

Artur Antosz, Jan Lubowicz, Halina Syrek

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Badania nad wytwarzaniem mikroemulsji woskowych na bazie wosków pochodzących z odzysku

W artykule przedstawiono wyniki badań nad wytwarzaniem mikroemulsji woskowych na bazie wosków pochodzących z recyklingu odpadowych tworzyw poliolefinowych. Proces homogenizacji mikroemulsji woskowych prowadzono przy użyciu trzech różnych technik homogenizacji: wysokociśnieniowej, ultradźwiękowej i mechanicznej z zastosowaniem mieszadła ścinającego. Oznaczono wybrane właściwości fizykochemiczne i użytkowe wytworzonych emulsji.

Słowa kluczowe: mikroemulsje, woski z odzysku.

### Studies on the production of wax microemulsions based on recycled wax

The article presents results of research into the production of wax microemulsion based on recycled polyolefin waste. The homogenization process of the wax microemulsion was conducted using three different homogenization techniques: high pressure, ultrasound and mechanical with a shear stirrer. Selected physicochemical and functional properties were determined for the produced emulsions.

Key words: microemulsions, recycled wax.

### Wstęp

Niniejszy artykuł omawia wyniki badań prowadzonych w ramach projektu pt. *Innowacyjne technologie wytwarzania mikroemulsji woskowych do specjalistycznych zastosowań w gospodarce*, realizowanego w latach 2010–2012 w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym, w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007–2013, Priorytet 1. *Badania i rozwój nowoczesnych technologii*. Wyniki uzyskane we wcześniejszych etapach prac prowadzonych w tym projekcie opublikowano w innych artykułach [9, 11].

Istotą projektu było opracowanie technologii wytwarzania kilku rodzajów mikroemulsji woskowych wysokiej jakości przeznaczonych do specjalistycznych zastosowań w przemyśle, w tym:

- do impregnowania materiałów włóknistych,
- do ochronnego pokrywania powierzchni tworzyw naturalnych i sztucznych,
- do zastosowań wymagających wysokiej czystości chemicznej produktów, np. w przemyśle kosmetycznym oraz w kontakcie ze środkami spożywczymi.

Zasadniczymi komponentami mikroemulsji woskowych do impregnowania materiałów włóknistych, takich jak płyty meblowe, okleina, przędza oraz inne włókna naturalne, są różnego rodzaju woski naftowe i substancje zawierające węglowodory parafinowe, np. gacze naftowe o niskim zaolejeniu, a także woski twarde pochodzenia mineralnego (wosk Montana), roślinnego (wosk Carnauba) lub woski syntetyczne, w tym szczególnie woski polietylenowe utlenione lub nieutlenione [3].

Emulsje woskowe służące do impregnowania materiałów włóknistych winny charakteryzować się doskonałymi właściwościami hydrofobowymi, łatwością penetracji włókien materiałów i efektywnością ich ochrony przed wilgocią oraz wpływem innych warunków zewnętrznych, a także zwiększaniem odporności impregnowanych materiałów na uszkodzenia mechaniczne.

Aby spełniać te warunki, emulsje do impregnowania powinny wykazywać stosunkowo niską lepkość dynamiczną oraz wysokie rozdrobnienie fazy stałej (cząsteczek wosku), od wielkości rzędu kilku mikrometrów do kilkuset nanometrów.

Najlepsze właściwości cechują mikroemulsje woskowe, w których średnica hydrodynamiczna zdyspergowanych cząstek wosku jest niższa od 500 nanometrów [6].

Na podstawie przeprowadzonego rozeznania patentowego [4] zauważono, że emulsje woskowe do impregnowania materiałów włóknistych zawierają najczęściej od 20% do 60% (*m/m*) wosków naftowych, naturalnych lub syntetycznych, względnie substancji zawierających węglowodory parafinowe, 3% do 10% (*m/m*) surfaktantów i kilka procent substancji pomocniczych, np. regulatorów pH.

Do grupy wosków syntetycznych można zaliczyć również produkty pozostałościowe o charakterze woskowym pochodzące z recyklingu odpadowych tworzyw poliolefinowych, tj. odpadowego polietyleny lub polipropylenu, występującego w formie zużytych opakowań giętkich, zużytych folii oraz odpadów i ścinków z przemysłu. Problemem podjętym w niniejszej części projektu badawczego było określenie, czy tego rodzaju substancje odpadowe nadają się do wytwarzania emulsji woskowych.

Woski odpadowe, stanowiące materiał bazowy mikroemulsji woskowych, są wytwarzane w procesie termokatalitycznej depolimeryzacji wyselekcjonowanych odpadowych tworzyw polietylenowych i polipropylenowych. Głównym celem tego procesu jest uzyskanie frakcji paliwowych, w tym szczególnie

komponentów oleju napędowego [7]. Kilka opatentowanych rozwiązań odnosi się do procesu depolimeryzacji w kierunku wytworzenia frakcji lekkich – paliwowych oraz frakcji ciężkich, z których w procesie destylacji można uzyskać frakcję olejową i woskową. Rozwiązanie opracowane w Polsce [13] dotyczy sposobu przetwarzania tworzyw sztucznych w procesie krakingu termicznego lub katalitycznego, a następnie katalitycznego uwodornienia uzyskanych produktów gazowych i ciekłych, w kierunku wytworzenia składników paliw silnikowych, tj. benzyn i paliw dieslowskich. Przedmiotem innego rozwiązania [14] jest schemat technologiczny prowadzenia termolizy odpadowych tworzyw sztucznych w sposób ciągły, przy czym produktami tego procesu są: frakcja węglowodorowa lekka o temperaturze wrzenia do 180°C oraz frakcja węglowodorowa ciężka o temperaturze wrzenia powyżej 180°C. W kolejnym rozwinięciu tego wynalazku [15] produkty termolizy poddaje się hydrorafinacji, wtórnemu rozdziałowi i operacjom wykańczającym, uzyskując między innymi frakcję woskową  $C_{24+}$ , którą miesza się z ciężkimi olejami i poddaje procesowi katalitycznego odparafinowania. Znane jest również rozwiązanie, w którym w procesie katalitycznej depolimeryzacji odpadowych tworzyw sztucznych otrzymywane są woski oraz bazy olejowe dla produkcji środków smarowych [16].

### Wytwarzanie mikroemulsji woskowych na bazie wosków pochodzących z recyklingu odpadowych tworzyw poliolefinowych

#### Komponenty woskowe i dodatki

Wosk pochodzący z recyklingu odpadowych tworzyw poliolefinowych (wosk z odzysku), stanowiący komponent bazowy wytwarzanych mikroemulsji woskowych, uzyskano we wcześniejszych badaniach prowadzonych w Instytucie Nafty i Gazu – PIB w zakresie depolimeryzacji odpadowych poliolefinowych tworzyw sztucznych [5, 8, 10]. Technologia termokatalitycznej depolimeryzacji polega na konwersji łańcucha polimerowego tworzyw typu polietylen i polipropylen  $[-CH_2-CH_2-]_n$  i  $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$  do mieszaniny parafinowych węglowodorów nasyconych i nienasyconych o długości łańcucha od  $C_1$  do  $C_{60}$ . Proces termokatalitycznej depolimeryzacji odpadowych tworzyw poliolefinowych prowadzony był w reaktorze pracującym w sposób okresowy (*batch*) w obecności katalizatora typu  $Al/Al_2O_3$ , w temperaturach od 250°C do 450°C i ciśnieniu  $0,1 \pm 0,2$  MPa. Uzyskany w wyniku rozkładu (depolimeryzacji) produkt zawiera zanieczyszczenia będące związkami chloru i azotu, których obecność wynika z nie w pełni efektywnej selekcji tworzyw sztucznych i przedostawania się do procesu domieszek tworzyw zawierających heteroatomy, np. polichlorku winylu. Produkt depolimeryzacji poddano procesowi rozdestylowania

na frakcję benzynową, paliwową oraz pozostałościową. Wydajność frakcji pozostałościowej w stosunku do szerokiej frakcji depolimeryzatu wynosi 29% (*m/m*). Frakcja pozostałościowa, będąca półproduktem do otrzymywania wosków, zawiera nasycone i nienasycone węglowodory parafinowe o długości łańcucha powyżej  $C_{24}$ . Temperatura początku destylacji tej frakcji wynosi 340°C. W celu wyeliminowania wiązań nienasyconych, a także zanieczyszczeń (chloru, azotu) surową frakcję pozostałościową z procesu termokatalitycznej depolimeryzacji poddano następnie katalitycznej hydrorafinacji. Proces ten poprawił również barwę i zapach produktu. Katalityczna hydrorafinacja prowadzona była przy wykorzystaniu katalizatora niklowo-molibdenowego ( $NiMo/Al_2O_3$ ) w reaktorze przepływowym, przy następujących parametrach: temperatura 310°C, szybkość objętościowa przepływu surowca  $LHSV = 1,0$  h<sup>-1</sup>, ciśnienie 6,0 MPa i stosunek wódor/surowiec 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Hydrorafinat został poddany procesowi stabilizacji w celu usunięcia frakcji lekkich o charakterze gazowym ( $C_1 \div C_4$ ) i benzynowym ( $C_{5+}$ ).

Uzyskany w wyniku przedstawionego powyżej procesu przeróbki odpadów poliolefinowych produkt (wosk) jest frakcją parafinową zawierającą wyłącznie węglowodory nasycone,

w tym powyżej 25% (*m/m*) węglowodorów n-parafinowych. Właściwości otrzymanego produktu przedstawiono w tabelcy 1.

Opisany powyżej wosk z odzysku oraz jego mieszanki z lekkim gaczem naftowym lub z utlenionym woskiem syntetycznym PP-35 zastosowano następnie jako jeden z surowców do wytwarzania mikroemulsji woskowych. Właściwości lekkiego gazu naftowego i syntetycznego wosku utlenionego PP-35 zaprezentowano w tablicach 2 i 3.

Jako środki powierzchniowo czynne zastosowano układ emulgatorów wytypowany we wcześniejszych zrealizowanych w ramach tego projektu badaniach nad wytwarzaniem mikroemulsji woskowych na bazie parafin i gaczów naftowych. Był to zestaw jednego lub dwóch emulgatorów niejonowych, wykazujących równowagę hydrofilowo-lipofilową (HLB) około 12, z grupy oksyetylenowanych kwasów tłuszczowych C<sub>14</sub>–C<sub>18</sub>, oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub> lub oksyetylenowanych nonylofenoli, stosowanych w ilości od 2,5% do 4,0% (*m/m*), oraz emulgator anionowy typu alkiloarylosulfonian sodu, stosowany w ilości od 1,0% do 2,0% (*m/m*) [10, 17].

Jako regulator pH wytwarzanych mikroemulsji, zabezpieczający prawidłową wartość odczynu tych produktów w zakresie od 10 do 12, stosowano dodatek od 3,0% do 8,0% (*m/m*) wodnego 10-procentowego roztworu wodorotlenku sodu lub wodorotlenku potasu [17].

**Opis stanowisk do homogenizacji mikroemulsji woskowych**

Proces homogenizacji prowadzono przy użyciu trzech różnych technik: homogenizacji wysokociśnieniowej, homogenizacji ultradźwiękowej, homogenizacji mechanicznej z zastosowaniem mieszadła ścinającego. Zakup stanowisk do homogenizacji ultradźwiękowej i mechanicznej został sfinansowany ze środków przyznanych w ramach projektu pt. *Innowacyjne technologie wytwarzania mikroemulsji woskowych do specjalistycznych zastosowań w gospodarce*. Stanowisko homogenizacji wysokociśnieniowej zostało uruchomione w Instytucie przed rozpoczęciem realizacji wymienionego projektu.

**Homogenizacja ciśnieniowa**

Głównym aparatem tego stanowiska jest laboratoryjny homogenizator ciśnieniowy NS1001L Panda 1K, wyprodukowany

Tablica 1. Wybrane właściwości wosku z odzysku

Właściwość	Jednostka	Wynik badania	Metoda badania
Skład frakcyjny	°C	277÷593	ASTM D 6352
Zawartość węglowodorów n-parafinowych	% ( <i>m/m</i> )	25,09	ASTM D 5442
Temperatura krzepnięcia	°C	49,2	ASTM D 938
Lepkość kinematyczna w temp. 100°C	mm <sup>2</sup> /s	3,391	PN-EN ISO 3104
Zawartość oleju	% ( <i>m/m</i> )	50,47	PN-C-04160

Tablica 2. Wybrane właściwości lekkiego gazu naftowego

Właściwość	Jednostka	Wynik badania	Metoda badania
Temperatura krzepnięcia	°C	49,2	ASTM D 938
Lepkość kinematyczna w temp. 100°C	mm <sup>2</sup> /s	5,124	PN-EN ISO 3104
Zawartość węglowodorów n-parafinowych	% ( <i>m/m</i> )	52,37	ASTM D 5442
Zawartość oleju	% ( <i>m/m</i> )	13,64	PN-C-04160

Tablica 3. Wybrane właściwości syntetycznego wosku utlenionego PP-35

Właściwość	Jednostka	Wynik badania	Metoda badania
Temperatura kroplenia	°C	69,0	ASTM D 3954
Liczba kwasowa	mg KOH/g	35	PN-ISO 6619
Liczba zmydlenia	mg KOH/g	61	PN-EN ISO 3657

przez włoską firmę GEA Niro Soavi S.p.A. Aparat wyposażony jest w dwustopniową głowicę homogenizującą. W pierwszym stopniu homogenizacji zachodzi proces rozbijania cząstek wosku do wymiarów rzędu kilku mikrometrów. W drugim stopniu następuje ujednorodnienie emulsji i zmniejszenie jej lepkości. Stanowisko homogenizatora wysokociśnieniowego przedstawiono na rysunku 1.

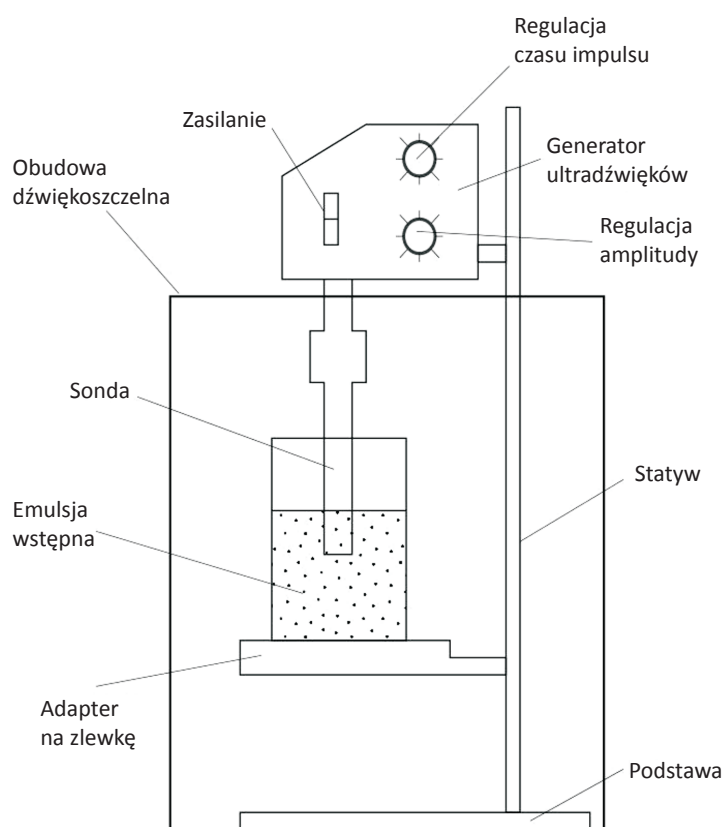


Rys. 1. Stanowisko do wytwarzania mikroemulsji woskowych metodą homogenizacji ciśnieniowej



### Homogenizacja ultradźwiękowa

Homogenizację ultradźwiękową prowadzono na urządzeniu Hielscher UP400S, o mocy ultradźwięków 400 W, 24 kHz. Produkowane przez firmę Hielscher urządzenia ultradźwiękowe są wykorzystywane w laboratoriach i zakładach produkcyjnych na całym świecie. Emulsję wstępną, składającą się z odpowiedniej ilości stopionego wosku, wody i emulgatorów, przygotowaną w mieszalniku mechanicznym, umieszczano w naczyniu o odpowiednich rozmiarach. Wytwarzanie mikroemulsji woskowych było prowadzone przy określonych parametrach: mocy, czasu impulsu i czasu trwania testu. Schemat laboratoryjnego stanowiska do przygotowywania mikroemulsji woskowych metodą soniczną zaprezentowano na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat stanowiska do wytwarzania mikroemulsji woskowych metodą soniczną

### Homogenizacja mechaniczna

Stanowisko do homogenizacji mechanicznej składa się z mieszalnika DISPERMAT CA 60M firmy VMA-Getzmann GmbH, z końcówką homogenizującą Rotor-Stator. Prędkość obrotowa jest regulowana w zakresie od 100 do 20 000 obrotów na minutę.

Po wprowadzeniu do mieszalnika wszystkich składników w odpowiedniej kolejności rozpoczynano proces homogenizacji, ustawiając wysoką prędkość obrotową mieszadła.



Rys. 3. Stanowisko mieszalnika DISPERMAT CA 60M

Po zakończeniu wysokoobrotowej homogenizacji mieszaninę schładzano w krótkim czasie do temperatury pokojowej, uzyskując w ten sposób stabilną mikroemulsję. Stanowisko homogenizatora mechanicznego przedstawiono na rysunku 3.

### Próby wytwarzania mikroemulsji

Proces wytwarzania mikroemulsji woskowych w skali laboratoryjnej przebiegał dwuetapowo: najpierw przygotowywano emulsję wstępną, którą następnie poddawano procesowi homogenizacji i szokowemu schłodzeniu do temperatury około 25°C [9]. Proces wytwarzania mikroemulsji woskowych prowadzono w identyczny sposób w przypadku każdej z trzech technik homogenizacji: wysokociśnieniowej, ultradźwiękowej i mechanicznej.

Wytwarzanie emulsji wstępnej na bazie wosku z odzysku odbywało się metodą „woda do wosku”. Do roztopionego w mieszalniku wosku lub wosków dodawano odpowiednią ilość emulgatora/emulgatorów niejonowych i ogrzewano do temperatury 85°C, nieustannie mieszając mieszadłem o prędkości obrotowej około 300 obr./min. Następnie do tej mieszaniny dozowano stopniowo wodę, ogrzaną wcześniej do temperatury 90°C, zawierającą odpowiednią ilość emulgatora anionowego i regulatora pH. W procesie mieszania wosków z wodą w obecności emulgatorów tworzyła się emulsja wstępna.

Dalszym etapem działań był proces homogenizacji emulsji wstępnej, a następnie jej szokowe schłodzenie do temperatury około 25°C.

Wytworzone, gotowe mikroemulsje woskowe przelewano do rozdzielaczy w kształcie walców o pojemności 2 l,

umieszczonych pionowo na statywach, i oceniano produkt pod kątem stabilności struktury przez okres 30 dni. Żadna z przygotowanych mikroemulsji nie wykazała oznak śmientankowania lub żelowania i wszystkie przeznaczone zostały

do dalszych badań, polegających na oznaczeniu ich właściwości fizykochemicznych i użytkowych.

W tabelicy 4 zaprezentowano składy mikroemulsji wytworzonych za pomocą różnych technik homogenizacji.

Tablica 4. Składy mikroemulsji wytworzonych z zastosowaniem różnych technik homogenizowania

Kod próbki	Skład emulsji			Warunki homogenizacji			Uwagi
	wosk [% (m/m)]	woda [% (m/m)]	emulgatory [% (m/m)]	Ciśnienie homogenizacji [bar]			
Homogenizacja ciśnieniowa				I st.		II st.	Ocena organoleptyczna mikroemulsji
EC1	wosk z odzysku – 30	62,5	4,0	150		50	
EC2	wosk z odzysku – 40	51,5	5,0	200		50	jednorodna, mlecznobiała
Homogenizacja ultradźwiękowa				Impuls	Moc [%]	Czas pracy [min]	
EU1	wosk z odzysku – 30	62,5	4,5	ciągły	100	30	jednorodna, mlecznobiała
EU2	wosk z odzysku – 30 gacz lekki – 10	52,5	4,5	ciągły	100	30	jednorodna, mlecznobiała
Homogenizacja mechaniczna				Obroty mieszadła [obr./min]			
				emulsja wstępna	homogenizacja		
EM1	wosk z odzysku – 30	60	4,5	300		500	jednorodna, mlecznobiała
EM2	wosk z odzysku – 15 wosk PP-35 – 5	70	4,5	300		500	jednorodna, mlecznobiała

### Oznaczanie właściwości fizykochemicznych i użytkowych wytworzonych mikroemulsji woskowych

Wykonano następujące badania właściwości fizykochemicznych wytworzonych stabilnych mikroemulsji woskowych:

- badanie lepkości dynamicznej w temperaturze 20°C oraz 40°C zgodnie z normą PN-EN ISO 3219:2002, przy użyciu wiskozymetru Brookfielda LV-II+Pro,
- pomiar wielkości cząstek rozproszonych metodą dynamicznego rozpraszania światła (DSL), zwanej również spektroskopią korelacyjną fotonów (PCS), prowadzono zgodnie z procedurą opisaną w normie PN-ISO 13321. Badania wykonano na aparacie Zetasizer Nano S firmy Malvern Instruments.

Ponadto uzyskane stabilne mikroemulsje woskowe badano pod kątem ich właściwości użytkowych, typowych dla oceny jakości mikroemulsji do impregnowania materiałów włóknistych, tj. przeprowadzono badanie wodoodporności wytworzonych powłok woskowych oraz badanie zdolności do impregnowania.

Metoda własna badania tej cechy została oparta na zaleceniach metody ASTM D 4446 i polegała na porównaniu efektywności wchłaniania wody przez klocki z drzewa sosnowego, to jest: porównawczy klocek surowy oraz klocek wcześniej zaimpregnowany badaną emulsją. Zdolność do impregnowania oceniano metodą wagową i wyrażano jako stosunek przyrostu masy klocka niezaimpregnowanego do przyrostu masy klocka zaimpregnowanego, wyrażony w procentach [1].

Kryteria wodoodporności w tradycyjnych metodach badań polegają na ocenie takich zjawisk jak: zmiękczenie warstewki, pojawienie się pęcherzy, solwatacja, zmiana koloru i utrata adhezji powłoki, względnie korozja lub inne objawy uszkodzenia. Testy zanurzeniowe polegają na częściowym lub całkowitym zanurzeniu powlekanych próbek w wodzie. Podczas trwania testu kontrolowana jest temperatura i czas trwania, podobnie jak w metodzie ASTM D 870-09 [12]. Metoda własna [2] opracowana na podstawie tej normy

polegała na ocenie odporności wytworzonej na płycie szklanej warstewki na działanie wody. Podstawą tej oceny była obserwacja zmian zachodzących na powierzchni warstewki po jej całkowitym zanurzeniu w wodzie na okres 120 minut.

W tabelicy 5 przedstawiono właściwości fizykochemiczne, a w tabelicy 6 – właściwości użytkowe wytworzonych mikroemulsji woskowych na bazie wosków z odzysku.

W trakcie prowadzonych badań wytworzono sześć próbek mikroemulsji woskowej, stosując trzy różne metody homogenizacji. Otrzymane mikroemulsje poddano ocenie jakościowej, wykonując badania lepkości dynamicznej, jednorodności, wielkości i rozkładu zdyspergowanych cząstek wosku, a także przeprowadzono próby zdolności do impregnowania i odporności na działanie wody.

Wszystkie przygotowane mikroemulsje woskowe na bazie wosku z odzysku wykazały stabilność w okresie 30 dni magazynowania.

Badane próbki emulsji charakteryzowały się zróżnicowaną lepkością dynamiczną w zależności od zawartości komponentów woskowych. Ogólnie wszystkie próbki emulsji wykazywały niską lepkość. Znaczny wzrost lepkości odnotowano w przypadku emulsji EM2, w której oprócz wosku z odzysku zastosowano 5% dodatku syntetycznego wosku utlenionego PP-35. Porównując lepkość dynamiczną emulsji o prawie identycznym składzie, zaobserwowano również wpływ metody wytwarzania emulsji woskowych na lepkość dynamiczną. Najniższą lepkością charakteryzowały się emulsje otrzymane metodą ciśnieniową, natomiast najwyższe wartości lepkości odnotowano w przypadku emulsji wytworzonych metodą soniczną.

Przeprowadzona analiza DLS rozkładu cząstek fazy rozproszonej w otrzymanych emulsjach wykazała, że wielkości tych cząstek mieściły się w zakresie od 176 nm do 379 nm. Najlepsze wyniki, tzn. najwyższy stopień dyspersji fazy

Tabela 5. Właściwości fizykochemiczne mikroemulsji wytworzonych na bazie wosków z odzysku

Kod emulsji	Lepkość dynamiczna [mPa · s]	Średnica hydrodyn. cząstki [nm]	Rozkład ilościowy wielkości cząstek	Ocena stabilności podczas magazynowania
EC1	20,5 (20°C, S-61, 100) 16,3 (40°C, S-61, 100)	176,0	jeden ostry pik	stabilna, bez oznak śmietankowania i żelowania
EC2	36,7 (20°C, S-61, 100) 31,0 (40°C, S-61, 100)	194,0	jeden ostry pik	stabilna, bez oznak śmietankowania i żelowania
EU1	52,3 (20°C, S-61, 100) 43,6 (40°C, S-61, 100)	210,5	jeden ostry pik	stabilna, bez oznak śmietankowania i żelowania
EU2	89,8 (20°C, S-61, 100) 70,4 (40°C, S-61, 100)	209,0	jeden pik stosunkowo ostry	stabilna, bez oznak śmietankowania i żelowania
EM1	38,0 (20°C, S-61, 100) 33,5 (40°C, S-61, 100)	303,0	jeden pik stosunkowo ostry	stabilna, bez oznak śmietankowania i żelowania
EM2	210 (20°C, S-61, 100) 147 (40°C, S-61, 100)	379,0	jeden pik stosunkowo ostry	stabilna, bez oznak śmietankowania i żelowania

Tabela 6. Właściwości użytkowe mikroemulsji wytworzonych na bazie wosków z odzysku

Kod emulsji	Badanie wodoodporności				Wskaźnik zdolności do impregnowania
	wygląd warstewki	bielenie	pękanie	odrywanie	
EC1	transparentna, nielepka	po 10 min	po 25 min	po 40 minutach duże kawałki	1,52
EC2	transparentna, nielepka	po 10 min	po 25 min	po 40 minutach duże kawałki	1,40
EU1	transparentna, nielepka	po 10 min	po 25 min	po 40 minutach duże kawałki	1,45
EU2	transparentna, nielepka	po 10 min	po 20 min	po 35 minutach duże kawałki	1,38
EM1	transparentna, nielepka	po 10 min	po 25 min	po 50 minutach duże kawałki	1,76
EM2	nietransparentna, nielepka	po 15 min	–	po 60 minutach w całości	1,34

rozproszonej, uzyskano dla próbek emulsji wytworzonych metodą ciśnieniową. Wykresy rozkładu ilościowego wielkości cząstek fazy rozproszonej przy odpowiednich wartościach średnicy cząstek zaznaczonych na osi odciętych miały postać jednego ostrego lub stosunkowo ostrego piku dla wszystkich badanych emulsji.

Badane emulsje charakteryzowały się stosunkowo dużą zdolnością do penetracji struktury impregnowanych materiałów, co korzystnie wpłynęło na wskaźnik zdolności do impregnowania. Ponadto wykazywały dobrą odporność na działanie wody.

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość zastosowania wosku pochodzącego z recyklingu odpadowych tworzyw poliolefinowych jako komponentu bazowego do wytwarzania mikroemulsji woskowych o dobrych właściwościach hydrofobowych, cechujących się łatwością penetracji włókien materiałów i efektywnością ich ochrony przed wilgocią. Wytworzone mikroemulsje charakteryzowały się niskimi

lepkościami dynamicznymi, co miało korzystny wpływ na ich płynność oraz zdolność przenikania w strukturę impregnowanych materiałów – produkty te wykazały korzystny wskaźnik zdolności do impregnowania. Mikroemulsje woskowe na bazie wosków z odzysku pozwalają na uzyskanie produktu o dobrych właściwościach użytkowych, nadającego się do wykorzystania w różnych dziedzinach przemysłu, w tym szczególnie do ochrony różnych materiałów włóknistych, takich jak płyty meblowe, okleina, przedza oraz inne włókna naturalne. Ze względu na zastosowany komponent wosków z odzysku emulsje te nie mogą być wykorzystywane w przemyśle kosmetycznym i do celów spożywczych.

W wyniku badań prowadzonych w ramach projektu pt. *Innowacyjne technologie wytwarzania mikroemulsji woskowych do specjalistycznych zastosowań w gospodarce* dokonano 3 zgłoszeń patentowych w zakresie wytwarzania emulsji woskowych [12, 17, 19], w tym wytwarzania ich na bazie wosków z odzysku.

## Podsumowanie

Przedstawione w artykule badania dały pogląd na temat mikroemulsji woskowych wytworzonych na bazie wosków z odzysku. Emulsje woskowe zostały uzyskane za pomocą trzech różnych metod homogenizacji. Otrzymane produkty wykazywały stabilność w okresie co najmniej 30 dni magazynowania. Wyniki oceny jakościowej, jak również oznaczeń właściwości fizykochemicznych potwierdzają możliwość wytwarzania emulsji woskowych do impregnowania materiałów z wykorzystaniem wosków pochodzących z odzysku surowca węglowodorowego.

W zależności od ilości użytych emulgatorów, od parametrów homogenizacji i przyjętego odczynu pH – średni wymiar zdyspergowanych cząstek wosku w wytwarzanych mikroemulsjach kształtował się na poziomie od około 0,2 do około 0,4 mikrometra. Przygotowane mikroemulsje charakteryzowały się niskimi lepkościami dynamicznymi, co miało

korzystny wpływ na ich płynność oraz zdolność przenikania w strukturę impregnowanych materiałów – produkty te wykazały korzystny wskaźnik zdolności do impregnowania. Ponadto mikroemulsje cechowała dobra odporność na działanie wody. Najkorzystniejsze parametry mikroemulsji woskowych uzyskano, stosując proces homogenizacji ciśnieniowej.

Należy stwierdzić, że proces wytwarzania mikroemulsji woskowych na bazie wosków pochodzących z odzysku wykazuje dodatkowy aspekt ekologiczny: nie tylko pozwala otrzymywać produkty finalne o dobrych właściwościach użytkowych, nadające się do zastosowania w różnych dziedzinach przemysłu, lecz także umożliwia szersze zagospodarowanie produktów recyklingu zużytych opakowań i folii z tworzyw poliolefinowych. Tym samym wytwarzanie mikroemulsji woskowych na bazie wosków pochodzących z odzysku jest zarówno działaniem innowacyjnym, jak i proekologicznym.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 7, s. 494–501

Artykuł nadesłano do Redakcji 7.07.2015 r. Zatwierdzono do druku 13.07.2015 r.

Artykuł powstał na podstawie badań prowadzonych w ramach projektu pt. *Innowacyjne technologie wytwarzania mikroemulsji woskowych do specjalistycznych zastosowań w gospodarce*, realizowanego w latach 2010–2012 w INiG, w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007–2013, Priorytet 1. *Badania i rozwój nowoczesnych technologii* – nr arch.: DM-601/1/10, numer zlecenia: 6018/TO.

## Literatura

- [1] *Badanie emulsji woskowych na zdolność do impregnowania*. Metoda własna Laboratorium Produktów Bloku Olejowego, INiG, Kraków 2010.
- [2] *Badanie wodoodporności emulsji woskowych*. Metoda własna Laboratorium Produktów Bloku Olejowego, INiG, Kraków 2010.
- [3] Binks B.P. (ed.): *Modern Aspect of Emulsion Science*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1998.



- [4] Chmura M.: *Rozeznanie w zakresie doboru emulgatorów jonowych i niejonowych do wytwarzania mikroemulsji woskowych przeznaczonych do impregnowania drewna, płyt wiorowych, włókien i tkanin*. Ekspertyza, praca niepublikowana, Kraków 2010.
- [5] Jeczminek L., Lubowicz J.: *Nowe procesy rafineryjne w badaniach Instytutu Nafty i Gazu*. Przemysł Chemiczny 2009, tom 88, nr 7, s. 778–780.
- [6] Kumar P., Mittal K. L. (eds.): *Handbook of Microemulsion Science and Technology*. Marcel Dekker INC, New York 1999.
- [7] Lubowicz J.: *Opracowanie i wdrożenie innowacyjnej metody produkcji syntetycznego paliwa. Przeprowadzenie odsiarczenia i uwodornienia paliwa syntetycznego*. Dokumentacja INiG, praca niepublikowana, Kraków 2011.
- [8] Lubowicz J.: *Węglowodory z odpadowych tworzyw sztucznych i biomasy*. Nafta-Gaz 2009, nr 9, s. 712–717.
- [9] Syrek H., Antosz A.: *Emulsje woskowe – innowacyjne produkty, innowacyjne technologie wytwarzania*. Nafta-Gaz 2011, nr 9, s. 674–682.
- [10] Syrek H., Antosz A., Bartyzel A., Ptak S., Rembiesa A., Zak G., Wojtasik M.: *Innowacyjne technologie wytwarzania mikroemulsji woskowych do specjalnych zastosowań w gospodarce*. Sprawozdanie końcowe z realizacji projektu, 2012.
- [11] Syrek H., Antosz A., Pirowski A., Kaczor T.: *Badania nad wytwarzaniem mikroemulsji woskowych w reaktorze ciśnieniowym*. Nafta-Gaz 2012, nr 12, s. 1147–1154.
- [14] Opis patentowy 211917 PL. Zgłoszenie P.386410 z dnia 31.10.2008. Udzielony 31.07.2012. *Układ do prowadzenia termolizy odpadowych tworzyw sztucznych oraz sposób prowadzenia termolizy w sposób ciągły*. Opublikowany również jako WO 02010049824 (A2), EP2432853, US 2011259726.
- [15] Opis patentowy 218781 PL. Zgłoszenie P.388102 z dnia 25.05.2009. Udzielony 30.01.2015. *Sposób wytwarzania wysokowartościowych produktów węglowodorowych z odpadowych tworzyw sztucznych i układ do sposobu wytwarzania wysokowartościowych produktów węglowodorowych z odpadowych tworzyw sztucznych*. Opublikowany również jako WO 2010136850 (A1), EP 2435368 (A1).
- [16] Opis patentowy 8664458 US. Zgłoszenie US12/836,594 z 15.07.2010. Udzielony 04.03.2014. *Method for producing waxes and grease base stocks through catalytic depolymerisation of waste plastics*. Opublikowany również jako US 2012016169, EP 2407528, WO 2012007833.
- [17] Zgłoszenie patentowe P.399266 z 22.05.2012. *Mikroemulsja woskowa oraz sposób wytwarzania mikroemulsji woskowej*.
- [18] Zgłoszenie patentowe P.400629 z 3.09.2012. *Mikroemulsja woskowa na bazie wosków pochodzących z odzysku oraz sposób jej wytwarzania*.
- [19] Zgłoszenie patentowe P.407561 z 17.03.2014. *Mikroemulsja woskowa na bazie wysokotopliwych wosków syntetycznych i sposób jej wytwarzania*.

#### Akty prawne i normatywne

- [12] ASTM D 870-09 *Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Water Immersion*.
- [13] Opis patentowy 191650 PL. Zgłoszenie P.336773 z 24.11.1999. Udzielony 30.06.2006. *Sposób przetwarzania odpadowych tworzyw sztucznych*.



Mgr inż. Jan LUBOWICZ  
Starszy specjalista badawczo-techniczny; kierownik Zakładu Paliw i Procesów Katalitycznych.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: lubowicz@inig.pl



Mgr inż. Artur ANTOSZ  
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: artur.antosz@inig.pl



Mgr inż. Halina SYREK  
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: halina.syrek@inig.pl