



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 290

(21) PV 3952-88.I
(22) Přihlášeno 08 06 88

(40) Zveřejněno 12 09 89
(45) Vydáno 16 01 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.4
C 02 F 1/24

(75)

Autor vynálezu

VOLÁK VOJTĚCH ing., ČESKÉ BUDĚJOVICE

(54)

Způsob likvidace olejových emulzí
dispergovaným hydrogelem kyseliny
křemičité

(57) Způsob likvidace olejových emulzí dispergovaným hydrogelem kyseliny křemičité je založen na tom, že při teplotách 5 až 25 °C je do likvidovaných neutrálních emulzí vmíchán dispergovaný gel kyseliny křemičité, který je získán srážením roztoku vodního skla minerální kyselinou. Po rozmíchání disperze hydrogelu se přidává minerální kyselina v množství, které je potřebné pro dosažení hodnot pH 3,5 až 3,0. Po velmi intenzivním míchání, jehož doba působení bývá od několika minut do jedné hodiny se míchání zastaví. Vložky vzniklé spojením částic hydrogelu a kapiček olejů vyflotují na hladinu za pomoci bublinek vzduchu, které se v kapalině dispergují intenzivním mícháním. Po odflotování vloček se obsah olejů ve vodné fázi snižuje z původních koncentrací několika desítek g l⁻¹ na hodnoty 200 až 1 000 mg l⁻¹.

Vynález se týká likvidace olejových emulzí dispergovaným hydrogelem kyseliny křemičité v kyselém prostředí minerálních kyselin. Způsob je použitelný zejména pro likvidaci chladicích a řezných emulzí ze strojního obrábění kovů. Dále může způsob najít použití i při likvidaci odpadních vod s obsahem emulsních odmašťovačů a alkalických odmašťovacích lázní, pokud je únosné provádět jejich likvidaci v kyselém prostředí.

Použití silikátů je známý způsob likvidace emulzí v alkalickém prostředí, kdy se na vločky vzniklé z alkalických křemičitanů a vápenatých solí váží oleje z likvidovaných emulzí.

Při likvidaci odpadních emulzí jsou také používány přírodní silikáty a aluminosilikáty, jakými jsou například rozsivkové zeminy, bentonit a perlit, které mohou být ještě dále upravovány, například hydrofobizací.

Uměle vyráběná jemně dispergovaná hydrofobní kyselina křemičitá o sypné hmotnosti 150 g l^{-1} je poměrně drahá a v tuzemsku není její použití při likvidaci olejových emulzí příliš rozšířeno. Zahraniční firmy vyrábějí deemulgační přípravky se solemi vyšších organických kyselin, které jsou adsorbovány na hydrofobizovanou křemičitou disperzi.

Převažujícím postupem likvidace olejových emulzí ze strojírenské výroby v tuzemsku jsou kombinace postupů, které používají minerální kyseliny a sole železa, hliníku, vápníku, hořčíku a ohřevu. Nevýhodou těchto postupů je tvorba kalů, jejichž likvidace je spojena s dalšími obtížemi. Pro stabilní emulze jsou používány vysoké dávky elektrolytů, které vedou k ekologicky nežádoucímu zasolování odpadních vod.

Nevýhody stávajícího stavu techniky odstraňuje způsob likvidace olejových emulzí dispergovaným hydrogelem kyseliny křemičité, při kterém se na likvidované emulze působí za teplot 5 až 25°C minerální kyselinou pro dosažení hodnot pH 3 až 4 podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se k likvidovaným emulzím přidá jemně dispergovaný gel kyseliny křemičité. Efekt působení dispergovaného gelu se podstatně zvyšuje intenzivním promícháváním směsi prováděným při hodnotách Reynoldsova čísla pro míchání v oblasti hodnot $1 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^7$. V kapalině dochází k agregaci částic hydrogelu a kapiček oleje. Potřebná doba míchání závisí mimo jiné na velikosti zařízení a výkonu předávaném do směsi míchadlem. Při laboratorních pokusech bylo dosahováno dobrých výsledků při době míchání 1 až 10 minut, při poloprovozních pokusech byla volena doba míchání kolem hodiny. S rostoucí dobou míchání se obecně deemulgační výsledky zlepšují. Po zastavení míchání vzniklé vločky stoupají ke hladině a dále se spojují ve větší celky. Vzestupná rychlost vloček je 5 až 10 m.h^{-1} . Bylo pozorováno další snížení koncentrace oleje ve vodné fázi, jestliže již odflotovaná olejová fáze byla intenzivním mícháním opětovně promíchána s kapalnou fází a po několikaminutovém míchání ponechána klidovému rozvrstvení.

K flotaci vloček velmi významně přispívají mikrobublínky vzduchu, které lze vytvořit například přisáváním vzduchu do víru kolem rotujícího míchadla. V klidovém období pomáhají mikrobublínky vzduchu vyflotovat vzniklé vločky. Tvorbu větších agregátů vloček je možno po zastavení intenzivního míchání podpořit pomalým mícháním a přidávkou organických flokulantů.

Podstatnou výhodou způsobu podle vynálezu je poměrně malá spotřeba hydrogelu kyseliny křemičité. Často i pro emulze o koncentraci oleje kolem 5% postačí pro likvidaci jednoho litru odpadní emulze hydrogel připravený z 1 až 2 ml vodního skla. Pro snížení spotřeby hydrogelu je třeba olejovou fází s hydrogelem opakovaně používat v dalších krocích likvidace a využít tak lépe sorbní schopnost hydrogelu. V poloprovozních pokusech byla získána olejová fáze s obsahem vody nižším než 50% a sušina této fáze obsahovala i více než 80% oleje.

Dlouhodobým stáním olejové fáze dochází k jejímu rozvrstvení. Horní vrstva je tvořena olejem, prostřední vrstva sestává z hydrofobizovaného hydrogelu a spodní vrstva je vodná. Ohřevem až na teplotu varu vodné fáze lze dobu potřebnou pro rozvrstvení zkrá-

tit na několik hodin. Regenerovaný hydrogel je možno opětovně použít pro likvidaci emulsií.

Při laboratorní teplotě byla příprava gelu prováděna tak, že vodní sklo o specifické hmotnosti $1,35 \text{ g.cm}^{-3}$ bylo po zředění 5 až 10 násobným množstvím vody neutralizováno 10 % kyselinou sírovou v množství potřebném pro odbarvení fenolftaleinového indikátoru, tedy do dosažení pH 8,5-7. Ředění vodního skla bylo voleno tak, aby po přidavku kyseliny proběhla želatinace roztoku asi během jedné minuty. Zředovací poměry se upravují tak, aby objem gelu připravený z daného objemu vodního skla byl co největší, protože při zvoleném způsobu dispergace lze z většího objemu gelu získat větší počet částic určité disperzity. Při ředění vodního skla v poměru větším nežli 1:20 je vhodnější použít pro neutralizaci kyselinu chlorovodíkovou. Čas potřebný pro získání gelu pevné konzistence může při velkých zředěních dosahovat několika hodin. Namísto kyseliny sírové nebo chlorovodíkové je možno použít pro neutralizaci oxidu uhličitého.

Získaný gel kyseliny křemičité byl dispergován v přidavné vodě pouze vysokými otáčkami míchadla. Použitím mlecího zařízení, které umožní přípravu částic gelu o vyšší disperzitě lze očekávat zlepšení deemulgačních výsledků. Z 1 ml vodního skla bylo při laboratorních pokusech připravováno 50 až 100 ml disperze křemičitého gelu, tedy celkové ředění vodního skla dosahuje poměru 1:50 až 100. U poloprovozního pokusu byl volen ředící poměr 1:10. K ředění je možno použít vodu z čistícího procesu.

V některých závodech se pro zvýšení životnosti emulsií používá přídavek uhličitanu nebo tetraboritanu sodného. Při likvidaci těchto emulsií bývá vhodné postupovat tak, že se emulze okyslí potřebnou dávkou minerální kyseliny a po promíchání se nechají v klidu. Odloučená olejová fáze se stáhne a na zbylou kapalinu se působí nižší dávkou dispergovaného hydrogelu. Tento postup je sice časově náročnější, ale umožňuje získat čisté oleje a na dočištění zbylých emulsií stačí nižší dávka gelu.

Při likvidaci emulsií, které po přidavku minerální kyseliny v klidové fázi neuvolňují významné množství volných olejů se použije postup, kdy se za intenzivního míchání přidá k neutrální emulsi potřebné množství disperze hydrogelu a po několika minutách míchání, které umožní případnou další dispergaci hydrogelu v kapalině se přidá minerální kyselina v množství potřebném pro dosažení pH 3 až 4. Po určité době se míchání přeruší a vzniklé vločky se nechají vyflotovat.

Vhodně volenou dávkou disperze hydrogelu se sníží obsah olejů ve vodné fázi pod 1000 mg.l^{-1} . Alkalizací vápnem do hodnot pH 7 až 10 se ve vodné fázi sráží zbylá disperze hydrogelu kyseliny křemičité. Vzniklé vločky se usazují poměrně rychle, usazovací rychlosti dosahují hodnot 5 m.h^{-1} . Tvorbu vloček lze zlepšit flokulanty. Dobře vyhoví i škrobové flokulanty, které jsou v tuzemsku dostupné.

Jestliže během srážení vápnem zůstává kapalina zakalena, je možno ji dočistit přídavkem vodního skla, jehož množství nepřesahuje většinou hodnotu $0,2 \text{ ml.l}^{-1}$. Po sedimentaci vloček se obsah ropných látek snižuje pod 100 mg.l^{-1} . Rychlého oddělení vloček od kapaliny bylo dosahováno flotací (čs. autorské osvědčení č. 260 545). Vločky lze vyflotovat vyšší rychlostí nežli je jejich rychlost sedimentační a obsah sušiny ve vyflotované pění je vyšší nežli v sedimentu.

Dále popisované příklady způsobu podle vynálezu byly provedeny pomocí laboratorní stonkové míchačky příkonu 50 W při frekvenci otáčení $n = 6000 \text{ min}^{-1}$. Míchadlo, upevněné na hřídeli motoru, bylo zhotoveno z kruhové plechové desky síly 0,5 mm a průměru 40 mm. V desce bylo provedeno 8 radiálních prostřihů délky 10 mm a vzniklá křídélka byla vychýlena proti rovině desky o 30 stupňů. Pokusy byly prováděny za laboratorní teploty v nádobě průměru 100 mm s míchadlem umístěným 50 mm pod hladinou. Po skončení míchání byl obsah nádoby přelit do odměrného válce 1000 ml s vnitřním průměrem 60 mm. Pro laboratorní pokusy byla použita stará emulze z obráběcího stroje, ze které byly po 2 dnech usazování od-

*(Re $\pm 1,6 \cdot 10^5$)

děleny volné oleje z hladiny. Po oddělení plovoucích olejů byla koncentrace extrahovatelných látek v emulsi 23 500 mg.l⁻¹.

Příklad 1

Příprava dispergovaného hydrogelu kyseliny křemičité:

10 ml vodního skla (spec. hmotnost 1,35 g.cm⁻³, KNK 8,5=3 200 mmol.l⁻¹) bylo za laboratorní teploty zředěno 50 ml vody a k roztoku přidána 10% H₂SO₄ v množství, které je potřebné pro odbarvení fenolftaleinového indikátoru - kolem 15 ml. Vzniklá směs ztuhla po 30 sekundách. Po hodinovém odstání byl gel rozmělněn tyčinkou a intenzivně promícháván míchadlem za postupného zředování vodou. Pro dispergaci viskozního, kašovitého gelu musela být použita míchačka vyššího výkonu, která byla upravena ze stopkové brusky příkonu 220 W s frekvencí otáčení n=26 000 min⁻¹ a průměru míchadla 20 mm. Houstnoucí kaše byla postupně během asi 5 minut naředěna na konečný objem 500 ml. Po naředění byla směs ještě po dobu 10 minut dispergována při maximálních otáčkách. Po zastavení míchání si směs podržuje vzduchové bublinky, které do ní byly při míchání zašlehány.

Příklad 2

K 1 000 ml emulze (c=23 500 mg.l⁻¹ extr.látek) bylo za intenzivního míchání přidáno 50 ml disperze hydrogelu podle příkladu 1 a po následujících 2 minutách míchání bylo náraz přidáno 5 ml 10% H₂SO₄. V míchání bylo pokračováno po dobu 10 minut a potom byl obsah míchané nádoby přelit do válce.

Po 3 minutách usazování činil objem vyflotované olejové fáze 200 ml, objem vodné fáze 900 ml. Ve 3. minutě byla vodná fáze stažena ode dna válce hadičkou: ZNK 4,5=1,0 mmol.l⁻¹, ZNK 6,5=2,5 mmol.l⁻¹, extrahovatelné látky = 800 mg l⁻¹. Objem olejové fáze se během hodiny zmenšil na 100 ml a celý tento objem byl použit v následujícím příkladu k opětnému použití.

500 ml vodné fáze bylo neutralizováno vápenatou kaší do pH 9 za míchání roztoku tyčinkou. Protože byl vzorek po 5 minutovém odsedimentování zakalen, bylo za opětovného míchání tyčinkou přidáno 0,1 ml vodního skla a objem ponechán 5 minut v klidu. Potom kapalina intenzivně míchána 30 sekund míchačkou a přelita do odměrného válce. Objem vodoplynové směsi po nalití do odměrného válce činil 900 ml, po 3 minutách usazování byl objem pěny 180 ml a pod pěnou 400 ml čiré vodné fáze, která byla po 3. minutě ze dna odsáta hadičkou: c=65 mg l⁻¹ extrahovatelných látek.

Olejová pěna ze 180 ml zmenšila svůj objem postupným rozpadem pěny a vydělováním čiré fáze během 20 minut na 20 ml, což je méně než 5 % objemu likvidovaných emulzí.

Příklad 3

K 1 000 ml emulze (c=23 500 mg l⁻¹ extr. látek) bylo přidáno 100 ml olejové fáze s hydrogelem z minulého příkladu a po 2 minutách intenzivního míchání bylo přidáno 5 ml 10% H₂SO₄, dále mícháno 5 minut a potom přidáno 10 ml hydrogelu podle příkladu 1 a po dalších 5 minutách míchání byl celý objem kapaliny přelit do odměrného válce. Po 3 minutách usazování činil objem olejové fáze 380 ml a vodné fáze 770 ml. Vodná fáze byla ve 3. minutě odsáta ode dna hadičkou. Obsah extrahovatelných látek ve vodné fázi byl 1 100 mg l⁻¹.

Olejová fáze během hodiny dalšího usazování zmenšila objem na 150 ml a byla v kádince umístěna na 3 hodiny do sušárny při 130 °C. Pro lepší oddělování fází byl přidán 1 ml 10% H₂SO₄. Po 3 hodinách bylo z kádinky slito 33 ml oleje. Zbytek objemu činil 50 ml - část vody se odpařila a pěna se rozpadla - byl použit jako regenerovaný hydrogel v příkladu 4.

K 500 ml vodné fáze byl přidán 0,1 ml vodního skla a vápenatou kaší za míchání tyčinkou byl objem kapaliny zneutralizován na pH 9 a ponechán 10 minut v klidu. Potom byl

celý objem kapaliny 30 sekund intenzivně míchán a přelit do odměrného válce. Po 3 minutách byla ode dna odsáta čirá vodná fáze o objemu 430 ml o koncentraci 900 mg.l^{-1} extrahovatelných látek. Objem pěny po 3 minutách činil 130 ml, po následujících 20 minutách se zmenšil na 20 ml.

Příklad 4

K 1 000 ml emulze ($c=23 \text{ 500 mg.l}^{-1}$ extr. látek) bylo za intenzivního míchání přidáno 50 ml regenerovaného hydrogelu z předchozího příkladu, 2 minuty mícháno, přidáno 5 ml 10% H_2SO_4 a po 10 minutách míchání přelit celý objem do odměrného válce. Po 3 minutách vodná fáze o objemu 850 ml odsáta: $\text{ZNK } 4,5 = 2,0 \text{ mmol.l}^{-1}$, $\text{ZNK } 6,5 = 4,5 \text{ mmol.l}^{-1}$, extrahovatelné látky = 950 mg.l^{-1} .

Objem olejové fáze se z 250 ml po 3 minutách zmenšil po 1 hodině na 100 ml, po 12 hodinách činil 90 ml. Po přidavku 1 ml 10% H_2SO_4 byl vzorek umístěn na 2 hodiny do sušárny s teplotou 130°C . Slitím bylo získáno 22 ml oleje a 45 ml hydrogelu pro další pokus.

Příklad 5

K 1 000 ml emulze ($c=23 \text{ 500 mg.l}^{-1}$ extrahovatelných látek) bylo za intenzivního míchání přidáno 45 ml hydrogelu z předchozího příkladu, mícháno 2 minuty, přidáno 5 ml 10% H_2SO_4 a po následujících 5 minutách míchání přidáno 10 ml hydrogelu podle příkladu 1 a po dalších 5 minutách míchání přelit celý objem do odměrného válce. Po 3 minutách usazování činil objem olejové fáze 200 ml, objem vodné fáze 900 ml. V odsáté vodné fázi po 3 minutách usazování nalezeno 750 mg.l^{-1} extrahovatelných látek.

Způsob podle vynálezu najde uplatnění při likvidaci odpadních olejových emulzí, zejména ve strojírenském průmyslu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob likvidace olejových emulzí dispergovaným hydrogelem kyseliny křemičité tak, že se na likvidované emulze působí minerální kyselinou v množství, které je potřebné pro dosažení hodnot pH 3,5 až 3,0, přičemž se v klidovém období odloučí a odstraní volné oleje, vyznačující se tím, že k likvidovaným emulzím se při hodnotách Reynoldsova čísla pro míchání v oblasti 1.10^4 až 1.10^7 přidá disperze hydrogelu kyseliny křemičité v množství, které odpovídá dávce vodního skla menší než 2 ml.l^{-1} likvidované emulze a míchání se ukončí potom, když zpracovávaná kapalina se v klidové stavu rozdělí na čirou vodnou a olejovitou fázi a použitý hydrogel se regeneruje.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se postupuje tak, že disperze hydrogelu kyseliny křemičité se přidá k neutrální emulzi a po její další dispergaci v kapalině se přidá dávka minerální kyseliny, kterou se upraví pH na hodnotu 3,5 až 3,0 a v míchání se pokračuje ještě po dobu nutnou k tomu, aby se zpracovávaná kapalina rozdělila v klidovém stavu na čirou vodnou a olejovitou fázi.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že hydrogel kyseliny křemičité obsažený v odloučené olejové fázi po likvidaci olejových emulzí se regeneruje odpařením vody, gravitačním usazením nebo odstředěním.