

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162700 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1648/86

(22) Indleveringsdag: 11 apr 1986

(24) Løbedag: 06 aug 1985

(41) Alm. tilgængelig: 10 jun 1986

(44) Fremlagt: 02 dec 1991

(86) International ansøgning nr.: PCT/DE85/00263

(86) International indleveringsdag: 06 aug 1985

(85) Videreførelsesdag: 10 jun 1986

(30) Prioritet: 11 aug 1984 DE 3429612 09 okt 1984 DE 3437055 12 nov 1984 DE 3444074

26 apr 1985 DE 3515095 20 jul 1985 DE 3525963

(71) Ansøger: Edgar *Renzler; Siegstrasse 2; D-5000 Koeln 40, DE

(72) Opfinder: SAMME

(51) Int.Cl.5 B 01 D 17/06
C 02 F 1/461

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

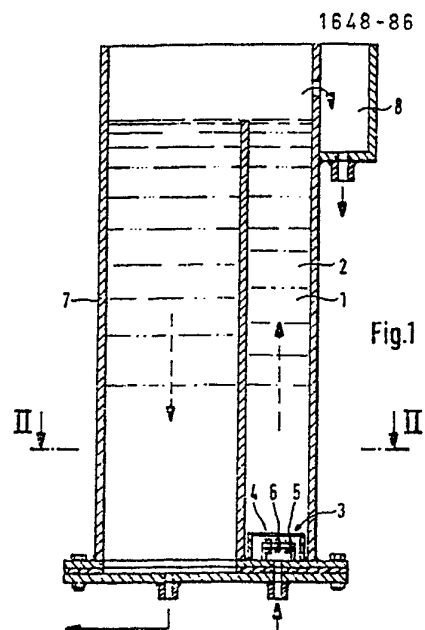
(54) Fremgangsmåde til separering af emulsioner med kontinuert vandfase og apparat til udøvelse af fremgangsmåden

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag

1648-85

Emulsioner, især olie/vand-emulsioner spaltes i en med jævnstrøm drevet elektrolysecelle ved en fremgangsmåde omfattende indledende elektrokoagulering, understøttende elektrophorese og påfølgende elektroflotation. Emulsionerne underkastes koagulering og flotation i en celle (1, 2) med mindst én pakke (3) af bestandige elektroder (4, 5) indeholdende én eller flere mellemstillede opløselige metalindlæg (6) i et surt til alkalisk miljø op til pH-værdier på ca. 12 ved et strømforbrug på 0,1 - 4 Ah/dm³ og en tilsvarende dertil afstemt tilstrækkelig opholdstid, idet eventuelt dannede aggregater og agglomerater frafiltreres. Fremgangsmåden gennemføres i et apparat, som hovedsageligt omfatter en elektrokoagulator (1) med integreret elektroflotator indeholdende en pakke (3) af bestandige elektroder (4) med mellemstillede metalindlæg (6).



DK 162700 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til spaltning af olie-i-vand-emulsioner i en med jævnstrøm drevet elektrolysecelle samt et apparat til udøvelse af fremgangsmåden.

5

På grund af den tiltagende anvendelse af syntetiske produkter på mineraloliebasis, som kun vanskeligt kan nedbrydes biologisk, vokser belastningen af grund- og overfladevand med stoffer såsom benzin, dieselolie, fyrings- og smøreolie samt grænsefladeaktive stoffer.

10

På grund af den tiltagende miljøbelastning har lovgiverne fastsat straf for udledning af disse skadelige stoffer i vand og vandløb over bestemte koncentrationer.

15

Makroemulsioner er flerfasesystemer med stor grænseflade og ikke-forsvindende grænsefladespænding, hvilket medfører disses instabilitet, idet disse emulsioner, for at opnå den i energimæssig henseende laveste tilstand, udviser tilbøjelighed til sedimentation eller viskositetsforøgelse og således til sidst til koagulation.

20

Mikroemulsioner er imidlertid isotrope, termodynamisk stabile systemer, hvis dispergerede fase foreligger i form af partikler mindre end 2000 Å. Mikroemulsioner dannes spontant ved samvirkning af passende molforhold mellem peptiseringsmiddel, tensid, olie og vand.

25

Stabiliteten af emulsionerne forøges ved tilsætning af emulgerende, grænsefladeaktive stoffer. Der er her tale om bipolare substanser, som nedsætter grænsefladespændingen mellem faserne.

30

Den samlede stabilitet af en emulsion bestemmes af summen af de Van-der-Waal'ske tiltrækningskræfter og frastødningen mellem de som regel negativt opladede partikler, der i hovedsagen hidrører fra Coulomb-kræfter.

35

Koagulation og flokkulation kan foregå ved ophævning af partiklernes ladning, dvs. zeta-potentialet af de emulgerede partikler. Hvis partiklerne bevæger sig, f.eks. på grund af et pålagt elektrisk felt, afrides en del af det diffuse dobbeltlag, og når energibarrieren mellem to partikler er tilstrækkeligt lille, kan flokkuleringsprocessen fremkaldes alene ved, at partiklerne nærmer sig hinanden.

10

For at opfylde de lovmæssigt fastsatte normer er det under alle omstændigheder nødvendigt at nedbryde olie/vandemulsionerne for at undgå forurening af miljøet. Hertil kendes nogle tekniske løsninger, nemlig i hovedsagen: Ultrafiltrering, iblanding af desemulgatorer, ultralydmetoder, kemikaliedosering, dialyse og elektrokoagulation.

15

Disse fremgangsmåder kræver imidlertid tildels store investeringer og store driftsomkostninger, og de er særligt uøkonomiske ved behandling af mindre mængder højt belastet spildevand. En væsentlig opgave til grund for denne opfindelse går således ud på at tilvejebringe en prisbillig og maksimalt alsidigt anvendelig fremgangsmåde.

20

Andre tekniske adskillelelsesmetoder til produktindvinding omfatter opberedning f.eks. af malme, kul, salte og spildevand, og her er en af de mest kendte fremgangsmåder flotation, der bygger på iagttagelser gjort af W. Haynes, jfr. GB patentskrift nr. 488 fra 1860. Denne flotation anvendes inden for mange industrigrene også i form af elektroflotation, f.eks. ved udskillelse af sølv fra brugte fotobade.

25

30

Ved denne flotation dannes i vandige opløsninger hydrogen og oxygen i form af små gasbobler ved elektrolyse af vandet. Disse gasbobler dannes altså i selve det medium, som skal underkastes adskillelse. Herved kan der tilveje-

35

bringes en betydelig forøgelse af adskillelsens effektivitet på grund af den samtidigt foregående koagulation af de i den vandige opløsning tilstedeværende faste stoffer.

5 Det er åbenbart, at der kunne tilvejebringes et betydeligt fremskridt ved spaltning af emulsioner af ovennævnte art, hvis man kunne anvende elektroflotation og elektrokoagulation sammen med elektrophoretiske effekter på disse systemer og spalte disse emulsioner på en bedre og mindre
10 energikrævende måde. Herved ville det også være muligt at anvende denne form for emulsionsspaltning ved fraskillelse af organismer fra næringsopløsninger, idet man tilsætter opløsningen de nødvendige kationer via den samtidigt tilsatte metalopløsning. Herved kunne man finde en fordelagtig
15 erstatning for den hidtil kendte fremgangsmåde, som omfatter centrifugering eller flotation ved indblæsning af luft med påfølgende emulsionsspaltning ved formindskelse af pH-værdien og derpå følgende tilsætning af kationer.

20 Ved de kendte fremgangsmåder til rensning af spildevand ved flotation dannes de nødvendige gasbobler, især luftbobler, ved hjælp af porøse lerlegemer, dyser, gastilførselsrør eller ved afspænding af luftmættet vand eller ved
25 dannelse af bobler fra selve spildevandet ved elektrolyse. Før flotationen indledes en flokkulering ved tilsætning af flokkuleringsmidler og flokkuleringshjælpemidler til spildevandet.

30 Ved alle flotationsprocesser er flotationens effektivitet i afgørende grad afhængig af gasboblernes volumen og antal. For store gasbobler og for stærk gastilførsel fører ikke til flotation af svævestofferne, men til en grundig gennemblanding af den suspension, som ønskes adskilt, dvs. til den modsatte virkning.

35 Med henblik på de ved oparbejdning af sådanne emulsioner og med emulgerede olier belastet spildevand optrædende og

med betydelige omkostninger forbundne vanskeligheder har der længe foreligget et ægte behov for at tilvejebringe en fremgangsmåde, som åbner mulighed for at spalte emulsioner af ovennævnte art uden store procesmæssige omkostninger og uden de hidtil iagttagne vanskeligheder, således at der også ved behandling af mindre mængder emulsioner og spildevand kan tilvejebringes en enkel og sikker forarbejdning og behandling, således at det ønskede resultat kan tilvejebringes på en ikke blot billigere, men især også til de pågældende krav tilpasset måde.

Den til grund for opfindelsen liggende opgave går således ud på at tilvejebringe en fremgangsmåde til spaltning af emulsioner, som opfylder det ovenfor beskrevne behov, og som kan gennemføres i et enkelt og driftssikkert emulsionsspaltningsskema, der ikke blot kan betjenes af fagfolk, men af enhver lægmand uden store driftsomkostninger.

Den til grund for opfindelsen liggende opgave løses ved den her omhandlede fremgangsmåde til elektrolytisk spaltning af olie/vand-emulsioner i en med jævnstrøm drevet elektrolysecelle, som er ejendommelig ved, at emulsionerne underkastes koagulering og flotation i en celle med mindst én pakke af bestandige elektroder indeholdende én eller flere mellemstillede opløselige metalindlæg i et surt til alkalisk miljø op til pH-værdier på ca. 12 ved et strømforbrug på 0,1 til 4 Ah/dm³ og en tilsvarende dertil afstemt tilstrækkelig opholdstid, idet eventuelt dannede aggregater og agglomerater frafiltreres.

Denne fremgangsmåde kan gennemføres både kontinuerligt og diskontinuerligt, idet den kontinuerlige metode tilkommer særlig stor betydning.

Ved gennemførelsen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen har det vist sig fordelagtigt at gennemføre koaguleringen

og flotationen ved pH-værdier i området fra 4 til 6,8 samt fra 8 til 12 ved et strømforbrug fra 0,1 til 4 Ah/dm³ og en opholdstid på 5 til 120 minutter. Det har vist sig særligt fordelagtigt at gennemføre koagulationen og flotationen i pH-området fra 6,8 til 8 ved en opholdstid fra 2 til 30 minutter og ved et strømforbrug fra 0,1 til 2 Ah/dm³.

Koagulationen og flotationen gennemføres ifølge opfindelsen i en celle, hvor der inde i pakken af bestandige elektroder er anbragt ét eller flere opløselige metalindlæg, der udviser mindst ét metal, der danner et hydroxid i alkalisk medium, især en aluminium- eller jernplade. Fladeforholdet mellem de bestandige elektroder og de opløselige metalindlæg skal ifølge opfindelsen udgøre fra 1:0,1 til 1:60, især fra 1:1 til 1:20.

Ved gennemførelsen af den her omhandlede fremgangsmåde har det vist sig hensigtsmæssigt at arbejde med en tidsmæssig ændring af jævnstrømsretningen fra 5 til 3600 sekunder.

Den her omhandlede fremgangsmåde udviser den store fordel, at både koaguleringsmiddel og gas kan udskilles i en nøjagtigt doseret mængde, således at størrelsen af gasboblerne kan varieres i vidt omfang via overfladebeskaffenheden af de bestandige elektroder samt via materialeegenskaberne.

Ifølge opfindelsen kan man som bestandige elektroder f.eks. anvende elektroder af grafit, platin, titan, platiniseret titan eller ædelstål.

En anden stor fordel ved den her omhandlede fremgangsmåde består i, at tilførslen af koaguleringsmidlet ikke kræver nogen ekstra energiindsats, og tilmed understøtter en bemærkelsesværdig elektrophoretisk virkning fremgangsmåden,

således at de koagulerede fedt- og oliepartikler ved adsorption til gasboblerne skummer op til overfladen af elektrolysecellen eller et andet samleorgan, og om ønsket kan der foretages en samtidig reduktion af f.eks. chrom, som ofte kræves ved behandling af spildevand. Hvis spildevandet samtidig indeholder tensider, hvis tilstedeværelse i vandet er uønsket, kan der ved valg af elektrooverfladen tilvejebringes en skumflotation, således at der samtidig foretages fjernelse grænsefladeaktive stoffer.

I det følgende forklares opfindelsen nærmere under henvisning til tegningen, som viser et apparat til gennemførelse af den her omhandlede fremgangsmåde.

Dette apparat består i hovedsagen af en elektrokoagulator 1 og en elektroflotator 2 med en deri anbragt pakke 3 af bestandige elektroder 4 og 5 med mellemstillede metalindlæg 6. Elektrokoagulatoren 2 befinder sig i en reaktor 7 med et overløbssystem 8. Den med reaktoren 7 sammenbyggede elektrokoagulator 1 er vist i fig. 2 i et snit langs linien II-II i figur 1.

25

30

35

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til spaltning af emulsioner i en med
5 jævnstrøm drevet elektrolysecelle omfattende indledende
elektrokoagulering, understøttende elektroforese og på-
følgende elektroflotation, k e n d e t e g n e t ved,
at emulsionerne underkastes koagulering og flotation i en
celle (1, 2) med mindst én pakke (3) af bestandige elek-
10 troder (4, 5) indeholdende én eller flere mellemstillede
opløselige metalindlæg (6) i et surt til alkalisk miljø
op til pH-værdier på ca. 12 ved et strømforbrug på 0,1 -
4 Ah/dm³ og en tilsvarende dertil afstemt tilstrækkelig
opholdstid, idet eventuelt dannede aggregater og agglome-
15 rater frafiltreres.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at der som metalindlæg i elektrodepakken i det mind-
ste anvendes et hydroxiddannende materiale, især en alu-
20 minium- eller jernplade.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e -
t e g n e t ved, at koaguleringen og flotationen gen-
nemføres ved pH-værdier i intervallet fra 4 til 6,8 og
25 fra 8 til 12, ved et strømforbrug på 0,1 - 4 Ah/dm³ og en
opholdstid på 2 - 360 minutter.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e -
t e g n e t ved, at koaguleringen og flotationen gen-
30 nemføres ved pH-værdier i intervallet fra 6,8 til 8, ved
et strømforbrug på 0,1 - 2 Ah/dm³ og en opholdstid på 2 -
360 minutter.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 4, k e n d e t e g -
35 n e t ved, at fladeforholdet mellem de bestandige elek-
troder og det opløselige metalindlæg udgør fra 1:0,1 til
1:60, især fra 1:1 til 1:20.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 5, k e n d e t e g -
n e t ved, at der arbejdes med en tidsmæssig ændring af
jævnstrømsretningen på 5 - 3600 sekunder.

5

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 6, k e n d e t e g -
n e t ved, at man ved direkte indbygning af pakken af
bestandige elektroder indeholdende opløselige metalindlæg
i et klaringsanlæg, en olieudskiller eller et andet egnet
10 samleorgan arbejder med en opholdstid for emulsionen i
samleorganet på 5 - 1800 minutter, fortrinsvis 15 - 360
minutter, og et forhold mellem de bestandige elektroders
mod hinanden vendte elektrodeflader og væskeoverfladen i
samleorganet på fra 1:1 til 1:60, fortrinsvis 1:2 til
15 1:20 især 1:10.

8. Apparat til udøvelse af fremgangsmåden ifølge krav 1 -
7, k e n d e t e g n e t ved, at det hovedsageligt om-
fatter en elektrokoagulator (1) med integreret elektro-
20 flotator indeholdende en pakke (3) af bestandige elektro-
der (4) med mellemstillede metalindlæg (6).

9. Apparat ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at
elektrokoagulatoren (1) og elektroflotatoren (2) indehol-
25 dende elektropakken (3) er integreret i en reaktor (7)
med et overløbssystem (8) og eventuelt et påfølgende fil-
tersystem.

30

35

10. Apparat ifølge krav 8 eller 9, k e n d e t e g n e t ved, at det har en efter elektrolysecellen koblet hvilecelle.

5

10

15

20

25

30

35

