



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

⑫ OPIS PATENTOWY ⑬ PL ⑭ 165104

⑬ B1

⑰ Numer zgłoszenia: 288536

⑵ IntCl⁵:

C10M 175/04

⑱ Data zgłoszenia: 28.12.1990

⑳

**Sposób deemulgacji emulsji wodno-olejowych,
zwłaszcza przepracowanych chłodziw obrabiarkowych**

㉓

Zgłoszenie ogłoszono:

29.06.1992 BUP 13/92

㉕

O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.11.1994 WUP 11/94

㉗

Uprawniony z patentu:

Politechnika Lubelska, Lublin, PL

㉙

Twórcy wynalazku:

Ryszard Gierżatowicz, Lublin, PL

Lucjan Pawłowski, Lublin, PL

㉛

Pełnomocnik:

Skrynicki Wiesław, Politechnika Lubelska

㉝

1. Sposób deemulgacji emulsji wodno-olejowych, zwłaszcza przepracowanych chłodziw obrabiarkowych, **znamienny tym**, że do emulsji wodno-olejowej wprowadza się sól żelazawą w formie roztworu wodnego, korzystnie siarczan żelazawy w ilości 4 g/dm^3 chłodziwa, po czym roztwór miesza się do równomiernego rozprowadzenia składników a następnie dodaje się nadtlęnek wodoru o stężeniu 30% w ilości $2 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ chłodziwa, ponownie miesza i odstawia się do czasu wydzielenia oleju z wody.

Sposób deemulgacji emulsji wodno-olejowych, zwłaszcza przepracowanych chłodziw obrabiarkowych

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób deemulgacji emulsji wodno-olejowych, zwłaszcza przepracowanych chłodziw obrabiarkowych, **znamienny tym**, że do emulsji wodno-olejowej wprowadza się sól żelazawą w formie roztworu wodnego, korzystnie siarczan żelazawy w ilości 4 g/dm^3 chłodziwa, po czym roztwór miesza się do równomiernego rozprowadzenia składników a następnie dodaje się nadtlenek wodoru o stężeniu 30% w ilości $2 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ chłodziwa, ponownie miesza i odstawia się do czasu wydzielenia oleju z wody.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po dodaniu nadtlenku wodoru dodaje się roztwór wodorotlenku sodu lub kwasu siarkowego utrzymując odczyn mieszaniny w zakresie pH od 5 do 9.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób deemulgacji emulsji wodno-olejowych, zwłaszcza przepracowanych chłodziw obrabiarkowych.

W procesach obróbki mechanicznej metali stosowane są często media chłodzące, między innymi emulsje wodno-olejowe oparte na olejach mineralnych. Emulsje te przygotowuje się przez rozcieńczenie wodą koncentratów cieczy chłodząco-smarujących, np. cieczy o nazwie handlowej Emulgol. Po wykorzystaniu w procesie obróbczym zużyte emulsje stanowią bardzo uciążliwy dla środowiska naturalnego odpad. Uciążliwość ta wynika z określonego składu chemicznego zużytego chłodziwa zawierającego zemulgowany olej naftowy i emulgatory niejonowe i anionowe typu naftosulfonian sodu, karboksylan etanoloaminy, etoksyloowane kwasy karboksylowe - w przeciętnej ilości od 2% do 10% wagowych łącznie, często azotyn sodu a także różne zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne przedostające się do cyrkulującej cieczy z otoczenia. Obecne w chłodziwie węglowodory aromatyczne i heterocykliczne posiadają własności rakotwórcze. Azotyn sodowy zaliczany jest z kolei do trucizn i sprzyja powstawaniu również rakotwórczych nitrozoamin. Inne cechy charakterystyczne to bardzo wysoki wskaźnik BZT-5 do $30 \text{ g O}_2/\text{dm}^3$ i ChZT do $230 \text{ g O}_2/\text{dm}^3$, obecność detergentów do 500 mg/dm^3 , odczyn zasadowy, barwa ciemnobrązowa do szarej, wysoka mętność i zawartość zawiesiny do 20 g/dm^3 . Ocenia się, że roczne zużycie koncentratów chłodziw wynosi w Polsce około 8000 Mg co odpowiada ilości około 150000 m^3 zużytej emulsji kierowanej w formie ścieków bez właściwego oczyszczenia do kanalizacji, wód otwartych i do ziemi. Biorąc pod uwagę, że olej zawarty w emulsji bardzo szkodliwie oddziałuje na odbiorniki wodne poprzez blokadę dostępu tlenu i inaktywację mikroorganizmów osadu czynnego konieczność właściwej utylizacji chłodziw jest oczywista. Istnieje wiele różnych sposobów utylizacji zużytych chłodziw obrabiarkowych polegających na odseparowaniu oleju i zanieczyszczeń stałych od roztworu macierzystego. W grupie metod mechaniczno-chemicznych istotną rolę odgrywa sposób przeprowadzenia deemulgacji dyspersji olejowej.

Znaną jest metoda polegająca na zakwaszeniu zużytego chłodziwa do odczynu $\text{pH} = 2$ kwasem siarkowym i ogrzaniu roztworu do temperatury około 360 K - proces Schöllera. Po odseparowaniu wydzielonego oleju wodę poemulsyjną neutralizuje się wodorotlenkiem sodu. Inny sposób opiera się na dodaniu do zakwaszonej emulsji również kwasem siarkowym odpowiednich koagulantów a następnie zneutralizowaniu jej mlekiem wapiennym. Powstają wówczas wodorotlenki metali dobrze adsorbujące cząstki oleju oraz osad siarczanu wapnia je współstrącający. W efekcie końcowym otrzymuje się uwodniony osad zawierający olej z emulsji i odolejoną fazę wodną. Koagulantem mogą być siarczany lub chlorki żelaza, glinu i magnezu. Regulatorem pH są również ług sodowy lub węglan sodu. Opisanego typu sposoby opublikowane są w publikacji H.E. Burmeister „Verfahren zur Abtrennung des Mineralöres aus wasserigen Metallbearbeitungsflus-

sigkeiten und Untersuchungsmethodik zur Bestimmung des Mineralolgehaltes im Abwasser“ Erdöl und Kohle Erdgas Petrochemie 19 Nr 2, 1966, s. 129-134.

W opisie patentowym NRD nr 117 208 przedstawiony jest rozdział emulsji w którym stosuje się wapno chlorowane jako środek utleniający oraz chlorek magnezu i odpadowe roztwory potrawienne. Demulgację przeprowadza się w temperaturze 353 K.

Stosowane są również bardziej skomplikowane środki chemiczne wspomagające koagulację oleju takie jak sole będące produktem reakcji amin z kwasami karboksylowymi według opisu patentowego JP-176 134, 1985. 08.10, kopolimery amonowo-akrylowe według opisu patentowego US-868 470, sole kwasu tris- ditiokarbanionowego według opisu patentowego US-919 119 oraz kompozyt zawierający N-podstawiony związek piroolidynowy według opisu patentowego JP-122 286, 1986.05.29.

Na jakość, wynik, koszt i technikę przeprowadzania chemicznej deemulgacji chłodziw maszynowych wpływa przede wszystkim dobór środków deemulgujących. Dlatego też, w zależności od tego doboru otrzymuje się różne efekty w separacji zanieczyszczeń wody poemulsyjnej i różne są rozwiązania aparaturowe z konkretną procedurą związane. Można zatem stwierdzić, że mankamentem tych procedur jest konieczność dostarczenia energii cieplnej oraz nasilenie zjawisk korozyjnych związanych z wprowadzaniem mediów kwaśnych. Ponadto użycie większych ilości środków koagulujących, środków do korygowania odczynu lub soli umożliwiających osiągnięcie punktu izoelektrycznego w układzie koloidalnym dodatkowo zanieczyszcza wodę poemulsyjną.

Istotą sposobu deemulgacji emulsji wodno-olejowych, zwłaszcza przepracowanych chłodziw obrabiarkowych jest to, że do emulsji wodno-olejowej wprowadza się sól żelazawą w formie roztworu wodnego, korzystnie siarczan żelazawy w ilości 4 g/dm^3 chłodziwa, po czym roztwór miesza się do równomiernego rozprowadzenia składników a następnie dodaje się nadtlenek wodoru o stężeniu 30% w ilości $2 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ chłodziwa, ponownie miesza i odstawia się do czasu wydzielenia oleju z wody. Korzystnie jest gdy odczyn mieszaniny utrzymuje się w zakresie pH od 5 do 9 poprzez wprowadzenie do mieszaniny roztworu wodorotlenku sodu lub kwasu siarkowego po procesie wprowadzenia do emulsji nadtlenu wodoru.

Przykład I. W cyklu prób technologicznych ustalono, że dla zużytego chłodziwa obrabiarkowego pochodzącego z jednego zakładu mechanicznego a opartego na Emulgołu ES rozrabianym z wodą w stosunku 1:10 optymalne ilości $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i H_2O_2 konieczne do przeprowadzenia procesu deemulgacji wynoszą odpowiednio 4 g/dm^3 chłodziwa oraz 2 cm^3 30% perhydrolu/ dm^3 chłodziwa. Do naczynia reakcyjnego zaopatrzonego w mieszadło wiano 3 dm^3 zużytego chłodziwa obrabiarkowego i mieszając wprowadzono 120 cm^3 10% roztworu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ po czym, po jednej minucie dodano 6 cm^3 30% roztworu wody utlenionej. Roztwór mieszano 2 minuty po czym odstawiono.

W chwilę po wprowadzeniu nadtlenu wodoru nastąpił gwałtowny rozkład układu koloidalnego, a po zaprzestaniu mieszania wyflotowanie deemulgatu będącego niejednorodną mieszaniną oleju i środka koagulującego do powierzchni lustra cieczy. Przeciętna prędkość wynoszenia deemulgatu w czasie pierwszych 30 minut flotacji kształtuje się w wysokości 0,5 cm/min, zaś w ciągu pierwszych dwóch godzin w wysokości 0,15 cm/min. Po 2 godzinach flotacji stosunek wysokości warstwy deemulgatu do łącznej wysokości słupa cieczy wynosi 1:7,5. Po 2 godzinach odstania woda poemulsyjna została spuszczone z naczynia reakcyjnego i charakteryzowała się po uprzednim przesączeniu przez sączek miękki następującymi cechami: barwa - żółta, mętność - słabo mętna, odczyn - 4,25 jedn pH, $\text{ChZT}_{\text{dwuchr.}} - 5018,4 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, ekstrakt eterowy - 66 mg/dm^3 , Fe og. - $0,96 \text{ mg/dm}^3$, zawiesina og. - $44,8 \text{ mg/dm}^3$. Oznaczona dla zużytego chłodziwa wartość $\text{ChZT}_{\text{dwuchr.}}$ wynosiła $396600 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, zaś ekstraktu eterowego 33200 mg/dm^3 . Uzyskano stopień redukcji tych zanieczyszczeń odpowiednio 98,74% i 99,9 %.

Przykład II. Deemulgację przeprowadzono jak w przykładzie I z tym, że po dodaniu nadtlenu wodoru odczyn chłodziwa skorygowano 10% roztworem wodorotlenku sodu do pH = 6,8. Woda poemulsyjna charakteryzowała się następującymi cechami: barwa - jasno żółta, mętność - klarowna, odczyn - 6,4 jedn. pH, $\text{ChZT}_{\text{dwuchr.}} - 3247 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, ekstrakt eterowy - 28 mg/dm^3 , Fe og. - $1,72 \text{ mg/dm}^3$, zawiesina og. - $17,6 \text{ mg/dm}^3$. Uzyskano stopień redukcji $\text{ChZT}_{\text{dwuchr.}} - 99,19\%$ zaś ekstrakt eterowy 99,91%