

Waldemar POŁOWSKI, Łukasz JANCZEWSKI, Kazimierz CZECHOWSKI, Iwona WRÓŃSKA

e-mail: waldemar.polowski@ios.krakow.pl

Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania, Kraków

## Neutralizacja zużytych emulsji olejowych metodą elektrochemiczną – analiza i ocena wpływu materiału elektrod na efektywność procesu

### Wstęp

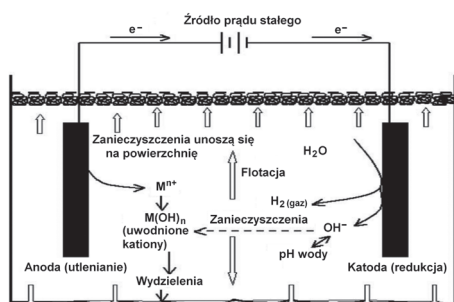
W procesach wytwarzania wyrobów z metali i ich stopów szeroko stosowane są różnego rodzaju płyny technologiczne, w tym przede wszystkim ciecz obróbkowe do obróbki skrawaniem, plastycznej, erozyjnej, cieplnej, ciecz chłodząca, hydrauliczne, itp. W najbardziej rozpowszechnionych obróbkach wiórowej i ścierniej największe zastosowanie znalazły ciecz obróbkowe w postaci emulsji olejowych i mikroemulsji. Współczesne ciecz obróbkowe z uwagi na konieczność spełniania bardzo wielu różnych funkcji stanowią konglomerat różnych związków chemicznych. Ciecze te, zwłaszcza zużyte, są toksyczne i szkodliwe dla człowieka oraz środowiska naturalnego.

Ciecze obróbkowe po określonym okresie użytkowania muszą być wymienione na świeże, ponieważ ich właściwości użytkowe ulegają stale pogarszaniu. W myśl polskiego prawa zużyte ciecz obróbkowe zaliczane są do grupy odpadów niebezpiecznych i muszą być bezwzględnie unieszkodliwiane przed zrzutem do sieci kanalizacji komunalnej.

Celem badań była analiza i ocena wpływu materiału elektrod o różnym składzie chemicznym na efektywność procesu neutralizacji zużytych emulsji olejowych.

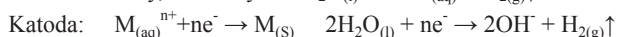
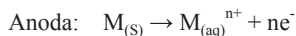
### Rozbijanie emulsji olejowych

**Metody elektrochemiczne** (elektrokoagulacja, elektroflotacja) polegają na elektrolizie emulsji z zastosowaniem stalowej lub aluminiowej anody. Przechodzące do roztworu jony żelaza lub aluminium tworzą wodorotlenki, które adsorbują na swej powierzchni cząstki oleju. Wydzielający się podczas elektrolizy wodor przyspiesza rozdział emulsji. Elektrody zanurzone w rozbijanej emulsji (Rys. 1) wytwarzają pole elektrostatyczne, w którym zjonizowane krople oleju przemieszczają się w kierunku elektrod łączą się w większe zespoły. Rozpad emulsji i jej rozdział na fazę wodną i olejową następuje w wyniku oddziaływania pola elektrostatycznego oraz migracji do fazy wodnej jonów materiału anody [Lacasa i in., 2013].



Rys. 1. Schemat ideowy procesu elektrokoagulacji [Mollah i in., 2004]

Przepływ ładunku elektrycznego pomiędzy zanurzonymi w emulsji elektrodami, wywołuje reakcje elektrodowe, które dla elektrod wykonanych z metalu M (najczęściej Al i Fe) można ogólnie zapisać w postaci równań [Mollah i in., 2004]:



Wytworzone na katodzie jony wodorotlenkowe  $OH^{-}$  łączą się z powstałymi na anodzie jonami metalu  $M_{(aq)}^{n+}$  w wyniku czego tworzą się wodorotlenki i/lub poli-wodorotlenki metalu, niezbędne w procesie sorpcji oleju.

**Prace badawcze IZTW w Krakowie** nad rozbijaniem emulsji olejowych metodą należącą do grupy metod elektrochemicznych prowadzone są od wielu lat [Polowski, 1994; Polowski i in., 2013]. Metoda ta wykorzystuje zjawisko elektrokoagulacji i adsorpcji oraz przewodnictwo jonowe zużytych emulsji. Przeprowadzono badania stosując jako materiał anody i katody np. grafit, stале, stopy Al, stopy cynku (stop ZnAl28Cu4), miedz, stopy specjalne. Określano efektywność procesu neutralizacji emulsji olejowych w funkcji zastosowanych materiałów elektrod.

**Technologia rozbijania emulsji.** Na wyróżnienie zasługują tutaj dwa zagadnienia: charakter tworzących się na anodzie produktów oraz spadek gęstości prądu w trakcie elektrolizy.

Można przyjąć, że związkami najlepiej strącającymi emulsje powinny być średnio uwodnione tlenki metalu. Atom tlenu pomiędzy atomami metalu ma charakter elektrododatni, jest więc zdolny do tworzenia wiązań wodorowych z atomami wodoru o charakterze elektrododatnim a wodory grup OH mają charakter elektrododatni i zdolne są tworzyć wiązania wodorowe z elektrododatnimi grupami dyspergatorów (emulgatorów, związków powierzchniowo czynnych). W zależności od pH emulsji produktami elektrolizy są uwodnione jony metali w postaci monomerów i/lub polimerów. Związki te są zdolne do dezaktywacji substancji powierzchniowo czynnych i powinny ułatwiać łączenie się uprzednio zdyspergowanych cząsteczek olejów i koagulację koloidów. Spadek gęstości prądu można rozpatrywać jako rezultat polaryzacji anodowej lub jako efekt, czy też następstwo pasywacji.

**Skuteczność procesu elektrokoagulacji** zależy w dużej mierze od ilości jonów aluminium powstających w procesie roztwarzania anodowego i w konsekwencji od ilości powstających uwodnionych tlenków aluminium (bezpośrednio uczestniczących w procesie koagulacji zanieczyszczeń). Teoretyczną koncentrację wydzielonych w procesach anodowych jonów aluminium można określić na podstawie prawa *Faradaya*; jednak doświadczenie pokazuje, że jest ona zazwyczaj większa [Canizares i in., 2008]. Przyczyną tego jest międzykrystaliczna korozja chemiczna. O jej intensywności w dużej mierze decyduje rodzaj i ilość dodatków stopowych w materiale elektrody. W stopach aluminium występują metale o wyższym i o niższym potencjale normalnym (wobec elektrody wodorowej) od aluminium. Metal o wyższym potencjale normalnym od aluminium będzie mikrokatodą, a aluminium będzie ulegało anodowemu rozpuszczaniu (zwłaszcza na granicy faz kryształów i na wtrąceniach).

### Dobór materiału elektrod

Rozważania nad doбором materiału anod przeprowadzono przy założeniu, że anody wykonane są ze stopu aluminium. Przedmiotem badań było określenie składu chemicznego elektrod, sprzyjającego powstawaniu korozji, a w konsekwencji procesowi oddzielania produktów z anody.

**Wpływ dodatków Mg i Zn** (o różnej elektrododatności) na podatność stopów Al na korozję jest znany: oba sprzyjają korozji, a więc powinny sprzyjać procesowi oddzielania się produktów z anody, niszcząc tlenkową warstwę pasywującą, równocześnie z jej powstawaniem. Z uwagi na mniejsze powinowactwo cynku do tlenu od aluminium, cynk powinien pasywować w mniejszym zakresie. W stopach zawierających dużo cynku, w trakcie elektrolizy obok wodorotlenku aluminium powinien wydzielać się wodorotlenek cynku (w postaci mlecznej z wyglądu dyspersji). Teoretycznie materiałem na elektroerodujące się anody powinien być stop zawierający Al, Zn i Cu. Cynk mający mniejsze powinowactwo do tlenu od aluminium powinien dużo trudniej pasywować. W ramach

takiego stopu cynk z miedzią powinien tworzyć lokalne mikroogniwa, które powinny niszczyć anodową warstwę oporową tlenku glinu.

### Stanowisko badawcze

Stanowisko badawcze wykonano w oparciu o dwa zasilacze o wyjściach prądu stałego o wartości 20A przy napięciu, regulowanym w zakresie 0–30 V. Do pomiarów napięciowo-prądowych wykorzystano rejestrator dwuzakresowy. W zlewkach laboratoryjnych o pojemności 2 dm<sup>3</sup> wypełnionych stałą objętością  $Q = 1,5 \text{ dm}^3$  zużytej cieczy obróbkowej umieszczono elektrody o powierzchni czynnej  $F = 0,5 \text{ dm}^2$  ustawione w odległości  $H = 0,1 \text{ dm}$ .

**Elektrody** były wykonane z materiałów o różnym składzie chemicznym, zawierających pierwiastki Al, Zn, Cu, Mg np.: stop handlowy A1 – Al 100% (oznaczenie A1), stop AlCu4MgSi – Al 95%, Cu 4,3% (oznaczenie P6), stop ZnAl28Cu4 wg normy PN-H-87102:1980 (nieujęty w aktualnej normie PN-EN1774:2001, ale nadal produkowany) – Al 28%, Cu 4,2%, Zn 62% (oznaczenie ZN). We wszystkich analizach wykorzystano zarówno ciecze świeże jak i zużyte, uzyskując wyniki średnie dla cieczy o różnym stopniu zużycia (0÷100%).

### Metodyka badań

Badania neutralizacji prowadzono dla grupy materiałów elektrod o różnym składzie chemicznym, zawierających pierwiastki Al, Zn, Cu, Mg. Określono zależności funkcyjne:

$$(L, \dot{V}) = f(K, A) \quad (1)$$

gdzie:  $L$  – energia elektryczna niezbędna do przeprowadzenia procesu neutralizacji [Wh/dm<sup>3</sup>],  $\dot{V}$  – wartość wydatku jednostkowego procesu [dm<sup>3</sup>/h],  $K$  – materiał katody,  $A$  – materiał anody.

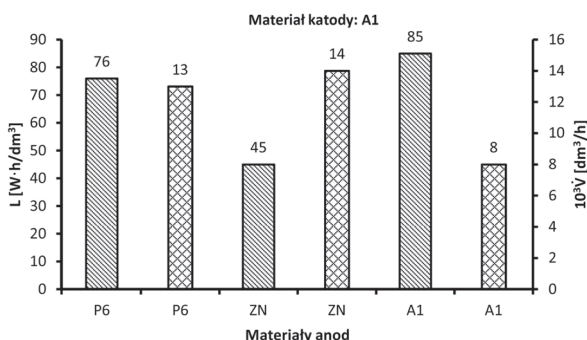
Poszukiwano kombinacji układu katoda – anoda, dla którego  $L = L_{\min}$  oraz  $\dot{V} = \dot{V}_{\max}$ .

Przedmiotem dalszych badań było określenie optymalnych (ze względu na  $L_{\min}$  oraz  $\dot{V}_{\max}$ ) udziałów Al, Zn, Mg, Cu w materiale anody i katody. Wyznaczano funkcje aproksymujące obiektu badań dla materiału katody i anody o postaci:

$$(L, \dot{V}) = f(\text{Mg}(A), \text{Zn}(A), \text{Cu}(A), \text{Mg}(K), \text{Zn}(K), \text{Cu}(K)) \quad (2)$$

### Wyniki badań

Na rys. 2 przedstawiono przykładowe wartości średnie  $L$  oraz  $\dot{V}$  w funkcji zastosowanych materiałów anod (dla ustalonej katody) uzyskane w ramach neutralizacji 3% zużytej emulsji olejowej.



Rys. 2. Średnie wartości energii elektrycznej  $L$  dla przeprowadzonego procesu oraz wydatku jednostkowego  $\dot{V}$  procesu w funkcji materiału anod.  $U = 15 \div 30 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,8 \div 9,9 \text{ Ah}$ , emulsja na bazie koncentratu *Emulkoil EKO*

W tab. 1 przedstawiono wartości średnie  $L$  i  $\dot{V}$  uzyskane po przeprowadzeniu procesu neutralizacji 10 rodzajów świeżych i zużytych emulsji olejowych z wykorzystaniem różnych kombinacji materiałów anoda – katoda (stopu AlCu4MgSi, stopu ZnAl28Cu4 oraz Aluminium (Al 100%)). Stwierdzono, że spośród badanych kombinacji materiałów elektrod zastosowanie stopu AlCu4MgSi pozwala na uzyskanie  $L_{\min}$  i  $\dot{V}_{\max}$ .

Określono współczynniki  $R$  korelacji wielowymiarowej. Udział procentowy Al w stopie jest różnicą między 100% a sumaryczną procen-

tową zawartością pierwiastków Zn, Mg, Cu określoną na podstawie optymalizacji funkcji obiektu badań.

**Postać funkcji aproksymującej obiekt badań** określono na podstawie prób neutralizacji 10 rodzajów zużytych emulsji olejowych przy wykorzystaniu grupy materiałów elektrod o różnym składzie chemicznym:

$$z = \exp(b_0)(0,1x_1 + 1)^{b_1}(0,01667x_2 + 1)^{b_2}(0,2x_3 + 1)^{b_3} \cdot (14,29x_4 + 1)^{b_4}(0,01667x_5 + 1)^{b_5}(0,01x_6 + 1)^{b_6} \quad (3)$$

gdzie:  $x_1$  – Mg(A) zawartość Mg w materiale anody,

$x_2$  – Zn(A) zawartość Zn w materiale anody,

$x_3$  – Cu(A) zawartość Cu w materiale anody,

$x_4$  – Mg(K) zawartość Mg w materiale katody,

$x_5$  – Zn(K) zawartość Zn w materiale katody,

$x_6$  – Cu(K) zawartość Cu w materiale katody.

Dla  $z = L$  współczynniki wynoszą:  $b_0 = 4,17$ ,  $b_1 = 0,916$ ,  $b_2 = 0,975$ ,  $b_3 = 0,257$ ,  $b_4 = 0,161$ ,  $b_5 = 0,0948$ ,  $b_6 = 0,00514$ ;  $R = 0,82$ .

Dla  $z = \dot{V}$  współczynniki wynoszą:  $b_0 = 1,86$ ,  $b_1 = 1,61$ ,  $b_2 = 1,42$ ,  $b_3 = 0,437$ ,  $b_4 = 0,178$ ,  $b_5 = 0,134$ ,  $b_6 = 0,190$ ;  $R = 0,77$ .

Zakres ważności funkcji aproksymującej:  $x_1 = 0 \div 10\%$ ,  $x_2 = 0 \div 60\%$ ,  $x_3 = 0 \div 5\%$ ,  $x_4 = 0 \div 0,7\%$ ,  $x_5 = 0 \div 60\%$ ,  $x_6 = 0 \div 100\%$ .

Istotność współczynnika korelacji wielowymiarowej  $R$  zweryfikowano metodami statystycznymi. Stwierdzono istotność tego współczynnika w obydwu przypadkach.

Tab. 1. Wyniki badań doboru elektrod dla różnych emulsji olejowych

AN	KT	$L_{sr}$ [Wh/dm <sup>3</sup> ]	$10^3 \dot{V}_{sr}$ [dm <sup>3</sup> /h]
P6	A1	79,50	6,67
ZN	A1	68,50	6,67
P6	P6	27	20
A1	A1	85	8
A1	P6	71	5
ZN	ZN	52	9

**Optymalne składy chemiczne materiałów anody i katody** określono metodami *Boxa*, *Hooke'a-Jeevesa* i *Gaussa-Seidela*.

Z uwagi na kryterium  $\dot{V}_{\max}$  optymalnym materiałem na anodę jest stop o składzie Al 30%, Zn 60%, Mg 10%, a na katodę Al 100%.

Z uwagi na kryterium  $L_{\min}$  optymalnym materiałem na anodę jest stop Al 30%, Zn 60%, Mg 10%, a na katodę stop Cu 100%.

### Podsumowanie i wnioski

Określono funkcje aproksymujące  $(L, \dot{V}) = f(\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cu})$  oraz wykresy zależności  $(L, \dot{V}) = f(K, A)$  na podstawie, których opracowano zalecenia doboru materiału na anody i katody według najmniejszej wartości energii elektrycznej niezbędnej do przeprowadzenia procesu neutralizacji  $L$  i najwyższej wartości wydatku jednostkowego  $\dot{V}$ . We wszystkich analizach wykorzystano wyniki badań zarówno dla cieczy świeżych jak i o różnym stopniu zużycia.

Doświadczenia z przeprowadzonych badań pozwoliły na poprawę efektywności energetycznej urządzenia do neutralizacji zużytych emulsji olejowych *ROTRESEL 25* opracowanego i wykonywanego w *Instytucie Zaawansowanych Technologii Wytwarzania* w Krakowie.

### LITERATURA

- Canizares P., Martinez F., Jimenez C., Saez C., Rodrigo M.A., 2008. Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions. *J. Hazard Mat.*, **151**, 44-51. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.043
- Lacasa E., Canizares P., Saez C., Martinez F., Rodrigo M.A., 2013. Modelling and cost evaluation of electrocoagulation processes for the removal of anions from water. *Sep. Pur. Tech.*, **107**, 219-227. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.01.035
- Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J., Cocke D.L., 2004. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Hazard. Mat.*, **114**, 199-210. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.08.009
- Polowski W., 1994. Badania nad usuwaniem oleju mineralnego ze zużytych cieczy technologicznych. *Sprawozdanie z Projektu Badawczego KBN nr 706539101*
- Polowski W., Wszolek J., Czechowski K., Janczewski Ł., Toboła D., 2013. Metoda neutralizacji zużytych emulsji olejowych. *Mechanik* **86**, 1, 45-49