

Joanna Karaś, Jarosław Molenda, Andrzej Urbański
Instytut Technologii Eksploatacji, Państwowy Instytut Badawczy w Radomiu

Metoda diagnostyki ilości oleju przeciekowego w eksploatowanych, wodno-olejowych emulsjach chłodząco-smarujących

Wstęp

Współcześnie realizowane metody obróbki ubytkowej elementów z metali i ich stopów (np. frezowanie, toczenie) wymagają stosowania odpowiednich czynników chłodzących, które dodatkowo tworzą efektywne medium smarowe, przeciwdziałające zużyciu narzędzia skrawającego. Powszechnie stosowane są wodno-olejowe emulsje chłodząco-smarujące, które – optymalnie dobrane dla danego rodzaju obróbki i obrabianego materiału – mogą w znacznym stopniu zmniejszyć zużycie narzędzi; przy jednoczesnym wzroście szybkości skrawania i jakości obrabianych powierzchni [2].

Stosowane w technice emulsje przygotowuje się poprzez wymieszanie wody z koncentratami olejowymi, zawierającymi dodatki uszlachetniające oraz emulgatory. Najczęściej stosowanymi olejami są oleje naftowe, natomiast pakiety dodatków zawierają inhibitory korozji, dodatki poprawiające właściwości smarne, dodatki biobójcze, dodatki przeciwpienne oraz jonowe lub niejonowe emulgatory. W trakcie eksploatacji, właściwości użytkowe oraz ekologiczne tego typu cieczy ulegają pogorszeniu [1], co negatywnie wpływa na proces obróbkowy, a tym samym na jakość wytwarzanych detali. Jednym z czynników mających wpływ na zmianę parametrów eksploatacyjnych emulsji chłodząco-smarujących jest olej, który przedostaje się do niej z układów smarowania obrabiarek [5, 7, 9], zwany olejem przeciekowym. Obecność tego oleju w emulsjach chłodząco-smarujących obniża ich

stabilność i sprzyja rozwojowi mikroorganizmów [11]. W związku z powyższym, konieczne jest monitorowanie ilości oleju przeciekowego w emulsjach chłodząco-smarujących podczas ich użytkowania, co umożliwi ocenę stanu eksploatacyjnego emulsji, a w konsekwencji zakwalifikowanie ich do uzdatniania lub utylizacji [4, 10].

Celem badań było opracowanie i zweryfikowanie prostej, możliwej do zastosowania w warunkach przemysłowych procedury analitycznej, umożliwiającej oznaczenie oleju przeciekowego w wodno-olejowych emulsjach chłodząco-smarujących, co istotnie rozszerzy możliwości diagnostyczne stanu eksploatacyjnego płynów obróbkowych nowej generacji.

Całkowitą zawartość oleju w emulsji wyznacza się metodą pomiaru objętości, zgodnie z normą DIN 51368. Problemem natomiast jest ocena ilości oleju wprowadzanego do cieczy chłodzącej wraz ze świeżą emulsją. Podjęte badania miały na celu określenie możliwości wyznaczenia tego parametru metodą miareczkową. Wykorzystano przy tym fakt, że w skład koncentratu wchodzi substancje zasadowe, łatwe do oznaczenia metodą alkacymetryczną [6].

Założono również, że zachodzące w trakcie eksploatacji zmiany stosunku stężenia oleju mineralnego, pochodzącego z koncentratu, do stężenia składnika zasadowego są w przybliżeniu pomijalne.

Metodyka oznaczania

Ilość oleju przeciekowego w emulsji określa się jako różnicę pomiędzy całkowitą, zmierzoną zawartością oleju

w eksploatowanej emulsji, a zawartością oleju pochodzącego z koncentratu.

Jak już wspomniano, czynnikiem chłodzącym podczas obróbki jest emulsja rozcieńczana wodą i z tego względu konieczne było opracowanie metody oceny rzeczywistej ilości wprowadzonego z nią oleju mineralnego.

Procedura analityczna, pozwalająca określić zawartość oleju przeciekowego w badanej emulsji, polega zatem na przeprowadzeniu następujących czynności:

- wyznaczeniu współczynnika miareczkowania emulsji sporządzonej z określonego koncentratu,
- wyznaczeniu współczynnika deemulgowania emulsji sporządzonej z określonego koncentratu,
- deemulgowaniu eksploatowanej emulsji kwasem siarkowym i określeniu całkowitej ilości oleju,
- miareczkowaniu eksploatowanej emulsji kwasem solnym, w celu określenia stężenia koncentratu w badanej emulsji,
- obliczeniu zawartości oleju przeciekowego; z różnicy pomiędzy całkowitą zawartością oleju w emulsji, a zawartością oleju pochodzącego z koncentratu [12].

Aby określić stężenie koncentratu w przygotowanej kompozycji emulsyjnej, w pierwszym etapie wyznaczono współczynnik miareczkowania dla danego koncentratu. W tym celu sporządzono trzy emulsje wzorcowe, o stężeniu: 2,5%, 5% i 10% (V/V) koncentratu w wodzie destylowanej (wzorcowe emulsje muszą być wykonane z takiego samego koncentratu, jaki był użyty do sporządzania badanej cieczy chłodząco-smarującej pobranej z obrabiarki). Następnie do kolby stożkowej o pojemności 300 cm³ odmierzone 100 cm³ badanej emulsji i miareczkowano 1,0 M kwasem solnym, wobec kilku kropel wskaźnika alkacymetrycznego – przygotowanego uprzednio poprzez rozpuszczenie 0,1 g czerwieni fenolowej w 50 cm³ alkoholu etylowego, a następnie przesączenie i uzupełnienie wodą destylowaną do 100 cm³. Miareczkowanie kończono, gdy nastąpiło zobojętnienie alkalicznej emulsji, czemu towarzyszy zmiana zabarwienia cieczy z koloru czerwonego na bezbarwny, mleczny. Po zmiareczkowaniu sporządzono wykres zależności stężenia koncentratu w emulsji wzorcowej, od ilości kwasu solnego zużytego na jej zmiareczkowanie. Następnie wyznaczono równanie regresji liniowej dla zbioru wyników miareczkowań emulsji wzorcowych (wykorzystując program MS Excel) i odczytano (z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku) współczynnik kierunkowy wyznaczonej prostej, przechodzącej przez początek układu współrzędnych. Współczynnik ten wykorzystywano w dalszych obliczeniach jako współczynnik miareczkowania (*a*), wyrażany w [%/cm³].

Kolejnym etapem procedury analitycznej, dotyczącej oznaczania zawartości oleju przeciekowego w emulsjach

wodno-olejowych, było wyznaczenie współczynnika deemulgowania. W tym celu wykorzystano sporządzone emulsje wzorcowe, o stężeniach: 2,5%, 5% i 10% (V/V) koncentratu w wodzie destylowanej. Po 100 cm³ każdej z przygotowanych emulsji (dobrze wymieszanej) umieszczano oddzielnie w kolbach o pojemności 130 cm³, zgodnie z wymaganiami normy DIN 51368 [3]. Kolby uzupełniano do kreski zerowej 55-procentowym kwasem siarkowym i zawartość mieszano, a następnie termostatowano w suszarce w temperaturze 95 ± 2°C, w czasie 8 godzin. Po tym czasie kolby schładzano do temperatury pokojowej i na skali (umieszczonej na szyjce kolby) odczytywano ilość wydzielonego oleju. Odczytaną objętość odniesiono do całkowitej objętości emulsji poddanej deemulgowaniu, podając wynik w procentach objętościowych [% (V/V)]. Następnie sporządzono wykres zależności zawartości koncentratu, zastosowanego do przygotowania emulsji wzorcowej, od ilości oleju wydzielonego podczas deemulgowania emulsji wzorcowej. Analogicznie jak poprzednio, wyznaczono równanie regresji liniowej funkcji trendu, przechodzącej przez początek układu współrzędnych, a następnie odczytano (z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku) współczynnik kierunkowy tej prostej. Wartość tę wykorzystywano w dalszych obliczeniach jako bezwymiarowy współczynnik deemulgowania (*b*).

Deemulgowanie pobranej z obrabiarki emulsji za pomocą kwasu siarkowego oraz określenie całkowitej ilości oleju rozpoczęto od wiania 100 cm³ dobrze wymieszanej badanej emulsji do kolby o pojemności 130 cm³ [3]. Kolbę uzupełniono do kreski zerowej 55-procentowym kwasem siarkowym. Następnie kolbę zamknięto korkiem ze szlifem i jej zawartość wymieszano. Kolbę wraz z zawartością termostatowano w suszarce w temperaturze 95 ± 2°C, w czasie 8 godzin. Po tym czasie kolbę schłodzono do temperatury pokojowej i odczytano na jej skali ilość wydzielonego oleju (odczyt stanowi łączną zawartość oleju z koncentratu oraz oleju przeciekowego) oraz określono ją w procentach objętościowych.

Miareczkowanie eksploatowanej emulsji kwasem solnym, w celu określenia stężenia oleju pochodzącego z koncentratu, przeprowadzono w następujący sposób: do kolby stożkowej o pojemności 300 cm³ odmierzano 100 cm³ badanej próbki, następnie dodawano 1 cm³ roztworu wskaźnika (tj. czerwieni fenolowej – przygotowanej według wcześniej opisanego sposobu) i miareczkowano 1,0 M kwasem solnym; do zmiany zabarwienia wskaźnika z czerwonego na mleczny. Na podstawie objętości kwasu solnego odczytanej z biurety wyznaczono stężenie koncentratu w emulsji [w % (V/V)], które jest iloczynem objętości (cm³) 1,0 M HCl zużytego

na zmiareczkowanie badanej próbki oraz wyznaczonego wcześniej współczynnika miareczkowania (a) [$\text{w \%}/\text{cm}^3$].

Wyznaczona wartość stężenia koncentratu w emulsji jest podstawą do określenia zawartości procentowej oleju znajdującego się w emulsji i pochodzącego z koncentratu. Zawartość oleju wynikająca ze stężenia koncentratu w badanej emulsji jest ilorazem procentowego udziału koncentratu w emulsji [w \% (V/V)] i wartości bezwymiarowego współczynnika deemulgowania (b).

Ostatecznie zawartość oleju przeciekowego w badanej emulsji oblicza się jako różnicę między całkowitą zawarto-

ścią procentową oleju w emulsji, wyznaczoną w procesie deemulgowania 55-procentowym kwasem siarkowym, a zawartością oleju pochodzącego z koncentratu w emulsji. Zawartość oleju przeciekowego w emulsjach wyraża się w $\%$ (V/V).

Przydatność scharakteryzowanej procedury badawczej do oceny ilości oleju przeciekowego w eksploatowanych emulsjach chłodząco-smarujących zweryfikowano na przykładzie dwóch kompozycji: sporządzonych z koncentratu Emulgoł ES-12 (prod. Orlen Oil) i Oak Kool 315 (prod. Statoil).

Weryfikacja procedury badawczej

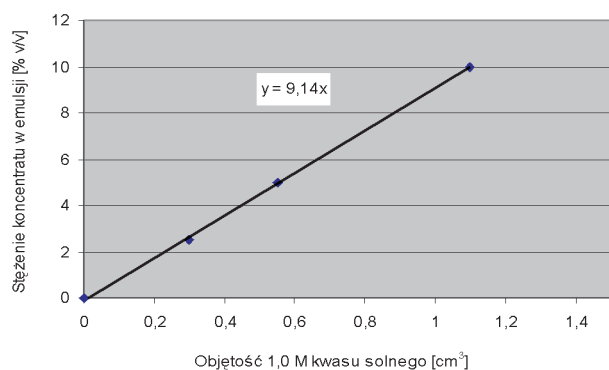
W celu oceny przydatności diagnostycznej opisanej procedury badawczej przeprowadzono oznaczanie oleju przeciekowego w dwóch różnych emulsjach.

Do badań pobrano z eksploatacji dwie próbki wodno-olejowych cieczy chłodząco-smarujących, stosowanych w obrabiarkach w różnych przedsiębiorstwach. Każdej emulsji nadano nazwy identyfikacyjne: emulsja N (otrzymana z koncentratu półsyntetycznego Oak Kool 315) i emulsja E (otrzymana z koncentratu mineralnego Emulgoł ES-12). Powyższe emulsje różniły się czasem eksploatacji, rodzajem obróbki oraz składem chemicznym. Emulsja E była stosowana w procesie szlifowania; jej próbkę pobrano po dwóch miesiącach eksploatacji, natomiast emulsja N pochodziła z frezowania, po czterech miesiącach użytkowania.

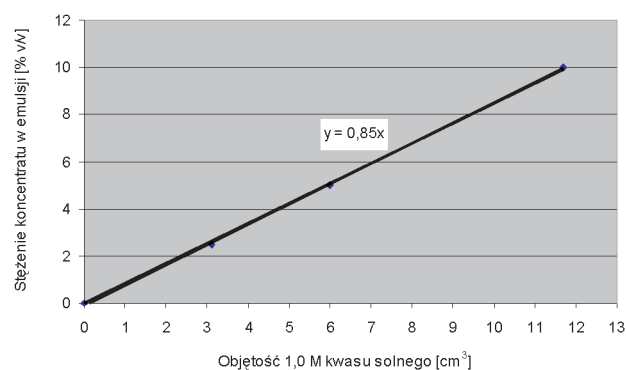
Przy wyznaczaniu zawartości oleju przeciekowego w emulsji N i emulsji E najpierw wyznaczono współczynniki miareczkowania, co zrealizowano zgodnie z metodyką podaną we wcześniejszym opisie. Na podstawie uzyskanych wartości sporządzono wykresy przedstawiające zależność stężenia koncentratu w emulsji N i emulsji E, od ilości 1,0 M kwasu solnego, użytego do zobojętnienia

emulsji wzorcowych (pokazane na rysunku 1). Następnie wyznaczono równanie funkcji regresji, opisującej linię trendu, które ma postać: $y = 0,85 \cdot x$ (dla emulsji N) oraz $y = 9,14 \cdot x$ (dla emulsji E), po czym odczytano współczynniki kierunkowe wyznaczonych prostych, określane jako współczynniki miareczkowania. Dla emulsji N współczynnik miareczkowania $a = 0,85$ [$\%/ \text{cm}^3$], natomiast dla emulsji E współczynnik $a = 9,14$ [$\%/ \text{cm}^3$].

W celu wyznaczenia współczynników deemulgowania, dla emulsji N i emulsji E postępowano zgodnie z metodyką podaną wcześniej. Na podstawie uzyskanych wartości sporządzono wykresy (rysunek 2) przedstawiające zależność stężenia koncentratu w emulsji N i emulsji E od ilości wydzielonego oleju z emulsji wzorcowych oraz wyznaczono równanie funkcji regresji linii trendu dla punktów pomiarowych, w postaci $y = 2,46 \cdot x$ (dla emulsji N) i $y = 1,1 \cdot x$ (dla emulsji E). Następnie odczytano współczynniki kierunkowe wyznaczonych prostych, które wynoszą 2,46 (dla emulsji N) i 1,1 (dla emulsji E), i są jednocześnie współczynnikami deemulgowania (b), wykorzystywanymi podczas dalszych obliczeń.

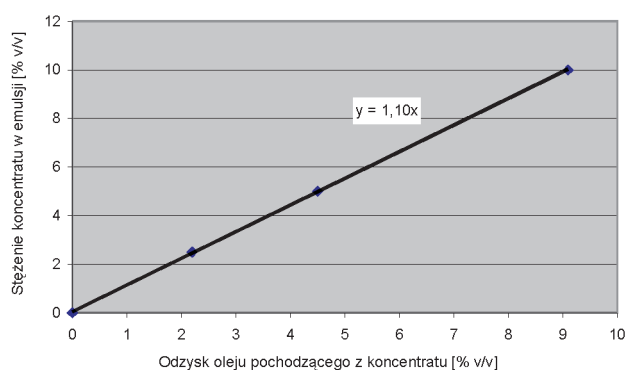


a)

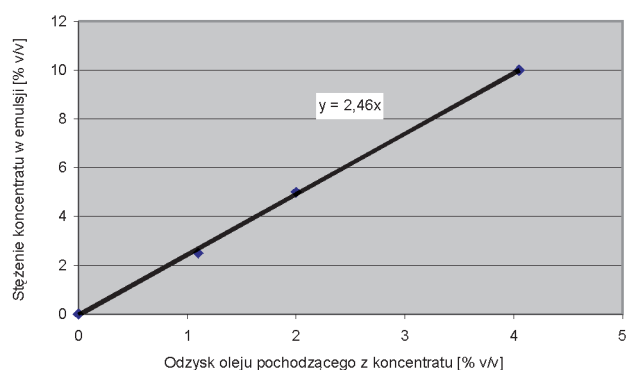


b)

Rys. 1. Zależność stężenia koncentratu w emulsji wzorcowej od 1,0 M kwasu solnego użytego do miareczkowania: a) emulsja E, b) emulsja N



a)



b)

Rys. 2. Zależność stężenia koncentratu w emulsji wzorcowej od objętości oleju wydzielonego podczas deemulgacji emulsji wzorcowej: a) emulsja E, b) emulsja N

Deemulgowanie eksploatowanej emulsji N i emulsji E przeprowadzono zgodnie z procedurą podaną wcześniej. Dla poszczególnych badanych emulsji uzyskano wyniki, których przykład pokazano w tabelicy 1.

Dla każdej emulsji wykonano po pięć pomiarów, a następnie wyniki uzyskanych serii pomiarowych uśredniono. Na podstawie przeprowadzonych badań obliczono średnią zawartość oleju przeciekowego w poszczególnych emulsjach. Emulsja N zawierała 0,16% (V/V), a emulsja E zawierała 0,33% (V/V) oleju przeciekowego.

Wyniki badań, wraz z rezultatami obróbki statystycznej [8], zestawiono w tabelicy 2.

W przypadku wyników przeprowadzonych badań uzyskano wartości odchylenia standardowego dla Emulsji E – 0,0114,

a dla emulsji N – 0,0140. Obliczone wartości odchylenia standardowego dla wykonanych pomiarów świadczą o zadowalającej precyzji badań. Błędy losowe, które pojawiają się podczas oznaczeń, są wypadkową błędów związanych z miareczkowaniem, wysoleniem i zaokrągleniami obliczeń matematycznych. Dolna granica wykrywalności oleju przeciekowego według powyższej metody wynosi 0,1% (V/V).

Przedstawioną procedurę badawczą z powodzeniem można zastosować do oznaczania stężeń koncentratu w emulsjach eksploatowanych sporządzonych z koncentratów mineralnych i półsyntetycznych, a uzyskiwane wyniki mogą być podstawą do podjęcia odpowiednich zabiegów regeneracyjnych, mających wpływ na poprawę jakości stosowanych emulsji.

Tablica 1. Przykładowe wyniki pomiarów koniecznych do określenia zawartości oleju przeciekowego w badanych, wodno-olejowych cieczach chłodząco-smarujących

Parametr	Emulsja E	Emulsja N
Stężenie koncentratu emulsji [% (V/V)]	4,25	8,12
Zawartość oleju wynikająca ze stężenia koncentratu w emulsji [% (V/V)]	1,73	7,38
Sumaryczna zawartość oleju w emulsji [% (V/V)]	1,90	8,70
Ilość oleju przeciekowego w emulsji [% (V/V)]	0,17	0,32

Tablica 2. Wyniki oznaczenia zawartości oleju przeciekowego w badanych, wodno-olejowych cieczach chłodząco-smarujących oraz ich obróbka statystyczna

Lp.	Wyniki pomiarów ilości oleju przeciekowego w emulsji [% (V/V)]		Średnia arytmetyczna		Odchylenie standardowe	
	Emulsja E	Emulsja N	Emulsja E	Emulsja N	Emulsja E	Emulsja N
1.	0,16	0,33	0,16	0,33	0,0114	0,0140
2.	0,16	0,33				
3.	0,17	0,32				
4.	0,15	0,34				
5.	0,18	0,35				

Podsumowanie

Racjonalna gospodarka cieciami chłodząco-smarującymi wymaga odpowiedniej analityki, dzięki której będzie oceniana jakość cieczy w trakcie eksploatacji. Stężenie koncentratu w emulsji oraz obecność oleju przeciekowego są ważnymi parametrami oceny stanu eksploatacyjnego cieczy chłodząco-smarującej. Przedstawiona metoda oznaczania zawartości oleju przeciekowego w wodno-olejowych cieczach chłodząco-smarujących umożliwi ocenę jakości cieczy, a tym samym stanowić będzie metodę kwalifikacji emulsji do odpowiednich zabiegów regeneracyjnych, umożliwiających dalszą ich eksploatację w procesie ob-

róbkowym. Opracowana procedura badawcza stanowi stosunkowo proste narzędzie analityczne, umożliwiające ocenę ilości oleju przeciekowego w emulsji chłodząco-smarującej w warunkach przemysłowych, bez konieczności angażowania specjalistycznych laboratoriów badawczych. Jednocześnie, przeprowadzona analiza statystyczna uzyskiwanych wyników badań emulsji pochodzących z eksploatacji wykazała zadowalającą precyzję opracowanej metody analitycznej, czego dowodem jest niska wartość odchylenia standardowego wyników serii pomiarowych, od średniej arytmetycznej.

Artykuł nadesłano do Redakcji 24.06.2009. Przyjęto do druku 29.10.2009.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

Literatura

- [1] Cambiella A., Benito J.M., Pazos C., Coca J., Hernández A., Fernández J.E.: *Formulation of Emulsifiable Cutting Fluids and Extreme Pressure Behaviour*. Journal of Materials Processing Technology, vol. 184, Issues 1-3, p. 139-145, 2007.
- [2] Dąbrowski J. R., Firkowski A., Gierzyńska-Dolna M.: *Ciecze obróbkowe do skrawania metali*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1988.
- [3] DIN 51 368 Bestimmung des mit Salzsäure abscheidbaren Anteiles von wassergemischten Kühlschmierstoffen.
- [4] Giannopoulos D., Kolaitis D.I., Togkalidou A., Skevis G., Founti M.A.: *Quantification of Emissions from the Co-incineration of Cutting Oil Emulsions in Cement Plants – Part II: Trace species*. Fuel, vol. 86, Issue 16, p. 2491-250, 12007.
- [5] Gilewicz J.: *Emulsje*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1957.
- [6] Minczewski J., Marzenko Z.: *Chemia analityczna, T. 2, Analiza ilościowa*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1985.
- [7] Perez M., Rodriguez-Cano R., Romero L.I., Sales D.: *Performance of Anaerobic Thermophilic Fluidized Bed in the Treatment of Cutting oil Wastewater*. Bioresource Technology, vol. 98, Issue 18, p. 3456-3463, 2007.
- [8] Praca zbiorowa pod redakcją Konieczki P. i Namieśnika J.: *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarowych analitycznych*. WNT, Warszawa 2007.
- [9] Stear M.A.: *Controlling Health Risks from Workplace Exposure to Metalworking Fluids in the United Kingdom Engineering Industry*. Appl. Occ. Env. Hyg., 18, 11, p. 877-882, 2003.
- [10] Wlaschitz P., Höflinger W.: *A New Measuring Method to Detect the Emission of Metal Working Fluid Mist*. Journal of Hazardous Materials, vol. 144, Issue 3, p. 736-741, 2007.
- [11] Yeillette M., Thorne P.S., Gordon T., Duchaine C.: *Six Month Tracking of Microbial Growth in a Metalworking Fluid after System Cleaning and Recharging*. Am. Occup. Hyg., 48, 6, p. 541-546, 2004.
- [12] Zgłoszenie patentowe. Karaś J., Molenda J., Urbański A., Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, nr P 385914, Radom 29.08.2008.



Mgr inż. Joanna KARAŚ – jest absolwentką (1985) Wydziału Materiałoznawstwa i Technologii Obuwia Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Radomiu. Pracuje w Instytucie Technologii Eksploatacji – Państwowym Instytucie Badawczym w Radomiu od 1986 roku. Specjalizuje się w zagadnieniach związanych z płynami eksploatacyjnymi.



Dr inż. Jarosław MOLENDĄ – absolwent Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Radomiu (obecnie Politechnika Radomska). Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Adiunkt w Instytucie Technologii Eksploatacji PIB w Radomiu, kieruje pracami Zakładu Technologii Proekologicznych. Specjalność – chemia organiczna oraz technologia chemiczna.



Mgr inż. Andrzej URBAŃSKI – ukończył studia w 1978 roku na Wydziale Technologii Obuwia i Garbarstwa Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Radomiu. Od 1986 roku pracuje w Instytucie Technologii Eksploatacji PIB w Radomiu. Specjalizuje się w opracowywaniu technologii wytwarzania, eksploatacji i utylizacji płynów eksploatacyjnych.