

Halina Syrek, Artur Antosz, Andrzej Pirowski
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Badania laboratoryjne nad wytwarzaniem mikroemulsji woskowych metodą wysokociśnieniowej homogenizacji

Wstęp

Emulsje woskowe są produktami umożliwiającymi wykorzystywanie doskonałych właściwości barierowych i ochronnych wosków w prosty i ekonomicznie korzystny sposób. Łatwość aplikowania emulsji woskowych bez konieczności stosowania procesów podgrzewania i topienia powoduje, że znajdują one coraz szersze zastosowanie w przemyśle i gospodarstwie domowym – głównie jako środki do:

- powlekania i zaklejania włóknistych produktów celulozowych, jak papier, karton i tektura,
- impregnowania płyt wiórowych,
- impregnowania włókien, lin i tekstyliów,
- ochrony powierzchni podłóg, karoserii samochodowych oraz mebli,
- pokrywania powierzchni owoców i warzyw.

Należy przy tym zauważyć, iż operacje powlekania lub impregnowania za pomocą emulsji mogą być prowadzone pod dowolnym ciśnieniem, gwarantując tym samym doskonałą penetrację substancji woskowych w głąb materiałów i tworzyw [1, 4].

Emulsje woskowe są dyspersjami typu „olej w wodzie”, gdzie fazą rozpraszającą jest woda, a fazą rozproszoną (zdyspergowaną) są najczęściej woski parafinowe i/lub inne rodzaje wosków, względnie substancje zawierające w swoim składzie woski pochodzenia naftowego, jak np. gacze parafinowe. Emulsje woskowe zawierają zwykle od 15% (*m/m*) do 40% (*m/m*) wosków. Ze względu na brak powinowactwa wosków do wody (tj. ze względu na ich niezwilżalność), wytworzenie emulsji jest niezwykle trudne i wymaga zastosowania odpowiednich emulgatorów.

Mechanizm wytwarzania emulsji „olej w wodzie” to proces znany i stosowany od dawna. Bazuje na opracowanej w początkach XX wieku teorii międzyfazowego napięcia powierzchniowego oraz teorii orientacji. Jednak rozwój technologii produkcji emulsji woskowych, datowany na lata 60. i 70. ubiegłego wieku, został osiągnięty głównie dzięki stosowaniu metody „prób i błędów” [1, 4, 10].

Zaobserwowano, iż w procesie energicznego mieszania i w obecności emulgatorów, stopione woski dyspergują w postaci półciekłych lub ciekłych kropelek o wymiarach rzędu 20 do 40 mikrometrów. Poprzez dodatkowy wydatek energetyczny (np. homogenizację mechaniczną lub rozbijanie cząstek ultradźwiękami) można w sposób znaczący zmniejszyć rozmiar cząstek rozproszonych – do około 1 mikrometra, co korzystnie wpływa na stabilność wytworzonych emulsji. Aktualnie, stabilne emulsje woskowe uzyskuje się stosując techniki ciśnieniowe, pozwalające na zreemulsyfikowanie ciekłego wosku w fazie wodnej [10].

Specyfikacje gotowych emulsji woskowych produkowanych przez firmy europejskie, amerykańskie i chińskie różnią się pod względem wymagań jakościowych, w zależności od rodzaju ich zastosowania. Podstawowe parametry jakościowe mieszczą się w następujących zakresach [1]:

- wielkość cząstki wosku w emulsji: od 1 do 10 μm ,
- zawartość części stałych: od 15% (*m/m*) do 60% (*m/m*),
- barwa: od mleczno-białej do kremowej,
- stabilność: od 30 do 90 dni,
- gęstość w temperaturze 30°C: od 1g/cm³ do 1,2 g/cm³,
- pH: od 3,5 do 11 (w zależności od rodzaju emulgatorów i dodatków).

Emulsje przechowywane przez dłuższy okres wykazują zjawisko śmietankowania, tzn. gromadzenia się cząstek fazy rozproszonej na powierzchni, na skutek działania sił wyporności cieczy. Zjawisku temu sprzyja duża różnica gęstości fazy rozproszonej i rozpraszającej oraz większy promień cząstek rozproszonych. Dalszym etapem destrukcji jest łączenie

się pojedynczych cząstek rozproszonych w większe skupiska (flokulacja), czego efektem końcowym jest złamanie emulsji, czyli rozdzielenie się faz (koalescencja). Niekiedy, zwłaszcza przy wyższych koncentracjach fazy rozproszonej, flokulacja prowadzi do zjawiska żelowania emulsji, czyli wytworzenia stabilizującej, żelopodobnej struktury [2].

Zasadnicze komponenty emulsji parafinowych – woski

Zasadniczymi komponentami emulsji woskowych (parafinowych) są różnego rodzaju woski naftowe: parafiny, mikrowoski i ich mieszanki, woski naturalne, woski modyfikowane (utleniane), syntetyczne woski poliolefinowe oraz woski z procesu Fishera-Tropscha, a także woski polarne i kopolimerowe [1, 4].

Istotnymi składnikami wosków naftowych, decydującymi o uzyskaniu odpowiednich właściwości użytkowych wytwarzanych emulsji, a więc przede wszystkim dobrych właściwości ochronnych przed wilgocią oraz innymi czyn-

nikami atmosferycznymi i mikrobiologicznymi, są węglowodory n-parafinowe i izo-parafinowe. W przypadku wosków naturalnych, względnie syntetycznych polarnych, funkcje te pełnią również inne rodzaje związków organicznych. Są to głównie estry wyższych kwasów tłuszczowych i wyższych alkoholi alifatycznych, a także amidy i ketony o długich łańcuchach alifatycznych.

Skład wosków musi być dobrany tak, aby w emulsji była zabezpieczona wymagana zawartość substancji czynnej, a zawartość oleju w wosku nie przekraczała 2–3% (*m/m*).

Emulgatory stosowane w produkcji emulsji woskowych

Oleje parafinowe, wazelinowe oraz woski, w tym zwłaszcza woski syntetyczne, niezwykle trudno ulegają emulgowaniu, a wytworzone w jej efekcie emulsje są nietrwałe. Ponieważ w emulsjach powierzchnia styku dwóch faz (niemieszających się składników) jest bardzo duża, układ może być trwały tylko w przypadku, gdy siły napięcia powierzchniowego między fazami będą bliskie zeru. Efekt taki uzyskuje się dzięki zastosowaniu odpowiednio dobranych środków powierzchniowo-czynnych (surfaktantów), w tym konkretnie emulgatorów. Cząsteczki surfaktantów składają się z części hydrofilowej, łatwo rozpuszczalnej w wodzie oraz części hydrofobowej (liofilowej), łatwo rozpuszczalnej w oleju lub wosku. Ich budowa sprawia, że tworzą mono-molekularną warstwę na granicy fazy rozproszonej i rozpraszającej, a ponieważ powinowactwo surfaktantów do obu faz jest podobne, powodują praktycznie zanik napięcia powierzchniowego (dobre emulgatory) lub przynajmniej jego poważne obniżenie (środki powierzchniowe-czynne), stabilizując tym sposobem emulsje olejowo-wodne [10, 11].

Powinowactwo emulgatora do fazy olejowej i fazy wodnej określa parametr HLB (*Hydrophilic-Lipophilic Balance* – równowaga hydrofilowo-lipofilowa). Wartość HLB jest parametrem addytywnym, tzn. dla zastosowanej mieszaniny kilku emulgatorów można ją obliczyć na podstawie wartości HLB poszczególnych składników i ich względnego udziału w mieszaninie.

Na podstawie wyliczonych wartości HLB środków powierzchniowo-czynnych można przewidzieć kierunek ich zastosowania. Ustalono, że emulgatory stosowane do wytwarzania emulsji W/O winny wykazywać wartości HLB na poziomie od 3 do 6, a emulgatory dla emulsji O/W – od 8 do 12 (15) [10, 11].

Jako emulgatory do wytwarzania emulsji woskowych stosowane są środki powierzchniowo-czynne typu kationowego, anionowego oraz niejonowego. Emulgatory kationowe to najczęściej alkiloaminy, polioksyalkiloaminy oraz amidy – powstające w reakcji tych amin z wysokocząsteczkowymi kwasami tłuszczowymi. Emulgatory anionowe natomiast to wysokocząsteczkowe kwasy alkilosulfonowe, alkilobenzeno-sulfonowe, oksyalkilenowane kwasy tłuszczowe i ich sole. Do emulgatorów niejonowych zaliczamy z kolei oksyetylenowane nasycone i nienasycone alkohole tłuszczowe, etery polioksyetylenoglikoli syntetycznego alkoholu tłuszczowego, etery polioksyetylenowe alkoholi tłuszczowych nasyconych i nienasyconych, estry wysokocząsteczkowych kwasów tłuszczowych i alkoholi wielowodorotlenowych, estry polialkilenoglikoli i wielkocząsteczkowych kwasów tłuszczowych oraz blokowe kopolimery tlenku etylenu i tlenku propylenu. Działanie emulgatorów niejonowych w różnych zastosowaniach przemysłowych zostało dokładnie przebadane [12].

Metody wytwarzania emulsji woskowych

Istnieją trzy podstawowe metody wytwarzania emulsji woskowych [1, 10, 11]:

- 1) zdyspergowanie wody w wosku,
- 2) zdyspergowanie wosku w wodzie,
- 3) emulgowanie ciśnieniowe.

Metoda „woda do wosku” realizowana jest przez dodawanie gorącej wody do stopionego wosku zawierającego emulgatory i odpowiednie dodatki, stosując intensywne mieszanie. W miarę zwiększania ilości dodawanej wody wytworzona emulsja typu „woda w wosku” ulega inwersji – przeobrażając się w emulsję typu „wosk w wodzie”. Metoda ta wymaga zatem stosowania wosków o niskich temperaturach topnienia i stosunkowo niskiej lepkości.

Z kolei metoda „wosk do wody” polega najczęściej na stopieniu wosku z dodatkiem jednego emulgatora i dodawaniu go do gorącej wody (zawierającej pozostałe emulgatory oraz dodatki) w procesie intensywnego mieszania. Dozowanie realizowane jest bezpośrednio na powierzchnię lub do wnętrza fazy wodnej, poprzez otwór w szybie mieszadła.

W zakresie emulgowania ciśnieniowego funkcjonują dwie techniki: metoda bezpośrednia i metoda pośrednia. Pierwsza stosowana jest do wytwarzania emulsji za pomocą niejonowych środków powierzchniowo-czynnych. Polega ona na zmieszaniu w zbiorniku (homogenizatorze); w temperaturze o 10°C wyższej od temperatury topnienia wosku i pod ciśnieniem do 200 at., całej ilości wosków, emulgatorów, dodatków (przeciwpiennych i regulatorów pH) oraz wody. Uformowaną w ten sposób emulsję poddaje się gwałtownemu schładzaniu pod ciśnieniem atmosferycznym,

stosując efektywnie działający, zewnętrzny wymiennik ciepła.

Metoda pośrednia stosowana jest dla wszystkich typów emulsji, w szczególności emulsji wytwarzanych przy użyciu anionowych i kationowych środków powierzchniowo-czynnych. Polega ona na wytworzeniu wstępnej emulsji – zawierającej wszystkie komponenty woskowe, środki powierzchniowo-czynne i dodatki oraz część z przewidzianej ilości wody. Pozostała woda wprowadzana jest w kontrolowanych dozach, w temperaturze poniżej 100°C, powodując inwersję wytworzonej emulsji typu „woda w wosku” w emulsję typu „wosk w wodzie”. Następnie, podobnie, jak w przypadku metody bezpośredniej, uformowaną emulsję gwałtownie się schładza pod ciśnieniem atmosferycznym, stosując efektywny, zewnętrzny wymiennik ciepła.

Zasadniczym elementem aparatury do wytwarzania emulsji woskowych są homogenizatory pracujące w zakresie od 50 do 1500 bar oraz homogenizatory ultradźwiękowe. Aparaty te wytwarzane są przez znane światowe firmy specjalizujące się w produkcji urządzeń do rozdrabniania i dyspergowania, takie jak: APV Homogenizer Group Ronnie & Gaulin (Dania), BRT Technology (Chiny), Glen Mills, Inc (USA), Sonic Corp. (USA) oraz Hielscher-Ultrasound Technology (USA) [5, 7].

Metoda ciśnieniowa pozwala na uzyskanie cząstek fazy rozproszonej o wielkości poniżej 1 mikrometra, przy zastosowaniu emulgatorów w ilościach od 1% (*m/m*) do maksimum 4,5% (*m/m*) w emulsji. Wymienione korzyści sprawiają, że w USA praktycznie 100% emulsji woskowych produkuje się właśnie tą metodą.

Badania jakościowe i aplikacyjne emulsji parafinowych

Emulsja woskowa powinna wykazywać dobrą stabilność, tj. długotrwałe, jednorodne rozproszenie fazy stałej w wodzie – osiągnięte dzięki bardzo dużemu rozdrobnieniu cząsteczek fazy rozproszonej (do wymiarów rzędu kilku mikrometrów). Ponadto, w zależności od sposobu jej zastosowania, musi odznaczać się odpowiednią lepkością dynamiczną i właściwymi parametrami użytkowymi – takimi jak: dobra impregnowalność, wysoka odporność na ścinanie, dobre własności barierowe itp.

Metody badania jakości emulsji przeznaczonych do różnych zastosowań zostały szczegółowo opracowane i znormalizowane. Wśród nich najczęściej stosuje się:

- **oznaczenie lepkości dynamicznej**, które wykonuje się zazwyczaj przy użyciu wiskozymetru Brookfiel-

da, w temperaturze otoczenia, przy małych szybkościach ścinania. Lepkość emulsji parafinowych bada się zwykle po 24 godzinach od jej wytworzenia oraz, dla porównania i oceny jej stabilności, po 30 dniach magazynowania [3],

- **oznaczenie wielkości cząstek zdyspergowanych**, które można wykonać stosując licznik Coultera. Wielkość cząstek można również oszacować stosując mikroskop optyczny, umożliwiający oglądanie preparatu w świetle widzialnym, niespolaryzowanym, przy powiększeniu co najmniej 500 razy [1, 10],
- **określenie stabilności emulsji**, które można wykonać stosując turbidymetrię, tj. metodę spektrofotometryczną, polegającą na pomiarze relacji pomiędzy ilością światła

emitowanego przez źródło, a ilością światła docierającą do detektora spektrofotometru, po przejściu przez kuwetę z badaną próbką emulsji. Pomiaru te należy wykonać kilkakrotnie w czasie przewidzianym na magazynowanie emulsji [9].

Badania właściwości użytkowych emulsji stosowanych do impregnacji i powlekania polegają na wykonaniu testu jakościowego warstewki woskowej o odpowiedniej grubości, wytworzonej z emulsji na płytce szklanej

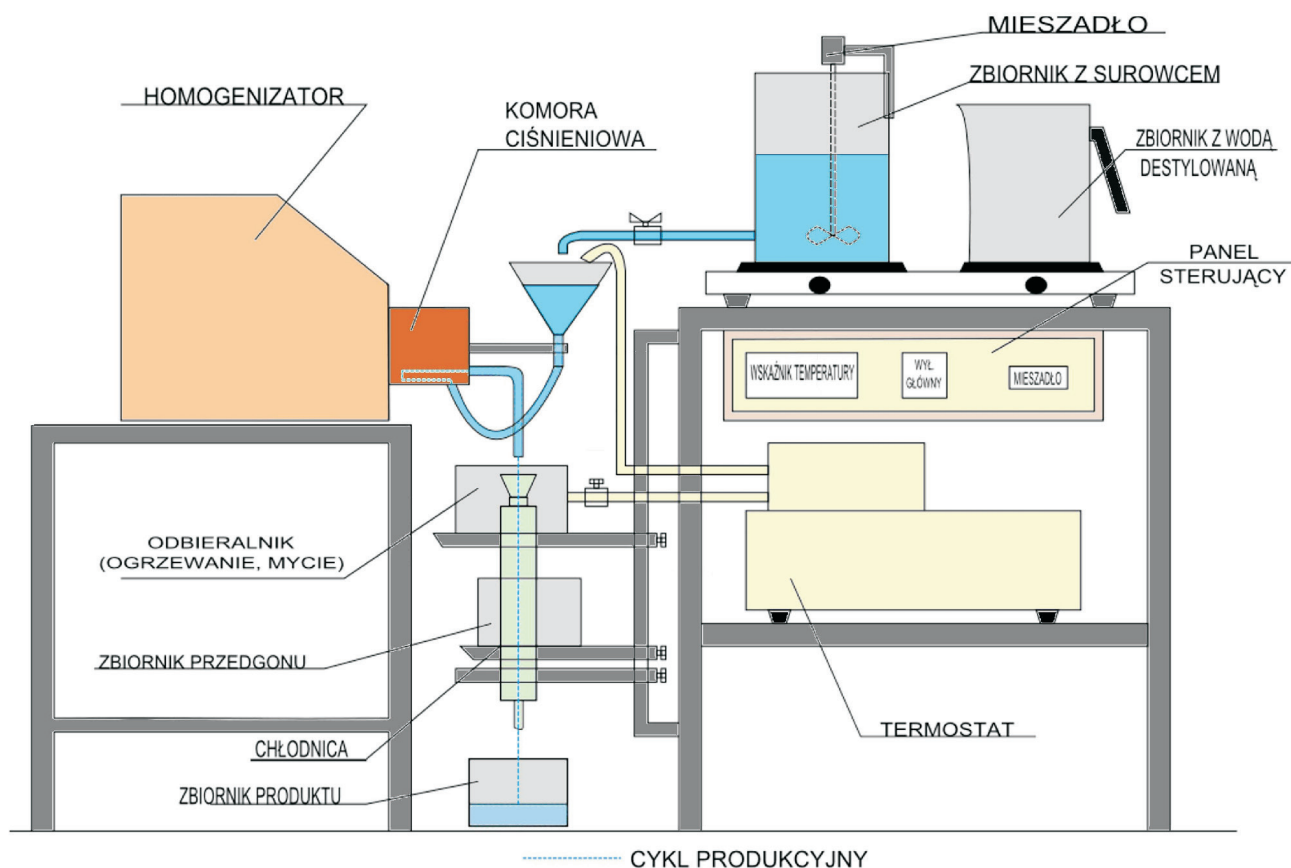
za pomocą specjalnego aplikatora [8]. Test polega na zbadaniu warstewki pod względem wyglądu (przejrzysta, transparentna, nieprzejrzysta, matowa) oraz dotyku (lepka, nielepka). Następnie wykonuje się próbę na wodoodporność, zanurzając płytkę pokrytą warstewką emulsji do wody i obserwując zmiany zachodzące na jej powierzchni (pękanie i złuszczenie się warstewki). Za najlepszy wynik uznaje się brak jakichkolwiek zmian w ciągu 20 dni badania.

Opis laboratoryjnego stanowiska do wytwarzania emulsji woskowych

Uruchomione w Pionie Technologii Nafty INiG laboratoryjne stanowisko do wytwarzania emulsji woskowych metodą wysokociśnieniowej homogenizacji pozwala na odwzorowanie sposobu uzyskiwania tych produktów w procesie przemysłowym. Stanowisko to pozwala na wytwarzanie emulsji woskowych metodą bezpośrednią lub pośrednią. Jego głównym aparatem jest laboratoryjny homogenizator ciśnieniowy NS 1001L PANDA 1K produkcji włoskiej firmy NIRO-SOAVI S.p.A. Firma jest certyfikowana zgodnie z UNI EN ISO 9001:200 pod kątem projektowania, wykonania i serwisowania homogenizatorów oraz pomp wysokociśnieniowych. Homogenizator przystosowany jest

do pracy w jedno- lub dwustopniowym układzie ciśnień. Maksymalne ciśnienia robocze wynoszą: w I stopniu do 1000 bar, w II stopniu do 100 bar. Wydajność aparatu przy ciśnieniu 1000 bar wynosi 20 l/h (ok. 333 ml/min). W I stopniu homogenizacji zachodzi proces rozbijania cząstek fazy rozproszonej do wymiarów rzędu kilku mikrometrów, a w II stopniu homogenizacji następuje ujednorodnienie emulsji i zmniejszenie jej lepkości.

Homogenizator zaprojektowany jest w sposób ułatwiający jego obsługę i konserwację. Urządzenie można myć wodą – wykorzystując obieg środków myjących lub ręcznie, po zdemontowaniu obudowy zabezpieczającej.



Rys. 1. Schemat stanowiska do wytwarzania emulsji woskowych metodą homogenizacji wysokociśnieniowej

Sterowanie start/stop umiejscowione z przodu maszyny może być wykorzystane do zatrzymania awaryjnego. Homogenizator wyposażony jest ponadto w obudowę z polerowanej stali kwasoodpornej oraz standardowy materiał uszczelnienia: EPDM i PTFE (teflon). Objętość wewnętrzna komory ciśnieniowej wynosi 12 cm³, co zmniejsza ścieżkę przepływu do wielkości szarży ok. 200 ml.

Blok ciśnieniowy homogenizatora obejmuje następujące części:

- nurnik pompy ze specjalnym uszczelnieniem tłoka, bez smarowania wodnego,
- zawory kulowe: ssący i tłoczący, w wykonaniu ceramicznym z zamknięciem sprężynowym,
- dokładny ciśnieniomierz elektroniczny.

Dla przystosowania laboratoryjnego homogenizatora NS 1001L PANDA 1K do wytwarzania emulsji woskowych aparat został wyposażony w regulowany system ogrzewania komory ciśnieniowej, system wstępnego przygotowania i dozowania mieszanki (tj. stopionego wosku z emulgatorami i wodą destylowaną) oraz system szokowego schładzania produktu w spiralnej chłodnicy z płaszczem wodnym. Dla zapewnienia czystości układu, zbiorniki i chłodnica zostały wykonane ze stali nierdzewnej. Oprzyrządowanie homogenizatora skonstruowano w Dziale Technicznym INiG.

Schemat laboratoryjnego stanowiska do wytwarzania mikroemulsji woskowych metodą wysokociśnieniowej homogenizacji przedstawia rysunek 1. Rzeczywisty wygląd aparatów i urządzeń obrazuje natomiast rysunek 2.

Homogenizator zlokalizowany jest na stole laboratoryjnym, a pozostałe elementy oprzyrządowania (termostat, płyta grzewcza z mieszalnikiem, panel sterujący) rozmieszczone są na specjalnie skonstruowanym stelażu. Zbiornik obiegowej wody grzewczej, zbiornik przedgonu oraz zbiornik produktu umieszczone zostały na ruchomych podstawach, umożliwiając ich przesuwanie w osi *x* i *y*.



Rys. 2. Stanowisko do wytwarzania emulsji woskowych metodą homogenizacji ciśnieniowej

Przebieg testu wytwarzania emulsji woskowych

Proces wytwarzania emulsji woskowych rozpoczyna się od ogrzania pompy oraz komory ciśnieniowej homogenizatora do temperatury minimum 70°C. System ogrzewania polega na przepuszczaniu przez aparat – pod ciśnieniem atmosferycznym (bez włączania silnika pompy) – wody destylowanej o regulowanej wydajności strumienia, w układzie: termostat-homogenizator-termostat. Po upływie około 30 minut pompa i komora ciśnieniowa homogenizatora uzyskują wymaganą temperaturę, mierzoną czułą termoparą, podłączoną do panelu sterującego. Dopiero wtedy możliwe jest wyłączenie systemu ogrzewania i rozpoczęciu procesu podawania surowca.

W przypadku wytwarzania emulsji woskowych metodą bezpośrednią, surowiec (tj. mieszanka odpowiedniej ilości stopionego wosku, wody i emulgatorów) jest wstępnie przygotowywany w ogrzewanym zbiorniku/mieszalniku, i dopiero po osiągnięciu wymaganej temperatury 90°C podawany grawitacyjnie do homogenizatora.

Stosując metodę pośrednią, w ogrzewanym zbiorniku/mieszalniku przygotowuje się mieszankę stopionego wosku, części emulgatorów i części wody. Następnie do wstępnej emulsji wody w wosku dodaje się partiami wodę zawierającą pozostałe emulgatory. Uzyskaną tym sposobem emulsję wosku w wodzie podaje się grawitacyjnie do homogenizatora. Pozostałą wodę pochodzącą z ogrzewania homogenizatora, wraz z pierwszą partią emulsji, odbiera się ze zbiornika przedgonu, natomiast wytworzoną i energicznie schłodzoną emulsję woskową gromadzi się w zbiorniku produktu.

Po przepuszczeniu przez homogenizator całego surowca i odebraniu całego produktu następuje proces płukania komory ciśnieniowej. W tym celu włączony zostaje obieg gorącej wody destylowanej z dodatkiem detergentu, w układzie zbiornik wody-homogenizator-odbiornik. Płukanie trwa do momentu, gdy z homogenizatora wypłynie idealnie czysta woda.

Opis przeprowadzonych badań

W cyklu przeprowadzonych badań z zastosowaniem dwustopniowej homogenizacji ciśnieniowej wytworzono ogółem 10 emulsji woskowych na bazie wosków nadtowych, w tym: parafiny, gaczu parafinowego lekkiego oraz gaczu parafinowego ciężkiego. Zawartość wosku w emulsjach wahała się od 30% (*m/m*) do 50% (*m/m*). Do badań wytypowano dwa zestawy emulgatorów, dozowane do mieszanek w ilości ogółem 2,5% (*m/m*) lub 5,0% (*m/m*):

- zestaw I do wytwarzania emulsji metodą bezpośrednią, zawierający dwa emulgatory niejonowe i dodatek emulgatora anionowego (wartość HLB-12,6),
- zestaw II do wytwarzania emulsji metodą pośrednią, zawierający emulgatory kationowe oraz dodatek emulgatora anionowego i niejonowego (wartość HLB-9).

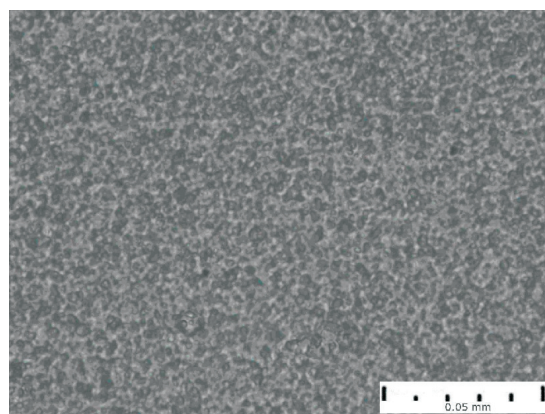
Zastosowane ciśnienia w I/II stopniu homogenizacji wahały się od 100/20 barów do 220/50 barów. Przeprowadzono również test polegający na powtórnym przepuszczeniu przez homogenizator gotowych, wytworzonych wcześniej emulsji, w warunkach ciśnień niższych niż stosowane do ich wyprodukowania.

Wytworzone emulsje woskowe poddano ocenie jakościowej – przeprowadzając wizualną ocenę barwy, jednorodności i płynności próbek emulsji, umieszczonych w rozdzielaczach szklanych o kształcie walca i pojemności 2 l. Ponadto, dla wytworzonych emulsji przeprowadzono badania lepkości dynamicznej oraz określono metodą mikroskopową jednorodność emulsji i wielkość zdyspergowanej cząstki wosku.

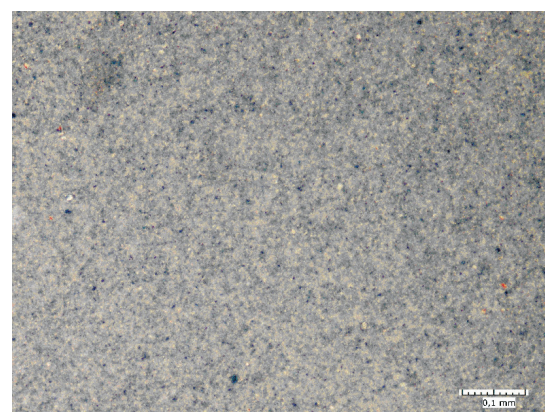
Okres badania jednorodności i stabilności emulsji metodą wizualną w temperaturze otoczenia około 20°C wynosił od 30 do 90 dni. Jednorodność i płynność emulsji oceniano obserwując ewentualne oznaki śmietankowania, flokulacji lub żelowania. Wszystkie wytworzone emulsje wykazały płynność i jednorodność. Niewielki efekt śmietankowania zanotowano dla emulsji E-5, zawierającej 50% (*m/m*) gaczu lekkiego.

Próbkę emulsji E-1 poddano badaniom stabilności w czasie, z zastosowaniem metody turbidymetrycznej. Oznaczenie wykonano na aparacie Turbiskan Classic MA 2000. Dla badanej próbki emulsji przeprowadzono pomiar natężenia światła przechodzącego oraz światła wstecznie rozproszonego w 7-dniowych odstępach czasu, w ciągu 21 dni. W trakcie tej obserwacji nie zanotowano zmian natężenia światła przechodzącego i wstecznie rozproszonego, co wskazuje na dobrą stabilność emulsji (rysunki 3 i 4). Pomiar lepkości dynamicznej przeprowadzono przy

użyciu lepkościomierza Brookfielda LV-II + Pro, w temperaturze 40°C, przy użyciu wrzeciona S-61 oraz prędkości obrotowych rzędu 10 i 100 obr/min. Badane emulsje woskowe wykazywały bardzo małą lepkość dynamiczną; szczególnie emulsje na bazie lekkiego gaczu parafinowego, wytworzone przy zastosowaniu wysokich ciśnień homogenizacji i większej ilości emulgatorów. Lepkość tych emulsji była możliwa do zmierzenia jedynie przy bardzo niskich prędkościach obrotowych.



Rys. 3. Próbkę emulsji E-4 (powiększenie × 500)



Rys. 4. Próbkę emulsji E-10 po pierwszym przejściu przez homogenizator (powiększenie × 100)

Pomiary wskazały, iż lepkość dynamiczna emulsji zwiększała się wraz z:

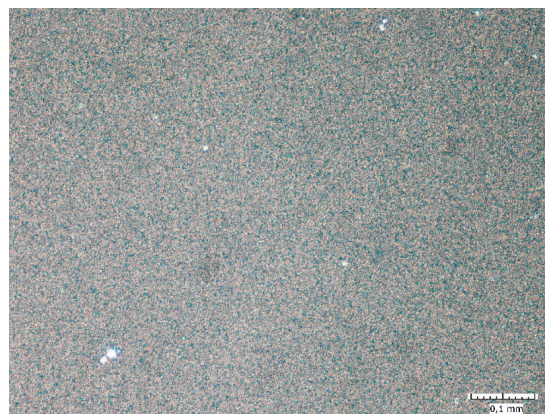
- lepkością wosku bazowego w układzie: gacz lekki → parafina → gacz ciężki,
- stosowaniem coraz niższych ciśnień homogenizacji,
- stosowaniem mniejszej ilości emulgatorów.

Powtórne przepuszczenie przez homogenizator wytworzonej emulsji woskowej, z zastosowaniem niższych ciśnień niż przy jej wytworzeniu, powodowało spadek jej lepkości.

Nie stwierdzono różnic pomiędzy lepkością emulsji

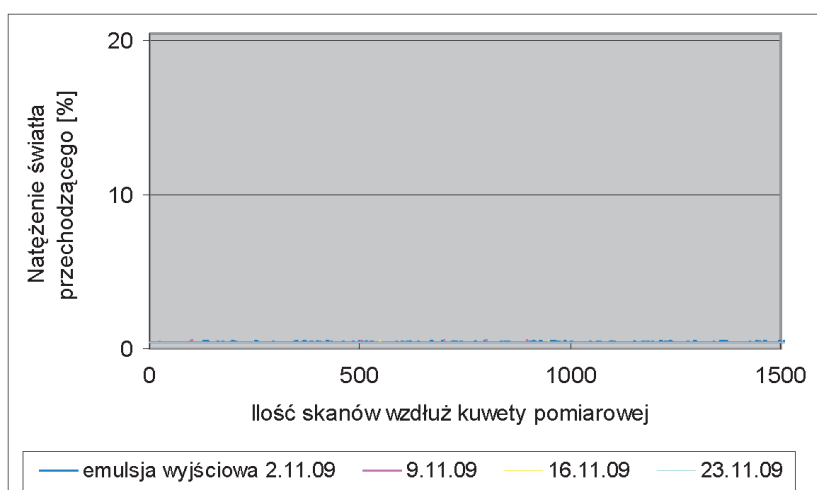
parafinowych, wytworzonych metodą pośrednią i bezpośrednio.

Badania jednorodności wytworzonych emulsji oraz wielkości rozproszonych cząstek wosku przeprowadzono przy użyciu mikroskopu firmy Nikon model Eclipse 400 Pol. Preparaty obserwowano w świetle widzialnym, bez polaryzacji. Zarejestrowano zdjęcia mikroskopowe próbek emulsji przy powiększeniach $\times 100$ i $\times 500$. Uzyskane emulsje woskowe wykazały generalnie dobrą jednorodność i charakteryzowały się wysokim rozdrobnieniem fazy rozproszonej, tj. wosków. Wielkość cząstek stałych nie przekraczała 5 mikrometrów (rysunek 5), a w przypadku emulsji gaczu lekkiego, wytworzonych z zastosowaniem wysokich ciśnień homogenizacji, uzyskano rozdrobnienie poniżej 1 mikrometra (rysunek 6). Stwierdzono tym samym, że gdy wymiary cząstek wosku w emulsji zmniejszały się wraz ze zwiększaniem ciśnień roboczych homogenizacji – rozdrobnienie fazy stałej wzrastało. Powtórne

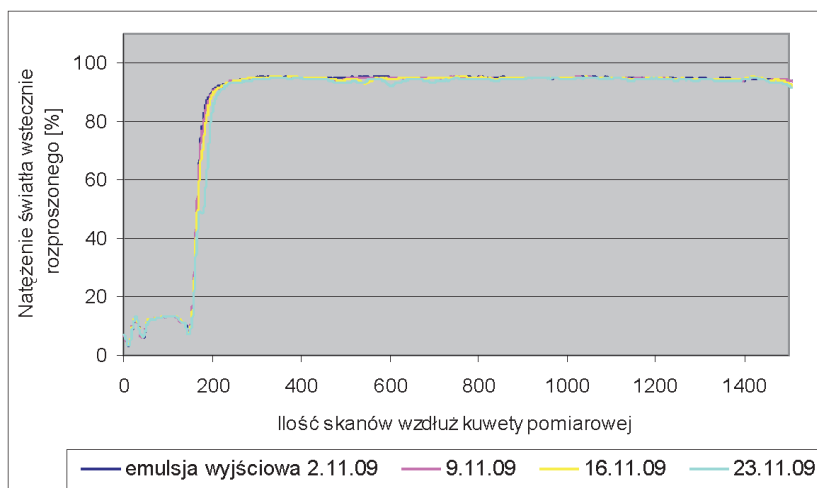


Rys. 5. Próbkę E-10 po drugim przejściu przez homogenizator (powiększenie $\times 100$)

przejście emulsji przez homogenizator zwiększało stopień jej jednorodności (rysunek 7). Zestaw wyników badań nad wytworzeniem i oceną jakościową emulsji woskowych przedstawiono w tabelicy 1.



Rys. 6. Natężenie światła przechodzącego w próbce emulsji E-1



Rys. 7. Natężenie światła wstecznie rozproszonego w próbce emulsji E-1

Tablica 1. Wyniki badań jakościowych wytworzonych emulsji woskowych

Kod emulsji Zawartość wosku Zawartość emulgatorów	Ciśnienie [bar]		Ocena wizualna Okres magazynowania	Lepkość dynamiczna [cP] Temperatura: 40°C Wrzeciono S 61 Obroty: 1/min	Analiza mikroskopowa – wielkość cząstki wosku [µm]
	I stopień	II stopień			
E-1 Gacz lekki HR, 30% (m/m) Zestaw I, 5% (m/m)	220	50	Płynna jednorodna 90 dni	480,3/10	1–2
E-2 Gacz lekki HR, 30% (m/m) Zestaw I, 2,5% (m/m)	220	50	Płynna jednorodna 70 dni	6,0/100	1–3
E-3 Gacz lekki HR, 30% (m/m) Zestaw I, 2,5% (m/m)	150	30	Płynna jednorodna 68 dni	7,44/100	2–3
E-4 Parafina HR 56, 30% (m/m) Zestaw I, 2,5% (m/m)	150	30	Płynna jednorodna 67 dni	8,46/100	< 3
E-5 Gacz lekki HR, 50% (m/m) Zestaw I, 2,5% (m/m)	150	30	Płynna jednorodna 60 dni	7,86/100	< 3
E-6 Gacz ciężki, 30% (m/m) Zestaw I, 5% (m/m)	220	50	Płynna jednorodna 55 dni	9,99/100	< 5
E-7 Parafina HR 56, 30% (m/m) Zestaw II, 5% (m/m)	Pierwsze przejście 200	40	Płynna jednorodna 35 dni	8,3/100	–
E-7* Parafina HR 56, 30% (m/m) Zestaw II, 5% (m/m)	Drugie przejście 100	20	Płynna jednorodna 35 dni	7,5/100	–
E-8 Gacz lekki HR, 30% (m/m) Zestaw I, 2,5% (m/m)	Pierwsze przejście 200	40	Płynna jednorodna 30 dni	480,5/10	< 1
E-8* Gacz lekki HR, 30% (m/m) Zestaw I, 2,5% (m/m)	Drugie przejście 100	20	Płynna jednorodna 30 dni	488,3/10	< 1

*Uzyskane po przejściu przez homogenizator emulsje E-7 i E-8 przepuszczono ponownie przez aparat, stosując niższe ciśnienia w I i II stopniu homogenizacji.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania dały pogląd na temat wytwarzania mikroemulsji woskowych wysokiej jakości metodą homogenizacji wysokociśnieniowej, w zakresie optymalizowania zawartości emulgatorów oraz doboru parametrów procesowych. Uzyskane wyniki pozwoliły na sformułowanie wstępnych wniosków w zakresie wpływu zastosowanych ciśnień roboczych w I i II stopniu homogenizacji, a także przeprowadzania powtórnej homogenizacji uzyskanych emulsji, na ich jakość i stabilność w czasie.

Przeprowadzone badania wykazały także dużą przydatność laboratoryjnego stanowiska do wytwarzania mikroemulsji woskowych metodą wysokociśnieniowej homogenizacji. Możliwości techniczne i technologiczne stanowiska, a także różnorodność metod oceny jakościowej wytworzonych emulsji, jakie zastosowano w opisanych badaniach, stanowią znakomitą bazę dla podejmowania wielokierunkowych badań rozwojowych nad wytwarzaniem mikroemulsji woskowych do wyskospecjalistycznych zastosowań w przemyśle.

Artykuł nadesłano do Redakcji 19.02.2010 r. Przyjęto do druku 18.05.2010 r.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

Literatura

- [1] Becker J.R.: *Crude Oil Waxes, Emulsions and Asphaltenes*. PennWell Publ. Co., Tulsa, Oklahoma, 1997.
- [2] Binks B.P.: *Modern Aspect of Emulsion Science*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998.
- [3] Brookfield: *Instrukcja lepkościomierza DV-II + Pro*. Labo Plus Sp. z o.o., 2009.
- [4] Freund M., Csiskos R. i in.: *Paraffin Products. Properties, Technologies, Applications*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1982.
- [5] GEA Process Engineering Sp. z o.o. *Homogenizatory*. <http://www.geape.pl/pepo/cmsdoc.nsf/webdoc/webb7heks>
- [6] Katalog PCC Rokita S.A.: *Surfakanty niejonowe*. Brzeg Dolny, 2009.
- [7] Komsta H.: *Homogenizacja ciśnieniowa, homogenizatory wysokociśnieniowe. Homogenizacja ultradźwiękowa*. Przemysł spożywczy, t. 62, nr 6, s. 32–35, 2008.
- [8] Patent US 7267743: *Wax emulsion coating applications*. Publ. 11.09.2007.
- [9] Portal Wikipedia: *Turbidymetria*.: <http://pl.wikipedia.org/wiki/Turbidymetria>
- [10] Smith A.L.: *Theory and practice of emulsion technology*. Part 14, Bridgwater A.V., Roberts J.M.: *Wax emulsions: Formulation and Manufacture*. Academic Press, London, New York, San Francisco, 1976.
- [11] Stauffer C.C.: *Emulgatory*. WNT, Warszawa, 2001.
- [12] Zgoda M.M., Kołodziejczyk M., Redliński A.: *Związki powierzchniowo-czynne z grupy polioksyetylenooli i polioksyetylenopolioli*. *Polimery*, t. 43, nr 10, s. 612–619, 1998.



Mgr inż. Halina SYREK – st. specjalista badawczo-techniczny INiG, kierownik Laboratorium Produktów Bloku Olejowego w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów. Absolwentka PK – Wydział Chemii, Technologia Ropy i Gazu; studia podyplomowe na PW – Inżynieria Procesowa i Aparatura Chemiczna. Specjalizacja zawodowa – woski naftowe.



Mgr inż. Artur ANTOSZ – asystent w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów. Absolwent Wydziału Paliw i Energii Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Specjalista w zakresie badań technologicznych (destylacja, rafinacja) w skali wielolaboratoryjnej.



Inż. Andrzej PIROWSKI – absolwent Wydziału Elektrotechniki Przemysłowej Akademii Górniczo-Hutniczej. Główny specjalista inżynierjno-techniczny w Dziale Technicznym Pionu Technologii Nafty INiG. Zajmuje się opracowywaniem i konstruowaniem aparatów, oprzyrządowania oraz systemów pomiaru i regulacji dla stanowisk badawczych.

ZAKŁAD OLEJÓW, ŚRODKÓW SMAROWYCH I ASFALTÓW

Zakres działania:

- opracowanie i modyfikacja technologii wytwarzania olejów podstawowych (bazowych);
- opracowanie i modyfikacja technologii wytwarzania środków smarowych: olejów przemysłowych silnikowych, smarów plastycznych, olejów technologicznych do obróbki metali oraz niskokrzepnących płynów do chłodnic i spryskiwaczy samochodowych;
- opracowanie i modyfikacja technologii wytwarzania parafin, wosków specjalnych i kompozycji woskowych,
- opracowanie i modyfikacja technologii wytwarzania asfaltów drogowych i przemysłowych oraz kompozytów asfaltowo-polimerowych;
- specjalistyczne badania i ocena właściwości użytkowych środków smarowych;
- specjalistyczne badania i ocena jakości parafin, wosków specjalnych i kompozycji woskowych;
- specjalistyczne badania i ocena jakości asfaltów drogowych przemysłowych oraz kompozytów asfaltowo-polimerowych;
- opracowywanie zagadnień związanych z gospodarką olejami odpadowymi i odpadami rafineryjnymi;
- sporządzanie ekobilansów procesów technologicznych metodą Oceny Cyklu Życia (LCA).

Kierownik: mgr inż. Stefan Ptak

Telefon: 12 617-74-32

Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków

Faks: 12 617-74-30, 12 617-75-22

E-mail: stefan.ptak@inigi.pl