sämtlich Festprodukte, die eine schadlose Beseitigung durch Deponierung garantieren (Kapitel 2.6.1.).

Das grossflächige Verfestigungsverfahren, bei dem aus Säureharz ein Strassenbaumaterial hergestellt wird, scheint in mehrerer Hinsicht eine vorteilhafte Behandlung und Beseitigung darzustellen (Kapitel 2.6.2.).

Literatur

Anonym, ÖBB Journal 8/79, S. 39 (1979)

N.N.BAKHSHI, R.G.GILLIES, P.KHARE, Treatment of Tar Sands Tailings with Fly Ash, Environmental Science & Technology, Vol. 9, P. 363 (1975)

J.R.CONNOR, Verfahren zum Verfestigen von Abfällen jeglicher Art, Patentschrift 21 00 627

L.J.GERSCHLER, Zur Frage der Deponierbarkeit von verfestigten Säureharzen, Vortrag Berlin (1976)

L.GERSCHLER, Verfestigung von Sonderabfällen, Müll und Abfall 6/79, S. 156 (1979)

L.J.GERSCHLER, Öl- und Sonderabfall-Sanierung-Verfestigung und Einkapselung unter Berücksichtigung einer besonderen Methode-. Gefährliche Ladung 9/79, S.13 (1979)

Informationsschrift Abfallarten, E.Schmidt Verlag, Berlin (1978)

KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GMBH, Verfestigungsverfahren, Technische Information 30 (1979)

Materialien 3/77, Verfestigung und Einkapselung von Sonderabfällen zum Zwecke der Ablagerung, Umweltbundesamt Berlin (1977)

H.OCKER, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von umweltunschädlichen Produkten aus Säureharz. Offenlegungsschrift 25 05 373

W.POCH, H.R.STÖSSEL,F.WIRSCHING, Verfestigte Produkte und Verfahren zu deren Herstellung, Offenlegungsschrift 28 10 173

PREUSSAG AG, wlb 19, Nr.3 (1975)

REGIERUNGSPRÄSIDENT IN HANNOVER, Planfeststellungsbeschluss zur Errichtung und zum Betrieb einer Säureharz-Verfestigungs-Anlage auf dem Betriebsgrundstück am Bahnhof in Dedenhausen (1977)

STATISTISCHES BUNDESAMT WIESBADEN, Abfallbeseitigung im Produzierenden Gewerbe und in anderen Bereichen, Fachserie 19, Reihe 1.2 (1975)

Verordnung zur Bestimmung von Abfällen nach § 2 Abs.2 des Abfallbeseitigungsgesetzes vom 24. Mai 1977. BGBl. Nr. 31, S. 773 (1977)

Abbildung 1

Einige Abfälle der Petrochemischen Jndustrie (nach LAGA-Abfallkatalog)

Abfall-schlüssel	Bezeichnung
314 23	ölverunreinigter Boden
314 35	verbrauchte Filter-und Aufsaugmassen (Kieselgur, Aktiverden, Aktivkohle)
541 08	verunreinigte Heizöle
542 01	Ölgatsch
542 06	Metallseifen
547 06	Paraffinölschlamm
548 02	Säureharz und Säureteer
548 03	Schlämme aus Mineralölraffination
548 06	Säureharz-Aufbereitungs-Rückstände
548 07	Abfallsäure, mineralölhaltig
549 03	phenolhaltiger Schlamm
549 04	mercaptanhaltiger Schlamm
549 05	Anthracenrückstände
549 06	naphtalinhaltige Rückstände
549 07	phenolhaltige Rückstände
549 10	Pechabfälle
549 14	Brikettpech
549 15	Destillationsrückstände aus Teeröl-produktion
549 18	Phenolwasser
549 22	Kohle-öl-Gemische
549 55	sonstige Schlämme aus Petrochemie

Abbildung 2

SONDERABFALLDEPONIEN FÜR MINERALÖLHALTIGE SCHLÄMME

STANDORT	BETREIBER
2111 WISTEDT	GARAGEN-REINIGUNGS-GESELLSCHAFT
3056 REHBURG-LOCCUM	GESELLSCHAFT FÜR SONDERMÜLL-BESEITIGUNG MÜNCHEHAGEN MBH & CO KG
3201 HOHENEGGELSEN	VERWERTUNGSGESELLSCHAFT FÜR INDUSTRIERÜCKSTÄNDE MBH
3575 KIRCHHAIN-KLEINSEELHEIM	HESSISCHE INDUSTRIEMÜLL GMBH
4030 RATINGEN-BREITSCHEID	ELISABETH MUSCHEID
4048 GREVENBROICH-NEUENHAUSEN	M. TRIENECKENS STÄDTEREINIGUNG
6250 LIMBURG-OFFHEIM	WESTDEUTSCHE DEPONIE GMBH & CO KG
6432 HERFA-NEURODE	KALI UND SALZ AG
6711 GEROLSHEIM	GESELLSCHAFT ZUR BESEITIGUNG VON SONDERABFÄLLEN IN RHEINLAND-PFALZ MBH
6909 MALSCH	SONDERMÜLLBETRIEBS GMBH
6951 BILLIGHEIM	GESELLSCHAFT ZUR BESEITIGUNG VON SONDERABFÄLLEN IN BADEN-WÜRTTEMBERG
8540 SCHWABACH	ZWECKVERBAND "SONDERMÜLLPLÄTZE MITTELFRANKEN"
8891 GALLENBACH	GESELLSCHAFT ZUR BESEITIGUNG VON SONDERMÜLL IN BAYERN

Abbildung 3

ZENTRALE SONDERABFALL-VERBRENNUNGSANLAGEN

STANDORT	INBETRIEBNAHME	ANLAGENKAPAZITÄT	ABGASREINIGUNG
BIEBESHEIM (HIM)	1970	30.000 t/a	E-FILTER, WASCHANLAGE VORGESEHEN
BRAMSCHE/ACHMER (GSG)	1969	15.000 t/a	KEINE
EBENHAUSEN (GSB)	1976	40.000 t/a 100 GJ/h	E-FILTER + WÄSCHER
HAMBURG (AVG)	1968	60.000 t/a	E-FILTER VORGESEHEN
SCHWABACH (SMM)	1972	14.000 t/s	E-FILTER
SCHWEINFURT (GSB)	1975	40 GJ/h	E-FILTER

Abbildung 4

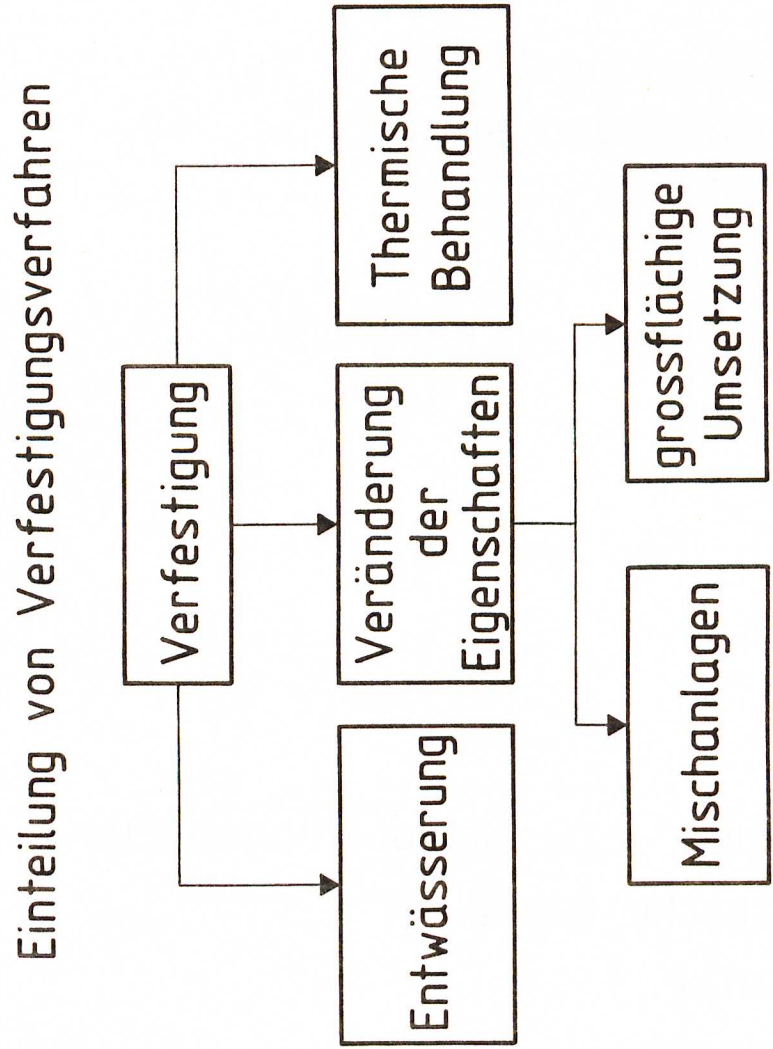

Einteilung von Verfestigungsverfahren
Verfestigung
Thermische Behandlung
Veränderung der Eigenschaften
Entwässerung
grossflächige Umsetzung
Mischanlagen

Abbildung 5

Als Zuschlagstoffe zur Verfestigung von ölhaltigen Abfällen wurden verwendet:

Hausmüll

Wasserglas und Kalk

Kalkmilch

Kalk

Kalkhaltige Reaktionsmittel

Sand

Gips

Ton

Styropor-bzw. Polyurethanabfälle

Alkalische Asche

Schlacke

Sägemehl

Schematische Darstellung einer Verarbeitungsstation zur Verfestigung von flüssigen Abfällen im Großmaßstab.

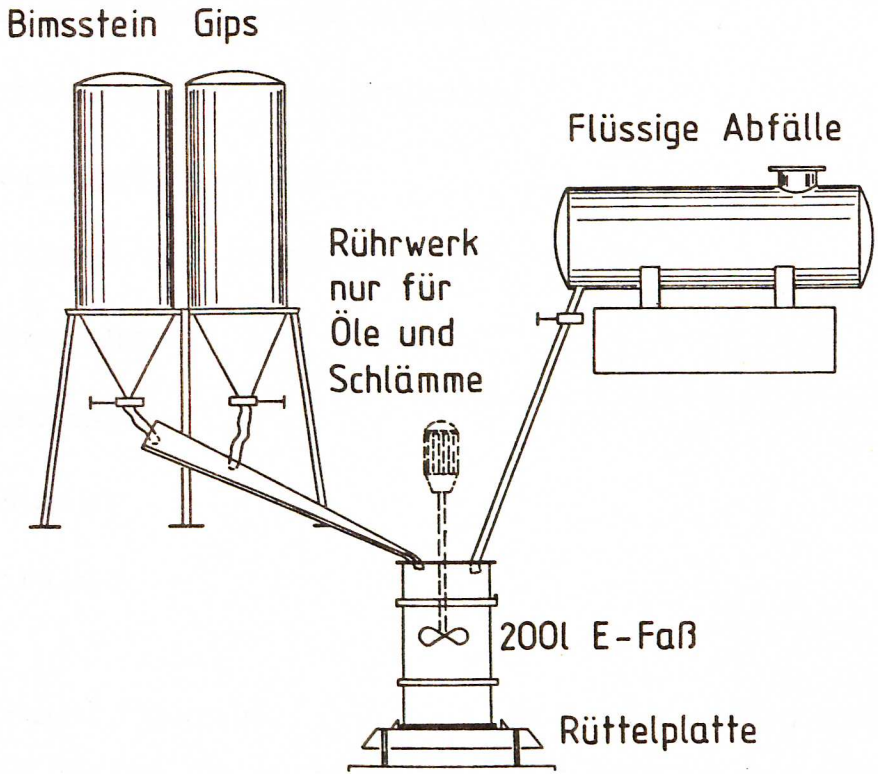


Abbildung 6

Sonderabfälle, die in den Jahren 1975 bis 1979 mit dem Verfahren „Meissner - Grundbau" behandelt worden sind

Bleicherden

Ölschlämme

Säureharze

Braunkohlenteer

Rückstände aus Benzolraffination

Ölverseuchtes Erdreich

Ablagerungen aus Kokereiabwasser

sonstige mineralölhaltige Rückstände

Emulsionen

N-26

Abbildung 7

Abbildung 8

Aufbereitung von Altöl

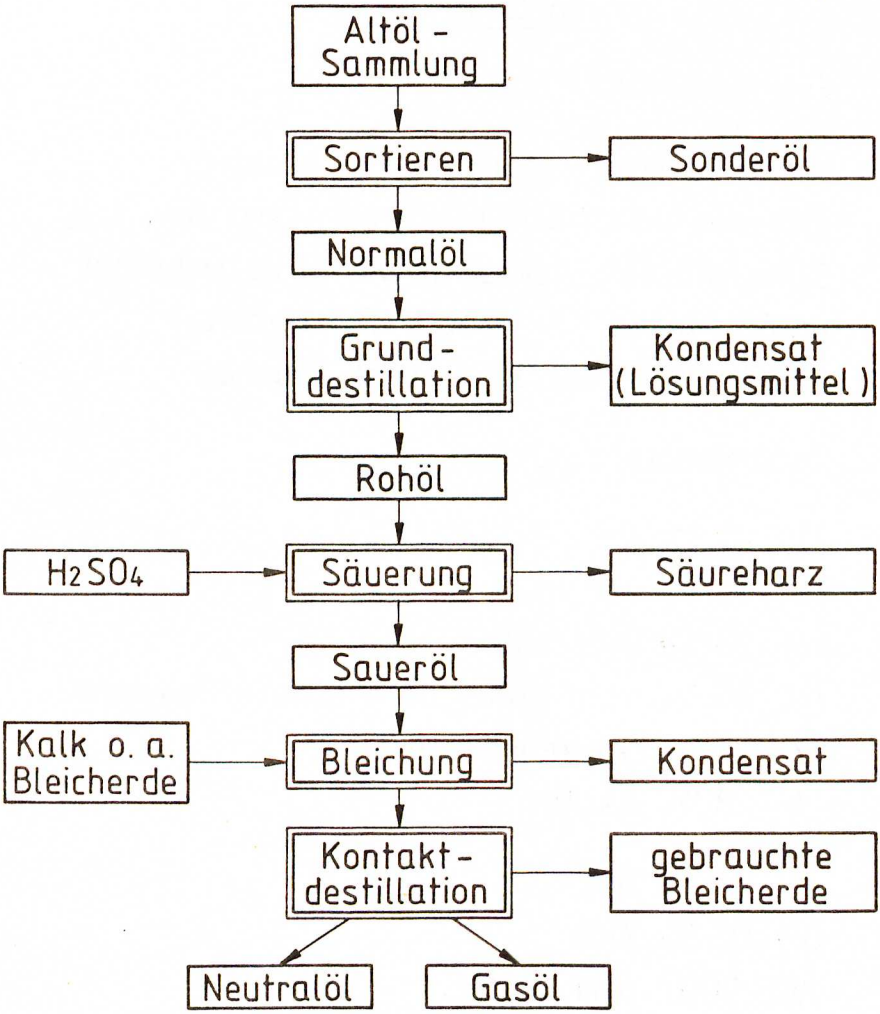


Abbildung 9

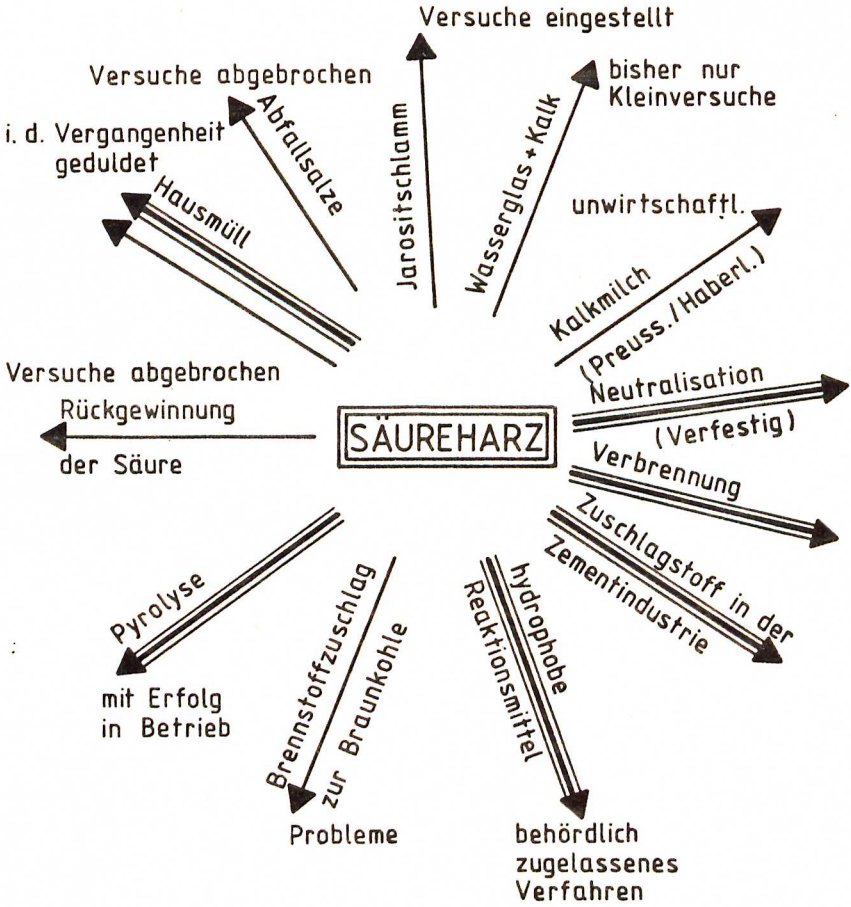
Zusammensetzung und Eigenschaften von Säureharzen

Eigenschaften:

schwarze Farbe, stark ätzend, penetrant stinkend durch Schwefeldioxid (reizt die Schleimhäute), Viskosität wie Sirup, wenn gut entölt - bei 20° C ~300 cP - Heizwert 3000 - 5000 kcal/kg je nach Ölgehalt

Zusammensetzung:

15 - 40 %	freie Schwefelsäure
ca. 10 %	Wasser
ca. 20 %	Ölanteile
ca. 30 %	nicht näher definierbare Polymere
2 - 8 %	Schwefeldioxid
4 - 8 %	Asche
1 - 4 %	Blei
0,3 - 0,5 %	Zink
190 - 900	ppm Kupfer

Abbildung 10

Möglichkeiten zur Beseitigung von Säureharz