

## ELEKTROUTLENIANIE ODPADOWEGO SYNTETYCZNEGO OLEJU SILNIKOWEGO W WODNYM ROZTWORZE $H_2SO_4$

Paweł P. Włodarczyk<sup>1</sup>, Barbara Włodarczyk<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Uniwersytet Opolski, Wydział Przyrodniczo-Techniczny, Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, e-mail: pawel.wlodarczyk@uni.opole.pl, barbara.wlodarczyk@uni.opole.pl

### STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono badania nad możliwością wykorzystania odpadowego syntetycznego oleju silnikowego do bezpośredniego wytwarzania energii elektrycznej. Pomiary przeprowadzono w zakresie temperatur 293–333 K. Obejmowały one elektROUTLENIANIE emulsji odpadowego (zużytego) syntetycznego oleju silnikowego na elektrodzie platynowej w wodnym roztworze  $H_2SO_4$ . Do wytworzenia emulsji wykorzystano niejonowy środek powierzchniowo czynny Syntanol DS-10. Maksymalna uzyskana gęstość prądu wyniosła 22 mA/cm<sup>2</sup> (dla temp. 333 K). Wykazano więc, że istnieje możliwość bezpośredniego wytwarzania prądu elektrycznego z odpadowego syntetycznego oleju silnikowego, a więc zasilania nim ogniw paliwowych.

**Słowa kluczowe:** elektROUTLENIANIE, odpadowy olej silnikowy, wytwarzanie energii elektrycznej, paliwo, ogniwa paliwowe, odnawialne źródła energii, inżynieria środowiska

## ELECTROOXIDATION OF USED SYNTHETIC ENGINE OIL IN AQUEOUS SOLUTION OF $H_2SO_4$

### ABSTRACT

The paper presents possibility of using used synthetic engine oil to direct electricity production. The measurements conducted in the temperature range 293–333 K. Were measured electrooxidation of used synthetic engine oil emulsion on a smooth platinum electrode in an aqueous solution of  $H_2SO_4$ . The emulsion prepared on the basis of a nonionic surfactant Syntanol DS-10. The maximum current density reached the level of 22 mA/cm<sup>2</sup> (temp. 333 K). Measurements shows possibility of direct electricity production from used synthetic engine oil emulsion, so powering fuel cell of this oil.

**Keywords:** electrooxidation, used synthetic engine oil, electricity production, fuel, fuel cell, renewable energy sources, environmental engineering

### WPROWADZENIE

Oleje odpadowe to oleje smarne, które niezdatne są do wykorzystania ich zgodnie z pierwotnym przeznaczeniem. Do tych olejów zaliczane są zarówno oleje wykorzystane w czasie eksploatacji np. w motoryzacji, lotnictwie itp. (oleje przepracowane), jak i te które nie zostały wykorzystane ze względu na przekroczony termin ważności (procesy starzenia) czy nieodpowiednie przechowywanie. Wg statystyk 50% produkowanych olejów jest zużywanych w procesach eksploatacyjnych, jednak pozostałe 50% olejów stanowią oleje odpadowe [Critical Review 2001;

Syrek 2005]. Oleje odpadowe zawierają m.in. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne zwiększające zachorowalność na choroby nowotworowe [Kluska 2006]. Ponadto charakteryzują się słabą zdolnością do rozkładu biologicznego [Davidson i LaPierre 1998; Jakóbiec i in. 1999]. Konieczne jest, więc ich przetwórstwo. Obecnie stosowane są również metody usuwania wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych za pomocą sorbentów [Molenda i Hojda 2008]. Istnieje jednak możliwość wykorzystania oleju do produkcji energii elektrycznej przed ich przetworzeniem. Urządzeniami, które mogą zrealizować to zadanie są ogniwa paliwowe (FC – *fuel cell*),

które najczęściej zasilane są wodorem [Stolten 2010]. Jako substancję czynną stosuje się również metanol, hydrazynę, gaz ziemny, biopaliwa itp. [Serov i Kwak 2010; Włodarczyk i Włodarczyk 2015c; Włodarczyk i Włodarczyk 2016a; Włodarczyk i Włodarczyk 2016c]. Teoretycznie każda substancja nadająca się do utleniania może stanowić paliwo w ogniwie paliwowym. Ograniczeniem jest opłacalność prowadzenia procesu, czyli stosunek kosztów paliwa do ilości uzyskanej energii elektrycznej. W przypadku wykorzystania oleju odpadowego koszty pozyskania paliwa są niskie, a ponadto zagospodarowany zostaje produkt odpadowy. Jak wykazały wcześniejsze badania istnieje możliwość elektrotleniania ropy naftowej i jej pochodnych [Włodarczyk i Włodarczyk 2013, Włodarczyk i Włodarczyk 2016b, Włodarczyk i Włodarczyk 2016d, Włodarczyk i Włodarczyk 2016e].

Głównym parametrem charakteryzującym pracę ogniwa paliwowego jest gęstość prądu. Współzależność między gęstością prądu i nad napięciem opisuje funkcja wykładnicza Butlera-Volmera [Bockris i Reddey 2000; Kiszka 2001]. Jednak dobór zarówno katalizatora jak i paliwa, przeprowadzany jest głównie metodami doświadczalnymi [Twigg 1989; Bockris i Reddey 2000]. W przypadku katalizatorów konieczne jest poszukiwanie nowych, tańszych rozwiązań nie zawierających metali szlachetnych [Włodarczyk i Włodarczyk 2015b, Włodarczyk i Włodarczyk 2015d, Włodarczyk i Włodarczyk 2016d]. Natomiast w przypadku nowych paliw konieczne jest w pierwszej kolejności ustalenie możliwości ich utleniania i wyznaczenie gęstości prądu na katalizatorze wzorcowym (Pt) [Bockris i Reddey 2000; Twigg 1989; Włodarczyk i Włodarczyk 2015a].

## MATERIAŁY I METODY

Materiałem wykorzystanym do badań był odpadowy syntetyczny olej silnikowy. Olej ten był przepracowanym olejem z czterech punktów wymiany oleju. W przypadku olejów przepracowanych trudno jest określić ich pierwotną klasę lepkości czy producenta. Nie istnieje możliwość analizy stopnia zużycia silników z których zlewany jest olej, trybu eksploatacji, czy np. ilości dolewek (często olejów o innej specyfikacji) podczas eksploatacji. Jednak taki stan pozwala na

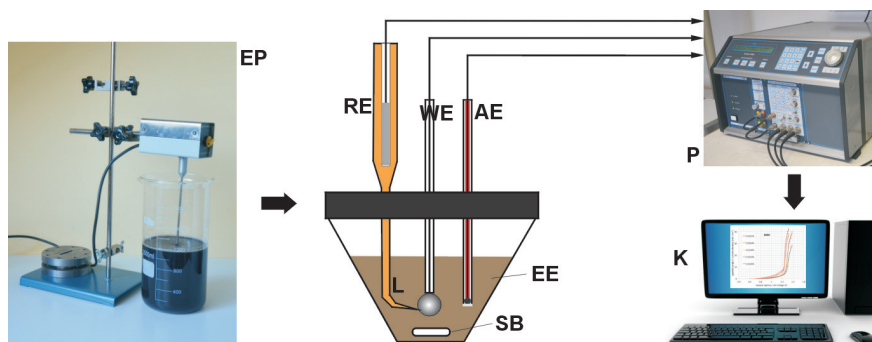
przeprowadzenie pomiarów symulujących rzeczywiste warunki przyszłego potencjalnego wykorzystania olejów odpadowych.

Olej silnikowy jest substancją hydrofobową, a także nie przewodzi prądu elektrycznego. Aby zapewnić przewodnictwo elektryczne i stabilność uzyskania emulsji wykorzystano detergent Syntanol DS-10, który charakteryzuje się wysoką aktywnością powierzchniową, dyspersyjnością oraz emulgacyjnością [Sakharov i in. 1975]. Ponadto detergent ten jest biodegradowalny [Kravchenko i in. 1994; Ignatov i in. 1995]. W celu przygotowania oleju silnikowego do elektrotleniania oleje z czterech punktów zmieszano w równych proporcjach dla uzyskania reprezentatywnej próbki. Następnie przygotowano emulsję. Mieszanie przepracowanego oleju silnikowego, wody destylowanej i Syntanolu DS-10 mieszano mieszadłem mechanicznym z prędkością 1200 obr/min (rys. 1, EP) [Włodarczyk i Włodarczyk 2013]. Czas stabilności emulsji wynosił ok. 10 min. Przed przygotowaniem emulsji olej silnikowy filtrowano przy pomocy standardowego olejowego filtra motoryzacyjnego w celu pozbycia się reszek opiłków metalu i innych substancji stałych.

Pomiary prowadzono metodą zdejmowania krzywych polaryzacyjnych. Elektrotlenianie emulsji oleju silnikowego przeprowadzono w reaktorze szklanym na gładkiej elektrodzie platynowej o powierzchni 6,28 cm<sup>2</sup>. Jako elektrolitu użyto wodnego roztworu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1n). Emulsja użytego syntetycznego oleju silnikowego była dodawana bezpośrednio do elektrolitu. W reaktorze elektrolit był stale mieszany za pomocą mieszadła magnetycznego (rys. 1, SB) z prędkością 200 obr/min. Jako elektrodę porównawczą wykorzystano półogniwo kalomelowe [Holtzer i Staronka 2000]. Pomiary przeprowadzono potencjostatem AMEL System 5000. Rysunek 1 przedstawia schemat stanowiska pomiarowego.

Przed każdym pomiarem elektroda platynowa była odfuszczana w 25% roztworze wodnym KOH, trawiona w kwasie octowym, i przemywana alkoholem [Włodarczyk i Włodarczyk 2015c].

Pomiary elektrotleniania emulsji odpadowego oleju silnikowego w elektrolicie kwasowym (0,1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) przeprowadzono dla kilku stężeń oleju oraz detergentu (0,0025%; 0,0050%; 0,0100%; 0,0250% i 0,0500%). Zakres temperatur pomiaru 293–333 K.



**Rys. 1.** Schemat stanowiska pomiarowego elektrotleniania emulsji odpadowego oleju silnikowego: EP – przygotowanie emulsji, WE – elektroda robocza, RE – elektroda porównawcza, AE – elektroda pomocnicza, EE – elektrolit z emulsją oleju napędowego, L – kapilara Ługina, P – potencjostat, SB – mieszadło magnetyczne, K – komputer do gromadzenia danych pomiarowych

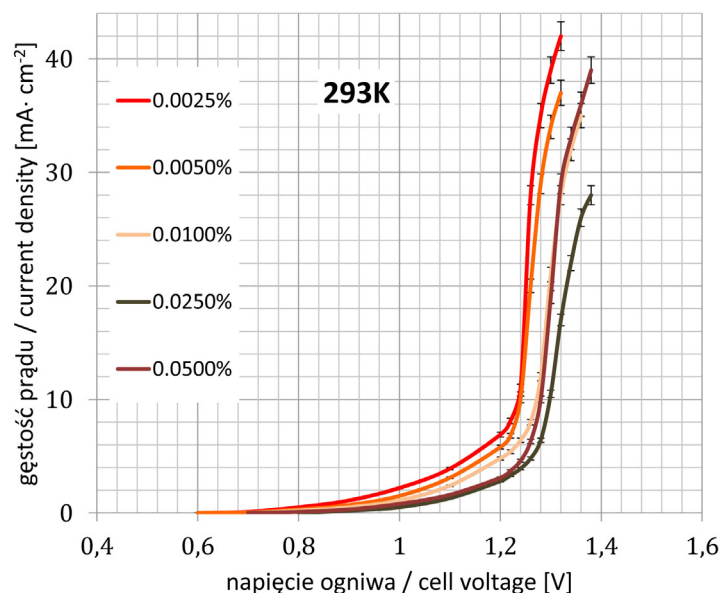
**Fig. 1.** Scheme of research position for research of used engine oil emulsion electrooxidation: EP – emulsion preparation, WE – working (platinum) electrode, RE – reference electrode (saturated calomel electrode), AE – auxiliary electrode, L – Luggin capillary, P – potentiostat, SB – stirrer bar, K – computer for collecting measurement data

## WYNIKI

W pierwszej kolejności dokonano elektrotleniania samego detergentu Syntanol DS-10 w wodnym roztworze  $H_2SO_4$  (0,1n) aby ustalić poziom gęstości prądu w porównaniu z wartością tego parametru dla dalszego elektrotleniania emulsji (zakres temperatury pomiarów

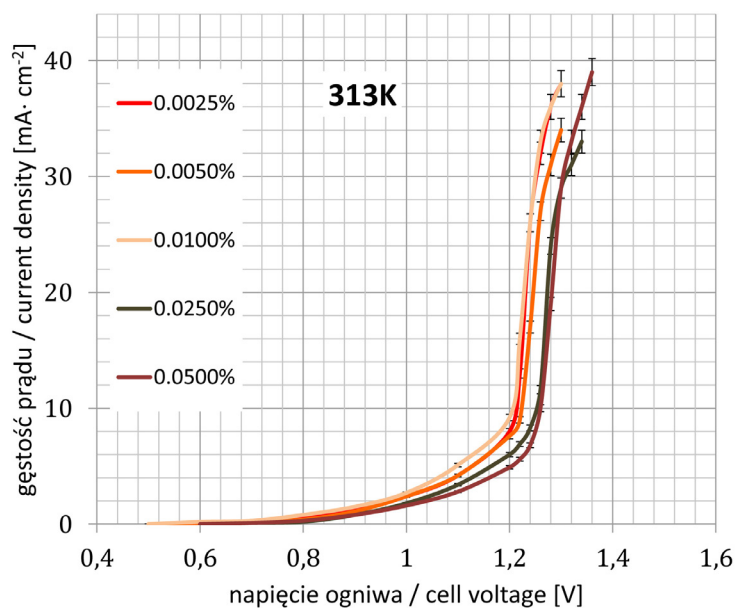
– 293÷333 K). detergentu wynosiło 0,0025%; 0,0050%; 0,0100%; 0,0250% i 0,0500% [Włodarczyk i Włodarczyk 2013].

Rysunki 2–4 przedstawiają krzywe polaryzacyjne elektrotleniania emulsji odpadowego (zużytego) syntetycznego oleju silnikowego w wodnym roztworze  $H_2SO_4$  (0,1n) dla różnych stężeń oleju w temperaturze 293, 313 oraz 333 K.



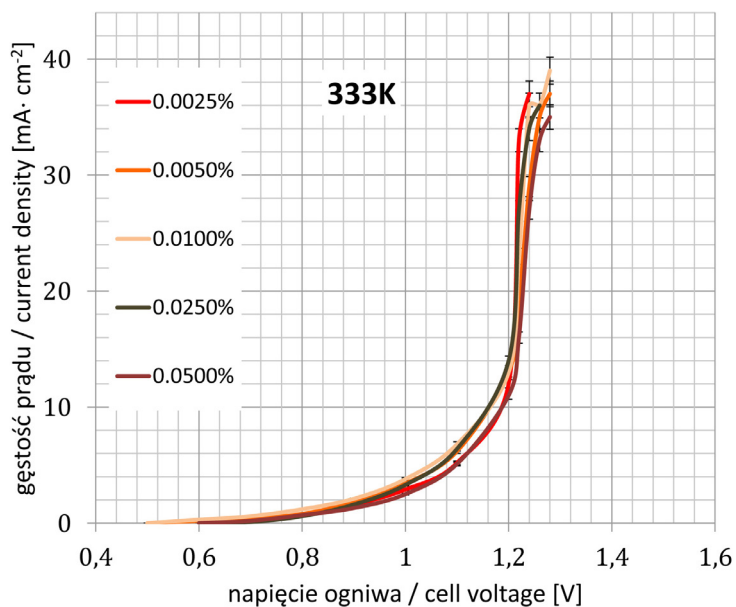
**Rys. 2.** Krzywe polaryzacyjne elektrotleniania emulsji odpadowego (zużytego) oleju silnikowego w 0,1n roztworze  $H_2SO_4$  (w temp. 293 K). Stężenie zużytego syntetycznego oleju silnikowego wynosiło 0,0025%; 0,0050%; 0,0100%; 0,0250% i 0,0500%

**Fig. 2.** Polarization curves of electrooxidation of used synthetic engine oil emulsion in 0.1n aqueous solution of  $H_2SO_4$  (in temp. 293 K). Concentration of used synthetic engine oil 0.0025%; 0.0050%; 0.0100%; 0.0250% and 0.0500%



**Rys. 3.** Krzywe polaryzacyjne elektrotleniania emulsji odpadowego (zużytego) oleju silnikowego w 0,1n roztworze  $H_2SO_4$  (w temp. 313 K). Stężenie zużytego syntetycznego oleju silnikowego wynosiło 0,0025%; 0,0050%; 0,0100%; 0,0250% i 0,0500%

**Fig. 3.** Polarization curves of electrooxidation of used synthetic engine oil emulsion in 0.1n aqueous solution of  $H_2SO_4$  (in temp. 313 K). Concentration of used synthetic engine oil 0.0025%; 0.0050%; 0.0100%; 0.0250% and 0.0500%



**Rys. 4.** Krzywe polaryzacyjne elektrotleniania emulsji odpadowego (zużytego) oleju silnikowego w 0,1n roztworze  $H_2SO_4$  (w temp. 333 K). Stężenie zużytego syntetycznego oleju silnikowego wynosiło 0,0025%; 0,0050%; 0,0100%; 0,0250% i 0,0500% [opracowanie własne]

**Fig. 4.** Polarization curves of electrooxidation of used synthetic engine oil emulsion in 0.1n aqueous solution of  $H_2SO_4$  (in temp. 333 K). Concentration of used synthetic engine oil 0.0025%; 0.0050%; 0.0100%; 0.0250% and 0.0500% [own compilation]

## OMÓWIENIE I WNIOSKI

Pomiary elektrotlenienia samego detergentu Syntanol DS-10 wykazały niższe wartości od elektrotlenienia emulsji odpadowego (zużytego) syntetycznego oleju silnikowego, a więc wykazano możliwość elektrotlenienia tej emulsji czyli docelowo możliwość bezpośredniego wytwarzania energii elektrycznej ze zużytego oleju.

Z krzywych na rysunkach 2–4 wynika, że w zakresie temperatur 293–333 K na elektrodzie platynowej w wodnym roztworze  $H_2SO_4$  (0,1n) zachodzi elektrotlenienie emulsji odpadowego (zużytego) syntetycznego oleju silnikowego dla wszystkich koncentracji oleju w emulsji. Pomiary wykazały gęstość prądu wynoszącą maksymalnie 22 mA/cm<sup>2</sup> dla temperatury 333K (rys. 4). Powyżej 333K następował znaczny spadek gęstości prądu.

Wykazano możliwość bezpośredniego wytwarzania energii elektrycznej z odpadowego (zużytego) syntetycznego oleju silnikowego z pominięciem procesu spalania. Wartość gęstości prądu nie jest duża, wykazuje jednak, że istnieje możliwość zbudowania ogniwa paliwowego zasilanego odpadowym (zużyтым) syntetycznym olejem silnikowym. Możliwe staje się, odzyskanie części energii chemicznej zawartej w zużyтым oleju silnikowym do bezpośredniego wytworzenia energii elektrycznej przed ich ostatecznym przetworzeniem. Koniecznym wydaje się więc prowadzenie dalszych prac pozwalających na zwiększenie gęstości uzyskiwanego prądu.

## LITERATURA

- Bockris J. O'M., Reddy A.K.N. 2000. Modern Electrochemistry. Kulwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Critical Review of Existing Studies and Life Cycle Analysis of the Regeneration and Incineration of Waste Oils, TSofres Consulting SA, Fal Report, December, Brussels 2001.
- Kisza A. 2001. Elektrochemia II. Elektrodyka. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Kluska M. 2006. Wpływ wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na zachorowalność na choroby nowotworowe. *Chemia i Inżynieria Środowiska*, 13(S4), 555–565.
- Davidson J., LaPierre R.B. 1998. Lubricants to meet the challenges of the twenty-first century: a view from one of the oil majors. *Industrial Lubrication and Tribology*, 50(3), 119–122. DOI 10.1108/00368799810781283
- Jakóbiec J., Wysopal G., Jaskólski J. 1999. Recykling olejów smarowych przetworzonych a ekologia. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2(3-4), 403–414.
- Molenda J., Hojda J. 2008. Ocena efektywności usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z rafinatów mineralnych olejów przetworzonych za pomocą naturalnego sorbentu nieorganicznego. *Problemy Eksploatacji*, 3, 189–196.
- Kravchenko A.V., Rudnitskii A.G., Nesterenko A.F., Kublanovskii V.S. 1994. Degradation of Syntanol DS-10 promoted by energy transfer reactions. *Ukrainian Chemistry Journal C/C of Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 60(11), 11–13.
- Ignatov O.V., Shalunova Iu.V., Panchenko L.V., Turkovskaia O.V., Ptichkina N.M. 1995. Degradation of Syntanol DS-10 by bacteria immobilized in polysaccharide gels (article in Russian). *Prikl Biokhim Mikrobiol.*, 31(2), 220–223.
- Holtzer M., Staronka A. 2000. *Chemia fizyczna. Wprowadzenie*. Wydawnictwa AGH. Kraków.
- Sakharov Iu.I., Rastiannikov E.G., Verbitskaia G.M., Tarasova L.N. 1975. Washability of Syntanol DS-10 from kitchen utensils (article in Russian). *Vopr Pitan.* Jul-Aug, 4, 75–77.
- Serov A., Kwak C. 2010. Direct hydrazine fuel cells: A Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98(1-2), 1–9. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.05.005.
- Stolten D. 2010. *Hydrogen and fuel cells. Fundamentals, technologies and applications*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Syrek H. 2005. Trendy w recyklingu olejów odpadowych w UE. Systemy zbiórki oraz metody przemysłowego wykorzystania olejów odpadowych. *Recykling*, 2, 13–15.
- Twigg M.V. 1989. *Catalyst Handbook*. Wolfe Publishing Ltd. London.
- Włodarczyk P.P., Włodarczyk B. 2013. Powering fuel cell with crude oil. *Journal of Power Technologies*, 93(5), 394–396.
- Włodarczyk P.P., Włodarczyk B. 2015a. Electro-oxidation of canola oil with Pt catalyst in acid electrolyte. *Archives of Waste Management and Environmental Protection*, 17(2), 9–28.
- Włodarczyk P.P., Włodarczyk B. 2015b. Ni-Co alloy as catalyst for fuel electrode of hydrazine fuel cell. *China-USA Business Review*, 14 (5), 269–279. DOI: 10.17265/1537-1514/2015.05.005
- Włodarczyk P.P., Włodarczyk B. 2015c. Possibility of fuel cell powering with grape seed oil. *Civil engineering, QUAESTI*, 300–304. DOI: 10.18638/quaesti.2015.3.1.210
- Włodarczyk P.P., Włodarczyk B. 2015d. Possibili-

- ty of using Ni-Co alloy as catalyst for oxygen electrode of fuel cell. *Chinese Business Review*, 14(3), 159-167. DOI:10.17265/1537-1506/2015.03.005.
21. Włodarczyk P.P., Włodarczyk B. 2016a. Electrooxidation of sunflower oil in acid electrolyte. *New Trends in Management and Production Engineering - Regional, Cross-Border and Global Perspectives*, Shaker Verlag, 188-198.
22. Włodarczyk P.P., Włodarczyk B. 2016b. Direct electricity production from Avgas UL91 fuel. *4th SCIECONF*, 4(1), 223-227.
23. Włodarczyk P.P., Włodarczyk B. 2016c. Elektrot-
- lenianie oleju rzepakowego w wodnym roztworze NaCl. *Diagnozowanie Stanu Środowiska, Metody Badawcze – Prognozy X*, 205-216.
24. Włodarczyk P.P., Włodarczyk B. 2016d. Bezpośrednie wytwarzanie energii elektrycznej z oleju napędowego. *Wybrane zagadnienia z zakresu ochrony środowiska i energii odnawialnej*. Wydawnictwo Naukowe TYGIEL, Lublin 7-20.
25. Włodarczyk P.P., Włodarczyk B. 2016e. Electrooxidation of diesel fuel in alkaline electrolyte. *Infrastructure and ecology of rural areas*, PAN Kraków, 4(1), 1071-1080. DOI: <http://dx.medra.org/10.14597/infraeco.2016.4.1.078>.