



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **93200726.3**

Int. Cl.⁵: **C23G 1/36**

Anmeldetag: **12.03.93**

Priorität: **27.03.92 DE 4209929**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.09.93 Patentblatt 93/39

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR NL

Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Postfach 10 15 01, Reuterweg 14
D-60015 Frankfurt(DE)**

Erfinder: **Berger, Valentin, Dr.
Richard-Wagner-Strasse 16 A
W-6308 Butzbach(DE)**

Verfahren zur Entfernung von Schmutzstoffen aus Reinigern.

Zur Entfernung von organischen Schmutzstoffen aus belasteten wässrigen alkalischen Reinigern, die insbesondere zur Reinigung von Metalloberflächen eingesetzt worden sind, vermischt man den belasteten Reiniger mit Zement in einer Menge von mindestens 0,5 g pro g im Liter Reiniger enthaltenen Schmutzstoff bei mindestens 40 °C nicht weniger als 2 Minuten lang und trennt anschließend die gebildete wässrige und breiige Phase. Vorzugsweise erfolgt das Vermischen durch Rühren für 4 bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 50 bis 90 °C mit 1 bis 4 g Zement pro g im Liter Reiniger enthaltenen Schmutzstoff. Das Verfahren ist mit Vorteil auf die Regenerierung des Reinigers anwendbar, wobei nach Abtrennung der breiigen Phase die reinigungswirksamen Bestandteile der wässrigen Phase auf die Sollkonzentration im Reiniger ergänzt werden sollten.

EP 0 562 663 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von organischen Schmutzstoffen aus belasteten wässrigen alkalischen Reinigern durch Vermischen mit flächenaktiven Hilfsstoffen und anschließendes Trennen der wässrigen Phase und der breiigen Phase sowie dessen Anwendung auf die Reinigung von Metallen sowie die Regenerierung des Reinigers.

In der metallverarbeitenden Industrie sind an vielen Stellen im Produktionsablauf Metalloberflächen zu entfetten und zu reinigen, so z.B. nach der spanenden Bearbeitung vor dem Feinmessen oder der Zwischenlagerung, oder vor der Phosphatierung zur Entfernung von Korrosionsschutzölen oder Schmierstoffen. Zu diesem Zweck ist es üblich und vorteilhaft, wässrige Lösungen einzusetzen, da die ebenfalls verbreitete Reinigung mit organischen Lösungsmitteln, z.B. Chlorkohlenwasserstoffen, wegen der damit verbundenen Gesundheits- und Grundwassergefährdung problematisch ist. Derartige wässrige Systeme sind z.B. die sog. Neutralreiniger, insbesondere aber alkalische Reiniger. Erstere werden vorzugsweise im Spritzen, letztere sowohl im Spritzen als auch im Tauchen eingesetzt.

Neutralreiniger besitzen bei der üblichen Anwendungskonzentration einen pH-Wert zwischen etwa 8 und 9,5. Sie enthalten Tenside meist nichtionogener Art sowie Korrosionsinhibitoren, z.B. Alkanolaminsalze kurzkettiger Fettsäuren mit weniger als 10 C-Atomen. Die Korrosionsinhibitoren dienen dem Schutz der behandelten Teile vor Korrosion bei der Reinigungsbehandlung, beim Trocknen und bei der anschließenden Lagerung (DE-C-2614234, EP-A-99598).

Alkalische Reiniger mit einem pH-Wert üblicherweise größer als 8 enthalten Tenside, insbesondere anionenaktiver und/oder nichtionogener Art, und sogenannte Gerüstsubstanzen wie Alkalicarbonate, Silikate, Phosphate, Borate, Glukonate oder Natrium- oder Kalium-Hydroxid.

Der auf den zu reinigenden Teilen haftende Schmutz gelangt bei der Reinigung in den Reiniger. Da dieser aus Kosten- und Umweltschutzgründen üblicherweise längere Zeit im Einsatz ist, reichert sich in ihm der abgelöste Schmutz, meist ölige Verunreinigung, an. Mit zunehmender Schmutzaufnahme verlieren die Reiniger ihre Reinigungskraft. Als Abhilfe kann man die Konzentration an Reinigerchemikalien erhöhen, eine Maßnahme, die jedoch nur beschränkt Erfolg verspricht. In der Regel muß ein abgearbeiteter Reiniger geflutet oder ganz bzw. partiell neu angesetzt werden. Zuvor ist jedoch eine Entfernung der vom Reiniger aufgenommenen emulgierten Schmutzstoffe erforderlich. Dies geschieht, indem man die Emulsion spaltet und die aufschwimmenden Schmutzstoffe, zumeist ölige Verunreinigungen, abtrennt und z.B. verbrennt, oder indem man flächenaktive Stoffe wie z.B. hochdispersive Kieselsäure, die die Schmutzstoffe sorptiv binden, einrührt und den letztlich erhaltenen Filterkuchen ebenfalls verbrennt (s. Rothkegel, "Aufbereitung anfallender Abwässer bei der stromlosen, naßchemischen Metalloberflächen-Vorbehandlung", Wasser, Luft und Betrieb 15 (1971) S. 370 ff; Heft 10).

Besonders in jüngerer Zeit zielen die Maßnahmen zur Behandlung erschöpfter Reiniger auf deren Regenerierung. So ist es beispielsweise bekannt, die Regenerierung von Reinigern in der metallverarbeitenden Industrie mit Hilfe der Ultrafiltration vorzunehmen (Chem. Ing. Techn. 51 (1979) S. 662-664). Sie erfolgt üblicherweise derart, daß das bei der eigentlichen Ultrafiltration anfallende ölreiche Retentat in einen Kreislauf-Behälter geleitet wird, während das ölfreie Permeat in das Reinigungsbad zurückgeführt wird. Der Kreislaufbehälter wird aus dem Reinigungsbad gespeist. Man ultrafiltriert bis zu einer Ölkonzentration von 10 bis 40% im Retentat, wonach das Retentat - ggf. nach einer weiteren Aufkonzentrierung - z.B. durch Verbrennung entsorgt wird. Da die wesentlichen anorganischen Inhaltsstoffe im Permeat verbleiben sowie eine Ölanreicherung etwa um den Faktor 100 erfolgt, wird durch diese Kreislaufführung die Gebrauchsdauer der Reinigungslösung entsprechend verlängert und das Abwasser entlastet.

Sowohl Aufbereitung als auch Regenerierung der Reiniger sind in der Regel aufwendig, weil entweder kostenmäßig aufwendige Hilfsmittel oder Vorrichtungen erforderlich sind. Mitunter ist bei hoher Ölbelastung z.B. eine Ultrafiltration infolge Verstopfung der Membran praktisch nicht durchführbar.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Entfernung von organischen Schmutzstoffen aus belasteten wässrigen, alkalischen, insbesondere zur Reinigung von Metallen verwendeten Reinigern bereitzustellen, das zuverlässig arbeitet, mit einem insgesamt geringen Aufwand - seitens der eingesetzten Hilfsstoffe wie auch seitens der erforderlichen Vorrichtungen - verbunden ist und zur Aufbereitung wie - als erste Stufe - zur Regenerierung der Reiniger eingesetzt werden kann.

Die vorgenannte Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man den mit Schmutzstoffen belasteten Reiniger mit Zement als flächenaktiven Hilfsstoff in einer Menge von mindestens 0,5 g pro g im Liter Reiniger enthaltenen Schmutzstoff bei mindestens 40 °C nicht weniger als 2 Minuten lang vermischt.

Die Vermischung sollte unter möglichst intensivem Kontakt von erschöpftem Reiniger und Zement erfolgen. Geeignete Maßnahmen sind Umpumpen und insbesondere - wegen des geringen apparativen Aufwands - Rühren.

Damit ein ausreichender Kontakt zwischen im erschöpften Reiniger emulgierten und sorptiv zu bindenden Schmutzstoffen und Zement gewährleistet ist, sollte entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung die Dauer des Vermischens auf 4 bis 10 Minuten eingestellt werden.

Die Temperatur, bei der eine Vermischung von erschöpftem Reiniger und Zement vorgenommen wird, ist, soweit die Mindesttemperatur von 40 °C nicht unterschritten wird, weitgehend beliebig, so daß zur Behandlung die Arbeitstemperatur des Reinigers gewählt werden kann. Im Hinblick auf einen besonders intensiven Kontakt zwischen emulgierten Schmutzteilen und Zement erfolgt die Vermischung gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bei einer Temperatur von 50 bis 90 °C.

Der Zementzusatz bemißt sich zu einem gewissen Grad nach der Art der emulgierten Schmutzstoffe, primär jedoch nach deren im belasteten Reiniger befindlichen Menge. Der Zementzusatz kann auch berücksichtigen, ob beabsichtigt ist, den belasteten Reiniger zu regenerieren oder zu verwerfen. Im erstgenannten Fall ist es vertretbar, den Schmutzstoffgehalt nicht soweit abzubauen wie bei einem beabsichtigten anschließenden Verwerfen. Wegen des begrenzten Aufnahmevermögens für Schmutzstoffe muß dann allerdings eine häufigere Schmutzstoffentfernung und Regenerierung in Kauf genommen werden.

Sofern jedoch ein Verwerfen des Reinigers vorgesehen ist, sollte der Schmutzstoffgehalt soweit wie möglich entfernt werden.

Mit Rücksicht darauf, daß eine unnötig häufige Regenerierung im allgemeinen unerwünscht ist, wird entsprechend einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung der belastete Reiniger mit 1 bis 4 g pro g in einem Liter belasteten Reiniger enthaltene Schmutzstoffe vermischt. D.h. bei einer Schmutzstoffbelastung von beispielsweise 3 g/l beträgt der Zementzusatz gemäß der bevorzugten Ausführungsform 3 bis 12 g pro Liter belastetem Reiniger.

Die Trennung des mit Zement behandelten Reinigers in eine wässrige und eine breiige Phase erfolgt nach konventionellen Methoden, z.B. durch Dekantieren, Zentrifugieren oder Filtrieren. Besonders vorteilhaft ist eine Trennung der beiden Phasen durch Druckfiltration, z.B. in einer Filterpresse.

Die bei der Phasentrennung erhaltene breiige Phase kann in einfachster Weise entsorgt werden, indem sie einem Verbrennungsprozeß zugeführt wird. Der Verbrennungsrückstand kann dann problemlos deponiert werden. Noch günstiger ist es, die Entsorgung im Rahmen eines Zementbrennverfahrens vorzunehmen, so daß keinerlei zu deponierende Rückstände verbleiben.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Schmutzentfernung aus zu den unterschiedlichsten Zwecken eingesetzten Reinigern geeignet. Die Reiniger können mehr oder weniger stark alkalisch sein oder begrifflich den - obgleich schwach alkalisch - sogenannten Neutralreinigern zugehören.

Die Schmutzstoffbelastung der Reiniger liegt in der Regel bei maximal 5 g/l. Unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, die Schmutzstofffracht auf mindestens 0,5 g/l, in seiner bevorzugten Ausgestaltung auf ca. 0,2 g/l zu reduzieren.

Sofern beabsichtigt sein sollte, die wässrige Phase des erfindungsgemäß behandelten Reinigers zu verwerfen, empfiehlt sich zum weiteren Abbau des Schmutzstoffgehaltes eine anschließende ein- oder mehrstufige Behandlung mit Aktivkohle.

Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, die nach der Trennung erhaltene wässrige Phase wieder als Reiniger einzusetzen. Hierzu ist es in der Regel nötig, die wirksamen Bestandteile, insbesondere Gerüstsubstanzen und Tenside, auf die Sollkonzentration zu ergänzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist mit besonderem Vorteil auf die Schmutzstoffentfernung und ggf. die Regenerierung von Reinigern anwendbar, die zur Behandlung von Metalloberflächen eingesetzt worden sind.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher und beispielsweise erläutert.

Beispiel 1

Zur Reinigung von mit Korrosionsschutzöl eingeölte Stahlblechen diene ein alkalischer Spritzreiniger, der aus 5 g/l eines festen Konzentrates mit einem Gehalt von

14,9 Gew.-% Natriumcarbonat, wasserfrei

38,5 Gew.-% Natriumdisilikat, wasserhaltig

44,0 Gew.-% Natriumhydroxid

2,6 Gew.-% Tensid (modifizierter Ethylenglykolether)

angesetzt worden war. Seine Applikationstemperatur betrug 50 ± 5 °C.

Nach einer Belastung mit 5 g/l Öl wurde ein Teil des im Spritzsammeltank befindlichen Reinigers in einen separaten, mit einem Rührwerk ausgestatteten Behälter gepumpt und unter Beibehaltung der Temperatur mit 10 g/l Zement unter intensivem Rühren vermischt.

EP 0 562 663 A1

Nach unterschiedlichen Rührzeiten von 30, 60, 120 und 300 sec wurden jeweils die breiige Phase abgetrennt und in der wässrigen Phase Restöl- und Resttensidgehalt ermittelt. Die Ergebnisse waren wie folgt.

t (sec)	Restöl (g/l)	Resttensid (g/l)
30	0,30	0,02
60	0,43	0,03
120	0,25	0,02
300	0,22	0,02
600	0,22	0,02

Die Ergebnisse veranschaulichen, daß nach einer Rührdauer von 2 min. Öl- und Tensidgehalt zuverlässig abgebaut sind. Bei einer Rührdauer von 5 min. ist der erreichbare Endgehalt eingestellt.

Beispiel 2

Dieses Beispiel veranschaulicht den Verfahrensgang für den Fall der Entsorgung des belasteten Reinigers.

Hierzu wurde wie bei Beispiel 1 verfahren und eine Rührdauer von 10 min. gewählt. Nach Abtrennung der breiigen Phase betrugen in der wässrigen Phase der Restölgehalt 0,22 g/l und der Resttensidgehalt 0,02 g/l.

Die wässrige Phase wurde anschließend mit 10 g/l Aktivkohle versetzt, 5 min. gerührt, über ein Filter filtriert, nochmals mit 5 g/l Aktivkohle versetzt, erneut 5 min. gerührt und anschließend wiederum filtriert. Die analytisch bestimmten Restgehalte betrugen

Gesamtorg. (g/l)	Na (g/l)	SiO ₂ (mg/l)	CO ₂ (mg/l)
0,02	2,0	600	970

Beispiel 3

Zum Nachweis der einzustellenden Temperatur bei der Behandlung mit Zement wurde der belastete Reiniger des Beispiels 1 bei 20 °C 5 min.

bei 20 °C 10 min.

bei 30 °C 30 min. gerührt. Die nachfolgend tabellarisch aufgeführten Ergebnisse veranschaulichen, daß bei Behandlungstemperaturen unterhalb 40 °C praktisch kein Sorptionseffekt des Zementes feststellbar ist.

Probe	Restöl (g/l)	Resttensid (g/l)
T = 20 °C t = 300 sec	x	0,38
T = 20 °C t = 600 sec	3,95	0,14
T = 30 °C t = 30 min	3,58	0,15
T = 50 °C t = 300 sec	0,22	0,02
x nicht bestimmbar, Öl schwimmt auf		

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von organischen Schmutzstoffen aus belasteten wässrigen alkalischen Reinigern durch Vermischen mit flächenaktiven Hilfsstoffen und anschließendes Trennen der wässrigen Phase und der breiigen Phase, dadurch gekennzeichnet, daß man den mit Schmutzstoffen belasteten Reiniger mit Zement als flächenaktiven Hilfsstoff in einer Menge von mindestens 0,5 g pro g im Liter Reiniger enthaltenen Schmutzstoff bei mindestens 40 °C nicht weniger als 2 Minuten lang vermischt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Vermischen durch Rühren vornimmt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dauer des Vermischens auf 4 bis 10 Minuten einstellt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Vermischen bei einer Temperatur von 50 bis 90 °C durchführt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den belasteten Reiniger mit 1 bis 4 g, vorzugsweise 1 bis 3 g Zement pro g im Liter Reiniger enthaltenen Schmutzstoff vermischt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die wässrige und die breiige Phase durch Druckfiltrieren trennt.
7. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 auf die Regenerierung des Reinigers mit der Maßgabe, daß nach Abtrennung der breiigen Phase die reinigungswirksamen Bestandteile der wässrigen Phase auf die Sollkonzentration im Reiniger ergänzt werden.
8. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 sowie gemäß Anspruch 7 auf zur Reinigung von Metalloberflächen eingesetzte Reiniger.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 20 0726

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 075 241 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 30. März 1983 * Anspruch 1 *	1	C23G1/36
A	METALLOBERFLÄCHE Bd. 36, Nr. 7, Juli 1982, MÜNCHEN Seite 322 GÜLTING UND OSWALD 'regeneration von alkalischen Reinigungsbädern durch Ultrafiltration'		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C23G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08 JULI 1993	Prüfer LANDAIS A.M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	