



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 226 481 A1

4(51) B 01 D 17/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 01 D / 261 555 3	(22)	02.04.84	(44)	28.08.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Härtolwerk Magdeburg, 3019 Magdeburg, Havelstraße 4a, DD

(72) Brandenburg, Wolfgang, Obering.; Evers, Jürgen, Dr. rer. nat.; Arndt, Klaus-Dieter; Dipl.-Ing.; Klose, Wiltrud, Dr. rer. nat.; Gille, Gudrun; Borner, Gerlind; Popp, Peter; Jaeger, Werner, Dr. rer. nat.; Hahn, Mathias, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Emulsionsspaltung von Fett- bzw. Öl-in-Wasser-Emulsionen

(57) Das Verfahren dient zur Spaltung von Fett- oder Öl-in-Wasser-Emulsionen durch Zugabe geringer Mengen von hochmolekularem Poly-dimethyl-ammoniumchlorid bzw. Poly-(vinyl-)benzyl-trimethyl-ammoniumchlorid, deren demulgierende Wirkung durch die Zugabe von anorganischen Salzen etwas verstärkt wird. Die ölige Phase rahmt bei diesem Verfahren in einigen Stunden weitgehend vollständig auf, so daß diese aus einem Behälter durch eine Überlaufvorrichtung gewonnen werden kann. Die ölfreie wäßrige Phase kann je nach Salzgehalt anderweitig verwendet werden.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **226 481 A1**

4(51) B 01 D 17/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 D / 261 555 3

(22) 02.04.84

(44) 28.08.85

(71) VEB Hartolwerk Magdeburg, 3019 Magdeburg, Havelstraße 4a, DD

(72) Brandenburg, Wolfgang, Obering.; Evers, Jürgen, Dr. rer. nat.; Arndt, Klaus-Dieter; Dipl.-Ing.; Klose, Wiltrud, Dr. rer. nat.; Gille, Gudrun; Borner, Gerlind; Popp, Peter; Jaeger, Werner, Dr. rer. nat.; Hahn, Mathias, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Emulsionsspaltung von Fett- bzw. Öl-in-Wasser-Emulsionen

(57) Das Verfahren dient zur Spaltung von Fett- oder Öl-in-Wasser-Emulsionen durch Zugabe geringer Mengen von hochmolekularem Poly-dimethyl-ammoniumchlorid bzw. Poly-(vinyl-)benzyl-trimethyl-ammoniumchlorid, deren demulgierende Wirkung durch die Zugabe von anorganischen Salzen etwas verstärkt wird. Die ölige Phase rahmt bei diesem Verfahren in einigen Stunden weitgehend vollständig auf, so daß diese aus einem Behälter durch eine Überlaufvorrichtung gewonnen werden kann. Die ölfreie wäßrige Phase kann je nach Salzgehalt anderweitig verwendet werden.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Zur PS Nr. *226.481*...

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Emulsionsspaltung von Fett- bzw. Öl-in-Wasser-Emulsionen, bestehend aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfractionen, einschließlich Zusatzstoffen, wie Emulgatoren, Antioxidantien, Inhibitoren u. a., **dadurch gekennzeichnet**, daß der Emulsion bei Temperaturen bis 70°C hochmolekulares Poly-dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid (Poly-DMDAAC) oder Poly-(vinyl-)benzyl-trimethyl-ammoniumchlorid (Poly-VBTMAC) in einer Konzentration von 0,1 bis 5000 mg/l evtl. unter Rühren zugegeben und damit eine vollständige Aufrauhmung des Öls, gegebenenfalls beschleunigt durch Einblasen von Luft bzw. Dampf, bei völliger Ölfreiheit der wäßrigen Phase erreicht wird und somit die gebräuchlichen Methoden zur Phasenabtrennung Anwendung finden können.
2. Verfahren zur Emulsionsspaltung gemäß Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Poly-DMDAAC mit Molmassen $M > 40000$ g/mol, vorzugsweise $M > 100000$ g/mol verwendet wird, das durch Polymerisation mit Persulfat-Amin-Initiatoren hergestellt wird.
3. Verfahren zur Emulsionsspaltung gemäß Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Emulsion zusätzlich Lösungen von Alkali- oder Erdalkalisalzen bzw. Eisen- oder Aluminiumsalzen oder Lösungen von Silikaten verschiedener Konzentration zugegeben und gegebenenfalls zur Weiterverarbeitung des aufgerahten Öles anhaftende Salzlösungen mit Brauchwasser oder Deionat ausgewaschen werden.
4. Verfahren zur Emulsionsspaltung gemäß Punkt 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Emulsionen aus definierten organischen Verbindungen, wie höheren Alkoholen, Estern, Fettsäuren oder deren Gemischen u. a. bestehen.
5. Verfahren zur Emulsionsspaltung gemäß Punkt 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Emulsionen aus Glycerinspaltwasser, Waschlaugen zur Entfettung von Metalloberflächen, ölhaltigen Kondensaten, Abwässern der Fettsäureindustrie, Abwässern aus der Verarbeitung tierischer oder pflanzlicher Produkte, Abwässern der Lackindustrie oder Abwässern der Brauereien und Brennereien bestehen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das Verfahren kann in jedem Betrieb angewandt werden, in dem Fett-in-Wasser- bzw. Öl-in-Wasser-Emulsionen anfallen, wie z. B. in Verdichterstationen, im Wasser-Dampf-Kondensat-Kreislauf, bei der mechanischen Bearbeitung von Metallen, wie Schneiden, Bohren, bei der Entfettung von Metalloberflächen oder in Schlachthöfen bzw. Tierkörperverarbeitungsbetrieben. Es ist nach diesem Verfahren möglich, die Ölphase ohne Zwischenbehandlung nach entsprechender Aufrauhzeit bei Arbeitstemperatur sofort aus dem Behälterüberlauf abzuziehen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Emulsionsspaltung ist eine Vielzahl von Verfahren bekannt. Alle Verfahren, bei denen Salze, Säuren, Fällungs- und Fällungshilfsmittel zugegeben werden, wie z. B. in DD 48573, führen z. T. zur Flockung von grobdispersen Substanzen, die die Öle bzw. Fette adsorbieren bzw. okkludieren. Dies führt zur Abtrennung einer Feststoff- von einer wäßrigen Phase durch Sedimentation und/oder Filtration. Damit ist ein hoher apparativer Aufwand und der Verlust des Öls verbunden, das z. B. mit der Feststoffphase auf Halde deponiert werden muß.

Auch bei den Adsorptionsverfahren z. B. DE 2723961 können Öle nur sehr aufwendig zurückgewonnen werden. Außerdem sind teure Adsorbentien, wie A-Konle, Schwefel, Aluminiumoxid, hochdisperse Kieselsäure oder Ionenaustauscher notwendig.

Der Einsatz von billiger Elektrofilterasche gemäß DD 120590 und 125034 vermindert den Verfahrensaufwand nicht.

Die Verdampfungsverfahren ermöglichen zwar die Rückgewinnung der Öle, sind aber sehr energieaufwendig.

Auch das Zentrifugieren oder die Ultrafiltration z. B. DE 2528990 oder DE 2546579 sind ökonomisch noch nicht vertretbar.

Die Flotation ist in den meisten Fällen mit Zusatzstoffen verbunden, aus denen sich das Öl schwer abtrennen läßt.

Bekannt sind auch Verfahren zur Spaltung in Öl-in-Wasser-Emulsionen, in denen die Aufrauhmung durch Zusatz von wasserlöslichen Polymeren erreicht wird. Beispiele hierfür sind die US-PS 3730906 und US-PS 3699051, wo nichtionogene wasserlösliche Polymere Anwendung finden, die US-PS 3687845, wo anionische Polyelektrolyte verwendet werden und die US-PS 3830735, US-PS 3591520, US-PS 3585148 oder US-PS 2771462, wo kationische Polymere eingesetzt werden.

Alle diese Verfahren führen jedoch nicht zu hocheffektiven Trennprozessen und sind nicht universell für alle Öl-in-Wasser-Emulsionen anwendbar.

In der US-PS 3691086 wird deshalb versucht, eine Optimierung dahingehend zu erreichen, daß den kationischen Polyelektrolyten, z. B. Poly-Dialkyl-diallyl-ammoniumsalzen, Primärflockungsmittel, wie Aluminiumsulfat, Eisensalze und/oder Silica-Sol zugesetzt werden. Dies verbessert zwar die Trenneffektivität, hat jedoch den Nachteil, daß ein Schlamm resultiert und somit eine zusätzliche technologische Stufe zur Schlammabtrennung erfordert, was den Prozeß deshalb wesentlich kompliziert und verteuert.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu entwickeln, in dem die organischen Substanzen der Öl- bzw. Fettphase weitgehend vollständig zurückgewonnen werden können. Dabei entsteht eine schlammfreie wäßrige Phase, deren Anteile organischer Salze weit unter den üblichen Einlaufwerten des Vorfluters liegen. Es ist vorgesehen, daß durch das Verfahren das Öl bzw. Fett aufrauhmt und damit abgetrennt werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu finden, bei dem sich durch Zugabe eines geeigneten wasserlöslichen Polymeren und vorzugsweise ohne weiteren Zusatz von Primärflockungsmitteln weitgehend ohne Temperaturerhöhung eine vollständige Aufrauhmung einer Öl- bzw. Fettphase ergibt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Emulsionsspaltung in eine Öl- und eine Wasserphase durch Zugabe von hochmolekularem Poly-dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid (Poly-DMDAAC) mit Molmassen $M > 40000$ g/mol, vorzugsweise $M > 100000$ g/mol, hergestellt z. B. nach DD 156979, oder Poly-(vinyl-)benzyl-trimethyl-ammoniumchlorid (Poly-VBTMAC) erfolgt.

Das Verfahren stellt einen hocheffektiven Trennprozeß dar, der für die Spaltung von allen sogenannten mechanischen Emulsionen und allem Emulsionen, die mit anionischen, nichtionischen oder ampholytischen Emulgatoren bzw. Kombinationen daraus stabilisiert sind, anwendbar ist.

Die Polymere werden in einer Konzentration von 0,1 bis 5000 mg/l über eine geeignete Einlaufvorrichtung oder direkt in den Behälter eingegeben. Die Aufrauhmung erfolgt ohne aufwendige Energiezufuhr je nach Stabilität der Emulsion. Sie ist nach wenigen Stunden, maximal nach 24h, beendet.

Im Behälter wird bei einigen Emulsionen zur Beschleunigung der Phasentrennung leicht gerührt.

Bei anderen stabilen Emulsionen kann in einigen Fällen von unten in den Behälter Luft oder Dampf vorsichtig eingeblasen werden, um die Aufrauhmung zu beschleunigen.

Bei sehr stabilen Emulsionen wird die Demulgierung neben dem Zusatz von geeigneten wasserlöslichen Polymeren in einer 2. Trennstufe durch Alkali- bzw. Erdalkalisalze oder durch Eisen- bzw. Aluminiumsalze und/oder wäßrige Lösungen von Silikaten etwas verbessert.

Zur Gewinnung der Öl- bzw. Fettphase wurde ein einfacher Behälterüberlauf gewählt.

Zum besseren Verständnis der Darlegungen werden folgende Beispiele angeführt.

Beispiel 1

Viele Emulsionen lassen sich durch den Zusatz geeigneter Elektrolyte spalten. So gelingt es z. B. glatt, eine frische, d. h. noch nicht benutzte Bohrölemulsion, die unverseifte Öle als Emulgator enthält, durch Zusatz von Magnesiumchlorid zu spalten. Hierzu werden

- 200 ml einer frischen Bohrölemulsion in einem Becherglas unter Rühren mit 5 ml einer 10%igen Magnesiumchloridlösung versetzt und 15 min langsam nachgerührt.

- Am Ende der nun folgenden Aufrauhzeit von 2 Stunden läßt sich die abgeschiedene Ölschicht von der klaren wäßrigen Phase sauber abtrennen.

- Werden jedoch statt frischer Bohrölemulsion

- 200 ml einer verbrauchten Bohrölemulsion (Bohrölemulsionen gewinnen bekanntlich während ihrer Benutzung deutlich an Stabilität) in einem Becherglas mit den unterschiedlichsten Mengen der obengenannten Magnesiumchloridlösung versetzt, so bleibt die Emulsion in jedem Fall stabil. Der Zusatz von Magnesiumchlorid bleibt hier ohne Effekt, denn es kommt auch nicht zur Abscheidung der geringsten Ölmenge.

Beispiel 2

Zu 10 l einer verbrauchten Bohrölemulsion (stabilisiert mit anionischen Emulgatoren) wird eine Lösung von 2 g Poly-DMDAAC in 100 ml Wasser gegeben. Während der Zugabe der Polyelektrolytlösung wird stark gerührt und nach beendeter Zugabe noch 20 min weitergerührt.

Wenn die Rührphase abgeschlossen ist, beginnt das Öl aufzurahmen. Der Aufrauhvorgang ist nach 2 Stunden beendet, und die Ölphase wird von der klaren wäßrigen Phase abgetrennt.

Beispiel 3

2 l einer verbrauchten Bohrölemulsion (mit anionischen und nichtionischen Emulgatoren im Verhältnis 1:1 stabilisiert) werden unter gutem Rühren mit einer Lösung von 0,5 g Poly-DMDAAC ($M = 80\,000\text{ g/mol}$) in 50 ml Wasser versetzt. Nach beendeter Zugabe wird noch 20 min nachgerührt. Nun wird die Emulsion zur Auftrennung in die ölige und die wäßrige Phase ohne Rühren stehen gelassen. Nach wenigen Stunden ist das Öl aufgerahmt und wird von der klaren wäßrigen Phase abgetrennt.

(Werden statt der benötigten 0,5 g Poly-DMDAAC nur 0,35 g zugesetzt bzw. wird durch die Zugabe von 0,7 g Poly-DMDAAC überdosiert, so scheidet sich zwar eine Ölphase ab, aber die wäßrige Phase bleibt trüb, ist nicht ölfrei.)

Beispiel 4

Es werden 2 l der gleichen Emulsion wie im Beispiel 3 eingesetzt und unter gutem Rühren mit einer Lösung von 0,8 g Poly-DMDAAC ($M = 10\,000\text{ g/mol}$) in 80 ml Wasser versetzt. Dann wird 20 min langsam nachgerührt.

Nach wenigen Stunden ist das Öl aufgerahmt und wird von der klaren wäßrigen Phase abgetrennt. (Werden statt der benötigten 0,8 g Poly-DMDAAC nur 0,6 g eingesetzt bzw. wird durch Zugabe von 1 g Poly-DMDAAC überdosiert, so scheidet sich zwar auch eine Ölphase ab, aber die wäßrige Phase bleibt trüb, ist nicht ölfrei.)

Beispiel 5

In einem Kessel werden 100 l einer Öl-in-Wasser-Emulsion vorgelegt und unter kräftigem Rühren mit 30 ml einer 1%igen wäßrigen Lösung von Poly-DMDAAC versetzt. Es wird 20 min schwach nachgerührt. In der nun folgenden Aufrauhphase von 30 min scheidet sich die Ölphase von der klaren wäßrigen Phase ab.

Der Flüssigkeitspegel wird durch Wasserzulauf angehoben und die Ölphase aus dem Gefäßüberlauf abgelassen.

Als Emulsion wurde ein Kondensat verwendet, wie es beim Betrieb von ölgeschmierten Großluftverdichtern anfällt. Solche Öle enthalten Bestandteile mit Emulgatorwirkung.

Beispiel 6

In einem Becherglas wird zu 250 ml eines ölhaltigen Kondensates aus einem Industriekraftwerk eine wäßrige Lösung von Polydimethyl-diallyl-ammoniumchlorid zugesetzt, bis eine Konzentration von 0,5 mg/l erreicht ist. Nach 15 h ist ohne weitere Behandlung die Aufrauhmung der Ölphase wie im Beispiel 5 beendet.

Beispiel 7

1 l sogen. Darmkrazwasser, wie es in Schlachthöfen anfällt, wird unter gutem Rühren mit 30 mg Poly-DMDAAC, das in 3 ml Wasser gelöst ist, versetzt. Nach einer Aufrauhzeit von 30 min haben sich alle Fetteilchen zu einer lockeren Fettschicht vereinigt, die von der klaren wäßrigen Phase abgetrennt wird.

Beispiel 8

1 l sogen. Blutwasser, wie es in Schlachthöfen anfällt, wird unter gutem Rühren mit 60 mg Poly-DMDAAC (gelöst in 5 ml Wasser) versetzt. 30 min nach Beendigung des Rührvorganges hat sich eine lockere Schicht, die neben den Fettanteilen auch die Eiweißanteile des Blutwassers enthält, von der klaren wäßrigen Phase abgetrennt.

Beispiel 9

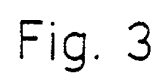
Zu 100 ml Frischmilch werden unter gutem Rühren 280 mg Poly-DMDAAC, das in Wasser gelöst ist, gegeben. Danach wird noch 10 min langsam weitergerührt. Aus der nun nicht mehr bewegten Flüssigkeit scheiden sich das Butterfett und das Eiweiß der Milch gemeinsam ab. Die überstehende klar durchsichtige wäßrige Phase ist frei von Fett und Eiweiß.

Beispiel 10

In einem Becherglas wird zu 250 ml einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion eine wäßrige Lösung von Poly-dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid zugesetzt, bis eine Konzentration von 100 mg/l erreicht ist. Bis zu einer Standzeit von 24 h tritt keine Aufrahmung ein. Nach Zusatz einer wäßrigen Lösung von Magnesiumchlorid bis zu einer Konzentration von 300 mg/l unter Rühren, ist nach 20 Minuten die Aufrahmung des Öles beendet.

Beispiel 11

2 l einer verbrauchten Schneidöl-Emulsion werden mit 0,7 g Poly-VBTMAC (gelöst in 70 ml Wasser) unter starkem Rühren versetzt. Es wird 20 min schwach nachgerührt. Dann wird die Emulsion zum Aufrahmen gestellt. Nach etwa 2 h war die Ölphase von der klaren wäßrigen Phase abgeschieden.



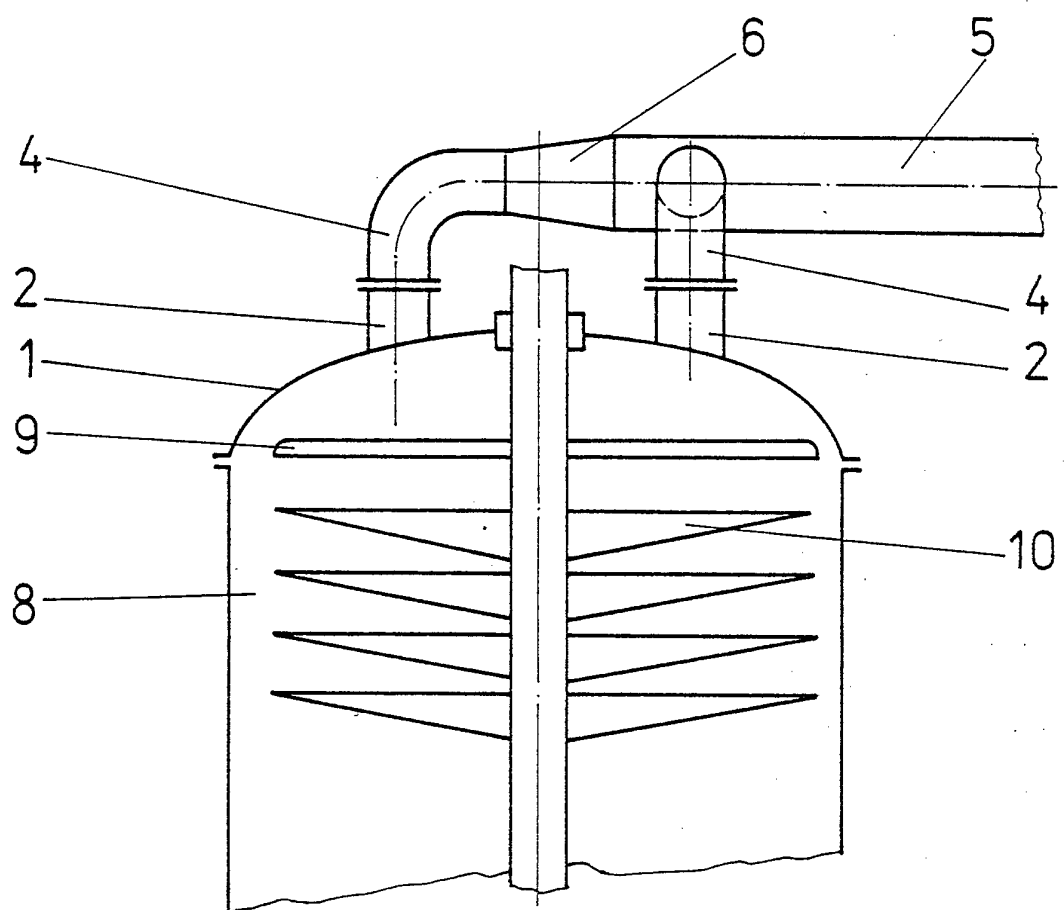


Fig. 1

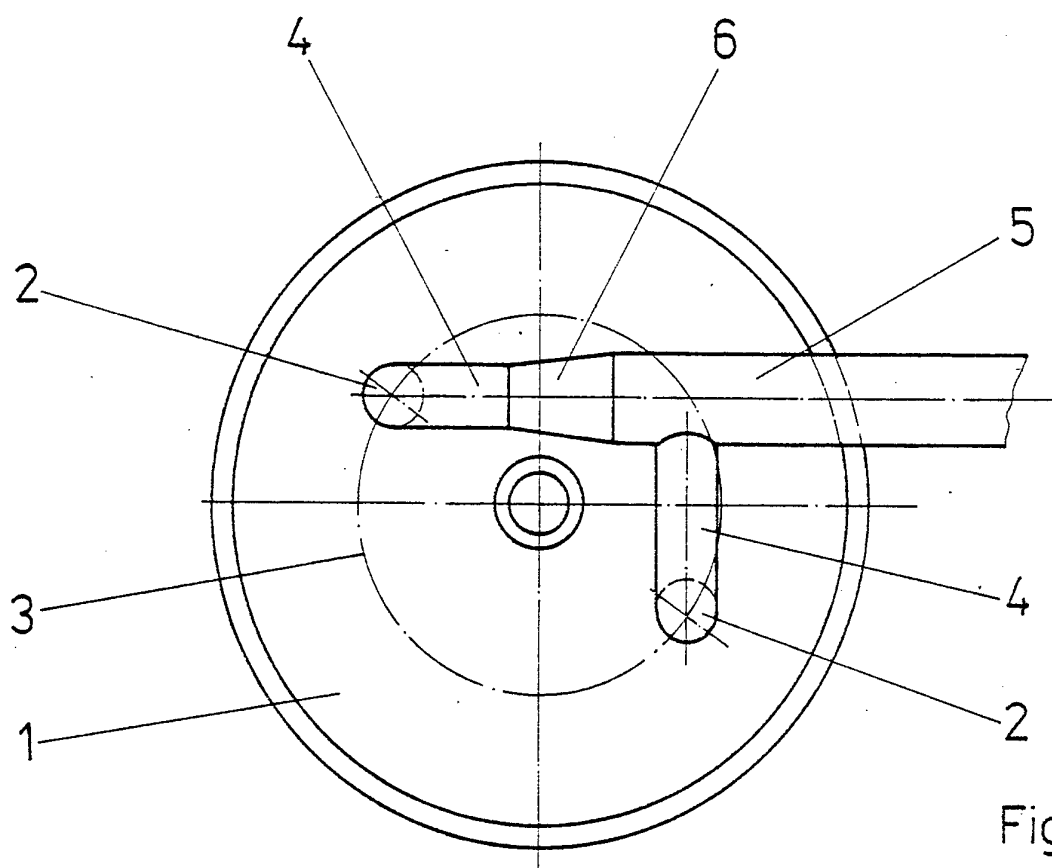


Fig. 2