



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 192 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 23 G 5/00  
C 23 G 1/24

DEUTSCHES PATENTAMT

---

(21) DD C 23 G / 290 262 3 (22) 15.05.86 (45) 13.02.92

---

- (71) Forschungsinstitut für Aufbereitung, Straße des Friedens 40, O - 9200 Freiberg, DE  
(72) Klinger, Siegfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kretschmer, Gerhard; Scheer, Eberhard, Dipl.-Ing., DE  
(73) Forschungsinstitut für Aufbereitung, Straße des Friedens 40, O - 9200 Freiberg; Metallaufbereitung, Herzbergstraße 35, O - 1130 Berlin, DE  
(74) siehe (71)
- 

(54) Verfahren zur Aufbereitung överschmutzter metallischer Rückstände

---

(55) Ölabtrennung; Waschvorgang; Metalle; Rückstände; Trommelmühle; Schwingmühle; wäßrige  
Waschmittellösung; Waschmittelkombination; Alkylphenylpolyglykolether; Alkylbenzolsulfonat

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung överschmutzter metallischer Rückstände, die vor allem bei der Metallbearbeitung entstehen. Das Verfahren ist zur Ölabtrennung aus Material mit hohem Fein- und Feinstkornanteil und mit sehr hohen Ölgehalten geeignet, wobei Restölgehalte unter 0,5 Ma.-% erreicht werden. Die överschmutzten metallischen Rückstände werden, gegebenenfalls nach Vorentölung und Vorzerkleinerung einem Waschvorgang unterworfen, dann abgetrennt und getrocknet. Erfindungsgemäß wird mindestens ein Waschvorgang mit einer wäßrigen Waschmittellösung in einer Mahlkörper enthaltenden Trommel- oder Schwingmühle durch Betreiben der Mühle bis zu 2 h durchgeführt. Nach Ablassen der verunreinigten Waschmittellösung wird bei Betreiben der Mühle mindestens einmal gespült. Nach Anhalten der Mühle und Absetzen der Rückstände erfolgt ein Ablassen des Spülwassers und nachfolgend ein Austragen der metallischen Rückstände. Als Waschmittel wird die Kombination eines nichtionogenen Tensides mit einem anionenaktiven Tensid eingesetzt.

### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Aufbereitung ölverschmutzter metallischer Rückstände, vorzugsweise bei der Metallbearbeitung entstehender Rückstände, bei dem die ölverschmutzten metallischen Rückstände, gegebenenfalls nach Vorentölung und Vorzerkleinerung einem Waschvorgang mit einer wäßrigen Waschmittellösung unterworfen, dann abgetrennt und getrocknet werden, **gekennzeichnet dadurch**, daß mindestens ein Waschvorgang mit einer wäßrigen Waschmittellösung in einer Mahlkörper enthaltenden Trommel- oder Schwingmühle durch Betreiben der Mühle bis zu 2h durchgeführt wird, nach Ablassen der verunreinigten Waschmittellösung mindestens einmal die Aufgabe einer Spüllösung, ein bis zu 0,5h langes Spülen unter Betreiben der Mühle und nach Anhalten der Mühle und Absetzen der metallischen Rückstände ein Ablassen der verunreinigten Spüllösung und nachfolgend ein Austragen der metallischen Rückstände erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß für den Waschvorgang als Waschmittel die Kombination eines nichtionogenen Tensides mit einem anionenaktiven Tensid eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Waschmittel die Kombination eines Alkylphenylpolyglykoethers mit einem Alkylbenzolsulfonat eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß für den Waschvorgang außer dem Waschmittel noch die den Waschvorgang fördernden Stoffe Natriumpolyphosphate, Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Wasserglas eingesetzt werden.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung ölverschmutzter metallischer Rückstände, bei dem die Ölabtrennung auch aus sehr feinteiligen Materialien mit sehr hohen Ölgehalten möglich ist und die aufbereiteten metallischen Rückstände wiederverwendet werden können. Das Verfahren wird vorzugsweise für Rückstände, die bei der Metallbearbeitung anfallen, verwendet.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Bearbeitung von metallischen Körpern, wie rostfreien Stählen, Schnellarbeitsstählen und dgl., durch spanabhebende Verfahren und Schleifen fallen metallische Rückstände an, die durch die als Kühl- und Bearbeitungshilfsmittel benutzten Öle oder Öl/Wasser-Emulsionen und außerdem durch Abrieb bei der Bearbeitung benutzten Schleifmittel, wie Aluminiumoxid oder Siliciumcarbid, verunreinigt sind. Die Wiederverwendung dieser metallischen Rückstände, beispielsweise durch Einschmelzen, ist wegen der Ölverunreinigungen aus Gründen der technischen Sicherheit, des Arbeits- und Umweltschutzes nicht möglich. Es ist daher erforderlich, das Öl aus den metallischen Rückständen vor dem Einschmelzen zu entfernen. Die in den metallischen Rückständen enthaltenen Schleifmittel werden beim Einschmelzen als Schlacke abgestoßen. Waschverfahren mit wäßrigen Waschmittellösungen zur Entfettung und Reinigung der Oberflächen von Metallgegenständen vor der Anwendung von Oberflächenschutzverfahren, wie dem galvanischen Überziehen mit Metallen und dem Emaillieren, sind bekannt (R. Streeb und R. Hoffmann: Metall-Entfettung und -Reinigung, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ. 1969, DD-PS 32746). Es wurde vorgeschlagen (FR-PS 7628184) ölverschmutzten Metallbruch und Schrott in einer Wascheinrichtung oder einer Zentrifuge mit Waschmittellösungen bis auf einen bestimmten Ölgehalt zu reinigen, bevor das Öl in einem Ofen entfernt und der Schrott durch Heißschmieden bearbeitet wird.

Diese Verfahren können jedoch bei den ölverschmutzten metallischen Rückständen der Metallbearbeitung nicht mit Erfolg angewandt werden, wenn die Metallspäne sehr feinteilig sind. Die stark zerklüfteten Spanteilchen mit Größen unter 2mm werden von einer strömenden Waschmittellösung mitgerissen und das in den Klüften der Mikrospäne anhaftende Öl wird von der Waschmittellösung nicht oder nur mit unzureichender Strömungsgeschwindigkeit erreicht, um seine Adhäsion an der Metalloberfläche aufzuheben. Außerdem setzen sich die feinen Teilchen aufgrund ihrer hohen Dichte leicht an Stellen mit geringer Strömungsgeschwindigkeit der Waschmittellösung ab. Hier kann sich dann infolge der großen Oberfläche der Teilchen das Öl anreichern. Um bei der Reinigung von Eisenspänen mit einer wäßrigen Waschmittellösung auch die Feinanteile mit zu erfassen, wurde vorgeschlagen (DE-OS 2746001, GB-PS 2006830, FR-PS 7829313), nach dem vorteilhafterweise in einer unperforierten Schneckenmühle, Rohrschnecke oder Doppelpaddelschnecke durchgeführten Waschprozeß die feinen Teilchen aus der Waschmittellösung durch Magnetscheidung abzutrennen und sie dann vor dem Trocknen wieder mit den größeren Spänen zu vereinigen. Mit diesem Verfahren gelingt es zwar, die in der Waschmittellösung mit der Strömung transportierten feinen Teilchen zu gewinnen und Ablagerungen mit Ölreicherungen in den genannten Wascheinrichtungen zu verhindern, es wird aber nicht das Problem der Abtrennung der Ölverunreinigungen aus den Klüften der Mikrospäne gelöst. Das Verfahren kann daher nur angewendet werden, wenn der Feinanteil der Eisenspäne in der Größenordnung von höchstens 20 Ma.-% liegt und nach dem Waschen die noch ölhaltigen feinen Teilchen mit den ölfreien groben Spänen gemischt werden, so daß der Gesamtölgehalt des Materials dann unter 1% liegt. Es gelingt jedoch nicht, insgesamt sehr feinteilige metallische Rückstände und Schlämme mit Teilchengrößen unter 2mm und mit hohen Ölgehalten bis 50 Ma.-% nach diesem Verfahren auf Restölgehalte unter 0,5 Ma.-% zu entölen. Außerdem ist das Verfahren nur bei magnetisierbaren Metallspänen einsetzbar.

Weiterhin ist durch das EP 80589 ein „Verfahren und Anlage zur Reinigung von mit fettigen Substanzen, insbesondere Öl, verschmutzten Walzzunder und zur Gewinnung von Erdöl aus ölhaltigen Mineralen“ geschützt, wobei eine Konditionierung von Walzzunder, also Metalloxiden, über sehr kurze Zeiten in einem Mahlaggerat erfolgt, an die sich als Waschprozeß eine Flotation, die vorteilhafterweise in 2 Flotationsstufen stattfindet, anschließt. Der Mahlprozeß dient bei diesem Verfahren nur der aktivierenden kurzzeitigen Vorbehandlung für die Flotation. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß der Waschprozeß in einer Flotationsstufe realisiert wird, der eine Konditionierung in einer Mühle vorgeschaltet ist, also apparativ aufwendig ist.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem es möglich ist, aus ölverschmutzten metallischen Rückständen hohen Fein- und Feinstkornanteils ohne Zwischenklassierung mit geringem apparativen und technologischen Aufwand Öl soweit abzutrennen, daß die metallischen Rückstände in die Metall- und Legierungsherstellung rückgeführt werden können.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren für die Aufbereitung ölverschmutzter metallischer Rückstände durch Behandlung mit wäßriger Waschmittellösung zu entwickeln, das die Ölabtrennung auch aus sehr feinteiligen metallischen Rückständen mit sehr hohen Ölgehalten ermöglicht und Restölgehalte von <0,5 Ma.-% erreicht werden, gleichzeitig sind auch Schleifmittelteilchen zu entfernen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die ölverschmutzten metallischen Rückstände, mindestens einem Waschvorgang mit einer wäßrigen Waschmittellösung in einer Mahlkörper enthaltenden Trommel- oder Schwingmühle durch Betreiben der Mühle bis zu 2h unterworfen werden, nach Ablassen der verunreinigten Waschmittellösung mindestens einmal die Aufgabe einer Spüllösung, ein bis zu 0,5h langes Spülen unter Betreiben der Mühle und nach Anhalten der Mühle und Absetzen der metallischen Rückstände ein Ablassen der verunreinigten Spüllösung und nachfolgend ein Austragen der metallischen Rückstände erfolgt.

Erfindungswesentlich ist auch, daß für den Waschvorgang als Waschmittel die Kombination eines nichtionogenen Tensides mit einem anionenaktiven Tensid eingesetzt wird, speziell die Kombination eines Alkylphenylpolyglykoethers mit einem Alkylbenzolsulfonat.

Weiterhin ist erfindungswesentlich, daß für den Waschvorgang außer dem Waschmittel noch die den Waschvorgang fördernden Stoffe Natriumpolyphosphate, Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Wasserglas eingesetzt werden. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die ölverschmutzten metallischen Rückstände, vorzugsweise bei der Metallbearbeitung entstehende Rückstände, gegebenenfalls nach Vorentülung und Vorzerkleinerung, einem Waschvorgang unterworfen, dann abgetrennt und getrocknet.

Durch die Bewegung der Mahlkörper in der Trommelmühle oder Schwingmühle wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die wäßrige Waschmittellösung durch die engsten Öffnungen und Klüfte auch der feinsten Mikrospan-Teilchen gepreßt und dabei die Adhäsion zwischen dem Öl und der Metalloberfläche aufgehoben. Anschließend wird durch die Waschmittellösung sofort eine relativ stabile Öl/Wasser-Emulsion gebildet, die eine Wiederabscheidung des Öles im feinteiligen Material verhindert. Unterstützt werden diese Vorgänge durch die während des Waschprozesses stattfindende Zerkleinerung von kleinen Spanteilchen, verfilzten Spanagglomeraten sowie von Schleifmittelteilchen, in dem Öleinschlüsse an unzugänglichen Stellen freigelegt werden und sie sich nicht der Einwirkung der Waschmittellösung antziehen können. Die Schleifmittelteilchen werden aufgrund ihrer Sprödigkeit bevorzugt aufgemahlen und in der Waschmittellösung relativ stabil dispergiert. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden sie daher von den viel schneller sedimentierenden Metallteilchen weitgehend abgetrennt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Waschvorgang bereits in der Mühle realisiert, so daß das Nachschalten weiterer zum Waschen geeigneter Apparate, wie beispielsweise im EP 80589 die Flotation, entfallen kann.

Neben der Realisierung des Waschvorganges werden in der Mühle gleichzeitig die Voraussetzungen dafür geschaffen, daß die Öl/Wasser-Emulsion in der verunreinigten Waschmittellösung nicht sofort bricht, sondern stabil bleibt, so daß bei der nachfolgenden Filtration keine Wiederabscheidung des Öls an den Metallteilchen erfolgt und eine Trennung der Öl/Wasser-Emulsion nach dem Filtrationsvorgang erfolgen kann.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispieles näher erläutert.

#### Ausführungsbeispiel

500g Schleifrückstand des Schnellarbeitsstahles X 82 WMo 6.5 mit Korngrößen der Mikrospäne von 20–150µm; Verfilzungsagglomeraten bis 600µm sowie Klumpengebilden und einem Ölgehalt von 35,8 Ma.-% wurden nach Vorzerkleinerung in einer Hammermühle in eine Kugelmühle aufgegeben, in der sich Mahlkugeln vom Durchmesser 10mm mit einem Mahlkörperfüllungsgrad von 40% befanden. In der 1. Waschstufe wurde das Material 60 min bei 40°C mit 2,5l wäßriger Waschmittellösung, die 14g/l Alkylphenylpolyglykoether und 1g/l Alkylbenzolsulfonat enthielt, gewaschen. Nach Absetzen des Feststoffes in der ruhenden Mühle wurde die verunreinigte Waschmittellösung abgezogen und nach Zugabe von 2,5l frischer Waschmittellösung in die Mühle die 2. Waschstufe mit einer Waschkdauer von 10 min durchgeführt. Diesen Waschstufen folgten 2 Spülstufen, in denen der Feststoff jeweils mit 2,5l Wasser 10 min bei 40°C gespült wurde. Danach wurde die Mühle entleert und das metallische Material eingedickt, filtriert und vakuumgetrocknet. Der mit der Extraktionsmethode bestimmte Restölgehalt betrug 0,1 Ma.-%.

**Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind folgende:**

- Die Ölabtrennung aus ölverschmutzten metallischen Rückständen ist sowohl bei größerem als auch bei sehr feinteiligem Material mit Teilchengrößen zwischen 1 µm und 2 mm möglich.
- Es ermöglicht die Abtrennung sehr hoher Ölgehalte bis 50 Ma.-% aus ölverschmutzten metallischen Rückständen, wobei Restölgehalte unter 0,5 Ma.-% erreicht werden.
- Klassiervorgänge und Magnetscheidung sind nicht erforderlich, so daß auch Öl aus unmagnetischen metallischen Rückständen abgetrennt werden kann und der apparative und technologische Aufwand verringert wird.
- Die Schleifmittelteilchen werden von den Metallteilchen weitgehend abgetrennt.