

Elżbieta ROGOŚ, Andrzej URBAŃSKI

Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom

SKUTECZNOŚĆ DESTABILIZACJI EMULSJI OLEJOWO-WODNYCH METODAMI CHEMICZNYMI

Słowa kluczowe:

Zużyte ciecze obróbkowe, destabilizacja, koagulacja, koagulanty, polielektrolity.

Streszczenie

Oceniono efektywność destabilizacji zużytych emulsyjnych cieczy obróbkowych metodą koagulacji. W procesie wykorzystano sole glinu i żelaza oraz kationowe polielektrolity organiczne. Skuteczność procesu oceniano poprzez badanie zmian chemicznego zapotrzebowania tlenu oraz jakości odzyskanej fazy wodnej.

Stwierdzono, że ze względu na różnorodność składu chemicznego cieczy i procesów obróbkowych oraz związane z tym zmiany eksploatacyjne cieczy wybór jednego najefektywniejszego składnika koagulującego jest trudny. Destabilizacja zużytych cieczy obróbkowych metodą koagulacji powinna być poprzedzona przeprowadzeniem wstępnych prób deemulgacji za pomocą kilku wybranych produktów.

Wprowadzenie

W procesach ubytkowej obróbki metali powszechne w użyciu są emulsyjne ciecze obróbkowe [1–3]. Koncentraty do ich sporządzania wytwarzane są najczęściej na bazie oleju mineralnego. Jego zawartość w koncentracie jest nie

mniejsza niż 60%. Pozostałą część stanowi emulgator (15÷30%) i różnego typu dodatki modyfikujące: przeciwkorozyjne, biocydy lub biostaty, przeciwzuzyciowe, przeciwzatarciowe, inhibitory utlenienia i inne [4–6]. Ze względu na rosnące wymagania konstrukcyjne narzędzi i przedmiotów obrabianych skład chemiczny koncentratów jest coraz bardziej złożony. Obecność wielu różnych związków chemicznych oraz zmiany starzeniowe podczas eksploatacji powodują, że zużyte ciecz obróbkowe stanowią odpad zawierający szeroką gamę związków organicznych i nieorganicznych, często o nieustalonym składzie chemicznym. Zaliczane do odpadów niebezpiecznych, podlegają określonemu trybowi postępowania, którego nadrzędnym celem jest ich minimalizacja [7–8]. Zgodnie z zasadami najlepszych dostępnych technik BAT obróbka zużytych cieczy sprowadza się do rozdzielenia emulsji olej/woda i maksymalnego odzysku powstających składników [9]. Szczególnie efektywna – ze względów ekologicznych – jest metoda deemulgowania za pomocą specjalnie wprowadzonych składników: soli metali lub polimerowych związków organicznych [10–13]. W artykule przedstawiono wyniki badań skuteczności rozdziału zużytych emulsyjnych cieczy obróbkowych solami glinu i żelaza oraz organicznymi polielektrolitami.

1. Metodyka badań

Przedmiotem badań były zużyte emulsyjne ciecz obróbkowe pochodzące z różnych zakładów przemysłowych, poddane procesowi koagulacji metodami chemicznymi. Jako związki koagulujące wybrano: uwodniony siarczan glinu $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, uwodniony siarczan żelaza $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ oraz dwa kationowe polielektrolity organiczne różnych producentów. Proces koagulacji za pomocą soli żelaza wspomagano oksydacyjnym działaniem nadtlenu wodoru H_2O_2 .

Szczegółowe dane dotyczące właściwości zużytych cieczy obróbkowych poddawanych procesowi koagulacji zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości zużytych emulsyjnych cieczy obróbkowych

Nr cieczy	Całkowita zawartość oleju w emulsji [% _{v/v}]	Wartość pH	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu [mgO ₂ /dm ³]	Zawartość zanieczyszczeń stałych [% _{v/v}]
1	4,4	8,6	69 400	0,8
2	3,9	8,0	82 700	1,3
3	1,5	6,8	15 050	2,8
4	3,8	6,6	78 200	1,9

Destabilizację zużytych cieczy obróbkowych prowadzono w zbiorniku procesowym, do którego wprowadzano kolejno: zużytą ciecz, określoną ilość składnika koagulującego i, w przypadku soli żelaza, oksydacyjnego. Zawartość zbiornika podgrzewano, przy ciągłym mieszaniu, do temperatury $20\pm 2^\circ\text{C}$ i utrzymywano ją przez 30 minut. Po tym czasie wyłączano grzałki i mieszało. Składniki kontaktowano przez 24 h, po czym rozdzielano poszczególne fazy: olejową i wodną. Podczas badań stosowano stężenia koagulantów zapewniające najefektywniejszy rozdział zużytych cieczy. Określono je w wyniku przeprowadzonych wcześniej prac badawczych [14] i przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Stężenia koagulantów powodujące efektywny rozdział zużytych emulsyjnych cieczy obróbkowych

Nr cieczy	Stężenie uwodnionego siarczanu glinu [% _{m/m}]	Stężenie uwodnionego siarczanu żelaza [% _{m/m}]	Stężenie polielektrolitu 1 [% _{m/m}]	Stężenie polielektrolitu 2 [% _{m/m}]
1	0,30	0,33	0,33	1,00
2	1,25	1,00	0,50	0,50
3	0,50	1,00	0,30	0,50
4	1,25	1,50	0,75	0,50

Skuteczność procesu oceniano poprzez badanie zmian chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT (wg PN ISO 6060: 2006) oraz ocenę jakości odzyskanej fazy wodnej. Badano zawartości substancji rozpuszczonych (wg PN 72/C- 04541) oraz wskaźnik pH (wg PN-89/C-04965).

2. Wyniki badań i dyskusja

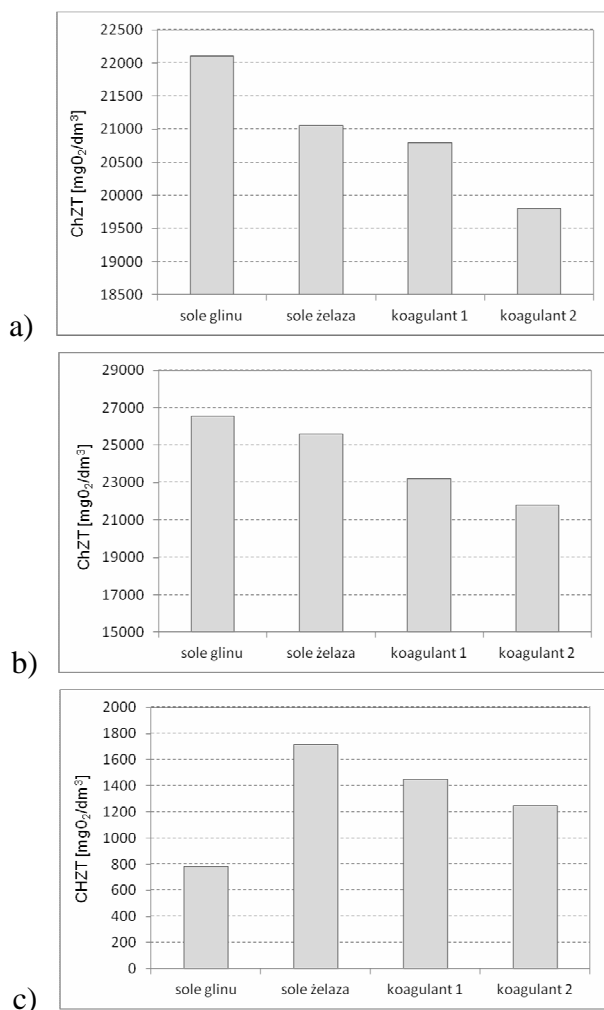
Wyniki badań zmian chemicznego zapotrzebowania tlenu badanych cieczy po procesie koagulacji solami glinu i żelaza oraz organicznymi koagulantami (polielektrolitami) zestawiono w tabeli 3.

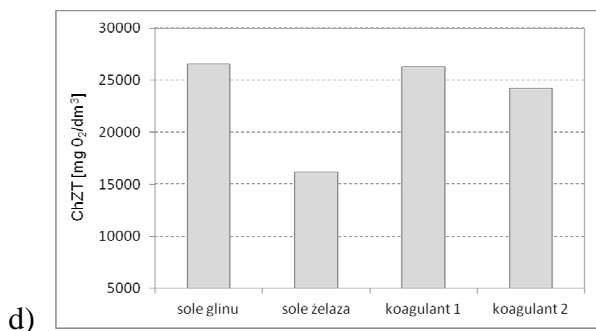
Tabela 3. Zmiana chemicznego zapotrzebowania tlenu cieczy w wyniku koagulacji solami glinu, żelaza i organicznymi koagulantami

Nr cieczy	ChZT cieczy przed koagulacją [mgO ₂ /dm ³]	Spadek chemicznego zapotrzebowania tlenu cieczy po koagulacji [%]			
		Sole glinu	Sole żelaza	Koagulant 1	Koagulant 2
1	69 400	68,14	69,65	70,03	71,47
2	82 700	67,78	69,04	76,95	74,49
3	15 050	94,81	88,61	90,37	91,69
4	78 200	66,05	79,35	66,37	69,06

Każdy z koagulantów przyczynił się do znacznego zmniejszenia zawartości organicznych i niektórych nieorganicznych składników w każdej z badanych cieczy obróbkowych, o czym świadczyło duże zmniejszenie wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT. Efektywność destabilizującego działania soli glinu i żelaza oraz organicznych koagulantów w odniesieniu do kolejnych cieczy była mało zróżnicowana. Procentowe zmniejszenie wartości ChZT po działaniu badanymi koagulantami zawierało się w granicach: od 3,3% w przypadku cieczy nr 1 do 13,3% dla cieczy nr 4. Nie stwierdzono dominacji skuteczności działania żadnego z koagulantów. Najbardziej efektywny rozdział kolejnych cieczy następował pod wpływem różnych produktów.

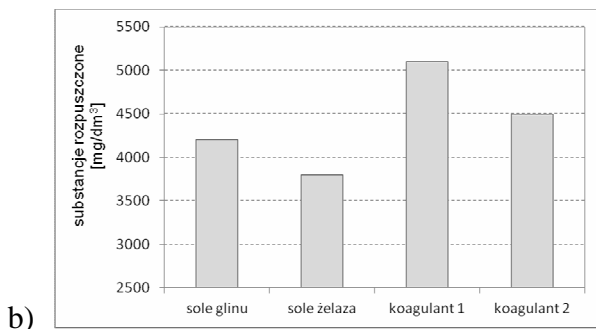
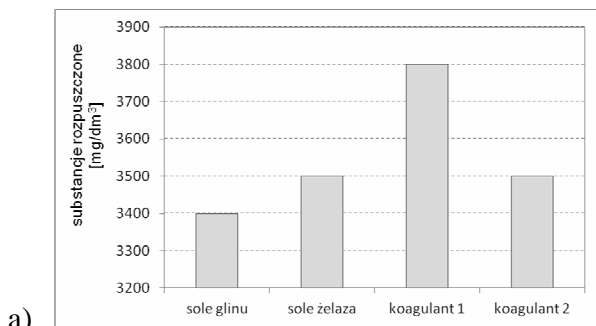
Na kolejnych rysunkach porównano jakość wód odzyskanych po procesach destabilizacji badanych cieczy obróbkowych różnymi koagulantami.

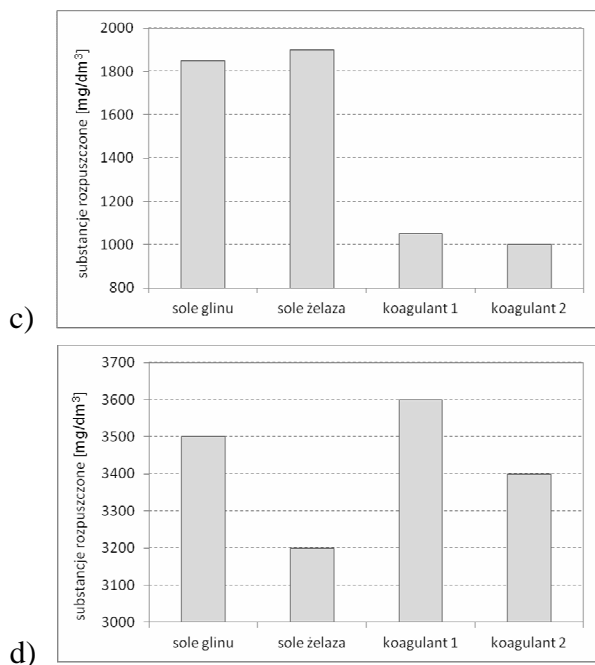




Rys. 1. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu wód poemulsyjnych po koagulacji cieczy: a) nr 1, b) nr 2, c) nr 3 i d) nr 4

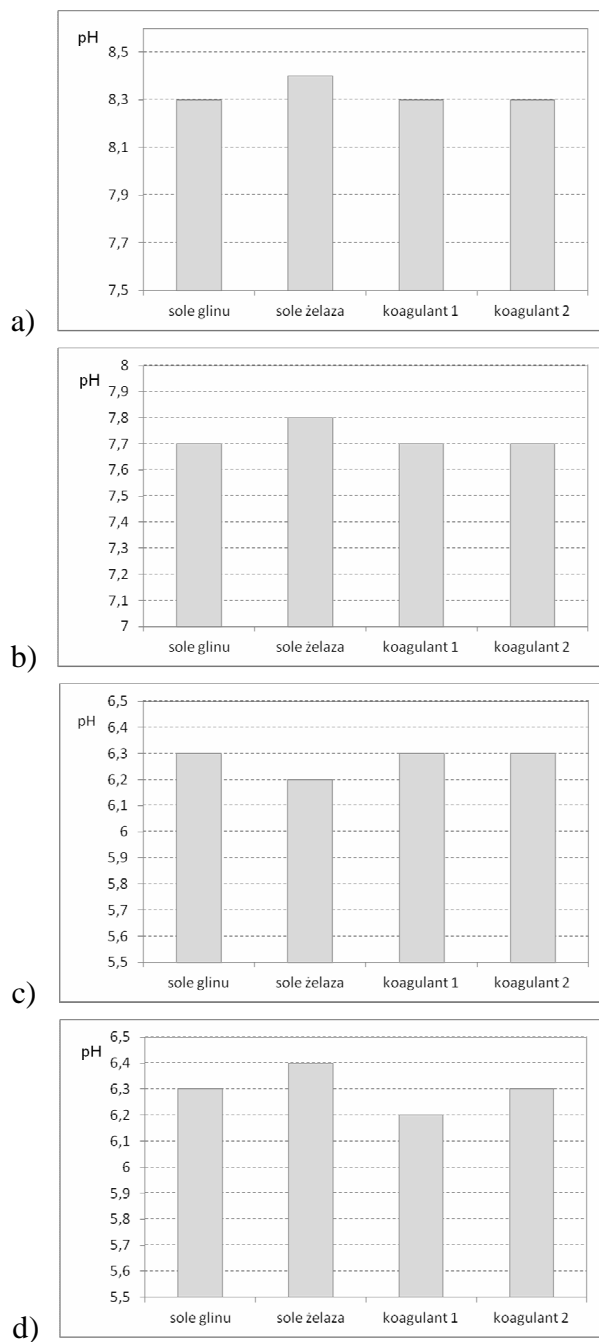
Wody odzyskane w wyniku koagulacji zużytych cieczy obróbkowych za pomocą soli glinu i żelaza oraz koagulantów organicznych zawierały różną ilość składników organicznych i niektórych nieorganicznych, o czym świadczyły różne wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu (rys. 1). Po destabilizacji kolejnych cieczy obróbkowych różnica pomiędzy najwyższą i najniższą wartością wskaźnika wynosiła odpowiednio: 10,5; 17,9; 54,5 i 39%. Nie stwierdzono dominacji w skuteczności rozdziału cieczy żadnym z koagulantów. W odniesieniu do cieczy nr 1 i 2 bardziej efektywne było działanie koagulantów organicznych, z kolei w przypadku cieczy nr 3 i 4 skuteczniejsze były sole glinu i żelaza.





Rys. 2. Zawartość substancji rozpuszczonych w wodach poemulsyjnych odzyskanych po koagulacji cieczy: a) nr 1, b) nr 2, c) nr 3 i d) nr 4

Zróżnicowany wpływ koagulantów na destabilizację badanych cieczy obróbkowych potwierdziły wyniki badań zawartości substancji rozpuszczonych w odzyskanych wodach. Wskazywały one na obecność różnej ilości kationów i anionów pochodzących ze związków mineralnych i organicznych. Ich ilość zależała od rodzaju zastosowanego koagulanta. W odniesieniu do cieczy nr 1 najbardziej efektywny był rozdział solami glinu. Odzyskane wody charakteryzowały się najmniejszą wartością wyznaczonego wskaźnika. Dla kolejnych cieczy były to odpowiednio: sole żelaza, koagulant 2 i ponownie sole żelaza. Różnica pomiędzy minimalną i maksymalną zawartością substancji rozpuszczonych w kolejno odzyskanych wodach wynosiła: 10,5; 25,5; 54,5 oraz 11,1%. W tym przypadku również nie stwierdzono wyraźnej dominacji w skuteczności działania żadnego z koagulantów.



Rys. 3. pH wód poemulsyjnych odzyskanych po koagulacji cieczy: a) nr 1, b) nr 2, c) nr 3 i d) nr 4

Nie stwierdzono wpływu rodzaju koagulantu na pH wód poemulsyjnych (rys. 3). Wody odzyskane po procesach prowadzonych dla poszczególnych cieczy obróbkowych charakteryzowały się zbliżonymi wartościami wskaźnika (rys. 3).

Podsumowanie

Wyniki jednoznacznie pokazały, że wybór jednego, najefektywniejszego składnika koagulującego w odniesieniu do kilku zużytych cieczy obróbkowych jest trudny. Żaden z badanych produktów nie dominował skutecznością destabilizacji kilku cieczy. Może to być wynikiem różnorodności i złożoności składu chemicznego cieczy. Stwierdzono, że procentowy spadek ChZT cieczy, odzwierciedlający skuteczność usuwania składników organicznych i niektórych nieorganicznych przez badane koagulanty był zróżnicowany w małym stopniu. Różne było natomiast stężenie koagulantów powodujące najefektywniejszy rozdział cieczy oraz jakość odzyskanych wód. Zawierały one różną ilość substancji rozpuszczonych oraz składników utleniających się pod wpływem silnych związków oksydacyjnych.

Stwierdzono, że destabilizacja zużytych cieczy obróbkowych metodą koagulacji powinna być poprzedzona przeprowadzeniem wstępnych prób deemulgacji za pomocą kilku wybranych produktów. Kryterium wyboru najskuteczniejszego z nich powinien być nie tylko spadek wartości ChZT, ale również stopień obciążenia wód różnymi związkami chemicznymi oraz stężenie koagulantu powodujące najbardziej efektywną destabilizację cieczy.

„Praca naukowa wykonana w ramach realizacji Programu Strategicznego pn. „Innowacyjne systemy wspomagania technicznego zrównoważonego rozwoju gospodarki” w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka”.

Bibliografia

1. Grzesik W.: Podstawy skrawania materiałów metalowych. WNT, Warszawa 1998.
2. Praca zbiorowa pod red. Dreła J.: Encyklopedia technik wytwarzania stosowanych w przemyśle maszynowym. Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, 2001.
3. Praca zbiorowa pod red. Kosmola J.: Techniki wytwarzania. Obróbka wiórowa i ścierna. Wyd. Politechniki Śląskiej, 2002.
4. Ciecze do obróbki metali. Część III. Mechanik, 2005, t. 78, nr 5/6, s. 507–510.
5. Ciecze do obróbki metali. Część IV. Mechanik, 2005, t. 78 nr 7, s. 621–624.
6. Zwierzycki W.: Oleje, paliwa i smary dla motoryzacji i przemysłu. RN „Glimar” SA, ITeE, Radom, 2001, s. 468.

7. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001. Prawo Ochrony Środowiska. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001. Prawo Ochrony Środowiska.
8. Musiałek K. i inni.: Badania niektórych właściwości środowiskowych i technologicznych świeżych i zużytych emulsji stosowanych w obróbce skrawaniem. Paliwa, oleje i smary w eksploatacji, 2003, nr 108, s. 21–29.
9. Najlepsze dostępne Techniki (BAT). Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce. Systemy obróbki. Zarządzanie Wodami i Gazami Odpadowymi w sektorze chemicznym. Ministerstwo Ochrony Środowiska, Warszawa, czerwiec 2005.
10. Cheng Ch., Phipps D., Alkhaddar R.M.: Review. Treatment of spent metal-working fluids. *Water Research*, 2005, nr 39, s. 4051–4063.
11. Cambiella A. i inni.: Treatment of oil-in-water emulsions: Performance of a sawdust bed filter. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, nr B131, s. 195–199.
12. Hilal N. i inni.: Treatment of waste coolants by coagulation and membrane filtration. *Chemical Engineering and Processing*, 2004, nr 43, s. 811–821.
13. Elenteny D., Manfreda J.: Maximizing coolant endurance and economy. *Amer.Mach.*, 2006, t. 150, nr 2, s. 34–36.
14. Sprawozdanie z realizacji projektu badawczego Pt. „Opracowanie metody destabilizacji emulsji wodno-olejowych dla celów utylizacji cieczy obróbkowych”. Radom 2009.

Recenzent:

Jan R. DĄBROWSKI

The effectiveness of destabilization of oil-in-water emulsion using chemical methods

Key words

Cutting fluids, destabilisation, coagulation, coagulants, polyelectrolytes.

Summary

The effectiveness of destabilization of used emulsion cutting fluids by means of coagulation method was estimated. In the process aluminium and iron salts as well as organic polyelectrolytes were used. The effectiveness was evaluated by examining the changes in chemical oxygen demand and the quality of the recovered aqueous phase.

It was proved that due to diversity of chemical composition of cutting fluids and machining processes and related changes, the choice of the one the most effective coagulant is difficult. Destabilization of used cutting fluids by coagulation should be preceded by conducting preliminary tests with a few selected products.