

Halina Syrek, Artur Antosz
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Emulsje woskowe – innowacyjne produkty, innowacyjne technologie wytwarzania

Wstęp

Początkowo do ochrony przed działaniem wilgoci drewna, włókien i tekstyliów stosowano roztopione woski naturalne, a następnie woski mineralne. Obecnie, w przeważającej ilości zastosowań przemysłowych oraz w gospodarstwach domowych, miejsce wosków zastąpiły emulsje woskowe, ze względu na łatwość ich aplikowania – bez konieczności podgrzewania i topienia.

Dalszy rozwój w zakresie wytwarzania i zastosowania emulsji woskowych został spowodowany zwiększeniem nacisku na ochronę środowiska oraz wprowadzeniem w tej dziedzinie zaostrożonych regulacji prawnych. W miejsce klasycznych produktów, wytwarzanych na bazie rozpuszczalników organicznych (takich jak farby drukarskie, czy środki do ochronnego pokrywania i nabłyszczania powierzchni różnych materiałów), wprowadzono produkty zawierające jako nośnik wodę, a więc emulsje woskowe na bazie różnego rodzaju wosków naturalnych i syntetycznych.

Rozwój technologii w przemyśle włókienniczym, tekstylnym i papierniczym, a także w produkcji farb i lakierów oraz technice pokrywania powierzchni współczesnych materiałów i tworzyw, polegający na wdrożeniu nowoczesnych linii produkcyjnych, wymusił konieczność opracowania i zastosowania emulsji woskowych o wyższych parametrach jakościowych – tzw. emulsji II generacji. Wymóg ten został spełniony poprzez zastąpienie wosków naftowych woskami o lepszych właściwościach wytrzymałościowych i ochronnych, tj. woskami syntetycznymi homopolimerowymi lub kopolimerowymi oraz naturalnymi woskami estrowymi o dużej twardości, takimi jak np.: wosk Montana (otrzymywany przez ekstrakcję węgla

brunatnego) lub wosk roślinny Carnauba uzyskiwany z liści palmy *Copernicia cerifera*.

Zastosowanie w charakterze komponentów wosków syntetycznych o wysokich temperaturach topnienia, znacznie przekraczających 100°C, jako wosków bazowych, wymagało opracowania nowych technik wytwarzania emulsji, tj. wprowadzenia procesu emulgowania w warunkach podwyższonego ciśnienia. Obecnie stosowane techniki ciśnieniowe pozwalają na uzyskanie różnorodnych, doskonale stabilnych emulsji woskowych, o właściwościach fizykochemicznych oraz użytkowych precyzyjnie dobranych do rodzaju zastosowania i parametrów procesowych ich aplikowania. Ze względu na osiągnięty w tych emulsjach wysoki stopień rozdrobnienia cząstek stałych wosku, na poziomie znacznie poniżej jednego mikrometra, produkty te można zakwalifikować do grupy mikroemulsji woskowych [1].

Zakres fizykochemicznych i użytkowych właściwości mikroemulsji wytwarzanych na bazie wosków syntetycznych przedstawia się następująco:

- zawartość substancji stałych: od 12 do 40% (*m/m*),
- średni wymiar cząstki stałej: od 0,03 do 0,2 μm ,
- lepkość dynamiczna: od 7 do 300 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (wiskozymetr Brookfielda LVT, wrzeczono 1 lub 2, 20 rpm, temperatura otoczenia),
- pH: od 3 (emulgatory kationowe) do 10 (emulgatory niejonowe),
- przejrzystość: powyżej 50% (roztwór 1% (*m/m*), długość fali 500 nm),
- właściwości formowanej warstewki woskowej: od suchej, łamliwej do miękkiej, kleistej.

Surowce

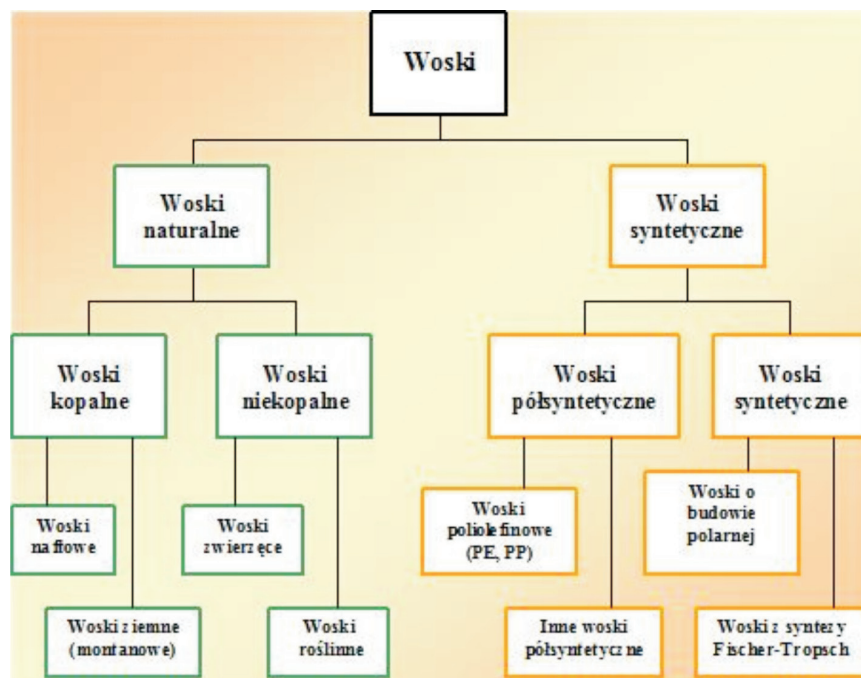
Do wytwarzania emulsji woskowych II generacji stosowane są woski półsyntetyczne, w tym głównie homopolimery etylenu (rzadziej propylenu). Pośród produktów w pełni syntetycznych stosowane są woski polarne (modyfikowane) – uzyskiwane przez utlenianie wosków polietylenowych, względnie ich dalszą estryfikację alkoholami lub polihydroksyalkoholami. W grupie tej zastosowanie znajdują również woski kopolimerowe typu polietylenowo-winyloowych (EVA), poliestrowych i poliamidowych, które oprócz doskonałych właściwości wosków poliolefinowych dodatkowo wykazują lepszą adhezyjność i elastyczność [11].

Innego rodzaju woski syntetyczne, wchodzące aktualnie do szerszego użycia w produkcji emulsji, to woski z procesu Fischera-Tropscha (FT), czyli wysokociśnieniowej polimeryzacji gazu syntezowego – otrzymywanego początkowo w procesie konwersji węgla z parą wodną. Obecnie woski FT wytwarzane są z gazu ziemnego, metodą *Gas to Liquid* (GTL) [6].

Z wosków naturalnych, do wytwarzania emulsji II generacji stosowane są woski ziemne (montanowe) oraz roślinne twarde, jak np. wosk Carnauba. Głównymi składnikami tych wosków są estry oraz hydroksyestry wyższych kwasów tłuszczowych i wyższych alkoholi, których zawartość dochodzi do 85% (*m/m*). Ponadto zawierają one wolne kwasy tłuszczowe (głównie nasycone), węglowodory nasycone i nienasycone, wolne alkohole, laktony, barwniki oraz substancje mineralne. W skład wosku montanowego wchodzi również znaczna ilość – od 20 do 23% (*m/m*) – żywic. Charakterystyczną cechą wosków naturalnych jest łatwość emulgowania, spowodowana dużą zawartością substancji zmydlających się [16].

Tablica 1. Charakterystyka jakościowa wosków naftowych – naturalnych i syntetycznych

Rodzaj wosku	Temperatura topnienia [°C] ASTM D 87	Penetracja 25°C/5s 0,1 mm ASTM D 1321	Liczba kwasowa [mg KOH/g] ASTM D 664	Liczba zmydlenia [mg KOH/g] ASTM D 1321	Gęstość [g/cm ³] ASTM D 5002	Średnia masa cząsteczkowa ASTM D 2503	Lepkość kinematyczna 120°C [mPa·s] (Brookfield)
Woski naftowe – parafiny	56÷64	10÷20	0	0	0,76÷0,775	350÷420	3÷6 (100°C)
Woski naftowe – cerezyny i mikrowoski	65÷80	5÷40	0	0	0,77÷0,800	420÷800	6÷25 (100°C)
Woski z syntezy FT	78÷108	1÷7	0	0	-	600÷1300	-
Woski montanowe rafinowane	77÷81	9,5÷10	35÷50	ok. 89	0,99÷1,01	ok. 0,947	-
Wosk Carnauba	83÷85	ok. 1,25	1,0÷2,0	70÷83	0,99±1,0	650÷670	-
Wosk pszczeli	62÷65	25÷45	17	84,4	0,95÷0,96	590÷610	-
Woski polietylenowe	85÷100	1÷7	0	0	0,92÷0,96	500÷2000	-
Wosk – homopolimer etylenu	101÷118	-	0	0	-	3500÷7000	-
Woski polietylenowe mikronizowane	110÷118	-	0	0	0,935±0,955	-	-
Woski polietylenowe utlenione: – miękkie – twarde	(ASTM D3954) 88÷110 136÷140	(ASTM D 5) < 1÷9,0 < 0,5	15÷17 16÷30	do 90	0,85±0,95 0,98±0,99	2500÷5400	250÷420
Kopolimer etylenu i octanu winylu (EVA)	84÷98	-	40÷120	-	-	-	1200÷1950
Kopolimer etylenu i kwasu akrylowego	(ASTM D3954) 92÷105	(ASTM D 5) 2÷8	-	-	-	-	(MFR, 160°C) 8÷12 g/10 min



Rys. 1. Klasyfikacja wosków według ich pochodzenia i sposobu otrzymywania

Woski naftowe, w tym parafiny i mikrowoski, stosowane są w emulsjach II generacji w niewielkich ilościach; ich udział polega głównie na zmniejszeniu lepkości syntetycznych wosków bazowych.

Na rysunku 1 przedstawiono klasyfikację wosków według ich pochodzenia i sposobu otrzymywania, a w tabelicy 1 zaprezentowano charakterystykę wosków najczęściej stosowanych do wytwarzania emulsji, w tym: wosków syntetycznych (homopolimerów etylenu, kopolimerów etylenu z octanem winylu (EVA) i kopolimeru etylenu z akrylanem winylu [3]), wosków ziemnych (Montana), roślinnych (Carnauba) [16] oraz wosków naftowych (parafiny, mikrowoski) [8].

Zastosowanie emulsji woskowych [3, 9, 10, 12, 14, 15]

Polerowanie powierzchni twardych

Do nabłyszczania powierzchni twardych (drewna, płyt kamiennych, skór) nadal stosowane są klasyczne środki samopołyskowe, będące emulsjami oleju lub wosku w wodzie. Fazę zdyspergowaną, stałą, stanowią woski naftowe: parafina i cerezyna, oraz woski naturalne: Carnauba, wosk Candelilla i wosk pszczeli. Wyższą trwałość i odporność mechaniczną w stosunku do formulacji klasycznych, czyli tzw. odporność na „przelotowość”, wykazują nowoczesne środki do polerowania, oparte na bazie wodnych emulsji wosków polietylenowych. Produkty te ponadto zapewniają długotrwałe utrzymanie połysku i nie zmieniają barwy podłoża, ze względu na dużą transparentność tworzonych powłok.

Przemysł tekstylny

W przemyśle tekstylnym stosowane są emulsje utlenionych wosków polietylenowych, które pełnią funkcję środka smarowego – zwiększającego trwałość produkowanych nici i redukującego ich zrywanie podczas szycia, a także funkcję komponentu w procesach finalnej obróbki tekstyliów (głównie bawełny i jej mieszanek z włóknami syntetycznymi). Emulsje te polepszają wytrzymałość tkanin, chwyt i odporność na ścieranie. Ponadto różne rodzaje utlenionych wosków polietylenowych i kopolimerów stosowane są w włókiennictwie jako składniki tekstylnych zmiękczaczy (szczególnie do wytwarzania włókien o zwiększonej gęstości).

Wytwarzanie farb drukarskich i tuszy

Do wytwarzania emulsji oraz dyspersji, stosowanych jako doskonałej jakości pasty na bazie rozpuszczalnika lub wody, służą woski polietylenowe oraz woski naturalne o dużej twardości. Produkty te poprawiają odporność na zacieranie i zadrapania, zagęszczają warstewkę farby, dają doskonały poślizg (poprawę współczynnika tarcia) zadrukowanych powierzchni oraz redukują blokowanie poukładanych w sterty, zadrukowanych arkuszy.

Przemysł papierniczy

W przemyśle papierniczym emulsje woskowe znajdują zastosowanie do impregnowania pulpy celulozowej, a także do pokrywania powłoką ochronną papierów przemysłowych, tektury oraz gotowych opakowań na produkty spożywcze. Powlekany papier stosuje się do wyrobu elementów opakowań typu: kubki, talerze oraz pojemniki na mrożone artykuły spożywcze. Emulsje do pokrywania papieru wytwarzane są na bazie wosków – spełniających wymagania sanitarne, takie jak np. przepisy FDA 21 CFR. Firma Sasol Wax produkuje asortyment emulsji do papieru w oparciu o głęboko rafinowane woski naftowe oraz woski z procesu Fischera-Tropscha (tablica 2) [10].

Emulsje polietylenowe stosowane są do wyrobu ciężkich tektur, z użyciem nowoczesnego (szybkiego) sprzętu do powlekania i kalandrowania. Pozwalają one na uzyskanie wysokiego połysku i wytrzymałości mechanicznej papieru,

Tablica 2. Charakterystyka jakościowa emulsji woskowych dla przemysłu papierniczego produkcji Sasol Wax

Nazwa emulsji	Zawartość wody [% (m/m)]	Lepkość dynamiczna (Brookfield) [mPa · s]	pH	Rodzaj zastosowania
HydroWax 215	52÷56	500	6	Do pulpy papierniczej (czystość sanitarna)
HydroWax 213	60÷67	150	6	Do powlekania papieru (czystość sanitarna)
HydroWax 46	38÷42	200	7	Do zaklejania włókien
HydroWax 345	50÷54	600	9	Do zaklejania włókien

a ponadto ułatwiają proces drukowania. Poprawiają również własności barierowe na działanie wody i oleju. Dzięki dobrym właściwościom smarnym, zastosowanie emulsji daje dodatkowe korzyści w postaci wydłużenia życia części zamiennych maszyn papierniczych i drukarskich, a także pozwala na zmniejszenie pylenia w procesach obróbki papieru.

Inne zastosowania

Emulsji polietylenowych używa się w ogrodnictwie do powlekania powierzchni owoców, w celu ich ochro-

ny przed utratą wilgoci, a także w celu nadania im ładnego wyglądu i połysku. Stosowane do ich wytwarzania woski bazowe muszą spełniać przepisy sanitarne przewidziane dla substancji stykających się bezpośrednio lub pośrednio z żywnością (np. regulacje FDA 21 CFR).

Emulsje woskowe służą również jako środki zwiększające lepkość pestycydów oraz środki przeciwpylowe i antyzbrylające do nawozów mineralnych. Innym zastosowaniem emulsji polietylenowych jest wytwarzanie powłokowych środków antykorozyjnych oraz smarów wewnętrznych, ułatwiających wyjmowanie wyprasek z form.

W tablicach 3, 4 i 5 podano charakterystykę emulsji woskowych do różnych zastosowań w przemyśle, produkowanych przez koncerny: BASF [3], Quality Chemical Industries [9] oraz Sumika Chemtex Co. Ltd. [14].

Tablica 3. Właściwości emulsji woskowych wytwarzanych przez koncern BASF

Zastosowanie emulsji	Nazwa emulsji	Wosk bazowy	Zawartość cząstek stałych [%]	pH	Lepkość ISO 2431, kubek 4 mm [s]	Rodzaj emulgatora
Polerowanie podłóg, karoserii samochodowych, obuwia, mebli, przemysł papierniczy i opakowaniowy, wyrób farb i lakierów, pokrywanie metali, szkła i innych materiałów	Poligen WE1	Polietylenowy, utleniony	34÷36	9÷10	20÷36	Niejonowe
	Poligen WE3	Kopolimer etylenu	24÷26	8,5÷9,5	< 85*	-
	Poligen WE4	Polietylenowy, utleniony	20÷22	8,5÷9,5	25÷170	-
	Poligen WE6	Polietylenowy, utleniony	33÷36	7,5÷9,5	20÷60	Niejonowe
	Poligen WE7	Polietylenowy, utleniony	38÷41	9,5÷10,5	20÷100*	Niejonowe
	Poligen WE8 BW	Polietylenowy, utleniony	34÷36	8,5÷10	15÷100	Niejonowe
	Poligen WE9	Polietylenowy, utleniony	34÷36	6,5÷8	20÷40**	Niejonowe
	Poligen MW1	montanowy, estrowy	38÷42	4÷6	około 25	Niejonowe
	Poligen ES 91016	Kopolimer etylenu	22÷26	9÷10,5	12÷100	Niejonowe
	Poligen ES 91020	Polietylenowy, utleniony	śr. 37	śr. 7	12÷100*	Niejonowe
	Poligen ES 91021	Polietylenowy, utleniony	śr. 40	śr. 7	30÷100*	Niejonowe

* ISO 2431, kubek 5 mm

** ISO 2431, kubek 3 mm

Tablica 4. Emulsje woskowe wytwarzane przez Quality Chemical Industries

Zastosowanie emulsji	Nazwa emulsji	Wosk bazowy	Zawartość cząstek stałych [% (m/m)]	pH	Lepkość, kubek 4 mm [s]	Rodzaj emulgatora
Do betonów	Qualiwax C40	Parafina	40 ± 1	4÷5	-	Kationowy
Dla przemysłu włókienniczego, ceramicznego, gumowego, kauczuków, płyt wiórowych	Qualiwax W50	Parafina	50 ± 1	8÷10	15÷20	Niejonowy
Powlekanie papieru, przemysł tekstylny, środki do odlewania form, tusze drukarskie	Qualiwax PE	Polietylen	24÷28	8÷10	-	Niejonowy
Polerowanie podłóg, karoserii, obuwia	Qualiwax CA30	Carnauba	30 ± 1	8÷10	-	Niejonowy

Tablica 5. Emulsje woskowe wytwarzane przez Sumika Chemtex Co. Ltd

Zastosowanie emulsji	Nazwa emulsji	Wosk bazowy/ zawartość etylenu*	Twardość wytwarzanej warstewki**	Tiksotropia***	Stabilność mechaniczna
Laminowanie tworzyw, obróbka finalna papieru i tekstyliów	S-201HQ	Kopolimer etylenu i octanu winylu/H	M÷S	H	Dobra
Środki klejące (<i>adhesives</i>) do różnych zastosowań, laminowanie,	S-400HQ	Kopolimer etylenu i octanu winylu/M	M	H	Doskonała
Laminowanie tworzyw, obróbka finalna papieru i tekstyliów	S-401HQ	Kopolimer etylenu i octanu winylu/H	M÷S	H	Doskonała
Laminowanie tworzyw, obróbka finalna papieru i tekstyliów	S-408HQE	Kopolimer etylenu i octanu winylu/H	S	M	Dobra
Efektywne pokrywanie materiałów porowatych	S-470HQ	Kopolimer etylenu i octanu winylu/M	M	L	Dobra

* Zawartość etylenu: M – średnia, H – wysoka

** Twardość wytwarzanej warstewki (filmu): S – miękka, M – średnia

*** Tiksotropia: (zmiennosc płynności emulsji): L – niska, M – średnia, H – wysoka

Emulgatory [1, 5, 13]

Do wytwarzania emulsji woskowych stosowane są emulgatory anionowe, kationowe oraz niejonowe. Wśród najczęściej wykorzystywanych emulgatorów anionowych są wielkocząsteczkowe kwasy alkilosulfonowe, alkilobenzosulfonowe, oksyalkilenowane kwasy tłuszczowe i ich sole; wśród emulgatorów kationowych – alkiloaminy, polioksyalkiloaminy oraz amidy, powstające w reakcji tych amin z wielkocząsteczkowymi kwasami tłuszczowymi. Znajdujące się w powszechnym użyciu emulgatory niejonowe to oksyetylenowane, nasycone i nienasycone alkohole tłuszczowe, etery polioksyetylenoglikoli syntetycznego alkoholu tłuszczowego, etery polioksyetylenowe nasyconych i nienasyconych alkoholi tłuszczowych, estry wielkocząsteczkowych kwasów tłuszczowych i alkoholi wielowodorotlenowych oraz estry polialkilenoglikoli i wielkocząsteczkowych kwasów tłuszczowych. Emulgatory niejonowe nowej generacji to blokowe kopolimery tlenku etylenu i tlenku propylenu.

Wybór rodzaju emulgatora do wytwarzania emulsji woskowych zależy od rodzaju stosowanych wosków bazowych, a także od ich zawartości w emulsji. Głównym wyzwaniem w rozwoju technologii produkcji emulsji polietylenowych jest uzyskanie ich wysokiej stabilności; jest to szczególnie trudne w formułowaniu środków o zawartości powyżej 25% wosków. Eksperymenty z podstawowym rodzajem etoksyetylowanych środków powierzchniowo-czynnych: nonylofenoli i alkoholi tłuszczowych – dają na ogół dobre rezultaty. Emulsje polietylenowe wytworzone przy pomocy etoksyetylowanych alkoholi tłuszczowych są zwykle bardziej stabilne niż wytworzone z innymi strukturami hydrofobowymi.

Stopień etoksytacji, czyli ilość cząsteczek tlenku etylenu (EO) w cząsteczce emulgatora niejonowego w istotny sposób wpływa na jego działanie. Jak stwierdzono [1], w przypadku wytwarzania emulsji stosowanych do polerowania podłóg, dla formułacji zawierających 20% cząstek stałych uzyskiwano kryteria stabilności dość łatwo,

natomiast przy zawartościach cząstek stałych rzędu 25% jedynie emulsje wytwarzane z użyciem oksyetylowanego alkoholu tłuszczowego, zawierającego 20 moli tlenu etylenu w cząsteczce, wykazywały zadowalającą stabilność.

Przy wyborze i stosowaniu emulgatorów należy brać pod uwagę również lepkość oraz stabilność lepkości wytworzonej emulsji. W tablicy 6 przedstawiono wpływ rodzaju i zawartości zastosowanego wosku bazowego na lepkość dynamiczną wytwarzanych emulsji. Dane te pokazują również, że dla tego samego rodzaju i tej samej zawartości zastosowanego wosku bazowego, na lepkość uzyskanej emulsji znacząco wpływa rodzaj użytego emulgatora.

W emulsjach o lepkościach powyżej 100 mPa·s, wytworzonych na bazie kopolimerów i zawierających dużą koncentrację cząstek stałych, może wystąpić zjawisko

zagęszczenia, czyli utraty płynności. Zjawisko to może zachodzić w całej objętości emulsji – bez objawów koagulacji i flotacji [1]. Konieczne staje się wówczas zwiększenie zawartości surfaktantu w tej emulsji.

W tablicy 7 przedstawiono właściwości wodnych emulsji kopolimeru etylenu i kwasu akrylowego, uzyskanych przy zastosowaniu różnych zawartości emulgatora, tj. polioksyetylenowanego nonylofenolu. Wraz ze wzrostem koncentracji emulgatora następował widoczny efekt zmniejszania rozmiaru cząstek stałych (mierzony metodą spektroskopii fotonowej) oraz wzrostu przepuszczalności 1-procentowego roztworu emulsji (mierzonej wiązką światła o długości 600 nm).

Ważnym elementem uzyskania stabilnej lepkości emulsji woskowych jest wskaźnik pH. Optymalny zakres war-

Tablica 6. Wpływ zawartości emulgatora na lepkość emulsji

Rodzaj wosku	Emulgator	Zawartość emulgatora na wosk/na emulsję [% (m/m)]	Zawartość wosku [% (m/m)]	Lepkość [mPa·s]
Kopolimer etylenu i kwasu akrylowego	Eter polioksyetyleno- (20 EO) oleinowy	20/8	40	143
		20/7	35	30
		17/6,8	40	65
	Polioksyetylenowany (20 EO) alkohol tłuszczowy	20/7	35	19
17/5,1		30	13	
Homopolimer tlenu etylenu, utleniony, wysokiej gęstości	Polioksyetylenowany nonylofenol (9,2÷10 EO)	23/9,2	40	65
		20/7	35	17

Tablica 7. Wpływ zawartości emulgatora na właściwości wytwarzanych emulsji

Komponenty	Skład emulsji [% (m/m)]	Zawartość emulgatora [% (m/m)]	pH	Przepuszczalność 600 nm [%]	Średni rozmiar cząstki [μ]
Kopolimer etylenu i kwasu akrylowego	40	5	9,9	10	0,082
Nonylofenol (9,2÷10 EO)	5÷10	8	9,8	56	0,046
KOH	0,85	10	9,7	58	0,030
NaCl	0,3				
Woda do 100%	109÷126				

Tablica 8. Wpływ wartości pH na właściwości wytwarzanych emulsji

Komponenty	Skład emulsji [% (m/m)]	Zawartość KOH [% (m/m)]	pH	Przepuszczalność 600 nm [%]	Średni rozmiar cząstki [μ]
Kopolimer etylenu i kwasu akrylowego	40	0,60	9,3	Poniżej 1	0,132
Nonylofenol (9,2÷10 EO)	8	0,70	9,4	Poniżej 1	0,122
KOH	0,6÷0,95	0,85	9,8	58	0,046
NaCl	0,3	0,95	9,9	59	0,040
Woda do 100%	114				

tości pH leży pomiędzy 9,1 a 9,5. Przy pH powyżej 9,5 emulsja samoistnie wykazuje tendencję do zagęszczania w procesie magazynowania. Dla emulsji woskowej o konkretnym składzie (ta sama zawartość wosku i emulgatora),

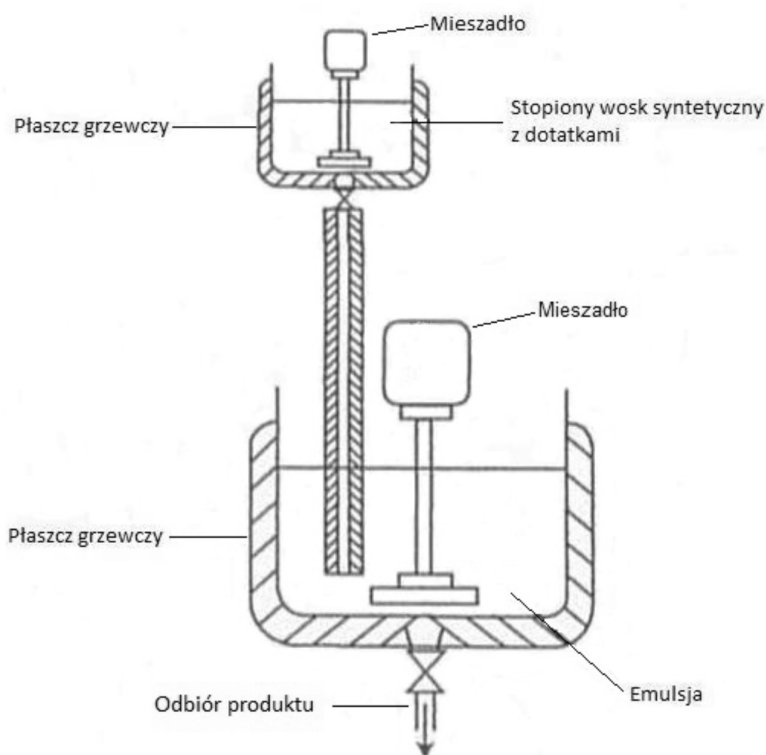
poprzez zmianę zawartości KOH i tym samym zmianę wartości pH, można zdecydowanie zmienić przepuszczalność światła oraz wymiar cząstek stałych emulsji, co ilustrują dane zamieszczone w tablicy 8 [1].

Metody wytwarzania emulsji woskowych [1, 2, 4, 7]

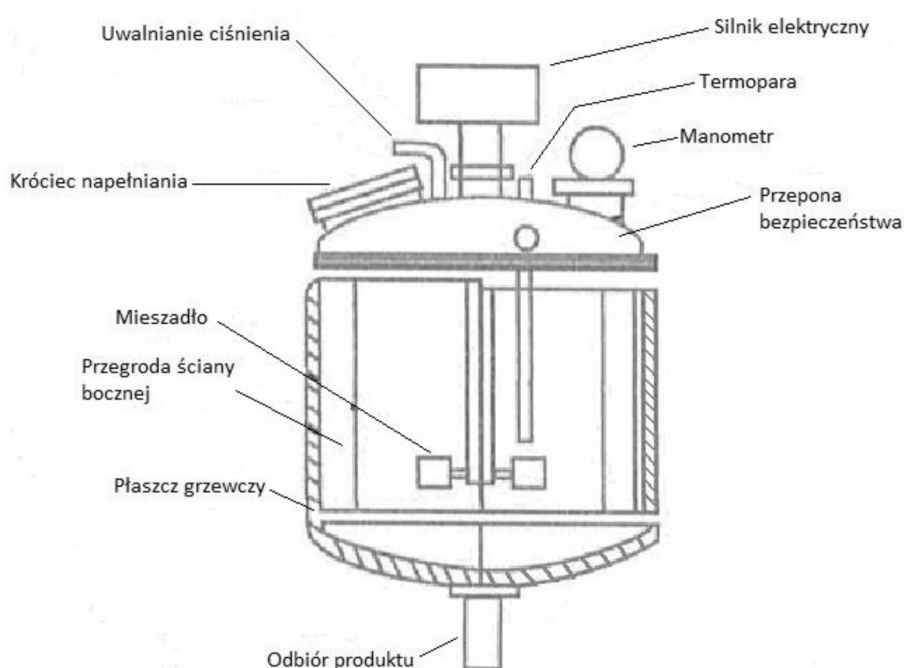
Istnieją dwie główne metody okresowego wytwarzania emulsji na bazie wosków syntetycznych: metoda z zastosowaniem ciśnienia atmosferycznego oraz metoda ciśnieniowa.

„**Metoda atmosferyczna**” stosowana jest głównie do sporządzania emulsji w oparciu o łatwo emulgujące, utlenione woski polietylenowe [4]. Polega ona na stopieniu wosku z dodatkiem jednego emulgatora w osobnym zbiorniku, poprzez podgrzanie go do wymaganej temperatury (najczęściej od 125 do 130°C). Następnie mieszanę tę powoli wlewa się do właściwego mieszalnika, w którym znajduje się odpowiednia ilość wody zawierającej pozostałe emulgatory i dodatki, podgrzanej do temperatury 95÷98°C. Podczas dozowania wosku, woda jest mieszana na tyle intensywnie, aby w objętości mieszalnika tworzyły się małe wiry. Najlepsze efekty dyspergowania osiąga się wlewając wosk do wody poprzez rurę usytuowaną bliżej ścianki mieszalnika, obok tworzącego się wiru. Dozowanie wosku można następować bezpośrednio na powierzchnię cieczy, lub do wnętrza fazy wodnej. Po zakończeniu procesu uzyskaną emulsję należy schłodzić do temperatury pokojowej, stosując efektywny, zewnętrzny wymiennik ciepła (np. spiralną chłodnicę wodną lub wymiennik płytowy). Szybkie schłodzenie zapewnia uzyskanie odpowiedniej stabilności wytworzonej emulsji woskowej. Proces emulgowania w warunkach ciśnienia atmosferycznego przedstawiono na rysunku 2 [1].

Metoda ciśnieniowa może być realizowana w sposób okresowy i ciągły; przy czym wytwarzanie emulsji sposobem okresowym może się odbywać metodą bezpośrednią lub pośrednią.



Rys. 2. Schemat wytwarzania emulsji – metoda atmosferyczna



Rys. 3. Schemat wytwarzania emulsji – metoda ciśnieniowa

W metodzie bezpośredniej należy wlać wodę do naczynia ciśnieniowego oraz rozpocząć mieszanie i podgrzewanie. Następnie należy dodać pozostałe składniki, zamknąć szczelnie naczynie i kontynuować podgrzewanie. W zależności od rodzaju zastosowanych wosków syntetycznych oraz dodatków, parametry procesu emulgowania wynoszą:

- temperatura – od 110 do 150°C,
- czas mieszania – od 10 do 30 minut.

Wytworzoną emulsję należy szybko schłodzić – najlepiej przy pomocy zewnętrznego wymiennika ciepła. Proces emulgowania w warunkach podwyższonego ciśnienia przedstawiono na rysunku 3 [1].

Metoda pośrednia jest podobna do metody bezpośredniej, z wyjątkiem sposobu dozowania wody. W pierwszym etapie do naczynia ciśnieniowego należy wlać część z przewidzianej ilości wody oraz rozpocząć mieszanie i dozowanie pozostałych składników. Następnie naczynie należy szczelnie zamknąć i rozpocząć podgrzewanie do wymaganej temperatury emulgowania. Po odpowiednim czasie mieszania, do wytworzonego koncentratu emulsji należy dodać pozostałą część wody (uprzednio podgrzanej do odpowiedniej temperatury w osobnym zbiorniku ciśnieniowym). Po kolejnym okresie mieszania gotową emulsję schładza się szokowo – tak jak w metodzie bezpośredniej.

Podsumowanie

W ramach projektu Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka 2007–2013, Priorytet 1 *Badania i rozwój nowoczesnych technologii*, w Instytucie Nafty i Gazu realizowany jest projekt pt.: *Innowacyjne technologie wytwarzania mikroemulsji woskowych do specjalistycznych zastosowań w gospodarce*. Istotą tego projektu jest opracowanie technologii produkcji, a więc dobór składu i parametrów procesowych kilku rodzajów mikroemulsji woskowych wysokiej jakości, przeznaczonych dla zaawansowanych technologii oraz specjalistycznych aplikacji w przemyśle, w tym:

- do impregnacji płyt wiórowych, drewna, włókien i tkanin,
- do ochronnego pokrywania oraz nabłyszczania powierzchni tworzyw naturalnych i sztucznych, w tym papieru i tektury,
- do zastosowań wymagających wysokiej czystości chemicznej produktów, tj. w przemyśle kosmetycznym,

Generalnie, w metodzie bezpośredniej zastosowanie znajdują emulgatory niejonowe, natomiast w pośredniej lepsze rezultaty uzyskuje się stosując emulgatory anionowe i kationowe [7].

Metody okresowe są mniej wydajne niż metoda ciągła, natomiast dają one możliwość powtórnego przerobienia nieudanych szarż emulsji.

Metoda ciśnieniowa ciągła wytwarzania emulsja została opracowana w latach 60. ub. wieku przez koncern Gaulin Corporation [2]. W metodzie tej, do homogenizatora o specjalnej konstrukcji wchodzi dwa strumienie surowców: stopiony w osobnym zbiorniku wosk, z emulgatorami rozpuszczalnymi w oleju, oraz woda, wraz z rozpuszczalnymi w niej emulgatorami. Wosk dozowany jest poprzez dyszę do komory homogenizatora, natomiast woda dozowana jest poprzez wymiennik ciepła do komory – w taki sposób, aby opływać strumień wosku. Tworzący się tym sposobem premiks jest następnie homogenizowany pod ciśnieniem od 180 do 300 barów. Wytworzona emulsja jest schładzana w wymienniku płytowym i magazynowana w zbiorniku produktu. Z dwóch wielkości strumieni podawanych do homogenizatora tylko jeden z nich podlega regulacji, gdyż homogenizator działa jak pompa wyporowa i dobiera drugi składnik na zasadzie różnicy pomiędzy ilością dozowaną, a całkowitą wielkością zadaną.

farmaceutycznym, a także w kontakcie ze środkami spożywczymi.

W niniejszym artykule przedstawiono stan wiedzy w zakresie tworzenia emulsji woskowych. Emulsje, a właściwie mikroemulsje woskowe II generacji, wytwarzane w oparciu o różnego rodzaju woski syntetyczne, charakteryzujące się wysoką stabilnością i doskonałymi parametrami użytkowymi, znajdują powszechne zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu – szczególnie w zaawansowanych technologicznie i technicznie procesach wytwórczych.

Ze względu na wysoką temperaturę topnienia wosków syntetycznych, uzyskanie emulsji II generacji wymaga zastosowania metod ciśnieniowych, przy czym mogą to być metody okresowe – gdzie proces emulgowania przebiega w mieszalniku ciśnieniowym, lub ciągłe – z zastosowaniem homogenizatora o odpowiedniej budowie, przystosowanego do pracy w temperaturze powyżej 100°C.

Artykuł nadesłano do Redakcji 5.05.2011 r. Przyjęto do druku 29.06.2010 r.

Recenzent: dr Michał Krasodomski, prof. INiG

Literatura

- [1] A-C® Performance Additives, Water-based Emulsions, http://www.plastosel.com/Honeywell_AC_Gen001/honeywell_133209.pdf
- [2] APV. Process Bulletin – Wax Emulsions. http://www.apv.com/pdf/technicalinfo/PB_Wax_Emulsions7_2008.pdf
- [3] BASF: *Waxes and wax emulsions for industrial applications*, http://www.veredhungskemikalien.basf.de/ev-wcms-in/internet/en_GB/function/conversiens/publish/upload/EV/EV5
- [4] Becker J.R.: *Crude Oil Waxes, Emulsions and Asphaltenes*. PennWell Publ. Co., Tulsa, US, 1997.
- [5] Flick E.W.: *Emulsifying agents: an industrial guide*. Noyes Publications, New Jersey, US, 1990.
- [6] GTL prospects, Oil and Gas Journal, marzec 2005.
- [7] MARCUS Oil & Chemical. *Products: Applications. Wax to water emulsification*. http://www.marcusoil.com/applications_wax.html
- [8] Mozes Gy: *Paraffin Products, Properties, Technologies, Applications*. Akademiai Kiado, Budapest 1982.
- [9] Quality Chemical Industries. *Wax Emulsions*. <http://www.qciindia.com/wax-emulsions.html>
- [10] Sasol Wax. *Paper and packaging*. <http://www.sasolwax.com/en/Applications/Industrial+Waxes/Pape>
- [11] Sayers R.: *Wax, An Introduction*. European Wax Federation Gentry, 1982.
- [12] *Selected Formulary Book on Petroleum, Lubricants, Fats, Polishoes, Glass, Ceramics, Nitrogenous Fertilizers, Emulsions, Leather and Insecticides*. NPCS Delhi, India 2006.
- [13] Stauffer C.C.: *Emulgatory*. WNT, Warszawa 2001.
- [14] Sumika Chemtex Co. Ltd. *Functional Polymers Division, Emulsions Group – Application List*. http://www.chemtex.co.jp/english/division/emulsion/product_grade
- [15] *The Compete Book on Emulsifiers with Uses, Formulae and Processes*. NPCS Delhi, India 2003.
- [16] Warth A.: *The Chemistry and Technology of Waxes*. Reinhold Publishing Corp., 1960.



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 wielokolaboratoryjnej.

ZAKŁAD OLEJÓW, ŚRODKÓW SMAROWYCH I ASFALTÓW

- opracowanie i modyfikacja technologii wytwarzania:
 - olejów podstawowych (bazowych),
 - środków smarowych: olejów przemysłowych, silnikowych i smarów plastycznych,
 - wosków naftowych (parafin i mikrowosków), wosków i kompozycji specjalnych oraz emulsji woskowych,
 - dodatków stosowanych podczas wydobycia oraz transportu ropy naftowej i gazu ziemnego: inhibitorów korozji, inhibitorów parafin, inhibitorów hydratów, inhibitorów hydratów i korozji, deemulgatorów oraz inhibitorów oporów przepływu ropy naftowej,
 - asfaltów drogowych i przemysłowych,
 - olejów technologicznych do obróbki metali: emulgujących i nieemulgujących,
 - niskokrzepnących płynów do chłodnic i spryskiwaczy samochodowych;
- specjalistyczne badania oraz ocena właściwości fizykochemicznych i użytkowych:
 - środków smarowych: olejów przemysłowych, silnikowych i smarów plastycznych,
 - wosków naftowych, wosków specjalnych oraz kompozycji i emulsji woskowych,
 - asfaltów drogowych przemysłowych oraz emulsji asfaltowych, roztworów i mas asfaltowych oraz innych specyfików asfaltowych,
 - 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

Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków

Telefon: 12 617-74-32

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

E-mail: stefan.ptak@inig.pl