



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **228 802 A1**4(51) C 02 F 9/00
C 02 F 1/52
C 02 F 1/66

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 02 F / 269 501 2	(22)	15.11.84	(44)	23.10.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Kfz.-Zubehörwerk Meißen, 8250 Meißen, DD
(72)	Oehler, Barbara, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Spaltung von öl- und nitrithaltiger oder ölhaltiger Abwässer

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Spaltung von öl- und nitrithaltigen oder ölhaltigen Abwässern in einem Verfahrensschritt. Dabei wurde die gute Flockungswirkung von Eisenhydroxid bzw. eisenhydroxidhaltigen Verbindungen gegenüber Öltröpfchen ausgenutzt. Die beim pH-Wert 2...3 ablaufende Nitritentgiftung unter Verwendung von Harnstoff unterstützen die Trennung des Öles vom Wasser. Reaktionspartner sind chromfreie Beizereiabwässer oder eisenhydroxidhaltige Abprodukte, Harnstoff und Natronlauge. Der Spaltprozeß kann in einem Behälter durchgeführt werden. Die zum Einsatz kommenden eisenhydroxidhaltigen Verbindungen wurden bisher keiner Verwendung zugeführt.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Spaltung von öl- und nitrithaltigen oder ölhaltigen Abwässern, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Nitritentgiftung bei pH-Wert 2 bis 3 unter Verwendung der 1,3fachen stöchiometrischen Umsatzmenge an Harnstoff als Oxidationsmittel und bei Vorlage einer eisenhaltigen Säure oder einer Säure und eisenhydroxidhaltigen Abprodukten durchgeführt wird, mittels einer Lauge der pH-Wert auf 7 bis 8 erhöht wird und die Abtrennung des Öles bei Raumtemperatur mittels Eisenhydroxid erfolgt.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei 15 % Eisenhydroxid, bezogen auf den Ölanteil bei pH-Wert 6 bis 8, eine Ölabtrennung ermöglicht.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Spaltung öl- und nitrithaltiger oder ölhaltiger Abwässer mittels Eisenhydroxid bzw. eisenhydroxidhaltigen Verbindungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der Fachliteratur werden folgende Spaltmöglichkeiten für öl- und nitrithaltige oder ölhaltige Abwässer angegeben:

- thermisch-chemische Spaltverfahren
- physikalisch-chemische Spaltverfahren
- Membranfiltration
- Destillation

Bei den thermisch-chemischen Spaltverfahren werden unter Einwirkung von Temperatur und Metallsalzen sowie Chlorbleichlauge als Oxidationsmittel die Spaltung der öl- und nitrithaltigen oder ölhaltigen Abwässer durchgeführt. Der pH-Wert liegt hierbei zwischen 3 bis 8.

Bei den physikalisch-chemischen Spaltverfahren wird die Nitritentgiftung nicht berücksichtigt. Sie ist dem eigentlichen Spaltvorgang mittels Aschen, Silikaten, Eisen-, Magnesium- und Aluminiumverbindungen als zusätzliche Stufe vor- oder nachgeschaltet.

Die oben genannten Chemikalien sind in Flockungsmitteln enthalten.

Durch Zugabe in ölhaltige Abwässer erfolgt auf Grund des physikalisch-chemischen Verhaltens dieser Stoffe eine Anlagerung der Öltröpfchen.

Bei der Membranfiltration wird die Nitritentgiftung ebenfalls nicht berücksichtigt. Sie ist dem eigentlichen Spaltvorgang der Umkehrosmose als zusätzliche Stufe vor- oder nachgeschaltet.

Bei den thermischen Spaltverfahren, zu denen die Vakuumdestillation zählt, wird generell keine Nitritentgiftung des Abwassers durchgeführt.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, eine Nitritentgiftung und/oder eine gleichzeitige Emulsionsspaltung zu erreichen. Dabei wird davon ausgegangen, daß nitrit- und/oder ölhaltige Mischabwasser mittels Abprodukten entsorgt werden können.

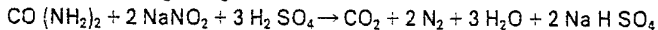
Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, bei Raumtemperatur in einem Verfahrensschritt und Reaktionsbehälter eine Spaltung von öl- oder öl- und nitrithaltigen Abwässern durchzuführen.

Die Reaktion erfolgt bei nitritfreien ölhaltigen Abwässern bei einem pH-Wert 6 bis 8 und bei öl- und nitrithaltigen Abwässern bei pH-Wert 2 bis 3 und spätere pH-Werterhöhung auf 7 bis 8.

Der Spaltprozeß läuft bei Raumtemperatur ab. Im Prozeßverlauf zerfällt das Nitrit in Verbindung mit dem Harnstoff in CO_2 und N_2 .

Bei der Nitritentgiftung handelt es sich um ein aufsalzfreies Verfahren, wobei die Reaktion wie folgt abläuft:



Da die Reaktion der Nitritentgiftung bei pH-Wert 2 bis 3 quantitativ unter Verwendung von Harnstoff als Oxidationsmittel abläuft, können eisenhaltige Abfallbeizen beziehungsweise Säuren in Verbindung mit Eisenhydroxid in Form von Abprodukten als Reaktionschemikalien zum Einen für die Zersetzung des Nitrites und zum Anderen für den Ölanteil im Abwasser zum Einsatz kommen.

Nachdem die Zersetzung des Nitrites abgelaufen ist, wird der pH-Wert auf 7 bis 8 mittels einer Lauge angehoben, das sich bildende Eisenhydroxid bindet die Öltröpfchen. Es bildet sich ein Niederschlag der Eisenhydroxid und Öl enthält.

Es ist nicht erforderlich, die äquivalente Menge $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zum Ölanteil zuzuführen.

Es genügen bereits 15 %.

Bei der Nitritentgiftung wird der 1,3fache stöchiometrische Umsatz des Harnstoffes bezogen auf den Nitritanteil für eine vollständige Zersetzung desselben benötigt.

Eine ökonomische Anwendung des Verfahrens ist gegeben bei

NO_2^- -Gehalt < 25 g/l

Ölgehalt < 2 g/l

Nachfolgend wird an einem Beispiel eines öl- und nitrithaltigen Abwassers das erfindungsgemäße Verfahren erläutert.

Man errechnet nach der oben genannten Formel die Einsatzmengen für Harnstoff wie folgt:

$$55 \text{ g NO}_2^- \triangleq 137,98 \text{ g CO}(\text{NH}_2)_2$$

$$1 \text{ g NO}_2^- \triangleq 2,5 \text{ g CO}(\text{NH}_2)_2$$

Da aber mit dem 1,3fachen Umsatz an Harnstoff gearbeitet wird, ergibt sich folgendes Ergebnis:

$$1 \text{ g NO}_2^- \triangleq 3,25 \text{ g CO}(\text{NH}_2)_2$$

Der zur Ölspaltung erforderliche Anteil an Eisenhydroxid kann in einer beliebigen Konzentration im Reaktionspartner vorliegen, wenn 15 % Eisenhydroxid bezogen auf den Ölanteil eingehalten werden.

Unmittelbar an der Anfallstelle wird dem nitrit- und ölhaltigen Abwasser die entsprechende Menge an Harnstoff zugesetzt. Dadurch ist eine einfache Dosierung möglich. Anschließend wird in einen Behälter, in dem sich eisenhaltige Säure befindet, eingeleitet.

Nach abgeschlossener Entgasung wird auf pH-Wert 7 bis 8 eingestellt. Nach einer Absetzzeit kann das Spaltwasser mit einem Restgehalt an chloroformextrahierbaren Stoffen von kleiner 30 mg/l abgeleitet werden.

Der entwässerte Schlamm kann verbrannt bzw. deponiert werden.