

Diss. ETH 5628

**Transportmechanismen von Öl in natürlichen
Gewässern unter besonderer Berücksichtigung von
Sedimentations- und Flotationsbedingungen
bei der Heterokoagulation von
kolloidalen Öltröpfchen mit mineralischen
Schwebstoffen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

MARKUS THÜRER
Dipl. Masch. Ing. ETH
geboren am 25. Mai 1945
von Altstätten (Kt. St. Gallen)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. Werner Stumm, Referent
Prof. Alfred Buck, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1975

ABSTRACT

Substantial quantities of water polluting mineral oil components find their way into the sediments of surface waters. Hydrocarbons settle, if they get attached to settling particulate material (biological debris, clays, metal oxides, CaCO_3 , etc.) by adsorption and by agglomeration (coagulation) of colloidal droplets with suspended matter.

Representative gas chromatograms and infrared spectra are given which illustrate the fractionation of oil components into dissolved, adsorbed and colloidal dispersed fractions.

Formation of dispersed oil droplets from an oil film or oil layer depends strongly on the water turbulence (velocity gradients) and on the interfacial tension of the oil/water-interface which in turn is affected by surfactants (emulsifiers) incidentally present in the oil.

Agglomeration of oil droplets with other suspended solids typically present in the water is a prerequisite for substantial oil sedimentation. A simple model based on surface charge densities and mass densities of the hetero-colloids coagulating predicts the conditions under which dispersed oil becomes agglomerated and evaluates whether the agglomerates formed will settle or rise.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Abschätzung der in der Schweiz an die Umwelt verlorenen Mineralölfrachten bestätigt frühere Ergebnisse, dass die grössten Mengen (Grössenordnung 100 000 Tonnen pro Jahr) in die Atmosphäre abgegeben werden. Ein Teil davon gelangt mit Regen und Staub auf Böden und in die Gewässer und dürfte, zusammen mit Abschwemmungen von Plätzen, auf denen grössere Mineralölmengen umgeschlagen werden, die wichtigste permanente Oelbelastung des Wassers bilden.

Modellversuche und Berechnungen zeigen, dass Oel, das auf einer bewegten Wasseroberfläche schwimmt, dispergiert und die entstehenden Tropfen stabil emulgiert werden können, was von im Wasser und Oel immer anwesenden oberflächenaktiven Stoffen begünstigt wird. (Ein schweizerischer Mittellandfluss vermag einige zehn bis hundert liter Oel pro km Fliessstrecke zu emulgieren.)

Anhand von Gaschromatogrammen und Infrarotspektren wird gezeigt, in welchen Formen ein Mineralöl (Heizöl extra leicht) in einem schwebstoffhaltigen Wasser vorkommen kann. In seiner ursprünglichen Zusammensetzung wird es im Wasser nur gefunden, wenn Tröpfchen frei schwimmend oder mit Schwebstoffen agglomeriert vorhanden sind. Die in echter Lösung vorliegenden wie auch die an Schwebstoffe adsorbierten Komponenten sind völlig anders zusammengesetzt als das ursprüngliche Oel und nicht als solches erkennbar. (Die lösliche Fraktion von Heizöl EL zeigt eine zum Verwechseln ähnliche Zusammensetzung wie diejenige von Autobenzin.) Solche Fraktionierungsvorgänge sind bei der Untersuchung von (durch Mineralöle) kontaminierten Wässern unbedingt zu berücksichtigen.

Voraussetzung dafür, dass Oeltröpfchen in die Sedimente von Gewässern gelangen können, ist eine Agglomeration mit anderen im Wasser normalerweise vorhandenen Schwebstoffen, deren Dichte grösser ist als diejenige von Wasser. Ein einfaches Modell, basierend auf (Massen-)Dichte und (Oberflächen-)Ladungsdichte der Partikel (MDLD-Modell) erlaubt die Voraussage, wie bei der Heterokoagulation zweier verschiedener Kolloidarten die Agglomerate zu-

sammengesetzt sind. Handelt es sich dabei um Kolloide, von denen eines schwerer, das andere leichter ist als Wasser (Oeltröpfchen, Luftblasen), ist aus der Zusammensetzung sofort ersichtlich, ob die Agglomerate absetzen (sedimentieren) oder aufschwimmen (flotieren) werden. Gute Uebereinstimmung mit experimentellen Resultaten ergab sich für die Kombination von Oeltröpfchen mit einigen Metalloxiden (Alon, Ludox, Min-U-Sil) sowie mit einem Tonmineral (Kaolinit) in Anwesenheit eines kationischen Tensids.

Da die Oberflächenladung von Kolloiden durch Einsatz geeigneter ionogener Tenside in weiten Grenzen fast beliebig variiert werden kann, ist zu erwarten, dass technische Abscheidewirkungsgrade (insbesondere bei der Flo-tation sehr kleiner Partikel) verbessert werden können, wenn bei der Prozess-Auslegung die dem Modell zugrunde liegenden Massen- und Ladungsbilanzen berücksichtigt werden.