



12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer : **93810739.8**

51 Int. Cl.⁵ : **C10M 175/00, C10M 175/04**

22 Anmeldetag : **21.10.93**

30 Priorität : **10.11.92 CH 3470/92**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung :
18.05.94 Patentblatt 94/20

84 Benannte Vertragsstaaten :
CH DE FR GB IT LI LU

71 Anmelder : **ALUSUISSE-LONZA SERVICES AG**
CH-8034 Zürich (CH)

72 Erfinder : **Baur, Rudolf**
Bündteweg 12
CH-8280 Kreuzlingen (CH)
Erfinder : **Krähenbühl, Hanspeter**
Palmenweg 15
CH-8280 Kreuzlingen (CH)
Erfinder : **Giger, Urs**
Kirchstrasse 30
CH-8280 Kreuzlingen (CH)
Erfinder : **Merki, Emil**
Ahornstrasse 3
CH-8280 Kreuzlingen (CH)

54 Verfahren zum Reinigen von Walzölen.

57 Verfahren zum Reinigen von Walzölen, die als Schmutzöl Abriebpartikel von zu bandförmigem Halbzeug verarbeitbaren Metallen, wie z.B. Aluminiumabrieb, enthalten. Dem Schmutzöl werden 2 bis 8 g Dimersäure pro 1000 g Schmutzöl zugesetzt und das Gemisch wird durch einen Koagulator geleitet, wobei die Abriebpartikel koagulieren und leicht aus dem Schmutzöl abgetrennt werden können. Das gereinigte Öl kann im Kreislauf wieder als Walzöl verwendet werden.

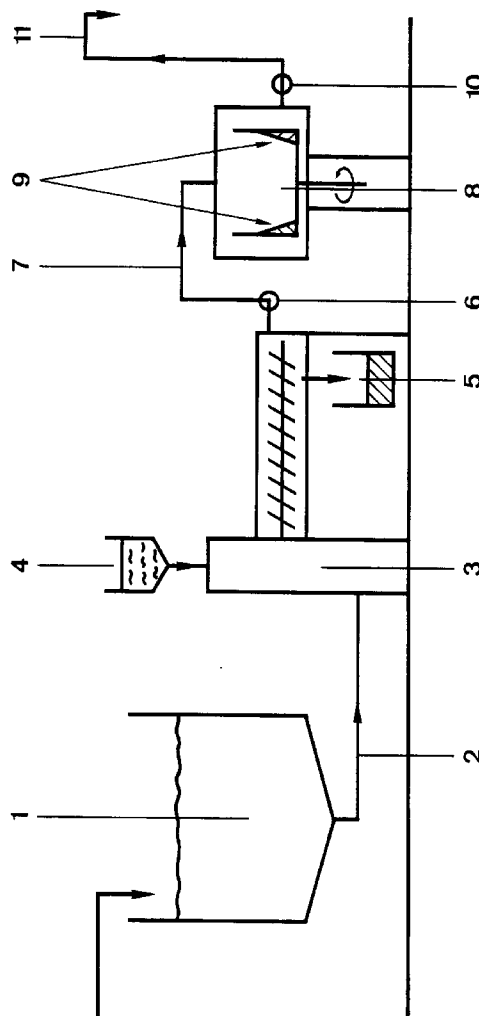


Fig. 1

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Walzölen, die als Schmutzöl Abriebpartikel von zu bandförmigem Halbzeug verarbeitbaren Metallen, insbesondere Leichtmetallen, enthalten.

Bei der Kaltwalzverformung von z.B. Aluminium im Mischreibungsbereich entsteht unabdingbar Aluminiumabrieb. Diese Aluminiumpartikel mit einem Durchmesser grösser als 0.1 µm bleiben teilweise in dem Ölfilm auf den walzverformten (harten) Folienoberflächen zurück und werden als Smudge bezeichnet.

Der grössere Anteil des entstandenen Aluminiumabriebes wird von den Arbeitswalzenoberflächen (Walzenrauigkeit) durch das aufgesprühte Walzöl (Kühl- und Schmiermittel) in das zurückfliessende Walzöl gespült.

Diese abrasiv entstandenen Aluminiumpartikel bestehen aus einem Ölfilm, der von der Al-Oxidschicht des metallischen Partikels physisorbiert ist.

Die im Walzöl suspendierten Aluminiumpartikel zeigen eine gleichsinnige elektrostatische Oberflächenladung (zeta-Potential), so dass die Teilchen im normalen Schwerfeld nicht sedimentieren können.

Die im Folienwalzöl als Suspension vorliegenden Abriebpartikel zeigen eine charakteristische, vom Durchmesser der Teilchen abhängige Verteilung. Die Gesamtmenge der Abriebteilchen im Walzöl wird traditionsgemäss als Oxidasche bestimmt. Diese Bestimmung kann gravimetrisch (DIN-EN 7) oder photometrisch (% g/g) erfolgen.

Eine konventionelle Methode zur Reinigung von Walzölen ist die Fest/Flüssig-Filtration. Besonders bevorzugt wird der Schneider-Filter. Diese vollautomatisch arbeitende Anlage, ein horizontal arbeitender Mehrkammer-Vakuum-Plattenfilter, verbraucht grosse Mengen von Filtrierpapierband und Filtrierhilfsmittel (Sande, organische Absorbentien).

Daneben sind andere Reinigungssysteme wie Kerzenfilter (sandgefüllte Drahtkerzen) und Anschwemm-Kerzenfilter in Gebrauch.

Diese Filtrationseinrichtungen benötigen Hilfsstoffe wie z.B. Filtriersand oder organische Filtrierfeststoffe. Jedenfalls ist die Entsorgung dieser Hilfsstoffe problematisch und kostspielig.

Mit Hilfe von Zentrifugen kann nur der gröbere Anteil des Al-Abriebes (grösser als 0.5 µm) abgeschieden werden. Kombinationen von in Linie geschalteten Zentrifugen und Filtriereinrichtungen sind wenig effizient, da die Einsatzzeit der Filtrierhilfsmittel vom Feinstanteil des Al-Abriebes diktiert wird.

Der Einsatz von Kammerzentrifugen nach Reinigungsoperationen, besonders nach einem Schneider-Filter ist unbedingt nötig, wenn mit dem gereinigten Walzöl Doppelstiche gefahren werden. Mitgerissene Spuren von "Filtersand" werden durch das Schwerfeld der Zentrifuge abgeschieden. Spuren von "Filtersand" im Walzöl können während der Kaltwalzverformung schwere Oberflächenfehler auf den abgewalzten Folien verursachen (Feinstporosität, Kommas, Schattierungen, usw).

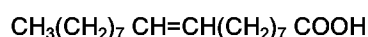
Beispielsweise aus der DE-PS 26 13 878 ist eine chemische Koagulation zur Reinigung von Walzölen bekannt. Das erwärmte Schmutzöl wird dabei durch einen Koagulator geleitet und bei einem Durchsatz von 400 bis 1200 Litern pro Stunde werden 0,5 bis 1,5 Liter 15 bis 25 %-ige, wässrige Natriumcarbonat-Lösung zudosiert, wonach die gebildeten Koagulate abzentrifugiert werden. Bei diesem Verfahren entstehen geringe Mengen an Wasserstoffgas.

Die bekannten Verfahren zur Reinigung von Walzölen können nicht in allen Teilen befriedigen und es wird als nachteilig angesehen, dass die Reinigung nur im Nebenstrom erfolgt und daher keine vollständige Entfernung des Aluminiumabriebes erfolgt. Zudem ist kein vollautomatischer Betrieb möglich. Die Verwendung von wässrigen Koagulationsmitteln fördert die Korrosionsgefahr. Das Koagulat, d.h. der abgeschiedene Farbstoff ist nicht inhibiert und kann Wasserstoff entwickeln.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, diese Nachteile zu überwinden und ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das eine vollständige Koagulation und damit eine vollständige Abtrennung des Metallabriebes aus den Walzölen ermöglicht und keine wässrigen Koagulationsmittel benötigt.

Erfindungsgemäss wird dies dadurch erreicht, dass dem Schmutzöl 2 bis 8 g Dimersäure pro 1000 g Schmutzöl zugesetzt werden und das Gemisch durch einen Koagulator geleitet wird.

Bei der Dimersäure handelt es sich um das Dimerisierungsprodukt der Ölsäure. Die Ölsäure hat die chemische Formel



Die Dimere der Ölsäure sind herstellbar beispielsweise durch eine thermische Polymerisation oder tonkatalysierte Polymerisation. Die Dimersäuren werden auch als polymerisierte Fettsäuren bezeichnet und weisen eine Säurezahl (mg KOH/g) von z.B. 191 bis 198 und eine Verseifungszahl (mg KOH/g) von 195 bis 205. Die Dimeren können auch sogenannte Intermediates (auch 1,5 mer genannt) und/oder Trimere enthalten oder auch aus Trimeren bestehen.

Bevorzugt wird die Dimersäure in Mengen von 2 bis 5 g, vorzugsweise 2 g, Dimersäure pro 1000 g Schmutzöl zugesetzt.

In der Praxis wird die Dimersäure, beispielsweise als 10 bis 50 %-ige, zweckmässig als 25 %-ige, Dimer-

säure (Gewicht/Volumen) in Basisöl gelöst, angewendet. Als Basisöl wird frisches oder gereinigtes Walzöl bezeichnet.

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich vorteilhaft für die Reinigung von Schmutzölen, die aus den Walzölen bei der Herstellung von Metallfolien, wie Aluminiumfolien, entstehen. Demnach eignet sich das Verfahren insbesondere zur Folienwalzölreinigung und dabei um die Folienwalzölreinigung aus dem Verfahren des Walzens von Aluminiumfolien.

Beispielhaft kann das Verfahren an der in Figur 1 gezeigten Maschinenanordnung näher erläutert werden.

Aus einem Vorratsbehälter (1) wird das Schmutzöl kontinuierlich entnommen und über die Zuführleitung (2) in den Koagulator (3) übergeführt. In einem Vorratsbehälter (4) befindet sich das Dimere, beispielsweise als 25 %-ige Lösung von Dimeren im Basisöl (Gewicht/Volumen). Das Dimere mischt sich mit dem Schmutzöl und wird dem Koagulator (3) mit Dekantierzentrifuge zugeführt, wobei der Feinstabrieb koagulierte und das Koagulat aus dem Koagulator (3) in einen Auffangbehälter (5) ausgetragen wird. Das vorgereinigte Schmutzöl kann dann über die Leitung (7) in eine Kammerzentrifuge (8) geführt werden. In der Kammerzentrifuge (8) werden die noch verbliebenen Reste von Koagulat sicher entfernt. Die Pfeile (9) deuten auf die Schlammreste aus Koagulat. Über Leitung (11) kann das gereinigte Walzöl wieder dem Walzbetrieb oder einem dazwischenliegenden Vorratstank zugeführt werden.

Die Stellen (6) und (10) zeigen beispielhaft angebrachte Messpunkte, an denen Proben zur Analyse entnommen werden können.

Anstelle der Kammerzentrifuge (8) kann auch ein Vakuumpattenfilter vorgesehen werden. Vakuumpattenfilter können mit Hilfe von Papierfiltern und Filtrierhilfsmitteln, wie z.B. Sand, betrieben werden.

In zweckmässiger Ausführungsform wird das Gemisch aus Schmutzöl und Dimersäure einem Koagulator zugeleitet. In weiterer zweckmässiger Ausführungsform wird das Gemisch durch einen Koagulator und anschliessend durch eine Zentrifuge geleitet.

In bevorzugter Ausführungsform wird das Gemisch durch einen Koagulator mit Dekantierzentrifuge geleitet. In bevorzugter Ausführungsform wird das Gemisch anschliessend in einer Kammerzentrifuge behandelt.

Besonders bevorzugt wird das Gemisch in einem Koagulator mit Dekantierzentrifuge und anschliessend in einer Kammerzentrifuge behandelt.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird bei Temperaturen von z.B. 60 bis 100 °C und vorzugsweise bei 90 °C durchgeführt.

Vorliegendes Verfahren kann in einem Walzöl-Haupt- oder -Nebenstrom betrieben werden. Wird das Verfahren im Hauptstrom betrieben, müssen die Anlageteile, wie z.B. der Koagulator entsprechend in ihrer Grösse dimensioniert werden. Es kann ein Walzöl-Reinigungsgrad, gemessen durch den Oxid-Aschegehalt nach DIN-EN7, von gleich oder kleiner als 0,01 % erreicht werden kann. Die Rückstände enthalten nur Metallabrieb, wie Aluminiumabrieb und Walzöl. In der Regel fallen pro 1000 l Walzöl etwa 1,3 kg Abfall an. Dieser Abfall kann durch Verbrennung unschädlich vernichtet werden, und es resultieren etwa 350 g Al_2O_3 pro 1000 l behandeltes Walzöl.

Das Fällungsmittel bei der vorliegenden physikalischen Koagulation, die im Basisöl gelöste Dimersäure, wird vom koagulierenden Metall, wie z.B. Aluminiumabrieb völlig absorbiert und gelangt nicht in das Walzöl.

Sollten bei Unregelmässigkeiten des Betriebes des Koagulators in Basisöl gelöste Dimersäure in das Walzöl gelangen, sind folgende Effekte zu beobachten:

- Bei einer Konzentration von Dimersäure im Walzöl von ≤ 0.2 % (g/v) wirkt dieser Zusatz als hochwirksamer Akzelerator der Reaktionsschmierung bei der Kaltwalzverformung von Al-Folie. Bei der Entfettungsglühung hat diese Konzentration von Dimersäure im Walzöl, resp. im Ölfilm auf den walzharten Folienoberflächen keine Auswirkung auf die Klebeneigung der Folienbahnen.
- Bei einer Konzentration von > 0.5 % (g/v) Dimersäure im Walzöl verliert dieser Zusatz die Wirkung als Schmierungsakzelerator. Bei der Entfettungsglühung bewirkt diese Konzentration von Dimersäure im Walzöl, resp. im Ölfilm auf der walzharten Folienoberfläche eine starke Klebeneigung der Folienbahnen.

Bis die kritische Konzentration von Dimersäure im Folienwalzöl erreicht wird, müssen zweckmässig zum völlig koagulierten Walzöl z.B. weitere 20 l Koagulationsmittel (Dimersäure 25 % g/v gelöst in Basisöl) auf 1000 l Walzöl zugeführt werden.

Zur Vermeidung derartiger kritischer Konzentrationen können regeltechnische Massnahmen getroffen werden, indem die Ausgangsphotometerzelle des Koagulators beim Signal der vollständigen Koagulation den Zellfluss des Koagulationsmittels sperrt.

Beispiel

In einer Vorrichtung nach Figur 1 werden aus einem Vorratstank mit 2000 l Inhalt 12 l/min Schmutzöl entnommen. Das Schmutzöl hat eine Temperatur von 90 °C. Dem Schmutzöl werden 0,025 l/min Dimere gelöst

in Basisöl (25 %-ig Gewicht/Volumen) zugesetzt und zuerst im Koagulator mit Dekantierzentrifuge, dann in einer Kammerzentrifuge behandelt. An den Stellen (6) und (10) gemäss Figur 1 werden Proben entnommen. Nachfolgende Tabelle gibt die Messwerte wieder.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Koagulation			Tank	Analyse nach Koagulator (6)		Analyse nach Zentrifuge (10)	
Dauer	Durchsatz	Zusatz	Walzöl-OA	Walzöl-OA	Koagulat	Walzöl-OA	Schlamm
Min	l	l	% (g/g)	% (g/g)	kg	% (g/g)	kg
0	0	0	0.105	0.105	0	0.105	0
30	360	0.75	0.094	0.009	3	0.002	
165	1980	4.1	0.062	0.009	5	0.002	
450	5400	11.25	0.035	0.034	7.5	0.018	
1410	16'920	0	0.036	0.029	8.5	0.022	1.2

Legende

Dauer: Dauer des Koagulationsvorganges in Min.

Durchsatz: Durchgesetzte Menge an Folienwalzöl in Liter

Zusatz: Dimeres 25 % (g/v) gelöst in Basisöl

Walzöl-OA: Oxid-Aschegehalt, Bestimmung nach DIN-EN7

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von Walzölen, die als Schmutzöl Abriebpartikel von zu bandförmigem Halbzeug verarbeitbaren Metallen, insbesondere Leichtmetallen, enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass dem Schmutzöl 2 bis 8 g Dimersäure pro 1000 g Schmutzöl zugesetzt werden und das Gemisch durch einen Koagulator geleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch durch einen Koagulator und anschliessend durch eine Zentrifuge oder einen Vakuumplattenfilter geleitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch durch einen Koagulator mit Dekantierzentrifuge und anschliessend durch eine Kammerzentrifuge geleitet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei Temperaturen von 60 ° bis 100 °C, vorzugsweise bei 90 °C, durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem Schmutzöl 2 bis 5 g, vorzugsweise 2 g, Dimersäure pro 1000 g Schmutzöl zugesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dimersäure als 10 bis 50 %-ige, zweckmässig als 25 %-ige, (Gewicht/Volumen) Lösung, gelöst in Basisöl, angewendet wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

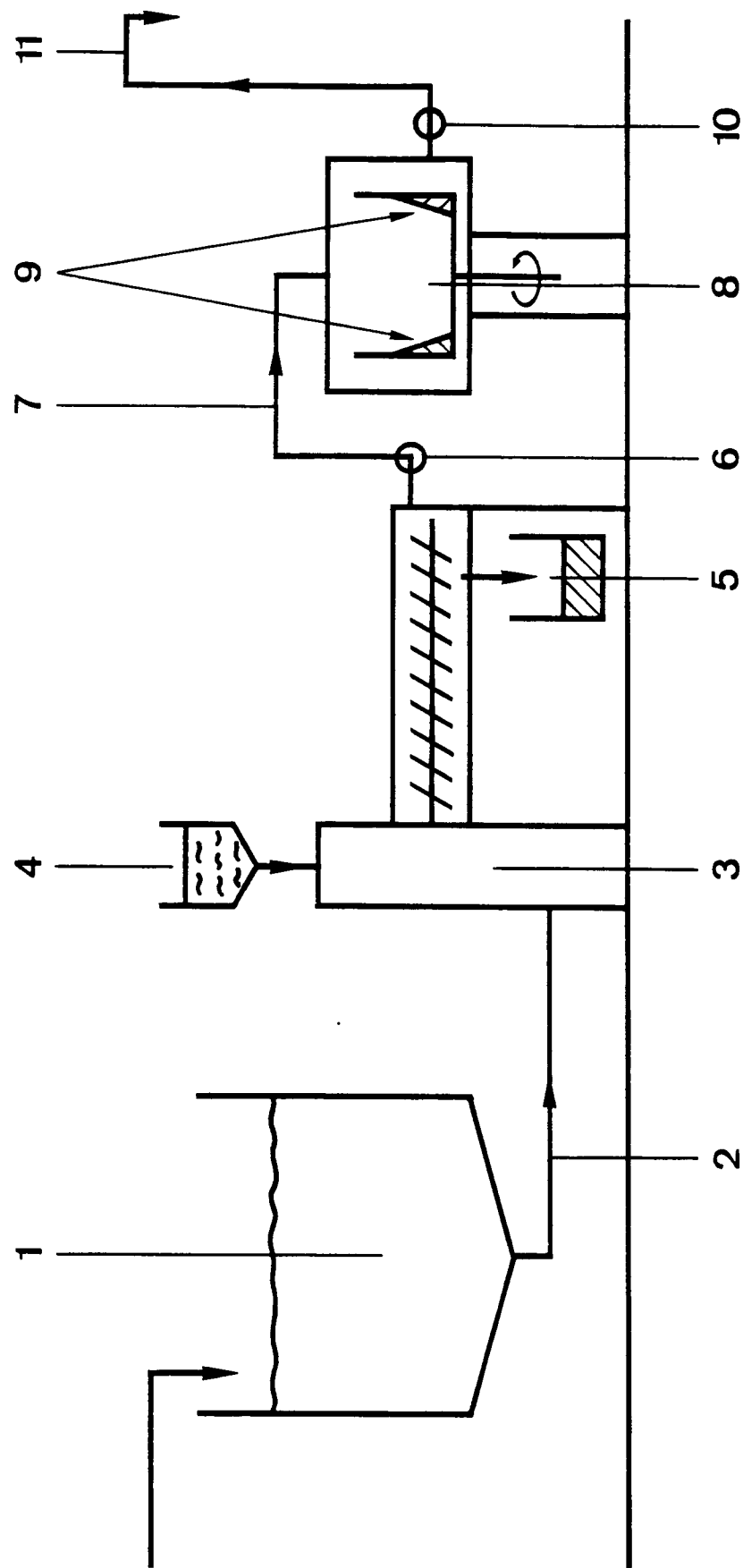


Fig. 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 81 0739

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	US-A-3 450 627 (C.E. JOHNSON) * Anspruch 3 * * Spalte 4, Zeile 32 * * Spalte 4, Zeile 75 * ----	1,2,4	C10M175/00 C10M175/04
D,A	DE-A-26 13 878 (SCHWEIZERISCHE ALUMINUM) * Ansprüche 1,4,5 * ----	1-4	
A	DE-A-33 42 372 (SULZER-ESCHER) * Seite 6, Zeile 14 - Zeile 24 * * Seite 8, Zeile 23 - Zeile 30 * ----	1-4	
A	US-A-2 631 979 (J.P. MCDERMOTT) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C10M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17. Dezember 1993	Prüfer Hilgenga, K
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 Patentdokument, 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	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C01)