

Jarosław MOLEND

Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, Radom

Dawid SADOWSKI

Politechnika Radomska, Radom

ZASTOSOWANIE PROCESÓW FIZYKOCHEMICZNYCH DO USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ Z EKSPLOATOWANYCH SAMOCHODOWYCH PŁYNÓW CHŁODZĄCYCH

Słowa kluczowe

Samochodowe płyny chłodzące, roztwory wodno-glikolowe, właściwości użytkowe, oczyszczanie, ekologiczna eksploatacja.

Streszczenie

W artykule przedstawiono rezultaty prac w zakresie recyklingu samochodowych płynów chłodzących.

Celem pracy był dobór odpowiednich operacji jednostkowych, które zestawione w sekwencję technologiczną pozwoliły na efektywne usunięcie zanieczyszczeń z wyeksploatowanych samochodowych płynów chłodzących, a tym samym wydłużenie ich cyklu życia i ograniczenie balastu odpadów obciążających środowisko naturalne.

Najlepsze efekty uzyskano podczas oczyszczania eksploatowanych samochodowych płynów chłodzących na drodze wirowania i mikrofiltracji oraz sorpcji. Przeprowadzone badania instrumentalne oczyszczonych produktów, zrealizowane technikami spektralnymi (EDS, XRF, FTIR), wykazały skuteczność zastosowanych metod w usuwaniu zarówno zanieczyszczeń stałych, jak też rozpuszczalnych w kompozycjach wodno-glikolowych.

Wprowadzenie

Samochodowe płyny chłodzące pełnią w każdym pojeździe niezwykle ważną rolę, zabezpieczając silnik przed przegrzaniem oraz zapewniając optymalną wymianę ciepła pomiędzy silnikiem a otoczeniem [1–4].

Podczas eksploatacji przebiegają procesy deterioracyjne, prowadzące do zanieczyszczania tego typu płynów cząstkami stałymi oraz produktami chemicznej degradacji, które negatywnie wpływają na jego właściwości użytkowe. Procesami odpowiedzialnymi za powstawanie zanieczyszczeń są m.in.: korozja elektrochemiczna elementów układu chłodzenia, erozja kawitacyjna, wydzielanie kamienia kotłowego, a także utlenianie i polikondensacja glikoli. Często obserwowanym zjawiskiem jest także przenikanie do płynów chłodzących produktów naftowych, głównie olejów i smarów pochodzących z układów smarowania silnika lub łożyska pompy obiegowej. Ponadto, w zanieczyszczonych płynach chłodzących występują wtrącenia obce, stanowiące pozostałość po wykonywanych naprawach, a także substancje wprowadzone przez użytkownika pojazdu, które miały za zadanie uszczelnianie wadliwych układów chłodzenia, przeciwdziałając tym samym wyciekom płynu. Decydujące znaczenie dla pracy płynu chłodzącego mają cząstki stałe i olej przeciekowy, których obecność znacznie pogarsza jego parametry użytkowe [5–8].

Celem pracy był dobór odpowiednich operacji oczyszczania eksploatowanych płynów chłodzących oraz ocena skuteczności usuwania zanieczyszczeń na drodze odpowiednio zestawionych operacji jednostkowych.

1. Charakterystyka obiektu badań

Badanie efektywności oczyszczania samochodowych płynów chłodzących zrealizowano dla jednego z częściej stosowanych w technice płynów, tj. „Borygo Eko”, który usunięto z układu chłodzenia samochodu Polonez po około trzech latach eksploatacji (materiał ten oznaczono dalej jako próbka 1). Oczyszczanie prowadzono za pomocą: filtracji, wirowania oraz sorpcji, zestawionych w sekwencje technologiczne.

2. Metodyka badań

Próbki płynu chłodzącego przed oczyszczaniem i po jego przeprowadzeniu poddano badaniom instrumentalnym, mającym na celu zweryfikowanie przydatności, zastosowanych operacji jednostkowych do usuwania zarówno stałych, jak i rozpuszczalnych zanieczyszczeń płynów chłodzących. Zakres analiz instrumentalnych obejmował:

- Badania rentgenograficzne z dyspersją energii (EDS). Widma substancji stanowiących zanieczyszczenia stałe rejestrowano za pomocą analizatora promieniowania rentgenowskiego (prod. Noran Instruments, USA), stanowiące-

go integralną część zestawu ze skaningowym mikroskopem elektronowym S-2460N (prod. Hitachi), pozwalającego na precyzyjny wybór miejsca analizy. Badania przeprowadzono przy napięciu przyspieszającym 10 kV, kącie 25°, w warunkach podciśnienia rzędu 10⁻³ Pa.

- Badania spektrofotometryczne w podczerwieni (FTIR). Widma poszczególnych próbek rejestrowano za pomocą spektrofotometru PE 2000 FTIR, techniką HATR, umożliwiającą badanie produktów ciekłych przy pomocy przystawki, wyposażonej w kryształ z selenku cynku. Widma zostały zarejestrowane z rozdzielczością spektralną 4 cm⁻¹ w zakresie liczb falowych 4000÷650 cm⁻¹.
- Badania cieczy metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Widma zarejestrowano za pomocą spektrometru rentgenowskiego MiniPal, PW4025/00, posiadającego wbudowany układ helowy. Badanie przeprowadzono przy energii potrzebnej do wzbudzenia pierwiastka w zakresie 2÷10 keV oraz przy całkowitej ilości zliczeń w zakresie 0,4÷10 cps.
- Badania barwy metodą spektrofotometryczną w zakresie światła widzialnego (vis). Oznaczenia barwy dokonano za pomocą spektrofotometru Hach model DR 4000U. Pomiar absorbancji badanej próbki przeprowadzono wobec wody destylowanej w temperaturze 20±3°C, przy grubości warstwy 1,0 cm i długości fali światła widzialnego 530 nm. Intensywność barwy B₅₃₀ wyliczano ze wzoru:

$$B_{530} = \frac{A_{530} \cdot l \cdot R}{d}$$

gdzie:

- B₅₃₀ – intensywność barwy badanej próbki,
- A₅₃₀ – absorbancja badanej próbki zmierzona przy długości fali 530 nm,
- R – rozcieńczenie próbki (R jest liczbą całkowitą, np. dla rozcieńczenia 1:2, R=2),
- d – grubość warstwy kuwety zastosowanej do pomiaru absorbancji [cm],
- l – współczynnik przeliczenia grubości kuwety pomiarowej (l = 5 cm) [cm],

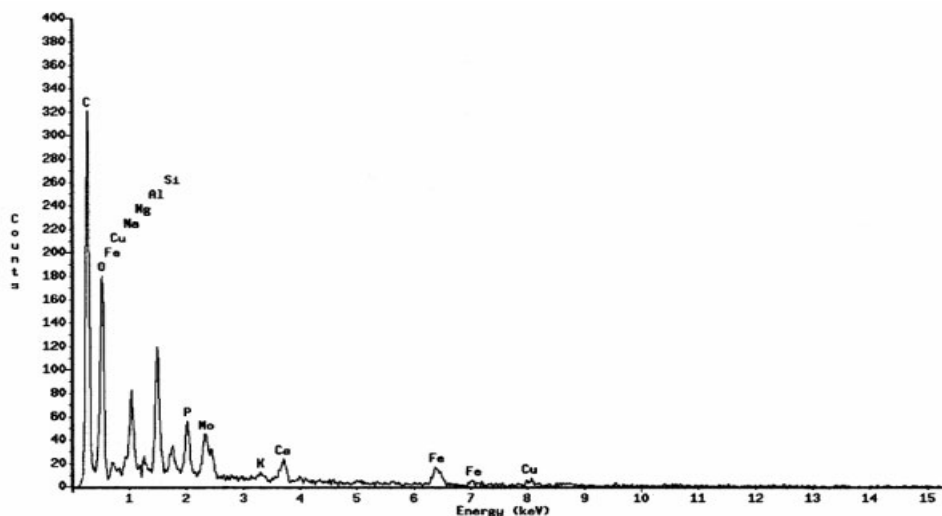
Ponadto przeprowadzono oznaczenia zawartości glikolu w próbkach płynu chłodzącego przed i po oczyszczaniu. Oznaczenia dokonano metodą refraktometryczną (przy pomocy refraktometru Abbego, wyposażonego w monochromatyczne źródło światła sodowego), na podstawie sporządzonej krzywej kalibracyjnej, będącej zależnością współczynnika załamania światła od stężenia glikolu etylenowego w wodzie.

3. Wyniki badań oraz ich analiza

Eksploatowany płyn chłodniczy (próbka 1), będący obiektem badań, poddano uzdatnianiu za pomocą adsorbentu nieorganicznego (ziemi bielącej Jeltar 100), adsorbentu organicznego (odpowiednio spreparowanego i wysuszonego mchu), wirowania (8800 obr/min przez 10 min), a także filtracji (za pomocą urządzenia filtracyjnego Millipor, wyposażonego w filtry o dokładności filtracji 10 i 5 μm), stosując następujące sekwencje operacji jednostkowych:

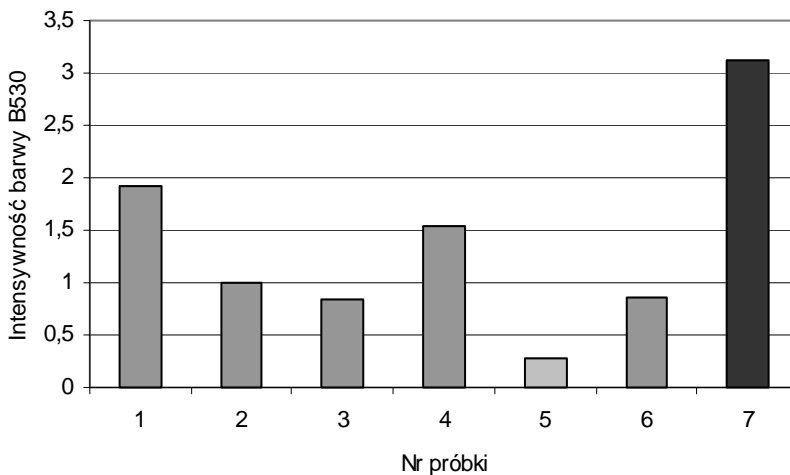
- próbka 2 – sorpcja na Jeltarze 100 → dekantacja → sorpcja na Jeltarze 100 → wirowanie,
- próbka 3 – dwukrotna sorpcja na Jeltarze 100 → wirowanie → dwukrotna sorpcja na Jeltarze 100 → wirowanie,
- próbka 4 – wirowanie,
- próbka 5 – sorpcja na Jeltarze 100 → wirowanie → sorpcja na Jeltarze 100 → wirowanie,
- próbka 6 – wirowanie → filtracja na filtrach o dokładności 10 μm → filtracja na filtrach o dokładności 5 μm ,
- próbka 7 – sorpcja na mchach → filtracja na filtrach bibułowych → filtracja na filtrach o dokładności 10 μm → filtracja na filtrach o dokładności 5 μm .

Zastosowanie wirowania i filtracji pozwala na efektywne usunięcie z płynu chłodzącego drobno zdyspergowanych zanieczyszczeń stałych, których skład pierwiastkowy zbadano przy pomocy techniki EDS. Przykładowe widmo EDS osadu uzyskanego podczas wirowania próbki 4 przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Widmo EDS osadu wydzielonego z płynu chłodzącego (próbka 4) metodą wirowania

W składzie wydzielonego osadu zidentyfikowano zanieczyszczenia stałe, zawierające: żelazo, miedź, sód, magnez, glin, potas, molibden, krzem węgiel i tlen. Świadczyć to może o obecności w wytrąconym osadzie ściery metalicznego, a także związków chemicznych, takich jak: Fe_2O_3 , FeO (rdza), CaCO_3 , MgCO_3 (kamień kotłowy) oraz SiO_2 (inne zanieczyszczenia). Operacje wirowania i filtracji nie pozwalają jednak na usunięcie rozpuszczalnych w wodzie i glikolach barwnych związków chemicznych, np. soli żelaza i miedzi. Obecność tego typu związków powoduje występowanie ciemnego zabarwienia płynu, co w znacznym stopniu utrudnia zagospodarowanie tego typu produktu jako komponentów nowo wytwarzanych cieczy. W związku z powyższym włączono do procesu oczyszczania operacje sorpcyjne, których zadaniem było usunięcie z cieczy chłodzącej rozpuszczalnych barwnych związków chemicznych. Po przeprowadzonej sorpcji stwierdzono wizualnie zmianę barwy na jaśniejszą w większości próbek, co potwierdziły także badania spektralne. Intensywność barwy badanych próbek, wyrażoną parametrem B_{530} , zestawiono na rys. 2.

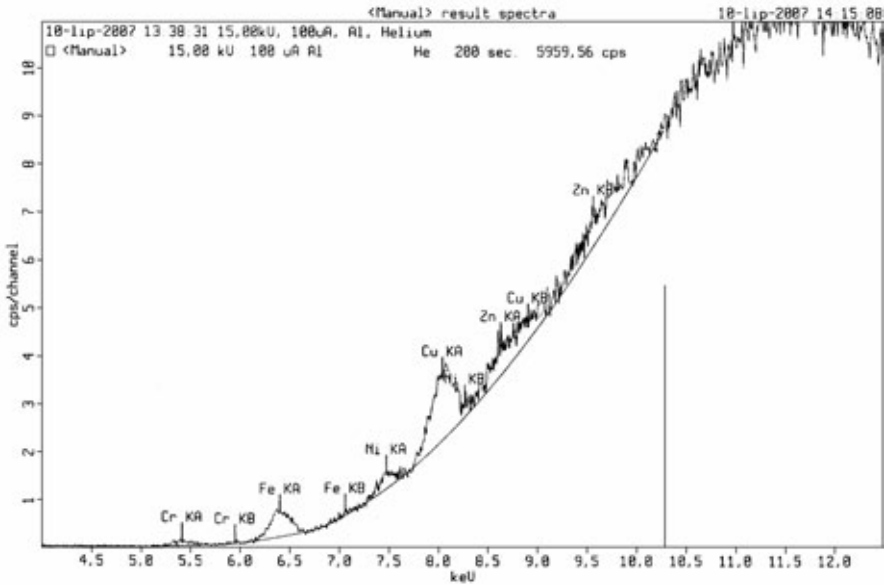


Rys. 2. Intensywność barwy B_{530} w badanych próbkach płynu chłodzącego

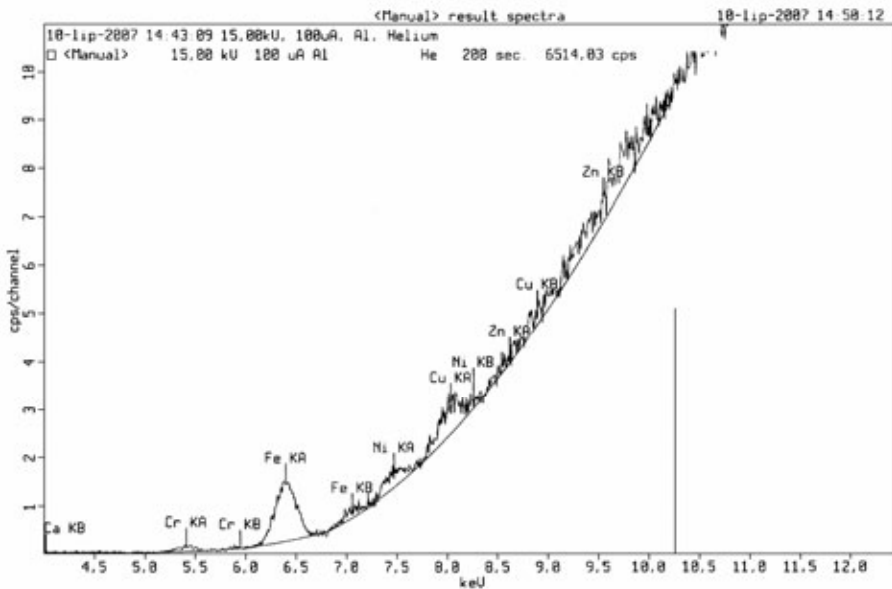
Z powyższego zestawienia wyników intensywności barwy B_{530} widać wyraźne zmiany w poszczególnych próbkach w odniesieniu do produktu wyjściowego (próbki 1), co świadczy o stosunkowo wysokiej efektywności zastosowanych metod sorpcyjnych. Odstępstwem jest próbka 7, dla której intensywność barwy wyraźnie wzrosła. Efekt taki może wynikać z wypłukiwania barwników, zawartych w naturalnym sorbencie (mech).

Próbkę wyjściową płynu chłodzącego (próbka 1) oraz o najniższej wartości B_{530} (próbka 5) poddano następnie badaniom spektralnym za pomocą XRF, co

pozwoiliło na zidentyfikowanie różnic w składzie pierwiastkowym cieczy przed obróbką i po obróbce sorpcyjnej. Uzyskane widma przedstawiono na rys. 3 i 4.



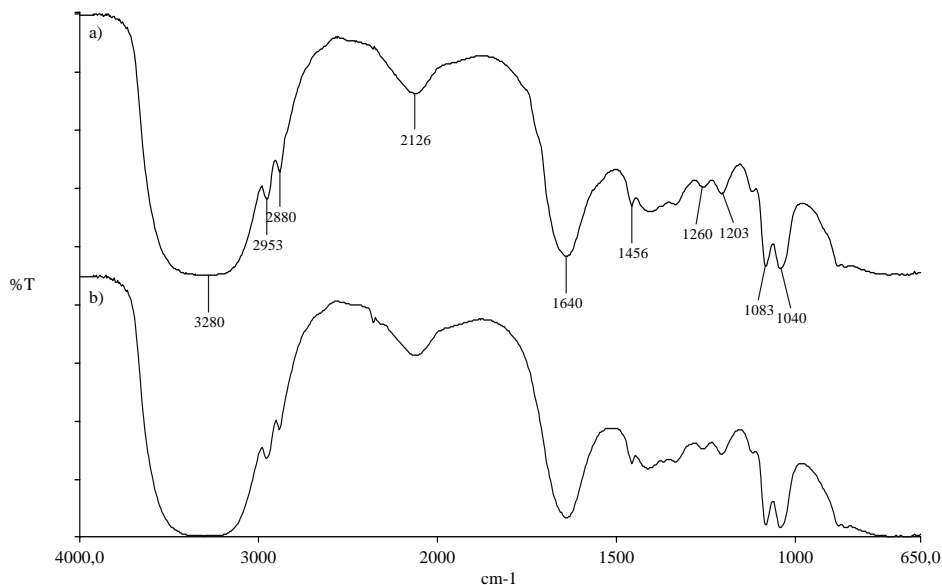
Rys. 3. Widmo XRF pierwiastków obecnych w wyjściowej próbce płynu chłodzącego (próbka 1)



Rys. 4. Widmo XRF pierwiastków, obecnych w płynie chłodzącym poddanym obróbce fizykochemicznej na sorbencie Jeltar 100 (próbka 5)

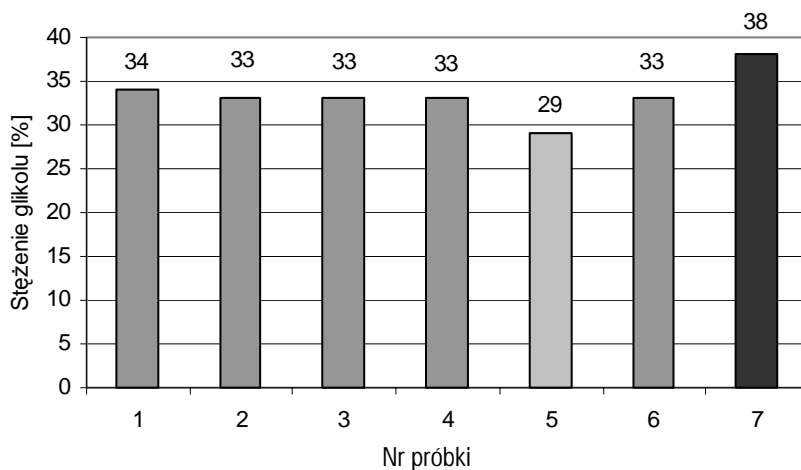
Porównując widma przedstawione na rys. 3 i 4, obserwuje się obniżenie intensywności głównego sygnału miedzi (tj. pasma KA) w widmie próbki 5. Nie obserwuje się natomiast efektywnego usuwania rozpuszczalnych związków żelaza, które odpowiedzialne są za pozostanie słomkowego zabarwienia produktu.

Zbadano także łączny wpływ zastosowanych operacji jednostkowych na zmiany w składzie jakościowym związków chemicznych, użytych do skomponowania płynu chłodzącego. Do tego celu posłużono się badaniem spektrofotometrycznym w podczerwieni. Przykładowe widma przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Zestawienie widm IR samochodowego płynu chłodzącego: a) przed obróbką fizykochemiczną (próbka 1), b) po wirowaniu i sorpcji na Jeltarze 100 (próbka 5)

Porównywane widma mają taki sam przebieg, charakteryzujący strukturę cząsteczkową związków chemicznych, zawartych w badanych próbkach. We wszystkich widmach stwierdzono pasma, wynikające z nakładających się drgań grup hydroksylowych w glikolach oraz w wodzie (położone przy liczbie falowej 3280 cm^{-1}), a także grup metylowych, występujących w glikolach (położone przy liczbach falowych 2953 cm^{-1} i 2880 cm^{-1}). W związku z powyższym, zastosowane metody obróbki fizykochemicznej nie wpływają na zmiany jakościowe głównych składników cieczy chłodzących. Zbadano jednak wpływ zastosowanych procesów oczyszczania na zawartość glikolu w otrzymanych produktach, która decyduje o temperaturze krzepnięcia płynu chłodzącego, a więc głównego parametru użytkowego, charakteryzującego tego typu płyny eksploatacyjne. Uzyskane wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6. Porównanie stężenia glikolu w płynie wyjściowym (próbka 1) oraz płynie chłodzącym po oczyszczaniu (próbki 2÷7)

Z przedstawionego zestawienia można wnioskować, iż większość operacji oczyszczania nie wpływa istotnie na zmiany zawartości glikolu w płynie chłodzącym. Obserwowane obniżenie stężenia glikolu w próbkach 2, 3, 4 oraz 6, w odniesieniu do próbki 1, kształtują na poziomie 1% (v/v). Natomiast najistotniejsze zmiany w zawartości glikolu w materiale po przeprowadzonych procesach oczyszczania odnotowuje się w próbce nr 5 i 7. Przy czym w próbce nr 5 (materiał po sorpcji z wykorzystaniem największej ilości sorbentu typu Jeltar 100) obserwuje się obniżenie zawartości glikolu w porównaniu z materiałem wyjściowym o 4% (v/v). W związku z powyższym zastosowanie dużej ilości sorbentu (tj. ok. 35% w stosunku do masy oczyszczanego płynu chłodzącego) nie jest wskazane ze względu na straty glikolu oraz powstawanie dużej ilości odpadowego sorbentu. Natomiast w próbce nr 7 (po sorpcji z udziałem mechów) zaobserwowano wzrost stężenia glikolu w porównaniu z materiałem wyjściowym, co wskazuje na intensywne sorbowanie wody przez mech. Efekt taki mógłby być wykorzystany w operacjach zateżania płynu chłodzącego o wyższym stopniu wyeksploatowania, przejawiającym się znacznym ubytkiem glikolu. Jednak testowany mech, jako niekonwencjonalny sorbent, nie wykazuje zadowalającej skuteczności usuwania zanieczyszczeń rozpuszczonych w płynie chłodzącym.

Podsumowanie

Przeprowadzone prace eksperymentalne wskazują jednoznacznie, iż zastosowane metody obróbki fizykochemicznej, skutecznie wpływają na zmniejszenie zawartości zanieczyszczeń mechanicznych zawartych w wyjściowej próbce

samochodowego płynu chłodzącego. Najskuteczniejszą metodą oczyszczania i zarazem najefektywniejszą, pod kątem poprawy właściwości eksploatacyjnych otrzymanych produktów, jest metoda oparta na wstępnym wirowaniu, połączonym z dwustopniową filtracją. Operacje te nie wpływają jednak na usunięcie związków chemicznych, decydujących o barwie płynu. Wykorzystanie adsorbentu Jeltar 100, przynajmniej do częściowej poprawy barwy przepracowanych płynów chłodzących jest przydatnym rozwiązaniem, poprawiającym walory kolorystyczne produktu, czego wyraźnie dowodzą wyniki analiz spektrofotometrycznych. Oczyszczony w ten sposób płyn chłodzący może być wykorzystany jako komponent do blendingu nowo wytwarzanych płynów lub może być dalej eksploatowany w układzie chłodniczym pojazdu, co wydłuża efektywny czas użytkowania płynu oraz ogranicza ilość odpadów obciążających środowisko naturalne.

Bibliografia

1. Zwierzycki W.: Oleje, paliwa i smary dla motoryzacji i przemysłu. Wyd. Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom 2001.
2. Sarnecki A., Obrywalina A.: Oleje i smary otrzymywanie i zastosowanie. Wydawnictwo KaBe, Krosno 2006.
3. Luft S.: Podstawy budowy silników. Wyd. Komunikacji i Łączności, Warszawa 2003.
4. Przemysłowe środki smarowe. Poradnik TOTAL, Warszawa 2003.
5. Wronko B., Kuśmierk J.: Płyny do chłodnic ekologia i recykling cz. 1. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji, 2000, 78, 36–39.
6. Clejewski J., Wróbel J., Bekierz G., Majchrzak J.: Środowisko a płyny hamulcowe i płyny do chłodnic. Paliwa, Oleje i Smary w Ekologicznej Eksploatacji, 1997, 43, 11–12.
7. Porębski T., Tomzik S.: Recykling przepracowanych płynów chłodniczych. Recykling, 2006, 3, 18–19.
8. Zieliński J., Markiewicz B., Liszyńska B., Marton G.: Nowoczesne płyny do układów chłodzenia pojazdów mechanicznych. Przemysł Chemiczny, 2004, 12, 647–650.

Recenzent:

Marian W. SUŁEK

Application of the physic-chemical processes for the removal of contamination from used automotive cooling liquids

Key words

Automotive cooling liquids, glycol-water solutions, functional properties, purification, ecological use.

Summary

The paper presents the results of the research concerning the recycling of automotive cooling liquids. It indicates the means of reusing purified liquids in automotive cooling systems or applying them as components of new liquids.

This work aims at the selection of suitable unit operations leading to effective removal of the contamination. Such activity promotes the limitation of pollutants in the natural environment.

The best results were obtained during centrifugation, microfiltration and sorption of used automotive cooling liquids. Purified products were investigated by means of spectral techniques (EDS, XRF, FTIR). It has been concluded that these methods were effective in the removal of solids as well as contamination dissolved in glycol-water compositions.