



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 647 421 A5

⑤① Int. Cl.4: B 01 D 17/06
C 02 F 1/46
C 02 F 1/40

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer:	4333/80	㉚ Inhaber:	CIBA-GEIGY AG, Basel
㉒ Anmeldungsdatum:	04.06.1980		
㉔ Patent erteilt:	31.01.1985		
㉞ Patentschrift veröffentlicht:	31.01.1985	㉚ Erfinder:	Marfurt, Hans-Rudolf, Dr., Rheinfelden Zürrer, August, Marly

⑤④ **Verfahren zur Trennung von gegebenenfalls tensidhaltigen Oel-in-Wasser Emulsionen durch Elektrolyse.**

⑤⑦ Verfahren zur kontinuierlichen Trennung von gegebenenfalls tensidhaltigen Öl-in-Wasser-Emulsionen, z.B. öl- und tensidhaltigen Abwässern, durch Elektrolyse, indem man solche Emulsionen bei einem pH-Wert von 5 bis 10 und bei einer Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden von mindestens 1,5 Volt, gegebenenfalls in Gegenwart eines Koagulierungsmittels, unter Bildung von diskreten Ölteilchen elektrolysiert, diese Ölteilchen mit Hilfe von gleichzeitig an der Kathode gebildeten gasförmigen Wasserstoff floriert und anschliessend die so gebildete ölige Phase, die gegebenenfalls noch durch Zugabe von Flockungsmitteln verdichtet wird, abtrennt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur kontinuierlichen Trennung von gegebenenfalls tensidhaltigen Öl-in-Wasser-Emulsionen durch Elektrolyse, dadurch gekennzeichnet, dass man solche Emulsionen bei einem pH-Wert von 5 bis 10 und bei einer Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden von mindestens 1,5 Volt unter Bildung von diskreten Ölteilchen elektrolysiert, diese Ölteilchen mit Hilfe von gleichzeitig an der Kathode gebildeten gasförmigen Wasserstoff flotiert und anschliessend die so gebildete ölige Phase abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Emulsionen 6 bis 8 beträgt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden 1,5 bis 20 Volt beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode als Inert- oder Opferanode ausgebildet ist und aus Graphit, Eisen oder Aluminium besteht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode aus Graphit oder Eisen besteht.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromstärke 10 bis 100 mA pro cm² Elektrodenfläche beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die kontinuierliche Elektrolyse stufenweise in mindestens zwei nacheinander geschaltete Elektrolysezellen durchführt, wobei die Abscheidung der Ölphase nach jeder Elektrolysestufe oder einmal nach Beendigung der Elektrolyse erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die gebildete ölige Phase durch Zugabe von Flockungsmitteln verdichtet.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Flockungsmittel Umsetzungsprodukte aus Dicyandiamid, Aminsäuren und Formaldehyd einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die gegebenenfalls mit Flockungsmitteln verdichtete Ölphase über einen Flotationsdekanter gemäss Figur 2 abtrennt.

11. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Trennung von Öl-in-Wasser-Emulsionen, die 10 bis 1000 ppm Öl oder ölige Substanzen und 100 bis 5000 ppm eines Tensids enthalten.

12. Anwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Öl-in-Wasser-Emulsionen Abwässer sind.

13. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 unter Verwendung mindestens einer zylindrischen Elektrolysezelle mit konzentrisch eingesetzter Anode, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolysezelle mit einem Rohr (1) verbunden ist, durch das das Ölschlamm/Wassergemisch strömt, wobei sich das Rohr (1) in einem äusseren Rohr (2) befindet, das einerseits in einem kragenförmigen Ausguss endet und andererseits mit einem Niveauröhr (3) zur Abtrennung des Wassers verbunden ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Trennung von gegebenenfalls tensidhaltigen Öl-in-Wasser Emulsionen durch Elektrolyse. Diese Trennung ist insbesondere zur Reinigung von Abwässern geeignet, die Öl oder Öl und oberflächenaktive Hilfsmittel (Tenside) enthalten. Solche Abwässer fallen z. B. bei Autoreparaturwerkstätten und anderen mechanischen Werkstätten, bei Autowasch- und Motorenwaschanlagen, z. B. Auto- oder Flugzeugmotorenwaschanlagen, ferner auch bei Maschinenfabriken und Stahlwerken an, können aber auch Kommunalabwässer sein.

Es ist bekannt, Öl-in-Wasser Emulsionen ohne emulgierende Zusätze durch Behandlung mit z. B. Aktivkohle zu trennen, d. h., das Öl an die Kohle zu adsorbieren. Dieses Verfahren benötigt jedoch zusätzliche und aufwendige Trennoperationen, um die Wasserreinigung sicherzustellen.

Öl-in-Wasser Emulsionen mit emulgierenden Zusätzen lassen sich auf adsorptivem Wege nicht auftrennen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, für die beiden angegebenen Arten von Öl-in-Wasser Emulsionen ein Trennverfahren (Verfahren zur Reinigung von (Ab)wasser) bereitzustellen, das einerseits einen hohen Wirkungsgrad hat und andererseits mit einfachen Mitteln durchgeführt werden kann.

Es wurde nun gefunden, dass die gestellte Aufgabe durch das nachfolgend beschriebene Elektrolyseverfahren gelöst werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur kontinuierlichen Trennung von gegebenenfalls tensidhaltigen Öl-in-Wasser-Emulsionen durch Elektrolyse, dadurch gekennzeichnet, dass man solche Emulsionen bei einem pH-Wert von 5 bis 10 und bei einer Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden von mindestens 1,5 Volt unter Bildung von diskreten Ölteilchen elektrolysiert, diese Ölteilchen mit Hilfe von gleichzeitig an der Kathode gebildetem gasförmigem Wasserstoff flotiert und anschliessend die so gebildete ölige Phase abtrennt.

Zur Verdichtung der gebildeten öligen Phase können Flockungsmittel eingesetzt werden.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind ferner die Vorrichtung (Elektrolysezelle oder mehrere hintereinandergeschaltete Elektrolysezellen) zur Durchführung des Verfahrens, die mit einem speziellen Flotationsabscheider (Flotationsdekanter) kombiniert ist, sowie die Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens zur Reinigung von Abwässern.

Die Emulsionen, die erfindungsgemäss getrennt werden, sollen pH-Werte im Bereich von 5 bis 10, vorzugsweise im Bereich von 6 bis 8 aufweisen. Durch Zugabe üblicher Base, z. B. Alkalimetallhydroxiden, wie insbesondere Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder Säuren, wie z. B. anorganischen Säuren (Schwefel- oder Salzsäure) oder niedermolekularen organischen Säuren (Essigsäure, Ameisensäure) kann der pH-Wert im angegebenen Bereich eingestellt werden. Die genannten Basen und Säuren werden in der Regel als verdünnte wässrige Lösungen eingesetzt.

Sofern notwendig – wenn z. B. die zwischen Anode und Kathode zu überwindende Spannung zu gross ist – kann man in die Emulsionen zur Verbesserung der Leitfähigkeit noch andere Elektrolyte, insbesondere anorganische Salze (Kochsalz) geben.

Bei dem Öl (den Kohlenwasserstoffen), das (die) sich in den zu trennenden Emulsionen befindet (befinden), kann es sich z. B. um Benzin, leichte und schwere Heizöle, Bohreröle oder Schmieröle handeln, die ausserdem übliche Zusätze enthalten können. So enthalten Bohreröle z. B. zusätzlich Emulgatoren.

Die Tenside, die sich in den ölhaltigen Abwässern (Öl-in-Wasser-Emulsionen) befinden können, sind solche wie sie in handelsüblichen Waschmitteln (Waschpulvern, Waschpasten, Kaltreinigern) zum Einsatz gelangen. Sie sind in der Regel nichtionische oder anionische Verbindungen; sie können aber auch kationisch, amphoter oder zwitterionisch sein.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykolytherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren

und Alkylphenolen in Frage, die etwa 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und etwa 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest oder Alkylphenole enthalten können. Vorzugsweise handelt es sich um Polyglykolätherderivate, in denen die Zahl der Äthylenglykoläthergruppen 5 bis 25 beträgt und deren Kohlenwasserstoffreste sich von geradkettigen, primären Alkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder von Alkylphenolen mit einer geradkettigen, 6 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylkette ableiten. Gegebenenfalls sind die letztgenannten Polyäthylenglykoläther durch Anlagerung von Propylenoxyd, z. B. 3 bis 25 Mol weiter modifiziert.

Weitere nichtionische Tenside sind wasserlösliche 20 bis 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltende Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Äthylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Polyglykol-Einheit 1 bis 5 Äthylenglykoleinheiten. Auch nichtionische Verbindungen vom Typ der langkettigen Aminoxide und Sulfoxide, die gegebenenfalls auch äthoxyliert sein können, werden verwendet.

Die anionischen Tenside sind beispielsweise solche vom Sulfonat- oder Sulfatyp, wie die Alkylbenzolsulfonate mit z. B. 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, insbesondere n-Dodecylbenzolsulfonat, ferner Olefinsulfonate, wie sie z. B. durch Sulfonierung primärer oder sekundärer aliphatischer Monoolefine mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschliessend alkalische oder saure Hydrolyse erhalten werden, sowie Alkylsulfonate mit z. B. vorzugsweise 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, wie sie aus n-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschliessend Hydrolyse bzw. Neutralisation oder durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind. Man verwendet auch α -Sulfofettsäureester sowie primäre und sekundäre Alkylsulfate von höhermolekularen Alkoholen. Weitere Verbindungen dieser Klasse sind die höhermolekularen sulfatierten Teiläther und -ester von mehrwertigen Alkoholen, z. B. deren Alkalisalze oder Monoalkyläther bzw. Monofettsäureester des Glycerinmonoschwefelsäureesters bzw. der 1,2-Dioxypropansulfonsäure. Ferner können Sulfate von äthoxylierten und/oder propoxylierten Fettsäureamiden und Alkylphenolen sowie Fettsäureamide vorhanden sein. Weitere Tenside sind die sulfonierten Benzimidazolderivate sowie Alkaliseifen von Fettsäuren natürlichen oder synthetischen Ursprungs, z. B. die Natriumseife von Kokosfett-, Palmkern- oder Talg fettsäuren.

Amphotere Tenside sind z. B. Derivate von aliphatischen sekundären und tertiären Aminen oder aliphatische Derivate heterocyclischer sekundärer und tertiärer Amine, in denen die aliphatischen Reste gerade oder verzweigt sein können, und worin einer der aliphatischen Reste etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und mindestens ein aliphatischer Rest eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe trägt.

Zwitterionische Tenside sind z. B. Derivate von aliphatischen quaternären Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen, in denen die aliphatischen Reste gerade oder verzweigt sein können, einer der aliphatischen Reste etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und eine dieser Gruppen eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe trägt.

Beispiele für solche Tenside sind Alkylbetaine und insbesondere Alkylsulfobetaine, wie das 3-(N,N-Dimethyl-N-alkylammonium)-propan-1-sulfonat und 3-(N,N-Dimethyl-N-alkylammonium)-2-hydroxypropan-1-sulfonat.

Kationische Tenside sind z. B. Ammoniumsalze mit mindestens einem langkettigen, in der Regel von einer Fettsäure abgeleiteten Rest wie Distearyl dimethylammoniumchlorid,

Stearyl dimethylbenzylammoniumchlorid, Kokosnussalkyl dimethylbenzylammoniumchlorid, Dikokosnussalkyl dimethylammoniumchlorid, Cetylpyridiniumchlorid und Cetyltrimethylammoniumbromid.

Die anionischen Tenside können in Form von Natrium-, Kalium-, und Ammoniumsalze sowie als Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- und Triäthanolamin, vorliegen. Sofern die genannten anionischen und zwitterionischen Verbindungen einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest besitzen, ist dieser bevorzugt geradkettig und kann 8 bis 26, insbesondere 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen. In den Verbindungen mit einem araliphatischen Kohlenwasserstoffrest enthalten die vorzugsweise unverzweigten Alkylketten durchschnittlich etwa 6 bis 18 Kohlenstoffatome.

Als Flockungsmittel (Koaguliermittel), die vor der Elektrolyse den zu reinigenden wässrigen Emulsionen zugesetzt werden können und z. B. in einer Menge von 0,02 bis 0,3 g/l angewendet werden, kommen polymere Verbindungen z. B. auf Cellulosebasis, wie Carboxymethylcellulose oder Methylcellulose; Alginate (Alkalimetallsalze der Algin säure); Gelatine und Gelatinederivate (Pffropfcopolymere aus äthylenisch ungesättigten Monomeren und Gelatine); Kernmehlpräparate (Galactomannane), z. B. Johannisbrotkernmehlpräparate, insbesondere teilweise verätherte Produkte, oder gegebenenfalls auch polymeres Aluminiumchlorid infrage.

Als Flockungsmittel, die gegebenenfalls im erfindungs gemässen Verfahren eingesetzt werden, um die Abscheidung der Ölphase zu erleichtern, eignen sich z. B. Umsetzungsprodukte aus Dicyandiamid, Aminsäuren (insbesondere Ammoniumchlorid) und Formaldehyd im Molverhältnis 1:1:2 wie sie aus der CH-PS 471 803 bekannt sind. Weitere Amine, die in Form ihrer Aminsäuren für die Herstellung der Umsetzungsprodukte geeignet sind, sind aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische Monoamine, wie z. B. Methylamin, Äthylamin, Äthanolamin, Allylamin, n-Propylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, Amylamin, Stearylamin, Oleylamin, Cyclohexylamin, Anilin, p-Aminophenol, Aminopyrimidin oder Aminopyridin. Die Salze können sich von organischen Säuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure, oder vorzugsweise von starken Mineralsäuren wie Salzsäure oder Schwefelsäure ableiten.

Eine weitere geeignete Gruppe von Flockungsmitteln sind z. B. Kondensationsprodukte aus Dicyandiamid oder Dicyandiamidin, gegebenenfalls Harnstoff, Formaldehyd und gegebenenfalls einem Alkylendipolyamin mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Bei den Alkylendipolyaminen handelt es sich z. B. um Tetraäthylenpentamin, Triäthylentetramin, Diäthylentriamin, Äthylendiamin, Propylendiamin oder Butylendiamin.

Geeignete Produkte sind vor allem Formaldehyd-Dicyandiamid-Äthylendiamin- oder Dicyandiamid-Formaldehyd- oder Formaldehyd-Harnstoff-Dicyandiamid-Kondensationsprodukte. Bevorzugte Produkte werden z. B. durch Kondensation von 2 Mol Formaldehyd mit 1 Mol des Umsetzungsproduktes von 2 Mol Dicyandiamid mit 1 Mol Äthylendiamin bzw. dem entsprechenden Säuresalz wie Hydrochlorid erhalten. Andere ebenfalls bevorzugte Produkte werden durch Kondensation von je 1 Mol Harnstoff, Dicyandiamid und Formaldehyd in Gegenwart von Säure wie Salzsäure oder durch Kondensation von 1 Mol Dicyandiamid mit 2 Mol Formaldehyd hergestellt.

Weitere vorteilhafte Produkte werden durch Kondensation von 3 bis 4 Mol Dicyandiamid mit 7 Mol Formaldehyd und 1 Mol des Tetrahydrochlorids von Triäthylentetramins erhalten.

Als Flockungsmittel können ferner auch Metallsalze mehrwertiger Metalle, z. B. Aluminiumsalze, von Fettsäuren mit 12 bis 18, insbesondere 16 bis 18 Kohlenstoffatomen ver-

wendet werden. Diese Metallsalze liegen normalerweise in emulgierter Form vor. Gegebenenfalls können diese Emulsionen Paraffinöl und organische Lösungsmittel enthalten. Geeignet ist ferner auch polymeres Aluminiumchlorid.

Als Flockungsmittel geeignet sind auch Polymere auf z. B. (Meth)acrylsäure/(Meth)acrylamidbasis, die kationisch, anionisch oder neutral sein können. Die Molekulargewichte dieser Polymeren liegen etwa im Bereich von 10^5 bis 10^9 . Kationische Vertreter sind z. B. Copolymere aus (Meth)acryloxyalkylen(C_1 – C_4)trialkyl(C_1 – C_2)ammoniumsalzen (Halogeneniden, Methosulfaten) und (Meth)acrylamid, sowie gegebenenfalls weiteren äthylenisch ungesättigten Comonomeren (Acrylnitril), wie das Copolymer aus 90 Mol% Methacryloxyäthyltrimethylammoniumchlorid und 10 Mol% Acrylamid mit einem Molekulargewicht von etwa $6 \cdot 10^6$.

Typische anionische Vertreter sind (Meth)acrylsäure (bzw. deren Alkalimetallsalze)/(Meth)acrylamid-Copolymere oder Copolymere aus diesen Monomeren und weiteren äthylenisch ungesättigten Comonomeren (Acrylnitril), wie z. B. Copolymere aus 35 Mol% Methacrylsäure und 65 Mol% Acrylamid ($MG 1,5 \cdot 10^7$) oder aus 10 Mol% (Meth)acrylsäure und 90 Mol% Acrylamid ($MG 0,5$ – $1 \cdot 10^7$). Polyacrylamide mit Molgewichten zwischen 10^6 und 10^8 sind geeignete nichtionische Flockungsmittel.

Die erfindungsgemäss verwendeten Flockungsmittel können auch in Kombination mit anderen Flockungsmitteln eingesetzt werden.

Die Menge Flockungsmittel (berechnet als Wirksubstanz) pro Liter Öl-in-Wasser-Emulsion beträgt etwa 0,1 bis 100 mg/l, insbesondere 0,1 bis 50 und vorzugsweise 0,1 bis 10 mg/l.

Typische Gebrauchsmengen können zwischen 1 und 50 mg/l liegen.

Die Flockungsmittel werden in der Regel nach Beendigung der Elektrolyse in die zu trennenden Emulsionen (zu reinigenden Abwässer) gegeben, um die Ölphase zu verdichten und eine Abscheidung zu erleichtern.

Das Elektrodenmaterial zur Durchführung der Elektrolyse besteht aus üblichen hierfür geeigneten Materialien. So besteht die Anode, die als Inert- oder Opferanode ausgebildet sein kann, z. B. aus Graphit, (Inertanode), Eisen oder Aluminium, während die Kathode in der Regel aus Graphit oder Eisen besteht.

Die Bedingungen zur Durchführung der Elektrolyse hängen von der Art der Emulsionen und auch vom Elektrodenmaterial ab. Im allgemeinen wird die Elektrolyse jedoch bei einer Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden von 1,5 bzw. 1,8 bis 20 Volt und bei einer Stromstärke von 10 bis 100 mA pro cm^2 Elektrodenfläche durchgeführt.

Der Abstand der Elektroden beträgt etwa 0,5 bis 2,5 cm, vorzugsweise 1,5 cm.

Für die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens kann z. B. die in Figur 1 beschriebene Vorrichtung verwendet werden.

Eine Pumpe pumpt die Öl-in-Wasser Emulsion (Abwasser) von unten nach oben durch ein als Kathode geschaltetes Eisenrohr in welchem die Anode konzentrisch eingesetzt ist. Die Anode kann als Inertanode (z. B. Graphit) oder als Opferanode (z. B. Aluminium oder Eisen) ausgebildet sein.

Durchflussmengen von etwa 2 bis 20 l/Stunde sind in Elektrolysezellen möglich, in denen die Kathode ein Rohr von etwa 80 cm Länge und 3 cm Durchmesser ist und die Anode einen Durchmesser von etwa 2 cm hat und etwa 100 cm lang ist. Durchflussmengen von etwa 1000 bis 10 000 l/Stunde sind möglich, wenn die Elektrolysezellen folgende Abmessungen aufweisen: Kathode – Länge etwa 150 cm, Durchmesser etwa 8 cm; Anode – Länge 170 cm, Durchmesser etwa 6 cm.

Falls die Anode als Opferanode eingesetzt wird, geht diese als Metallhydroxid in Lösung wobei das Zeta-Potential der dispersen Lösung gegen Null strebt. Bei diesem Vorgang wird die Emulsion gebrochen. An der Kathode entsteht bei Spannungen über 1,5, z. B. bei 1,8 oder 2 Volt Wasserstoff, der sich am gebildeten Ölschlamm anlagert und diesen zur Flotation bewegt. Die Flotation kann verbessert und die mögliche Ablagerung von Elektrolyseprodukten auf der Oberfläche der Elektroden verhindert werden, wenn während der Elektrolyse Luft in das Elektrolysegefäß eingeblasen wird.

Durch Hintereinanderschalten zweier oder mehrerer solcher Elektrolysezellen kann der Trenneffekt verbessert werden, insbesondere dann, wenn das Anodenmaterial beider Zellen voneinander verschieden ist (z. B. Austausch einer Aluminiumanode durch eine Eisenanode). Die Abscheidung des Ölschlammes kann nach jeder Elektrolysestufe oder nur einmal nach Beendigung der Elektrolyse erfolgen.

Das Abwasser besteht nach dem Verlassen des Elektrolyseurs aus einem Zweiphasengemisch, der wässrigen, entöltten Lösung einerseits und dem Agglomerat feinsten, ölhaltiger Schlammflocken andererseits. Letztere können durch Zugabe geeigneter Flockungshilfsmittel zu Grossflocken verdichtet werden.

Die entstandenen Ölflocken lassen sich ohne Mühe in einem Flotationsdekanter abscheiden. Figur 2 zeigt diesen Flotationsdekanter.

Das Schlamm/Wassergemisch strömt durch ein inneres Rohr (1), welches konzentrisch in ein zweites äusseres Rohr (2) gestellt ist. In diesem äusseren Rohr stellt sich ein Wasserniveau auf die Höhe des Niveaurohrs (3) ein. Der Schlamm strömt, getrieben durch den Wasserstoff, zur Wasseroberfläche, baut sich dort auf, verliert dabei teilweise sein Wasser, überquillt in den geeigneten, kragenförmigen Ausguss (4) und wird aufgefangen. Das vom Schlamm befreite, geklärte Abwasser verlässt das System über das Niveaurrohr (3).

Die Bestimmung des im Abwasser vorhandenen Ölgehalts vor und nach der Elektrolyse kann wie folgt durchgeführt werden.

Die zu bestimmende Probe wird mit Chloroform extrahiert und der Rückstand soweit wie nötig eingeeengt.

Im Infrarotspektrum kann bei einer Wellenzahl von 2935 cm^{-1} ein für aliphatische Öle typisches Absorptionsmaximum ausgemessen werden, dessen Extinktionswert mit genügender Genauigkeit dem Ölgehalt proportional ist.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist z. B. zur Trennung von Öl-in-Wasser Emulsionen geeignet, die 10 bis 2000 ppm, vorzugsweise 10 bis 1000 bzw. 50 bis 1000 ppm Öl oder öli-ger Substanzen und 100 bis 5000 ppm eines Tensids enthalten.

Die Wirksamkeit des Verfahrens ist ausgezeichnet, in dem gleichzeitig Öl (öhlaltige Substanzen) und Tenside aus (Ab)wässern entfernt werden können, und man z. B. den Ölgehalt auf Werte bis unter 1 ppm senken kann.

In den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1:

100 Liter einer Ölemulsion, die 50 ppm Heizöl und 100 ppm eines Tensidgemisches aus nichtionischen und anionischen Tensiden, enthält und durch Zugabe von wässriger Natriumhydroxid/Natriumchloridlösung auf einen pH-Wert von 8 eingestellt ist, wird durch eine Elektrolysezelle gemäss Figur 1 (Durchfluss 4,3 Liter/Stunde) gepumpt, deren Kathode aus einem Eisenrohr von 1 m Länge besteht, dessen Innendurchmesser 4 cm beträgt. Als Anode dient ein Eisen-

stab von 95 cm Länge und 2 cm Durchmesser. Diese Anode ist konzentrisch und isoliert in das Eisenrohr eingesetzt. Die zu separierende Emulsion wird von unten nach oben durch die Elektrolysezelle gepumpt. Auf der Zelle lastet ein Gleichstrom von 20 mA/cm²; die Spannung beträgt hierbei 3 Volt. Die die Zelle verlassende Lösung besteht aus einem Zweiphasengemisch: Dem geklärten Abwasser einerseits und darauf schwimmend dem Ölschlamm andererseits. Das geklärte Abwasser weist einen Restölgehalt von weniger als 1 ppm auf. Der Ölschlamm wird abdekantiert. Er weist noch einen Wassergehalt von 95% auf.

Beispiel 2:

a) 10 l Bohröl, das aus 0,5 l handelsüblichem Konzentrat und 9,5 l Wasser hergestellt wird, wird mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 7 gebracht und hierauf mit 4 l/Stunde durch die im Beispiel 1 beschriebene Elektrolyseapparatur gepumpt. Die Anode besteht aus einem Aluminiumstab. Der auf den Elektroden lastende Gleichstrom beträgt 80 mA/cm² bei etwa 10 Volt Spannung. Aus der Zelle tritt ein absolut klares, leicht grünlich verfärbtes Abwasser, dessen Restölgehalt unter 10 ppm liegt. Auf dem geklärten Abwasser schwimmt ein dicker Ölschlamm, der abdekantiert wird.

b) Wird das unter a) erwähnte Bohröl nach dem Durchgang durch die erste Elektrolysezelle durch eine zweite Zelle gepumpt, deren Anode aus Eisen besteht und auf welcher ein Gleichstrom von 10 mA/cm² und eine Spannung von 8 Volt lastet, so wird ein Abwasser mit einem Ölgehalt unter 2 ppm erhalten. Der Ölschlamm wird wieder abdekantiert.

Beispiel 3:

Die Ölemulsion gemäss Beispiel 1 wird unter den dort angegebenen Bedingungen in einer Elektrolysezelle elektrolysiert, die als Anode einen Aluminiumstab enthält. Der Durchsatz beträgt 2,3 l/Stunde. Das geklärte Abwasser weist einen Restölgehalt von weniger als 10 ppm auf. Der Ölschlamm wird abdekantiert.

Beispiel 4:

Eine Ölemulsion mit einem Gehalt von 200 ppm Heizöl wird unter folgenden Bedingungen in einer Elektrolysezelle, die als Anode einen Aluminiumstab enthält (sonst identisch wie in Beispiel 1 ist) elektrolysiert:

Stromstärke:	40 mA/cm ²
Spannung:	16,5 Volt
pH-Wert:	6,0
Durchsatz:	6 l/Stunde.

Zur Verbesserung der Abscheidung des Öls wird 1 g/l eines Flockungsmittels (Kondensationsprodukt aus Dicyandiamid, Ammoniumchlorid und Formaldehyd) in die Ölemulsion gegeben. Das geklärte Abwasser hat einen Restölgehalt von weniger als 25 ppm. Der mit dem Flockungsmittel verdichtete Ölschlamm wird abdekantiert.

Beispiel 5:

Eine Ölemulsion mit einem Gehalt von 30 000 ppm Schneid-/Bohröl wird mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert

von 6,6 gebracht und mit Koaguliermittel (0,14 g Carboxymethylcellulose-Natriumsalz und 0,005 g eines Kondensationsproduktes aus Dicyandiamid, Ammoniumchlorid und Formaldehyd, Molverhältnis 1:1:2, pro Liter Emulsion) und Natriumchlorid (1,5 g pro Liter Emulsion) versetzt. Hierauf wird die Emulsion durch eine Elektrolysezelle gemäss Figur 1 (Durchfluss 50 l/h) gepumpt, deren Kathode aus einem Stahlrohr von 120 cm Länge besteht, dessen Innendurchmesser 5 cm beträgt. Als Anode dient ein Aluminiumstab von 125 cm Länge und 4 cm Durchmesser. An die Elektroden wird ein pulsierender Gleichstrom von 26 A/7 V angelegt. Zur Verbesserung der Abscheidung der im Elektrolyseur gebildeten Flocken werden 0,26 g eines polymeren Aluminiumchlorids (Gehalt: 15%, als Al₂O₃ bestimmt) pro Liter Emulsion zudosiert. Am Auslauf des Dekanters (Figur 2) fliesst das gereinigte Wasser mit einem Restölgehalt von 15 ppm (Tetrachlorkohlenstoff-Extrakt photometrisch bestimmt) aus.

Als Koaguliermittel kann man auch Natriumalginat, Gelatine oder Kernmehlather verwenden.

Beispiel 6:

Es wird wie in Beispiel 5 verfahren, wobei als Koaguliermittel 0,14 g/l eines teilweise verätherten Johannisbrotkernmehls und als Flockungsmittel 0,19 g/l eines Copolymers aus 90 Mol% Methacryloxyäthyltrimethylammoniumchlorid und 10 Mol% Acrylamid (MG - 6 · 10⁶) eingesetzt werden. Der Restölgehalt beträgt 18 ppm.

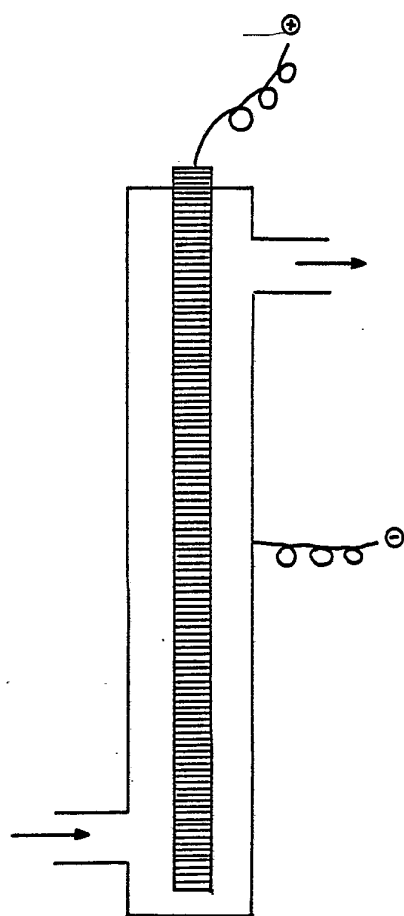
Beispiel 7:

Es wird wie in Beispiel 5 verfahren, wobei die zu trennende Öl-in-Wasseremulsion aus einem Abwasser des Automobilgewerbes (10 000 ppm Mineralöle und Tenside) besteht, das mit Natriumcarbonat auf einen pH-Wert von 7 gestellt wurde.

Als Koaguliermittel wird pro Liter Emulsion 0,14 g eines teilweise verätherten Johannisbrotkernmehls eingesetzt. Als Flockungsmittel wird 0,07 g/l Emulsion eines Copolymeres aus 90 Mol% Acrylamid und 10 Mol% Acrylsäure (MG - 10⁷) verwendet. Der Restölgehalt beträgt 14 ppm.

Beispiel 8:

Eine Ölemulsion mit einem Gehalt von 10 000 ppm Schneid-/Bohröl wird mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 6,6 gebracht und mit Koaguliermittel (0,024 g Carboxymethylcellulose-Natriumsalz pro Liter Emulsion) und Natriumchlorid (2,5 g pro Liter Emulsion) versetzt. Hierauf wird die Emulsion durch 2 in Serie geschaltete Elektrolysezellen gemäss Figur 1, wie sie in Beispiel 5 beschrieben ist (Durchfluss 100 l/h), gepumpt. An die Elektroden wird ein pulsierender Gleichstrom von 30 A/8 V angelegt. Zur Verbesserung der Abscheidung der gebildeten Flocken werden 903 g eines Copolymers aus 90 Mol% Methacryloxyäthyltrimethylammoniumchlorid und 10 Mol% Acrylamid (MG - 6 · 10⁶) pro Liter Emulsion zudosiert. Das gereinigte Wasser hat einen Restölgehalt von 20 ppm (Tetrachlorkohlenstoff-Extrakt photometrisch bestimmt).

Fig. 1**Fig. 2**