



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

198107
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
B 01 D 17/02

(22) Přihlášeno 13 10 67
(21) (PV 7279-67)

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 15 02 83

(72) (73)

Autor vynálezu

a současně

majitel patentu

KOVAČS ERNEST, EAST BALTIMORE (Sp. st. a.)

[54] Způsob regenerace válcovacího oleje

1

Předmětem vynálezu je způsob regenerace válcovacího oleje zpracováním kalu, který je v upotřebeném válcovacím oleji obsažen, a který se od válcovacího oleje před zpracováním oddělí. Válcovací olej, jak se nazývá směs maziva a chladiva, se používá při válcování ocelových pásů za studena a při jiných podobných operacích. Přitom vzniká kal, který je možno po oddělení zpracovat ke znovuzískání olejové složky válcovacího oleje, takže je vhodná k novému použití.

Při válcování ocelových pásů za studena se válcovaný pás a válce chladí a mažou rozstříkovaným válcovacím olejem, což je směs vody a oleje, zejména mastného oleje, například palivového oleje nebo loje. Mazací a chladicí olej může též obsahovat a zpravidla obsahuje i minerální olej. V některých válcovnách se používá minerálního oleje s přísadami. V provozech, kde je třeba zejména mazat, se používá pouze oleje. Jde-li o chlazení válcovaného ocelového pásu, používá se pouhé vody. Ke zlepšení emulsní povahy válcovacího oleje, kterýmžto označením se v dalším popisu míní směs mastného a/nebo minerálního, čerstvého a/nebo znovu použitého oleje a vody, se do emulze někdy přidávají povrchově aktivní

2

prostředky. Ve všech případech způsobuje účinek válců vznik stabilní emulze.

Tvářením oceli působením válců se od pásu oddělují částice železa, které jsou odnášeny s odváděným válcovacím olejem. Zkoušky ukázaly, že odváděný upotřebený válcovací olej obsahuje též některé sloučeniny železa, například reakční produkty mastných kyselin a železa, jakož i křemičitan železnatý. Povaha válcování způsobuje, že tyto částice železa a jeho sloučeniny, které se v dalším označují souborným označením železné nečistoty, jsou velmi důkladně sdruženy s emulzí oleje ve vodě přítomnou v odváděném upotřebeném válcovacím oleji.

Upotřebený válcovací olej, popřípadě pouhý upotřebený olej nebo voda, používané při válcování, se obvykle shromažďují ve společné jímce nebo jímkách, kde se vytvoří tři vrstvy, z nichž spodní je tvořena více nebo méně stabilní emulzí ve vodě a označuje se jako spodní kal, střední vrstvu tvoří voda obsahující malé množství oleje, která se často znovu používá k přípravě válcovacího oleje, zatímco vrchní vrstva je tvořena emulzí oleje, vody a železných nečistot převážně suspendovaných v této emulzi. Tato vrstva se obvykle označuje jako plovoucí kal.

V některých válcovnách se upotřebený válcovací olej, voda a odpadní mazadla zachycují a shromažďují jako celkový odpad. Olejová složka se oddělí od vody a odvádí ke zpracování pro zpětné získání upotřebeného válcovacího oleje. V samostatném zařízení se celkový odpad dělí vzduchovou flotací na pěnovou svrchní vrstvu, která se sbírá s hladiny spodní vodné vrstvy. (Při tomto způsobu vzniká pouze velmi malé množství spodního kalu.) Tato pěna obsahuje prakticky veškerý olej přítomný v celkovém odpadu válcovací stolice a rovněž prakticky všechno kovové železo přítomné v kapalině odváděné z válcovací stolice.

V dalším popisu používané označení „kal upotřebeného válcovacího oleje“ zahrnuje uvedenou pěnu, jakož i plovoucí kal a spodní kal, a to každý zvlášť, nebo jako směs.

Kaly mohou obsahovat 20 až 80 % vody ve formě poměrně stálé emulze. Spodní kal může obsahovat až 25 hmot. % kovového železa, vztaženo na obsah oleje, jakož i dílenských nečistot. Plovoucí kal může obsahovat až 11 hmot. % kovového železa, vztaženo rovněž na obsah oleje. Pěna se skládá obvykle z přibližně stejných objemových dílů oleje a vody a železných nečistot, což přibližně činí 3 až 8 % kovového železa.

Způsobu podle vynálezu se výhodně používá ke zpracování čerstvého kalu válcovacího oleje. Označení „čerstvý“ se zde používá v témže smyslu jako v patentovém spisu US 2 806 868, který se týká téhož problému regenerace mastného oleje z kalů upotřebeného válcovacího oleje. Krátce řečeno, za čerstvý kal se považuje kal, který se zpracuje způsobem podle vynálezu do 48 hodin po použití oleje při válcování pásů. Chemická degradace mastného oleje zvyšuje obtíže při oddělování kalů a snižuje výtěžek a jakost regenerovaného oleje.

Jiným patentem týkajícím se téhož problému je patentový spis US č. 3 243 446, kde se popisuje způsob regenerace válcovacího oleje, při němž se k použitému válcovacímu oleji přidá větší množství použité mořicí lázně obsahující kyselinu sírovou a směs se zahřívá na teplotu v rozmezí 32 až 101,5° Celsia tak dlouho, až se vyloučí nerozpustná sraženina a vytvoří se olejová a vodná vrstva. Vodná vrstva se vypustí do odpadu a olejová vrstva se promyje.

Způsob podle vynálezu se od výše uvedeného způsobu liší tím, že se při něm používá vypočteného množství kyseliny, čímž se získá směs, která se nerozděluje ve vrstvy, a která se filtruje před získáním oleje. Výhody tohoto postupu jsou doloženy v příkladu 1C a v příkladu 7C.

Předmětem vynálezu je způsob regenerace válcovacího oleje zpracováním kalu tvořeného emulzí oleje, vody a železných nečistot, jehož podstatou je, že se kal upotřebeného válcovacího oleje míchá za zvýšené teploty, zejména v rozmezí 71° až 101 °C, s minerální kyselinou, přidanou v množ-

ství odpovídajícím 5 až 100 % onoho množství kyseliny, jehož je teoreticky třeba k reakci s celkovým množstvím železných nečistot obsažených v kalu, po dobu nutnou k proběhnutí reakce, získaná kapalná směs kalu a kyseliny se vede za zvýšené teploty, zejména v rozmezí 71° až 101 °C, vrstvou pórovitého filtračního materiálu, načež se kapalina odtékající z této vrstvy pórovitého materiálu rozdělí působením zemské tíže na olejový podíl a na vodný, oleje prostý podíl.

Stručně řečeno, způsob podle vynálezu zahrnuje promíchávání kalu upotřebeného válcovacího oleje s minerální kyselinou při zvýšené teplotě. Kyseliny se používá v množství, které odpovídá přibližně 5 až 100 % onoho množství kyseliny, jehož je teoreticky třeba k reakci s celkovým množstvím železných nečistot obsažených ve zpracovávaném kalu, přičemž se směs míchá po dobu postačující k proběhnutí této reakce. Tím se získá kapalná směs kalu a kyseliny, vyjadřující jako směs o jedné fázi, která se vyznačuje tím, že se ani po uplynutí usazovacího období prakticky nerozděluje v různé vrstvy. Tato kapalná směs kalu a kyseliny se nechá protékat při zvýšené teplotě průlinčným tělesem nebo vrstvou filtračního materiálu. Kapalina odtékající z průlinčitého tělesa nebo filtrát získávaný při filtraci se snadno fyzikálně rozdělí na olejový podíl a na vodný podíl, který neobsahuje prakticky žádný olej. Při vhodné rychlosti filtrace se odtékající kapalina fyzikálně rozdělí pouze ve dva podíly, to jest olejový podíl a vodný podíl, prakticky prostý oleje.

Při způsobu podle vynálezu se kal zpracovává minerální kyselinou, například kyselinou sírovou, chlorovodíkovou nebo fosforečnou. Upotřebené lázně z moření oceli kyselinou sírovou nebo chlorovodíkovou obsahují obvykle dostatečné množství volné kyseliny, takže je možno jich použít při způsobu podle vynálezu. Proto jsou upotřebená mořicí kyselina sírová a upotřebená mořicí kyselina chlorovodíková zahrnuty ve výše použitém výrazu „minerální kyselina“.

Bylo zjištěno, že koncentrace použité kyseliny má vliv na dobu reakce a do určité míry i na rychlost filtrace k dosažení následného dobrého fyzikálního dělení. Vysoký obsah vody ve zpracovávaném kalu značně ředí používanou kyselinu, a proto se ke zpracovávanému kalu výhodně přidává kyselina koncentrovaná. Při použití kyseliny sírové se ke zpracovávanému kalu výhodně přidává kyselina o koncentraci 48 °Bé až 66 °Bé, to jest o koncentraci přibližně 60 % až 93 % H_2SO_4 .

Množství kyseliny potřebné k dosažení zvýšené rychlosti filtrování s účinným fyzikálním dělením kalu je pravděpodobně závislé na obsahu železa ve zpracovávaném kalu. Množství použité kyseliny se v dalším vhodně vyjadřuje jako procentní podíl množství teoreticky potřebného k reakci se

železnými nečistotami obsaženými v kalu. Podstatného zlepšení se při použití minerální kyseliny dosáhne již pouhými 5 % teoreticky nutného množství. Potřebné maximum je poněkud závislé na koncentraci přidávané kyseliny, v žádném případě však nepřevyšuje množství teoreticky potřebné k reakci s obsaženým železem.

Kal a použitá kyselina se promíchávají při zvýšené teplotě po dobu postačující k proběhnutí reakce kyseliny se železem. Lze pracovat i s delší dobou styku, je to však zbytečné. Zředěné mořicí kyseliny vyžadují úměrně delší doby působení ve srovnání s čerstvými koncentrovanými kyselinami. Potřebná doba je závislá na intenzitě míchání, koncentraci kyseliny a na teplotě při míchání, jakož i na velikosti zpracovávané vsázky kalu, zpracovává-li se kal po vsázkách. Pracuje-li se za teplot blízkých bodu varu směsi kalu a kyseliny, může potřebná doba styku kolísat od několika sekund až do jedné nebo několika hodin. Při dobrém míchání je obvykle doba potřebná pro reakci téměř shodná s dobou přidávání kyseliny, když se při vsázkovém způsobu kyselina přidává postupně k horkému kalu. Používané doby budou blíže patrné z dále uvedených příkladů, týkajících se různých pracovních podmínek.

Zpracovávaný kal se promíchává s použitou minerální kyselinou při zvýšené teplotě, takže zdánlivá viskozita zpracovávaného kalu klesá. Obvykle se pracuje při teplotě nad 43 °C. Výhodně činí nejnižší teplota asi 71 °C. Obvykle se pracuje při teplotě blízké bodu varu směsi zpracovávaného kalu a použité minerální kyseliny, to jest při teplotě přibližně 102 °C, za atmosférického tlaku. Vyšších teplot se používá, pracuje-li se v tlakových zařízeních.

Při výhodném teplotním rozmezí 70° až 102 °C činí výhodné množství použité kyseliny, vyjádřené v procentech množství teoreticky potřebného pro reakci s kovovým železem přítomným ve zpracovávaném kalu, při použití koncentrované kyseliny sírové přibližně 15 až 65 %, při použití upotřebené mořicí kyseliny sírové přibližně 50 až 75 %, při použití koncentrované kyseliny chlorovodíkové přibližně 35 až 75 % a při použití upotřebené mořicí kyseliny chlorovodíkové 70 až 100 %.

Ke konci míchání tvoří kal a přidaná kyselina homogenní směs, která na pohled vypadá jako jednofázová, to jest emulzní soustava. Tato směs kalu a kyseliny se nerozpadá nebo jen velmi málo rozpadá v jednotlivé vrstvy ani při delším stání. Je výhodné, když se směs kalu a kyseliny vede do následné filtrace krátce po své přípravě, i když krátkodobé skladování před filtrací není nijak na závadu.

Přípravená směs kalu a kyseliny se pak filtruje, přičemž se nechá protékat při zvýšené teplotě průlinčitou vrstvou filtračního materiálu. Označením vrstva průlinčitého

filtračního materiálu se míní vrstva částic, mezi nimiž jsou jemné mezery. Výhodně se používá vrstvy pomocného filtračního prostředku, předem nanesené na filtrační podklad, zejména na rotační vakuový filtr.

Průlinčitá vrstva může být z libovolného materiálu, který vytváří při nanesení ve vrstvě filtrační mezery, jako je tomu u různých pomocných filtračních prostředků a podobných filtračních pomůcek. Tloušťka průlinčité vrstvy je závislá jednak na typu použitého filtračního materiálu, jednak na požadované životnosti filtrační vrstvy o stále tloušťce. Úspěšných výsledků bylo dosaženo s průmyslovými rotačními vakuovými filtry při použití diatomitu a perlitu jako pomocných filtračních prostředků o tloušťce předem nanesené vrstvy tohoto prostředku 3 až 13 mm.

Průlinčitou vrstvou může být perkolátor pro průtok působením zemské tíže nebo filtrační lože pro jednorázovou nebo nepřetržitou filtraci s nuceným průtokem nebo kontinuální filtr s předem nanesenou vrstvou filtračního prostředku. Tato předem nanesená vrstva může být určena jen pro jedno použití, přičemž se nepřetržitě obnovuje, nebo se může odstraňovat postupujícím nožem až do seříznutí na minimální tloušťku. Používaný průlinčitý filtrační materiál bude pak mít takovou formu, která je nejvhodnější pro ten který typ filtrace.

Perkolátor může obsahovat vrstvu jemně práškové valchařské hlínky, písku, kysličníku hlinitého, celulózy, skelných nebo asbestových vláken nebo kovové vlny. Ve filtrech lze použít vložky ze skelných nebo uhlíkových vláken nebo pórovitých skleněných, keramických nebo kovových desek. K přípravě předem nanesených filtračních vrstev lze použít různých pomocných filtračních materiálů, jako jsou valchařská hlínka, diatomit, perlit, uhlík, celulóza a azbest. Příklady pomocných filtračních prostředků, filtračních materiálů a zařízení použitelných při práci způsobem podle vynálezu lze nalézt v různých příručkách, například v knize „The Encyclopedia of Chemical Process Equipment“, Reinhold Publishing Company, 1964, str. 389 až 438. Je samozřejmé, že použitý filtrační materiál musí být prakticky netečný vůči kyselině obsažené ve zpracovávané směsi kalu a kyseliny.

Výraz „zvýšená teplota“ má, pokud jde o teplotu při filtraci, v podstatě stejný význam jako při promíchávání kyseliny s kallem. Obvykle se směs kalu a kyseliny po promíchání zavede téměř bezprostředně do filtru a filtruje se tedy v podstatě při stejné teplotě, při níž byla připravena. U filtrů pracujících s předem nanesenou vrstvou pomocného filtračního prostředku se výhodně pracuje při teplotě 70° až 102 °C.

Obvykle se používá takového druhu pomocného filtračního prostředku, při jehož použití v dané minimální tloušťce vrstvy se získá odtékající kapalina, která se snadno

fyzikálně dělí na olejový podíl a vodný podíl, prakticky prostý oleje. Rychlost filtrace je do značné míry závislá na použitém typu průlinčitého filtračního tělesa nebo vrstvy, avšak nejvíce závisí na stupni zpracování kalu kyselinou.

Kapalina odtékající z filtru vypadá jako emulze, avšak vlivem zemské tíže se rychle dělí v olejovou vrstvu a vodnou vrstvu, která je prakticky prostá oleje. Při použití vhodného pomocného filtračního prostředku nevzniká žádná střední vrstva nerozpustné sraženiny, jako je tomu vždy při použití staršího způsobu podle Louise Kovace. Fyzikálního oddělení obou vrstev lze dosáhnout pouhým usazováním nebo odstředěním nebo podobnými postupy. Výhodně se i při tomto fyzikálním oddělování obou podílů pracuje při zvýšené teplotě, obvykle přibližně shodné s teplotou, při níž se směs filtruje.

Po obvyklém promytí vodou a kyselinou lze získaného regenerovaného oleje znovu použít jako válcovacího oleje. Ukázalo se, že takto regenerovaný mastný olej má vyšší obsah volných mastných kyselin než čerstvý olej, avšak nižší obsah volných mastných kyselin než olej regenerovaný známým způsobem podle Louise Kovace.

K osvětlení způsobu podle vynálezu je v dalším uvedeno několik příkladů provedení, na něž však vynález není nikterak omezen. Kde to bylo možné, jsou pro srovnání uvedeny i výsledky dosažené použitím známého způsobu podle Louise Kovace, kteréhožto způsobu se až dosud nejvíce používá pro zpracování kalů válcovacích olejů.

Příklad 1

V tomto případě je válcovací olej tvořen v podstatě lojem. Čerstvě sebraná pěna obsahuje 55,0 hmot. % oleje, 40,8 hmot. % vody a 4,2 hmot. % železa. K úplnému rozpuštění veškerého obsaženého železa by bylo nutno použít 13,3 % kyseliny sírové (počítané jako 100%), vztaženo na obsah oleje v pění. Ve všech příkladech je potřebné a použité množství kyseliny uváděno po přepočtu na 100% kyselinu a vztaženo na obsah oleje v pění. Čerstvá pěna je při běžné teplotě černým polotuhým materiálem. Je příliš viskózní, aby jí bylo možno přímo filtrovat na zkušebním filtru.

1A) Pouze voda

K získání měřítka pro stanovení rychlosti filtrace se čerstvě sebraná pěna zahřívá s vodou k varu při teplotě přibližně 100 °C. Takto vodou zpracovaná pěna obsahuje asi 55 % vody. Pak se pěna přefiltruje standardní laboratorní filtrací, při níž se jako laboratorního filtru použije Büchnerovy nálevky s kruhovou filtrační plochou o průměru 12,5 cm a s polypropylenovou filtrační látkou. Filtr se opatří předem nanesenou

vrstvou pomocného filtračního prostředku, a to vždy ve stejném množství. Filtrační prostředek se nanáší ve formě suspenze v horkém oleji a vytváří na filtru filtrační koláč o tloušťce asi 10 mm. K měření rychlosti filtrace se zaznamenává objem filtrátu zachyceného v prvních 15 sek. a z tohoto údaje se vypočte rychlost filtrace v mililitrech čistého oleje, prošlých za 1 minutu. Při všech pokusech se pracuje za sníženého tlaku, přibližně 635 torrů. Pokusy ukazují, že obě složky lze do určité míry oddělit filtrací při teplotě 82 °C, výhodně při vyšší teplotě. Získaný filtrát je při výtoku z filtru stále emulzí, která se však během následujících 10 až 15 minut rozdělí ve vrstvu čistého oleje a vrstvu tmavé vody. Olejovou vrstvu je možno zahřívát s vodou k varu bez vzniku trvalé emulze oleje ve vodě. Je zřejmé, že hlavním emulgačním činidlem je práškové železo, které zůstalo ve filtračním koláči. Avšak rychlost filtrace, to jest množství přefiltrované za 1 minutu, je příliš malá, a co horšího, ztráty oleje ve filtračním koláči jsou nepřipustně vysoké.

1B) Kyselina a filtr

K pokusům se použije kyseliny v množství od 0 % (pouhá voda) do 21 %, a to vždy kyseliny sírové o koncentraci 66 °Bé. Pěna a přidaná kyselina se zahřejí k varu (asi 100 °C) a udržují při prudkém varu po 2 minuty. Směs pěny a kyseliny se rozdělí na dva podíly, z nichž jeden se ihned zfiltruje postupem podle příkladu 1A, za použití diatomitu jako pomocného filtračního činidla; zjistí se dosažená rychlost filtrace. Druhý podíl se dekantuje a periodicky se zjišťuje stupeň oddělení obou jeho složek.

Procenta kyseliny sírové (vztaženo na přítomný olej)	rychlost filtrace (ml/min)
0	48
1	86
2	105
3	105
4	116
5	116
9	121
12	158
15	176
18	176
21	176

Rozsah 2 % až 9 % odpovídá asi 15 % až 65 % teoreticky potřebného množství kyseliny sírové. Výhodný rozsah je 2 % až 6 % kyseliny.

Ztráty oleje ve filtračním koláči jsou v přijatelných mezích.

Při všech pokusech s kyselinou se odtékající filtrát, tvořený emulzí, rychle samovolně

ně dělí na vrstvu čistého oleje a na vodnou, prakticky čistou vrstvu.

Olej má světle červenohnědé zbarvení. Následným promytím vodou k odstranění stop rozpustných křemičitanů a dalším zahříváním k varu se slabou kyselinou k odstranění posledních stop železa se získá jiskřivě čirý, světle žlutohnědý olej, který netvoří s vodou emulzi ani za varu.

1C) Kyselina s pouhým usazováním

Druhý podíl směsi pěny a kyseliny se nechá samovolně usadit při teplotě 66 °C a přitom se občas zaznamená stupeň dosaženého rozdělení.

Po 2 hodinách usazování dojde u směsí s 21 %, 18 % a 15 % kyseliny k rozdělení ve tři vrstvy: ve vrstvu čistého oleje, dolní vrstvu čistého vodného oleje a střední vrstvu husté emulze, tvořící nerozpustnou sraženinu podle L. Kovace a B. Funka. Tyto oleje neobsahují žádné kovové železo, vzhledem k použití nadbytku kyseliny.

Asi po dvouhodinovém usazování se vsázky s 9 % a 12 % kyseliny rozdělí vždy ve dvě vrstvy: ve vrstvu tmavého nečistého oleje a ve vrstvu velmi hustého kyselého kalu. Ve vrstvě kyselého kalu získané při použití 9 % kyseliny je přibližně 15 % oleje; tatáž vrstva, získaná při použití 12 % kyseliny, obsahuje přibližně 30 % oleje. Olej obsahuje mnoho malých černých částic. Ve vrstvě kyselého kalu je obsaženo značné množství železa. Ani usazováním trvajícím několik dnů se uvedené vrstvy podstatněji nezmění.

Vzorky získané při použití 1 % až 6 % kyseliny se během 8 hodin vůbec nerozdělí. Po usazování trvajícím několik dnů se z každého vzorku oddělí malé množství černého oleje. Množství takto odděleného oleje vzrůstá se zvyšujícím se množstvím použité kyseliny.

Poznámky k příkladům 1A až 1C:

1. Přidáním malého množství kyseliny se více než zdvojnásobí rychlost filtrace ve

srovnání s pěnou nasycenou pouhou horkou vodou. Účinek malého množství kyseliny je mnohem větší, než by bylo možno očekávat podle množství železa odstraněného kyselinou. Kdyby zvýšení rychlosti filtrace bylo jednoduše úměrné množství železa odstraněného přidanou kyselinou, následovala by křivka za přímkou probíhající od 0 % kyseliny až do bodu neutralizace. Celé rozmezí přísad kyseliny od 1 % do 6 % leží však značně nad touto přímkou. Nad tímto rozmezím je rychlost filtrace pravděpodobně úměrná množství odstraněného železa. Po odstranění veškerého železa zůstává rychlost filtrace prakticky konstantní.

2. S výjimkou poměrně malých ztrát ve filtračním koláči se způsobem podle vynálezu odstraní prakticky všechny ztráty oleje na rozdíl od velkých ztrát při známých postupech, při nichž se velké množství oleje ztrácí v nerozpustné sraženině a vodné vrstvě.

3. Způsob podle vynálezu odstraňuje nutnost dlouhého, až 8 hodin trvajícího zahřívání k varu. Při známém postupu se používá nejméně 25 % až 30 % kyseliny, takže i v tomto směru se způsobem podle vynálezu dosáhne značných úspor nákladů.

4. Přesné množství kyseliny, jehož je nutno použít, je závislé na mnoha činitelích, avšak z důvodu hospodárnosti je výhodné použít malého množství kyseliny a velkého filtru.

Příklad 2

(filtrační prostředky)

Ke 200 g čerstvě sebrané pěny, obsahující 43,6 % vody, 5,4 % železa a 51,0 % oleje, se přidá 5,1 g kyseliny sírové o koncentraci 66 °Bé, což odpovídá 5 %, vztaženo na olej. Každá ze vsázek se zahřeje k varu a zfiltruje laboratorním filtrem za sníženého tlaku 381 torrů.

Filtrační prostředek	rychlost filtrace	jakost usazeného filtrátu
Perlit č. 300	56 ml/min	čistý bez emulze
Perlit č. 200	97 ml/min	čistý bez emulze
Perlit č. 100	107 ml/min	čistý bez emulze
Solka Flocc (celulóza)	41 ml/min	čistý bez emulze
asbestová vlákna	43 ml/min	čistý bez emulze
6 filtračních papírů Eaton-Dikeman č. 617	36 ml/min	čistý bez emulze

Při zkouškách jiných filtračních prostředků se ke 150 g pěny přidá 3,9 g kyseliny

sírové o koncentraci 65 °Bé s těmito výsledky:

Filtrační prostředek	rychlost filtrace	jakost filtrátu
Celite 545 (rozsivková zemina)	80 ml/min	čistý bez emulze
Bicalite 4186 (Perlit)	102 ml/min	čistý bez emulze

Z těchto zkoušek vyplývá, že při postupu podle vynálezu lze použít kteréhokoliv typu standardních filtračních prostředků.

Příklad 3

(kyselina chlorovodíková)

3A) Kyselina chlorovodíková a filtr

Použije se 38,0 % kyseliny chlorovodíkové a čerstvě sebraná pěna obsahuje 50,5 % oleje, 45,0 % vody a 4,5 % železa. Tato pěna vyžaduje 11,62 % 100% HCl, vztaženo na přítomný olej, k reakci s veškerým přítomným železem. Při zkouškách se pracuje s kyselinou v množství 0 % až 15,49 %, vztaženo na přítomný olej. Každá vsázka zpracovávané pěny se zahřeje k varu a udržuje v prudkém varu po 1/2 minuty. Každý vzorek se pak rozdělí na dvě poloviny, z nichž jedna se ihned zfiltruje laboratorním filtrem jako v příkladu 1, který je opatřen předem nanesenou vrstvou pomocného filtračního prostředku Dicalite 4186, přičemž se sleduje rychlost filtrace. Druhá polovina se ponechá usazovat a periodicky se zaznamenává stupeň rozdělení.

Procenta HCl (vztaženo na přítomný olej)	rychlost filtrace (ml/min)
0,0	19
0,74	64
1,48	78
2,95	66
3,69	76
4,43	86
6,64	122
8,85	162
11,63	228
13,27	202
15,49	236

V tomto případě se dosáhne maximální rychlosti filtrace při použití teoretického množství kyseliny. Výhodné rozmezí množství kyseliny spadá v tomto případě mezi přibližně 4,4 % a 8,85 %, tedy asi 55 % až 75 % teoretického množství.

Výsledný filtrát se při usazování chová stejně jako při použití kyseliny sírové podle příkladu 1. Získaný olej se pak zpracuje na znovu použitelný olej tímž způsobem jako v příkladu 1.

3B) Kyselina chlorovodíková a pouhé usazování

Druhá polovina směsi pěny a kyseliny,

získané podle příkladu 3A, se ponechá usazovat při teplotě nad 71 °C a pravidelně se zaznamenává stupeň rozdělení směsi.

Asi po dvouhodinovém usazování dojde u vzorků se 13,27 % kyseliny a s 15,49 % kyseliny k rozdělení v prakticky čistý olej, malou emulzní vrstvu a čistou kyselou vodu. Ve vzorku získaném při použití 13,27 % kyseliny jsou přítomny stopy železa.

Ze vzorku s 11,63 % kyseliny vznikne usazením temnější olej, větší emulzní vrstva a čistá kyselá voda.

Asi po dvouhodinovém usazování dojde u vzorků s 6,64 % kyseliny a s 8,85 % kyseliny k rozdělení ve dvě vrstvy, a to ve vrstvu tmavého nečistého oleje a vrstvu velmi hustého kalu. Vzorek se 6,64 % kyseliny obsahuje asi 10 % oleje a vzorek s 8,85 % kyseliny asi 25 % oleje. Olej obsahuje mnoho černých částic a železo je zkoncentrováno ve vrstvě kalu. 24 hodiny trvajícím usazováním se rozdělení vrstev nezmění.

Vzorky s menším množstvím kyseliny se prakticky vůbec neusadí ani po uplynutí 8 hodin. Při usazování trvajícím několik dní se v každém vzorku oddělí malé množství černého oleje, úměrně k množství použité kyseliny.

Příklad 4

(upotřebená mořicí kyselina chlorovodíková)

4A) Kyselina chlorovodíková a filtr

V tomto příkladu se ke zpracování čerstvé pěny použije upotřebené kyseliny z moření oceli kyselinou chlorovodíkovou. Tato upotřebená mořicí kyselina chlorovodíková obsahuje 5 % HCl a 20 % chloridu železitého. Zpracovávaná pěna obsahuje 49,4 % oleje, 46,6 % vody a 4,6 % kovového železa. Toto množství železa vyžaduje ke svému odstranění 12,4 % 100% HCl.

Při pokusech se použije různých množství kyseliny od 0 % až po 19,1 %, vztaženo na přítomný olej. Každý ze vzorků směsi zpracovávané pěny s kyselinou se zahřeje k varu, tedy na teplotu asi 100 °C, při níž se ponechá 2 minuty. Každý ze vzorků se pak rozdělí na dva díly, z nichž jeden se ihned zfiltruje laboratorním filtrem jako v příkladu 1, kterýžto filtr je opatřen předem nanesenou vrstvou pomocného filtračního prostředku Celite 545. Zaznamenává se rychlost filtrace, vyjádřená počtem ml čistého oleje získaných za 1 minutu. Druhý díl každého vzorku se ponechá usazovat při teplotě asi 71 °C a pravidelně se zaznamenává stupeň rozdělení ve vrstvy.

% HCl (vztaženo na přítomný olej)	rychlost filtrace (ml oleje/min)
0,0	15
1,49	28,7
2,235	31,1
2,98	34,7
3,73	35
4,47	38
6,71	38,3
8,94	52,8
11,8	105,7
13,4	113,2
15,65	151,7
19,1	162

Filtrát se chová při usazování stejně jako filtrát získaný při použití čerstvé kyseliny sírové a chlorovodíkové podle příkladů 1 a 3. Získaný olej se zpracuje na znovu použitelný olej tímž způsobem jako v příkladu 1.

Upotřebená mořící kyselina chlorovodíková je značně zředěná a vyžaduje delší dobu styku než koncentrovaná kyselina chlorovodíková nebo sírová. Vzhledem k tomu je třeba většího množství kyseliny, než odpovídá množství teoreticky potřebnému k rozpuštění veškerého přítomného železa v průměrně dlouhé době. V tomto případě se výhodně použije přibližně 8,9 % až 13,4 % kyseliny, což odpovídá asi 70 % až 100 % teoreticky potřebného množství.

4B) Kyselina a pouhé usazování

Při teplotě 71 °C se nechají usazovat různé směsi pěny s kyselinou s těmito výsledky:

Asi po dvouhodinovém usazování dojde u vzorku s 19,1 % kyseliny k rozdělení ve vrstvu čistého oleje, vrstvu tmavé emulze a vrstvu zelené vody. Vzorky s 15,65 % a 13,4 % kyseliny se rozdělí podobně, avšak emulzní vrstva je větší a olej obsahuje mnoho jemných černých částic. Všechny vzorky obsahují stopy železa.

Po dvouhodinovém usazování se vzorky s 11,8 %, 8,94 % a 6,71 % kyseliny rovněž rozdělí ve tři vrstvy, avšak olejové vrstvy činí pouze asi 15 %, 10 % a 7 %. Emulze je velmi hustá a vodná vrstva je zcela malá. Ani usazování trvajícím 24 hodiny nemá na rozdělení vrstev znatelný vliv.

U vzorků s menším množstvím kyseliny nedojde ani po 8 hodinách k rozdělení. Při usazování trvajícím 24 hodiny se v každém vzorku oddělí malé množství černého oleje, úměrně k použitému množství kyseliny.

Příklady 5, 6 a 7

Tyto tři příklady popisují zkoušky v provozním měřítku; k filtraci se použije vakuového rotačního filtru s předem nanesenou vrstvou pomocného filtračního prostředku.

středku. V příkladech 5 a 6 se pracuje s čerstvou kyselinou sírovou o koncentraci 66 °Bé a v příkladu 7 se použije upotřebené mořící kyseliny sírové. Rovněž se provedou srovnávací zkoušky.

5A) Kyselina a filtr

44 000 litrů čerstvě sebrané pěny, obsahující 5,59 % železa, 45 % vody a 49,4 % oleje, se vlije do varné nádoby z kyselo-vzdorného materiálu. K této pění se během 20 minut pomalu přidá 560 litrů kyseliny sírové o koncentraci 66 °Bé, přičemž se směsí provádí vzduch a vodní pára. Použité množství kyseliny odpovídá 4,9 %, vztaženo na olej. Tekutost směsi se zřetelně zvýší a teplota směsi vzroste na 96 °C. Vzorek homogenní směsi pěny a oleje neobsahuje v tomto stadiu žádnou volnou kyselinu a obsahuje 2,95 % volného železa.

Směs se ihned zfiltruje na rotačním vakuovém filtru Elmco s předem nanesenou vrstvou pomocného filtračního prostředku, o filtrační ploše 14 m². Použitá, předem nanesená filtrační vrstva je z rozšířkové zeminy Celite 545 firmy Johns-Mansville, která se nanese na filtr ve formě suspenze v horkém oleji. Průměrná rychlost filtrace činí 4400 litrů za hodinu za sníženého tlaku 305 až 356 torrů. Spotřeba filtračního prostředku činí 6/10 %, vztaženo na olej.

Odtékající emulze se rychle rozdělí ve dvě vrstvy: horní vrstvu červenohnědého oleje a dolní vrstvu bledě zelené vody. Nevznikne žádná emulzní vrstva.

Olejová vrstva se po promytí vodou podrobí zkouškám. Její číslo zmýdelnění je 151 a obsah mastných kyselin činí 20,7 %. Olej se pak promyje 10% kyselinou sírovou, s níž se zahřívá k varu po 10 minut. Po promytí se rychle a čistě oddělí od vodné fáze. Po konečném promytí vodou ztratí své červenavé zbarvení a jeho obsah mastných kyselin se nepatrně zvýší na 20,9 proc. Výtěžek oleje je nižší pouze o olej, který zůstane ve filtračním koláči. Tato ztráta však činí pouze asi 0,5 % z vyrobeného oleje.

5B) Kyselina a pouhé usazování

Vzorek směsi přiváděné na filtr se nechá usadit. Během tří hodin se ze vzorku oddělí stopy vody a malá vrstva oleje. Olej je tmavě hnědý, téměř černý, a není čirý. Po uplynutí 48 hodin se množství odděleného oleje o něco zvětší. Tento olej je již čirý, je však stále ještě hnědočerně zbarven. Jeho množství tvoří 10 % objemu vzorku. Teplota vzorku při usazování je vyšší než 65° Celsia.

5C) Známý způsob podle L. Kovacze = US pat. 2 806 868

Čerstvě sebraná pěna se v laboratoři zpra-

cuje známým způsobem za použití 34 % kyseliny o koncentraci 66 °Bé, vztaženo na olej. Výtěžek je asi jen 70 % z původně přítomného oleje. Zbytek oleje se zadrží v poměrně stálé emulzi. Získaný olejový produkt má tmavší barvu a větší obsah mastných kyselin (34,8 %) než olej získaný v příkladu 5A.

6A) Kyselina a filtr

16 000 litrů čerstvě sebrané pěny, obsahující 5,1 % železa, 49,7 % vody a 45,2 % oleje, se rozpustí do varné nádoby z kyselinovzdorného materiálu, tam se během 10 minut pomalu přidá 240 litrů kyseliny sírové o koncentraci 66 °Bé, přičemž se do směsi zároveň uvádí vzduch a vodní pára. Množství kyseliny odpovídá 5,8 %, vztaženo na olej. Tekutost směsi se zahříváním znatelně zvýší a její teplota vzroste na 100 °C. V tomto stadiu vzorek neobsahuje žádnou volnou minerální kyselinu; obsah volného železa činí 2,3 %.

Homogenní směs pěny a kyseliny se pak filtruje při zvýšené teplotě na vakuovém rotačním filtru Elmco s předem nanesenou vrstvou filtračního prostředku, o filtrační ploše 14 m². Použitým pomocným filtračním prostředkem je Perlit Dicalite 4156 firmy Great Lakes Carbon. Tento pomocný filtrační prostředek se nanese na filtrační plochu ve formě suspenze v horkém oleji. Průměrná rychlost filtrace činí 4800 litrů za hodinu při sníženém tlaku 381 až 431 Torrů. Spotřeba pomocného filtračního prostředku činí 8/10 %, vztaženo na olej.

Odtékající filtrát se usazením rozdělí ve dvě vrstvy, horní vrstvu čistého světle červenohnědého oleje a dolní vrstvu bledě zelené vody. Při usazování nevznikne žádná emulzní vrstva.

Olejová vrstva se rozdělí na dvě části, z nichž první se promyje vodou, podrobí zkouškám, potom promyje kyselinou a znovu vodou a podrobí novým zkouškám. Po prvním promytí vodou činí obsah volných mastných kyselin 22,1 %. Konečný produkt obsahuje 22,5 % volných mastných kyselin, je světle hnědý a oddělí se čistě od vody bez vzniku emulze. Druhá část se promyje kyselinou bez předchozího promytí vodou. Vznikne malé množství poměrně stálé emulze, která se nerozpadne ani usazováním trvajícím 24 hodiny. Předpokládá se, že první promytí vodou je nutné k odstranění křemičitanů z filtrátu. Zbývající olej je totožný s olejovým produktem, získaným z první části.

6B) Kyselina a pouhé usazování

Vzorek shora popsané směsi, přiváděné na filtr, se ponechá usadit. Během dvou hodin se oddělí malé množství oleje, který je tmavý a má nečistý vzhled. Po usazování, trvajícím 48 hodin, činí objem olejové vrstvy

15 % objemu vzorku. Olej je čirý, avšak značně tmavý. Zbytek vzorku se podobá původní pěně. Teplota vzorku při usazování je vyšší než 65 °C.

6C) Známý postup podle L. Kovacse

Čerstvě sebraná pěna se zpracuje v laboratoři obvyklým způsobem, přičemž se použije 29 % kyseliny. Při tomto zpracování se získá pouze 75 % původně přítomného oleje. Zbytek oleje se zachytí v poměrně stálé emulzi. Získaný olej má tmavou barvu, obsah volných mastných kyselin činí 39,1 % a číslo zmýdelnění je 163,1.

7A) Mořící kyselina a filtr

20 000 litrů čerstvě sebrané pěny, obsahující 44,4 % vody a 51 % oleje, se zahřívá ve varné nádobě z kyselinovzdorného materiálu při teplotě 71 °C, přičemž se obsahem nádoby provádí vzduch a vodní pára. K této pěně se během 15 minut zvolna přidá 3200 litrů odpadní kyseliny z moření ocelových plechů, která obsahuje přibližně 8 % volné kyseliny sírové a 13 % síranu železnatého. Množství kyseliny odpovídá 6 % volné kyseliny, vztaženo na olej. Přivádění páry pokračuje až do začínajícího varu. Teplota směsi činí přibližně 100 °C. Při přidávání kyseliny směs pění, což však krátce po skončení přidávání ustane. Tekutost směsi zřetelně vzroste a vzorek odebraný ze směsi v tomto stadiu obsahuje 2,25 % volného železa, ale žádnou volnou kyselinu.

Homogenní směs pěny a kyseliny se pak filtruje při přibližně nezměněné teplotě rotačním vakuovým filtrem o filtrační ploše 14 m², pracujícím s předem nanesenou vrstvou pomocného filtračního prostředku. Pomocným filtračním prostředkem je rozsivková zemina Celite 545 firmy Johns-Mansville. Tato zemina se nanese na filtrační plochu ve formě suspenze v horkém oleji. Spotřeba pomocného filtračního prostředku činí přibližně 1 %, vztaženo na olej. Průměrná rychlost filtrace činí 5400 litrů za hodinu při sníženém tlaku 305 až 356 Torrů.

Odtékající filtrát se usazením rychle rozpadne ve dvě vrstvy, horní vrstvu čistého oleje světle červenohnědé barvy a dolní vrstvu bledězelené vody. Při tomto usazování nevznikne žádná emulzní vrstva.

Oddělená olejová vrstva se promyje vodou a podrobí zkouškám. Její číslo zmýdelnění činí 158,3, obsah volných mastných kyselin je 19,8 %. Vodou promytý olej se pak promyje 5% kyselinou sírovou tím, že se směs zahřívá k varu po 20 minut. Olej se přitom čistě a rychle oddělí od vodné fáze. Ztratí svou červenavou barvu a po konečném promytí vodou obsahuje 21 % volných mastných kyselin. Výtěžek oleje je nižší pouze o olej zachycený ve filtračním koláči.

Tato ztráta činí pouze 1 % ze získaného oleje.

7B) Mořicí kyselina a pouhé usazování

Vzorek směsi přiváděné na filtr se ponechá usadit. Během asi tří hodin se rozdělí ve tři vrstvy, z nichž první tvoří tmavý nečistý olej (10 %), druhou tvoří pěna (asi 80 %) a třetí zeleně zbarvená voda (asi 10 procent).

Při dalším, asi 2 dny trvajícím usazování při teplotách nad 65 °C se tato množství nemění, avšak olejová vrstva se vyčirí.

7C) Zpracování postupem podle B. Funka, pat. spis US č. 3 243 446

Čerstvě sebraná pěna se zpracuje v laboratoři známým postupem podle B. Funka

při použití 37 % mořicí kyseliny. Výtěžek oleje činí asi 90 % původně přítomného oleje. Zbytek oleje se zadrží v poměrně stálé emulzi. Získaný produkt má tmavší barvu a vyšší obsah mastných kyselin (30,5 procenta), než olej získaný podle příkladu 7A.

Olej, regenerovaný popsány různými obměnami podle vynálezu, má velmi dobrou jakost bez ohledu na druh kyseliny použité při zpracování pěny; rovněž množství kyseliny má malý vliv na jakost regenerovaného oleje.

Z předchozího popisu je též zřejmé, že způsob podle vynálezu umožňuje značně snížit množství kyseliny potřebné ke zpracování olejového kalu, a že se jím zároveň dosáhne vysokého výtěžku regenerovaného oleje, který je vyšší než u způsobů dosud známých a používaných.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob regenerace válcovacího oleje zpracováním kalu tvořeného emulzí oleje, vody a železných nečistot, vyznačující se tím, že se kal upotřebeného válcovacího oleje míchá za zvýšené teploty, zejména v rozmezí 71° až 101 °C, s minerální kyselinou, přidanou v množství odpovídajícím 5 až 100 % onoho množství kyseliny, jehož je teoreticky třeba k reakci s celkovým množstvím železných nečistot obsažených v kalu, po dobu nutnou k proběhnutí reakce, získaná kapalná směs kalu a kyseliny se vede za zvýšené teploty, zejména v rozmezí 71° až 101 °C, vrstvou pórovitého filtračního materiálu, načež se kapalina odtékající z této vrstvy pórovitého materiálu rozdělí působením zemské tíže na olejový podíl a na vodný, oleje prostý podíl.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se kal upotřebeného válcovacího oleje míchá s kyselinou sírovou nebo upotřebenou mořicí kyselinou sírovou nebo kyselinou chlorovodíkovou nebo upotřebenou mořicí kyselinou chlorovodíkovou.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se kal upotřebeného válcovacího

oleje míchá s koncentrovanou kyselinou sírovou, přítomnou v množství 15 až 65 % množství teoreticky nutného k reakci se železnými nečistotami obsaženými v kalu.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že se kal upotřebeného válcovacího oleje míchá s kyselinou sírovou o koncentraci 60 až 93 %.

5. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se kal upotřebeného válcovacího oleje míchá s upotřebenou mořicí kyselinou chlorovodíkovou, přítomnou v množství 70 až 100 % množství teoreticky potřebného k reakci se železnými nečistotami přítomnými v kalu.

6. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se kal upotřebeného válcovacího oleje míchá s upotřebenou mořicí kyselinou sírovou, přítomnou v množství 50 až 75 % množství teoreticky nutného k reakci se železnými nečistotami přítomnými v kalu.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se zpracovávaná směs vede vrstvou pórovitého filtračního materiálu, například valchařskou hlinkou, diatomitem, perlitem, uhlím, celulórou nebo azbestem.