

Verfahren zur Spaltung von Kühlschmierstoffemulsionen



Dieses Infoblatt wurde im Rahmen des Abfallberatungsprogramms BIVA erstellt, das vom Hessischen Umweltministerium von 1993 bis 1998 finanziert wurde. Es wurde zuletzt 02.2009 von W. Denz aktualisiert, der seinerzeit das BIVA-Programm leitete (Kontakt s. letzte Seite).

Die Erfahrungen aus rund 2.900 BIVA-Betriebsberatungen zum „Kosten sparen durch Umweltschutz“ und vielen weiteren PIUS-Projekten sind in dieses und 50 weitere BIVA-Infoschriften eingeflossen, die von Wilfried Denz Umweltberatung bezogen werden können.

A. Emulsionsaufbau

Kühlschmierstoffemulsionen sind Flüssigkeiten, in denen kleinste Öltröpfchen* fein verteilt in einer Wasserphase vorliegen. Die Stabilität der Emulsion wird durch Emulgatoren aufrechterhalten (siehe Infoblatt „Inhaltsstoffe wassergemischter Kühlschmierstoffemulsionen“). Die Emulsionströpfchen besitzen in der Regel eine negative Oberflächenladung (anionisch stabilisierte Emulsion). Aufgrund elektrostatischer Abstoßung zwischen den Tröpfchen wird ein Zusammenfließen der Ölphase verhindert.

* kolloidale Öltröpfchen mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser von etwa 1 - 2 μm [$\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$]

B. Emulsionsspaltung

Als Emulsionsspaltung wird die Auftrennung von unbrauchbar gewordenen wassergemischten Kühlschmierstoffen in die Phasen "Wasser" und "Öl" bezeichnet. Ziel ist es, die Abfallmenge geringst möglich zu halten und verwertbare Spaltprodukte zu erzeugen. Je effektiver die Spaltung, desto größer ist die Chance zur Aufarbeitung/Verwertung der Ölphase. Die abgeschiedenen Wässer können nach einer entsprechenden Nachbehandlung innerbetrieblich weiterverwendet oder, je nach Einleitbedingungen der entsprechenden Kommune, in die Kanalisation abgelassen werden.

Bei der Spaltung sind die folgenden Verfahrensschritte in der aufgeführten Reihenfolge zu durchlaufen:

- Abtrennung nicht einemulgierter Fremddöle
- Abtrennung von Feststoffen
- Spalten oder Brechen der Emulsion
- Abtrennung und gegebenenfalls Nachbehandlung der freigesetzten Ölphase
- Nachbehandlung des Spaltwassers

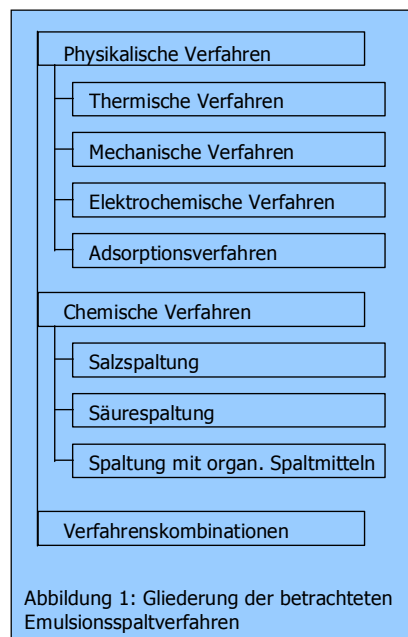


Abbildung 1: Gliederung der betrachteten Emulsionsspaltverfahren

Dieses BIVA-Infoblatt stellt die wichtigsten Emulsionsspaltverfahren vor. Deren Gliederung gibt Abbildung 1 wieder. In der Praxis werden die aufgelisteten Verfahren oft kombiniert angewendet.

Zur Spaltung einer stabilisierten Emulsion muss die Wirkung der Emulgatoren aufgehoben werden. Aus diesem Grunde muss, um ein geeignetes Behandlungsverfahren auswählen zu können, die Art der verwendeten Emulgatoren bekannt sein.

C. Physikalische Spaltverfahren

C.1 Thermische Verfahren

Die leichter verdampfbare Wasserphase einer Emulsion lässt sich durch Wärmezufuhr verdampfen. Die schwerer flüchtige Ölphase bleibt als Konzentrat zurück, angereichert mit Emulgatoren und anderen Zusätzen der Kühlschmierstoff-Rezeptur. Ölgehalt, Stabilität, Verschmutzung und Zusammensetzung der Emulsion beeinflussen die Trennung nicht. Eine Zugabe von Spaltchemikalien ist nicht notwendig.

Nachteil:

- Thermische Verfahren können hohe Energie-, Betriebs- und Investitionskosten verursachen. Vorteilhaft ist ihr Einsatz dann, wenn thermische Energie (Dampf, Abwärme) im Überschuss vorhanden ist.

1.1 Verfahren mit indirekter Wärmeübertragung

Umlaufverdampfer

Die Emulsion zirkuliert in beheizten Rohrbündeln bzw. wird an beheizten Rohrbündeln entlang geführt. Die entstehende Dampfphase (Brüden) wird abschließend in einem Kondensator niedergeschlagen.

Fallstromverdampfer, Dünnschichtverdampfer

Unter der Wirkung der Schwerkraft läuft die Emulsion an den Heizflächen des Verdampfers herab. Die Flächen werden mit Hilfe von Satt- oder Heißdampf beheizt. Die entstehenden Brüden drücken den Flüssigkeitsfilm auf die Flächen. Im Dünnschichtverdampfer verteilen zusätzlich rotierende Wischer die Emulsion an den Wandungen und bilden einen Film gleichmäßiger Dicke. Das Destillat wird über den Kopf der Anlage abgezogen und kondensiert.

1.2 Verfahren mit direktem Wärmeeintrag

Tauchbrenner

Rauchgas, das direkt in die Emulsion eingeleitet wird, dient als Wärmeträger. Es belädt sich mit Wasserdampf und wird über einen Kondensator der Abgasnachbehandlung zugeführt.

Nachteil:

- Es besteht Explosionsgefahr bei erhöhten Lösemittelanteilen in der Emulsion.

C.2 Mechanische Verfahren

2.1 Membranfiltration

Ultrafiltration (Bereich 5 - 200 nm)

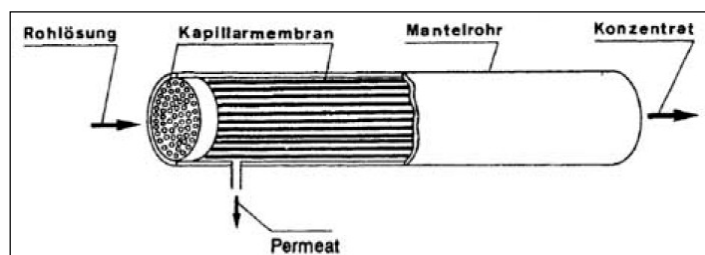


Abb. 2: Kapillarmembran-Modul

Im Falle der Ultrafiltration überströmt die zu trennende Emulsion mit hoher Geschwindigkeit unter Druck (3 - 10 bar) eine poröse Membran. Das Wasser, wasserlösliche Salze und wasserlösliche organische Stoffe können die Poren der Membran passieren (Permeat). Öle, Fette, Wachse und unlösliche Feststoffe werden zurückgehalten (Retentat).

Umkehrosmose (Bereich 0,1 - 4 nm)

Der Aufbau der Umkehrosmose-Anlagen entspricht denen der Ultrafiltration. Aufgrund geringerer Porendurchmesser der Membranen und höheren Betriebsdrücken (bis zu 80 bar) werden auch die löslichen Emulsionsbestandteile zurückgehalten.

Eine vollständige Trennung von Wasser und Inhaltsstoffen ist mit der Membranfiltration nicht erreichbar. Es verbleiben verfahrensbedingt Restfeuchten von ca. 30 - 50 % im Retentat.

Vorteile:

- Es werden keine Spaltchemikalien benötigt.
- Die abgetrennten Phasen - Wasser und Öl - können einer Weiterverarbeitung zugeführt werden.

Die Membranfiltration wird im Anhang 40 der Allgemeinen Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer als ein dem Stand der Technik entsprechendes Behandlungsverfahren aufgeführt.

Weitere Informationen zum Themengebiet "Membranfiltration" können Sie dem BIVA-Infoblatt „Membranfiltration“ entnehmen.

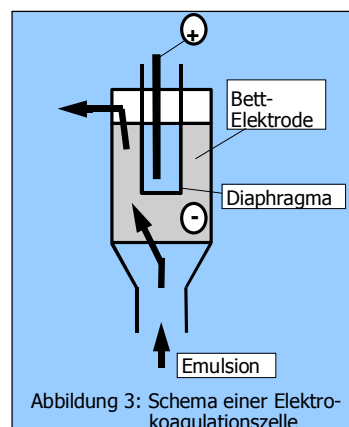
C.3 Elektrochemische Verfahren

3.1 Elektrokoagulation

Die Ladungen der emulgierten Öltröpfchen werden bei der Elektrokoagulation über Elektroden abgeführt. Es stellt sich der gleiche Effekt wie bei der Säure- und Salzsäureabspaltung ein (siehe Kap. D). Die Öltröpfchen können sich daraufhin zu einer abscheidbaren Ölphase vereinigen (koagulieren). Abbildung 3 zeigt den schematischen Aufbau einer Elektrokoagulationszelle. Sie besteht aus zwei Elektroden, die, getrennt durch ein Diaphragma, in die Emulsion eintauchen. Die Arbeitselektrode (je nach Art der Emulsion Kathode oder Anode) wird von der Emulsion durchströmt. Sie ist zur Vergrößerung der Fläche als Bettelektrode aus einer Schüttung von z.B. Titan-Teilchen ausgeführt.

Vorteil:

- Keine Spaltchemikalien notwendig.



3.2 Elektrophorese

Befindet sich eine Emulsion in einem elektrischen Feld, wandern die geladenen Öltröpfchen zur entgegengesetzt geladenen Elektrode. Dort werden sie entladen und können zusammenfließen. Die Elektrophorese wird bisher nicht großtechnisch als Spaltverfahren angewendet.

C.4 Adsorptionsverfahren

Die einfachen Adsorptionsverfahren beruhen auf der Bindung bestimmter Emulsionsbestandteile - in der Regel der Öltröpfchen - an Adsorbentien. Bewährt haben sich hochdisperse hydrophobe (wasserabweisende) Kieselsäuren. Sie können bis ein mehrfaches ihres Eigengewichtes an Öl aufnehmen. Die einzubringende Menge Adsorptionsmittel entspricht etwa einem Anteil von ca. 35 - 45 Gew.-% des in der Emulsion enthaltenen Öles. Nach einer kurzen Reaktionszeit erhält man einen ölhaltigen lockeren Niederschlag.

Nachteil:

- Aus Kostengründen ist das Adsorptionsverfahren nur für Ölgehalte von bis zu 1% in der Emulsion empfehlenswert.

D. Chemische Spaltverfahren

Um eine maximale Stabilität der Emulsion während des Gebrauches zu garantieren, enthalten Rezepturen moderner Kühlschmierstoffemulsionen sowohl anionische als auch nichtionische Emulgatoren. Chemische Spaltverfahren können nur bei Emulsionen erfolgreich angewendet werden, die mit ionischen, in der Regel anionischen Emulgatoren stabilisiert wurden.

Bei den chemischen Spaltverfahren wird unterschieden zwischen:

- anorganischen Spaltmitteln - Säurespaltung
 - Salzpaltung / Adsorptionskoagulation
- organischen Spaltmitteln - kationische Polymere

Ein Vorteil der organischen Spaltmittel ist, dass sie eine Verwertung der Ölphase nicht behindern. Die nachfolgend beschriebene **Salz- oder Säurespaltung** sind zur Vervollständigung der Verfahren mit in dieses BIVA-Infoblatt aufgenommen worden, **stellen aber nicht mehr den Stand der Technik dar.**

1. Salzpaltung

Bei der Salzpaltung gibt man den Emulsionen Metallsalze wie Calcium- und Magnesiumchlorid zu. Die Metallionen werden auf der Oberfläche der Öltröpfchen adsorbiert. Sie neutralisieren die Oberflächenladung und damit die abstoßenden Kräfte. Die Tröpfchen können sich daraufhin einander annähern und vereinigen. Bei der Verwendung dreiwertiger Metallsalze, wie z.B. Aluminium- oder Eisen(III)-Salzen, kommt es neben der Emulsionstrennung noch zur ‚Flokkulation‘, bei der (pH-abhängig) die Hydroxide der Metallsalze ausflocken. Der entstehende Hydroxidniederschlag adsorbiert freies Öl aus der Mischung.

Nachteile:

- Moderne Kühlschmierstoffrezepturen sind mit diesem Verfahren nicht mehr vollständig zu spalten.
- Die abzuleitenden Abwässer sind mit einer sehr hohen Salzfracht belastet („Aufsalzung“).
- Die entstehenden Hydroxidschlämme sind sehr voluminös und schlecht zu entwässern und sind daher in ihrer Entsorgung sehr teuer.

2. Säurespaltung

Bei der Säurespaltung mischt man verbrauchten Kühlschmierstoffemulsionen Säuren, meist Salz- oder Schwefelsäure, oft auch Abfallsäure, zu. Ähnlich wie bei der Salzpaltung neutralisieren die zugeführten Wasserstoffionen die Oberflächenladungen der kolloidalen Öltröpfchen. Aufgrund der größeren Beweglichkeit der Wasserstoffionen im Vergleich zu Metallionen ist die Säurespaltung im allgemeinen wirkungsvoller als die Salzpaltung.

Nachteile:

- Verwendete Anlagenteile müssen aus teuren, säurebeständigen Materialien gefertigt werden.
- Das anfallende Spaltwasser muss neutralisiert werden (preiswert: Kalkmilch). Dies führt zu einer Aufsalzung.
- Reine Spaltsäuren sind teurer als Salze.

Die Salz- und der Säurespaltung wird durch Temperaturerhöhung begünstigt.

3. Spaltung mit organischen Spaltmitteln (Demulgatoren)

Kationische Polymere besitzen - ebenso wie anionische Emulgatoren - einen lipophilen Molekülteil, der an der Oberfläche des Mineralöltröpfchens adsorbiert wird und dadurch die Oberflächenladung neutralisiert. Dieser Demulgator (meist Polyamine) bricht die Emulsion. Abfallwirtschaftliches Ziel ist es, eine Spaltchemikalie zu benutzen, die keinen zusätzlichen Schlammanfall verursacht und eine Wiederver-

wendung der Öl- und der Wasser-Phase ermöglicht. Derzeit wird die Emulsionsspaltung mit organischen Spaltern zur Vorspaltung eingesetzt, da nicht alle nach Einleitorsatzung beschränkten Schadstoffe abgeschieden werden können.

Nachteil:

- Die Demulgatoren müssen exakt dosiert werden. Eine Überdosierung kann zu einem Reemulgieren der Emulsion führen.

E. Verfahrenskombinationen

Chemisch-physikalische Verfahren

Flotation (Entspannungsflotation, Elektroflotation)

Bevor eine Emulsion einer Flotation unterworfen werden kann, muss sie im ersten Schritt, beispielsweise durch Flokkulation (siehe Kapitel D) gespalten werden. Die entstandenen ölhaltigen Hydroxide können daraufhin flотиert werden, d.h. sie können durch Luft- oder Gasbläschen an die Flüssigkeitsoberfläche befördert werden. Die Flotationsverfahren werden entsprechend den Verfahren zur Erzeugung der Gasblasen unterteilt in die Entspannungs- und die Elektroflotation.

Bei der Variante der Entspannungsflotation erzeugt man die Luftblasen durch Lösen von Luft in einer Flüssigkeit. Die Elektroflotation erzeugt die Gasbläschen durch eine elektrolytische Wasserzerersetzung.

Weitere Verfahrenskombinationen:

- Vorspaltung der Emulsion mit Hilfe organischer Spaltchemikalien und Nachbehandlung des Spaltwassers mit Membranfiltrationsverfahren.
- Spaltung der Emulsion mit Membranfiltrationsverfahren und Aufkonzentrierung der Ölphase mit Hilfe thermischer Verfahren.
- Chemische Vorspaltung der Emulsion und adsorptive Abscheidung des Restölgehaltes.

F. Hinweise und Kontakt

Weiterführende Informationen sind im Leitfaden 'Kosten- und Abfallreduktion beim Einsatz von Kühlschmierstoffen' sowie in weiteren unter www.denz-umweltberatung.de und www.pius-info.de abrufbaren Infoschriften enthalten.

Informationen zu diesem Infoblatt und zum BIVA-Beratungsprogramm erhalten Sie bei:

*Umweltberatung Wilfried Denz
Gasselstiege 231, 48159 Münster
e-mail: w.denz@muenster.de
www.denz-umweltberatung.de*

© **Hinweis zum copyright:** Das Kopieren und Weitergeben der Datei oder von Ausdrucken der Datei wird hiermit ausdrücklich erlaubt. Sie können den Text oder Auszüge aus dem Text auch in anderen Texten / Dateien / Veröffentlichungen verwenden, wenn Sie die Quelle nennen und ein Belegexemplar an W. Denz senden.