

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11). **DD 295 093 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1

Patentgesetz der DDR

vom 27.10.1983

In Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 01 D 17/05

C 02 F 1/40

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD.B 01 D / 341 516 8	(22)	11.06.90	(44)	24.10.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) siehe (73)

(72) Brandenburg, Wolfgang, Obering.; Schmidt, Peter, DE

(73) VEB Sprengstoffwerk Schönebeck, Magdeburger Straße 241, O - 3300 Schönebeck, DE

(54) Verfahren zur Spaltung von Öl-in-Wasser-Emulsionen

(55) Emulsionsspaltung; Demulgation; Nichtaufsalzung; Spaltzeit; Eisenverbindung; Copolymerisat von Polyacrylnitrilen und Hydroxylamine; Aluminiumverbindungen

(57) Das Verfahren dient der Spaltung von Öl-in-Wasser-Emulsionen, die als Abprodukte besonders in der Industrie anfallen. Bei kurzer Spaltzeit (in wenigen Minuten) wird unter Einsatz von Eisen- oder Aluminiumverbindungen und dem Copolymerisat von Polyacrylnitrilen und Hydroxylamine (im folgenden Copolymerisat genannt) ein chlorid- und schwermetallfreies, wiederverwendungsfähiges Wasser gewonnen.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Spaltung von Öl-in-Wasser-Emulsionen, wie z. B. Kühlschmiermittel zur Metallbearbeitung, Waschlaugen zur Entfettung von Metalloberflächen, ölhaltige Kondensate, Glycerinspaltwässer, Abwässer der Fettsäureindustrie, Abwässer aus der Verarbeitung tierischer oder pflanzlicher Produkte, Prozeßabwässer der enzymatischen Produktion, Abwässer der Lackindustrie, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Emulsionen in einer Vorspaltung mit FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Polyaluminiumsalzen oder Aluminaten von 0,1–800 mg/l behandelt und in einer Hauptspaltung eine schwachsaure Lösung eines Copolymerisates von Polyacrylnitril und Hydroxylamin von 0,1–3000 mg/l unter Rühren zugegeben wird, so daß dadurch eine vollständige Trennung in eine Öl- und eine Wasserphase, bis zu einer Lichtdurchlässigkeit des Wassers von 100% im Vergleich zum Deionat erfolgt.
2. Verfahren zur Spaltung von Öl-in-Wasser-Emulsionen gemäß Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Spaltung in eine Öl- und eine Wasserphase in wenigen Minuten erfolgt und daß der Überschuß des Spaltmittels durch wäßrige Lösungen von Eisensalzen ausgefällt wird.
3. Verfahren zur Spaltung von Öl-in-Wasser-Emulsionen gemäß Patentanspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Spaltung ohne Energiezufuhr erfolgt.
4. Verfahren zur Spaltung von Öl-in-Wasser-Emulsionen gemäß Patentansprüche 1–3, **dadurch gekennzeichnet**, daß gleichzeitig Schwermetallionen wie Pb, Hg, Ni, Cu u. a. aus der Wasserphase entfernt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das Verfahren kann in Betrieben benutzt werden, in denen Öl-in-Wasser-Emulsionen anfallen, wie z. B. Kühlschmiermittel zur Metallbearbeitung, Waschlaugen zur Entfettung von Metalloberflächen, ölhaltige Kondensate, Glycerinspaltwässer, Abwässer der Fettsäureindustrie, Abwässer aus der Verarbeitung tierischer und pflanzlicher Produkte, Prozeßabwässer der enzymatischen Produktion und Abwässer der Lackindustrie.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Alle bekannten Verfahren, bei denen chemische Reagenzien und auch Polymere verwendet werden, liegt der Nachteil zugrunde; daß in der Wasserphase eine Aufsalzung erfolgt. Es ist auch bei optimaler Technologie in der Ölphase ein Restgehalt von Salzen nicht zu vermeiden.

Es sind seit einigen Jahren eine Vielzahl von synthetischen Polymeren bekannt, die als Emulsionsspaltmittel verwendet werden. Es sind nichtionogene Polymere wie Polyole, Polyether, Polyamide, kationischaktive Polymere wie Polyethylenimin oder Verbindungen mit quarternären Ammoniumgruppen, z. B. Copolymerisat oder anionischaktive Polymere wie Polyacrylate oder Verbindungen mit Carboxylgruppen bekannt. Es sind auch Copolymerisate wie z. B. Polyacrylnitril und Dicyandiamid (Copolymerisat) bekannt.

Die Polyelektrolytkomplexe, die Symplexe, sind ausführlich in: Wissenschaftliche Zeitschrift TH Merseburg 27 (1985) S. 295–300 beschrieben.

Es ist ferner bekannt, daß die Kombination Polyacrylnitril und Hydroxylamin, letzteres hergestellt aus Hydroxylaminverbindungen bei erhöhter Temperatur durch Langzeitpolymerisation, zur Bindung von Schwermetallionen wie Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} eingesetzt wird (Jugend und Technik 8/1989). Bei allen bekannten Verfahren sind Nachteile erkennbar.

- So können Aufsalzungen, besonders durch Chloride, in der wäßrigen Phase auftreten.
- Organische Chlorverbindungen in der Ölphase können bei Verbrennung des Öls Schadstoffe freisetzen.
- Bei der Emulsionsspaltung ist eine genaue Dosierung des Spaltmittels erforderlich. Überdosierungen führen zur Reemulgierung.
- Die Aufnahmezeit der Ölphase ist zu lang.
- Das Spaltwasser kann noch Metallsalze, Emulgatoren, Restöl u. a. enthalten.
- Die Wasserphase ist bei allen bekannten Verfahren nicht wiederverwendungsfähig.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Spaltung von Öl-in-Wasser-Emulsionen zu entwickeln, bei welchem keine Chloride verwendet werden und eine Aufsalzung durch anorganische Salze entfällt. Außerdem soll die Spaltzeit ohne Energiezufuhr auf wenige Minuten verkürzt werden und Schwermetallionen aus der Wasserphase entfernt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Wesen der Erfindung besteht darin, die dem Stand der Technik anhaftenden technischen und ökonomischen Mängel zu beseitigen. Es wird die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Spaltung von Öl-in-Wasser-Emulsionen vorzuschlagen, das durch chemische Spaltung, Aufrahmung oder/und Sedimentation u. a. eine Abtrennung des Öls aus der Wasserphase mit 99,9% erreicht.

Erfindungsgemäß ist die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Spaltung von geringstabilen Emulsionen in eine Öl- und eine Wasserphase durch Polyacrylnitrile und Hydroxylamin erfolgt und anschließend das überschüssige Polymere durch Zugabe von Fe-Salzen ausgefällt wird.

Die Spaltung von stabileren Emulsionen erfolgt durch Zugabe von Eisen- oder Aluminiumsalzen bewußt nicht bis zur vollständigen Trennung von Öl und Wasser. Das Filtrat bleibt trübe. Durch Zugabe von wenigen Mengen an Copolymerisat wird die Spaltung unerwartet schnell intensiviert, so daß in wenigen Minuten eine vollständige Trennung der Emulsion in eine Öl- und Wasserphase erfolgt. Die Lichtdurchlässigkeit der wäßrigen Phase beträgt 100% im Vergleich zu Deionat.

Zur Vorspaltung können FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ oder einfache bzw. komplexe Aluminiumsalze wie $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Polyaluminiumsalze oder Aluminate verwendet werden.

FeCl_2 , FeCl_3 oder AlCl_3 sind auch als Spaltmittel möglich, ihr Einsatz wegen der Chloridanreicherung in den Phasen aber weniger zu empfehlen.

Als wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Tatsache anzusehen, daß nicht wie bei der Verwendung anderer Polymere eine genaue Dosierung zu erfolgen hat. Eine Überdosierung verbunden mit einer Rückbildung der Emulsion wird ausgeschlossen. Ferner ist als wesentlicher Vorteil anzusehen, daß wesentliche geringere Spaltmittelmengen notwendig sind, um eine reine Wasserphase zu erhalten.

Wie bekannt fällt Copolymerisat Fe-Ionen aus. Diese Tatsache wird in der vorliegenden Erfindung ausgenutzt, überschüssige Fe-Salze der Vorspaltung aus dem Wasser auszuschneiden, so daß weder eine Aufsalzung, besonders durch Chloride, noch Fe^{2+} - bzw. Fe^{3+} -Ionen im Vorflutwasser enthalten sind. Damit wird das Biotop Wasser nicht belastet.

Gleichzeitig werden bekanntlich auch andere Schwermetalle wie Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} und Emulgatoren mit ausgefällt.

Die Spaltung sowohl mit Fe- bzw. Al-Salzen und Copolymerisat hat ferner den Vorteil, daß entweder eine schnelle Aufrahmung oder eine gute Sedimentation erfolgt. Die Fällungsprodukte lassen sich leicht filtrieren.

Die Entfernung der Schwermetallionen und des Öls bis auf einen Restgehalt von $< 15 \text{ mg/l}$ ermöglicht eine Wieder- bzw. Weiterverwendung des Wassers. Mit den erreichbaren Restölgehalten werden die gesetzlich festgelegten Vorflutereinflaufwerte unterschritten.

Das Copolymerisat fällt bekanntlich Fe-Ionen aus Abwässern. Diese Tatsache wird im vorliegenden Verfahren ausgenutzt, um das Spaltmittel, d. h. die Eisensalze, die zur Spaltung notwendig waren, vollständig auszuschneiden. Das anfallende Vorflutwasser ist eisenfrei und enthält praktisch kein Öl.

FeCl_2 bzw. FeCl_3 sind auch Spaltmittel, werden aber wegen einer Chloridanreicherung in der Wasserphase nicht empfohlen.

Durch den Einsatz von Copolymerisat werden auch in der ursprünglichen Emulsion enthaltenen Schwermetallionen wie Pb, Hg, Ni, Cu u. a. entfernt.

Die Spaltung mit Fe-Salzen und der anschließende Einsatz des Copolymerisats hat ferner den Vorteil, daß die oberflächenaktiven Fällprodukte eine gute Sedimentation und auch Filtration ermöglichen. Die Entfernung aller Schwermetallionen und des Öls mit einem Restölanteil $< 15 \text{ mg/l}$ ermöglicht eine Weiter- bzw. Wiederverwertung des Wassers. Die gemessene Lichtdurchlässigkeit des Wassers ist $D = 100\%$ im Vergleich zum Deionat.

Die Zugabe der Eisensalze (Vorspaltung) sowie die nachfolgende endgültige Spaltung durch Copolymerisat erfolgt unter Rühren.

Ausführungsbeispiele

Eine mittelstarke verbrauchte Öl-in-Wasser-Emulsion wurde wie folgt behandelt:

Beispiel 1

Nr.	Produkte	zugesetzte Menge in mg/l	D in %
1.	FeSO_4	1 000	94
2.	FeCl_3	850	94
3.	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	880	95
4.	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + Copolymerisat	100/150	99
5.	FeSO_4 + Copolymerisat	120/150	100

Beispiel 2

Eine sehr stabile verbrauchte Öl-in-Wasser-Emulsion wurde wie folgt behandelt:

Nr.	Produkte	zugesetzte Menge in mg/l	D in %
1.	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 200	64
2.	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 400	81
3.	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 600	94
4.	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 800	95
5.	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Copolymerisat	300/350	100

Beispiel 3

Eine Waschlauge für die Entfettung von Metalloberflächen wurde wie folgt behandelt:

Nr.	Produkte FeSO ₄ und Copolymerisat	zugesezte Menge 2,5%ige FeSO ₄ -Lösung in ml. und 1%ige Copolymerisat-Lösung in ml in 1 N Säure	D in %
1.		20/5	76
2.		20/10	81
3.		20/15	99
4.		20/20	100
5.		20/25	100
6.		40/5	79
7.		40/10	84
8.		40/20	97
9.		40/30	100
10.		40/43	100

Beispiel 4

Eine nitritthaltige Waschlauge wurde wie folgt behandelt:

Nr.	Produkte	zugesezte Menge in mg/l	D in %
1.	Al ₂ (SO ₄) ₃	800	87
2.	Al ₂ (SO ₄) ₃ /Copolymerisat	40/60	97
3.	Al ₂ (SO ₄) ₃ /Copolymerisat	45/65	99

Beispiel 5

Eine mittelstabile Altemulsion wurde bei einem pH-Wert von 8,5 wie folgt behandelt:

Nr.	Produkte	zugesezte Menge in mg/l	D in %
1.	Na ₃ AlO ₃	1000	17
2.	Na ₃ AlO ₃ /Copolymerisat	150/150	97
3.	Na ₃ AlO ₃ /Copolymerisat	150/190	99

Beispiel 6

Eine geringstabile Emulsion wurde wie folgt behandelt:

Nr.	Produkte	zugesezte Menge in mg/l	D in %
1.	Copolymerisat	200	100
2.	Copolymerisat/FeSO ₄	200/60	66
3.	Copolymerisat/FeSO ₄	200/80	99