

Badania możliwości powtórnego wykorzystania surowców odpadowych powstających w trakcie produkcji świec

Studies on the possibilities of reusing waste materials generated during candle production

Artur Antosz, Stefan Ptak

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W artykule omówiono dostępne surowce do komponowania mas palnych do produkcji świec, poczynając od różnego rodzaju wosków przez oleje roślinne po utwardzone oleje roślinne, oraz przedstawiono badania nad odbarwianiem i odwanianiem odpadowych mas palnych metodą rafinacji adsorpcyjnej ziemią odbarwiającą i węglem aktywnym. W procesach tych wykorzystywana jest zdolność glin naturalnych, glinokrzemianów syntetycznych, żelu glinowego, węgla aktywnego i innych substancji do adsorbowania na swojej powierzchni niektórych składników i zanieczyszczeń. Procesy rafinacji adsorpcyjnej ziemią bielącą i węglem aktywnym przeprowadzono dla wszystkich badanych surowców. Zrealizowano pięć procesów rafinacji adsorpcyjnej przy różnych parametrach temperaturowych przebiegu rafinacji z różnymi ilościami dozowania sorbentów. Procesy rafinacji ziemią bielącą prowadzono w dwóch stopniach. Następnie próbki oczyszczanych mas palnych zostały poddane ocenie wizualnej, zapachowej oraz zostały oznaczone wybrane podstawowe właściwości fizykochemiczne charakteryzujące masy palne do produkcji świec. Najlepsze efekty uzyskano w przypadku procesu rafinacji numer V, podczas którego zastosowano dozowanie ziemi bielącej na poziomie 4% (*m/m*) i 2% (*m/m*) węgla aktywnego, w temperaturze 130°C. W wyniku procesu o powyższych parametrach otrzymano po pierwszym stopniu biały kolor w próbce pomarańczowej i bardzo jasnożółty w próbce zielonej. Próbką koloru czerwonego zmieniła kolor na pasteloworóżowy. Po drugim stopniu rafinacji próbka pomarańczowa była śnieżnobiała, a próbka zielona została odbarwiona do koloru białego. Próbki pomarańczowa i zielona miały bardzo słaby zapach, natomiast próbka czerwona wykazywała zapach na poziomie słabym. Proces rafinacji adsorpcyjnej oprócz działania odbarwiającego pozwalał również na znaczne pozbycie się substancji zapachowych obecnych w badanych próbkach. Najtrudniejsza do odbarwienia okazała się próbka o kolorze czerwonym, z równie trudnym do usunięcia aromatem kwiatów róży. Przeprowadzone badania pozwoliły na potwierdzenie bardzo dużego potencjału do odbarwiania i odwaniania odpadowych mas palnych metodą rafinacji adsorpcyjnej ziemią odbarwiającą i węglem aktywnym.

Słowa kluczowe: świece, woski, masy palne, dekoloryzacja.

ABSTRACT: The paper discusses available raw materials for composition of combustible masses for candle production starting from various kinds of waxes through vegetable oils to hardened vegetable oils, and presents research into decolorization and dehydration of waste combustible masses by adsorption refining with decolorizing earth and activated carbon. These processes use the ability of natural clays, synthetic aluminosilicates, aluminum gel, activated carbon and other substances to adsorb certain components and contaminants on their surface. The adsorption refining processes with bleaching earth and activated carbon have been performed for all the raw materials studied. Five adsorption refining processes were carried out under different temperature parameters of refining with different dosage amounts of sorbents. The bleaching earth refining processes were carried out in two stages. Then, the samples of the purified combustible masses were subjected to visual and olfactory evaluation and selected basic physicochemical properties characterizing the combustible masses for candle production were determined. The best results were obtained for refining process number V during which the dosage of bleaching earth was applied at the level of 4% (*m/m*) and 2% (*m/m*) of activated carbon, at the temperature of 130°C. The process with the above parameters resulted in a white color in the orange sample after the first step and a very light yellow color in the green sample. The red sample turned pastel pink. After the second refining step, the orange sample was snow white and the green sample was discolored to white. The orange and green sample had a very faint odor, while the red sample showed a faint odor. The adsorption refining process, in addition to the decolorization effect, also allowed the odorants present in the test samples to be significantly removed. Red color sample turned out to be the most difficult to decolorize with rose flower aroma equally difficult to remove. The conducted tests allowed us to confirm the very high potential for decolorization and deodorization of waste combustible masses by adsorption refining with decolorizing earth and activated carbon.

Key words: candles, waxes, flammable masses, discoloration.

Autor do korespondencji: A. Antosz, e-mail: artur.antosz@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 04.05.2022 r. Zatwierdzono do druku: 09.09.2022 r.

Wprowadzenie

Polska jest największym producentem świec w Unii Europejskiej. Według danych z końca 2020 roku wartość rynku świec w UE sięga 1,522 mld euro, a nasz kraj odpowiada za 41% produkcji świec w UE, co oznacza, że wartość krajowej produkcji wynosi 617 mln euro. W czołówce europejskich producentów świec znalazły się też Włochy, mające 10% udziałów w rynku, a także Niemcy – 9%. Pozycja Polski na rynku świecarnym ma niewątpliwie związek z żywą kulturą chrześcijańską. To w Polsce co roku 1 listopada tłumnie odwiedzane są groby i to u nas potężnym użytkownikiem świec do celów liturgicznych jest Kościół katolicki (Chemia i Biznes, 2021).

Jeśli chodzi o handel, to państwa członkowskie UE importują świece o wartości 1,332 mld euro. Z kolei sprzedaż świec z UE osiąga wartość 1,449 mld euro. Ponad jedna czwarta świec sprowadzonych do UE trafia ostatecznie do Niemiec. Niemcy są zatem największym importerem świec w UE, przed Holandią (181 mln euro, 14%) i Francją (110 mln euro, 8%), a następnie Belgią (92 mln euro, 7%) i Austrią (80 mln euro, 6%). Importowane do UE świece pochodzą głównie z Chin. Nasz kraj może się pochwalić eksportem świec o wartości 545 mln euro (38% unijnego eksportu), co sprawia, że jesteśmy największym unijnym sprzedawcą tego wyrobu, wyprzedzając Holandię (198 mln euro, 14%) i Niemcy (143 mln euro, 10%), a następnie Belgię (111 mln euro, 8%) i Czechy (89 mln euro, 6%). Wartość rynku świec w Unii Europejskiej sięga 1,522 mld euro (Chemia i Biznes, 2021).

W nawiązaniu do powyższych danych krajowy przemysł świecarny poszukuje nowych rozwiązań technologicznych w zakresie kompozycji mas palnych oraz optymalnego ich wykorzystania podczas produkcji świec. Od powstania pierwszych świec nieustannie są poszukiwane nowe wysokowydajne i ekologiczne surowce do komponowania mas palnych – począwszy od świec łożowych z knotem wykonanym z liścia w XVI wieku, po pierwsze świece stearynowe, pochodzące z kwasów tłuszczowych wydzielanych z tłuszczów zwierzęcych, oraz świece parafinowe, pochodzące z przeróbki ropy naftowej.

Woski – podstawowe surowce do wytwarzania świec

Terminem „woski” obejmuje się produkty różnorodnego pochodzenia, o różnorodnym składzie chemicznym, lecz mające kilka ważnych wspólnych cech, które decydują o ich przeznaczeniu do tych samych zastosowań w gospodarce. W gotowych produktach handlowych woski mogą spełniać rolę komponentów bazowych, składników modyfikujących,

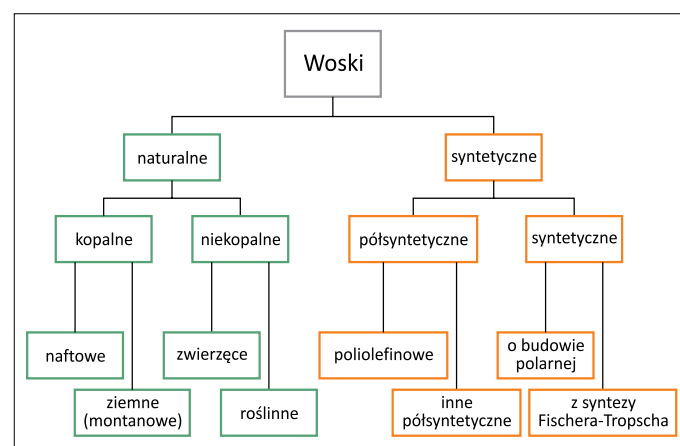
względnie zamienników (Jayalakshmi et al., 1999; Kirk-Othmer, 2007).

Wspólne cechy wosków to (Kirk-Othmer, 2007):

- wykazywanie stanu stałego w temperaturze pokojowej;
- przechodzenie w stan ciekły w wyższych temperaturach;
- pierwotna, węglowodorowa struktura;
- niezwilżalność i odporność na działanie wilgoci;
- gładka tekstura (układ włókien), możliwa do wypolerowania pod niewielkim naciskiem;
- niska reaktywność;
- niska toksyczność;
- słaby zapach lub brak zapachu;
- palność.

Woski stosowane są w wielu dziedzinach przemysłu, w tym do impregnowania i powlekania kartonów i opakowań, do laminowania różnych materiałów, wytwarzania wosków odlewniczych i mieszanek adhezyjnych, wyrobu kosmetyków, kredek, środków do polerowania i zabezpieczania powierzchni oraz oczywiście do wyrobu świec. Starożytne cywilizacje wykorzystywały do wyrobu świec surowe, naturalne materiały, takie jak woski pszczele, woski wytwarzane przez inne owady, woski roślinne i tłuszcz zwierzęcy. W XVIII wieku zaczęto stosować wosk wielorybi ze względu na jego czystość i słaby zapach. Od połowy XIX stulecia rozpoczął się rozwój produkcji stearyny oraz wosków naftowych, które opanowały rynek świecarny. W drugiej połowie XX wieku do wyrobu świec do specjalnych zastosowań zaczęto wykorzystywać woski półsyntetyczne i syntetyczne, a w latach 90. jako komponenty mas świecarnych pojawiły się uwodornione oleje roślinne: sojowy i palmowy (Segueira, 1994; Makles i Pośniak, 2003).

Klasyfikację wosków według ich pochodzenia lub sposobu otrzymywania przedstawiono na rysunku 1. W tabelicy 1 podano właściwości wytypowanych rodzajów wosków naturalnych i syntetycznych.



Rysunek 1. Klasyfikacja wosków według ich pochodzenia i sposobu wytwarzania

Figure 1. Classification of waxes by origin and manufacturing method

Obecnie spośród surowców do produkcji świec największe zużycie dotyczy nadal wosków parafinowych i stearyny. Udział tłuszczów zwierzęcych i roślinnych oraz wosku pszczelego jest już znacznie mniejszy, natomiast zużycie pozostałych wosków utwardzających, w tym montanowych i syntetycznych, wynosi około 2% (Lau et al., 1997; Syrek i Weideman, 2006).

Woski naturalne

Woski naturalne to woski kopalne (mineralne), w tym produkowane z ropy naftowej oraz ziemne (montanowe), do których zalicza się ozokeryt oraz woski lignitowe (torfowe), a także woski niekopalne: roślinne i zwierzęce. Głównymi składnikami wosków naturalnych niekopalnych są estry i hydroksyestry wyższych kwasów tłuszczowych i wyższych alkoholi (do 85%), jak również wolne kwasy tłuszczowe, głównie nasycone, węglowodory nasycone i nienasycone, wolne alkohole, laktony, barwniki i substancje mineralne. Charakterystyczną cechą wosków naturalnych jest łatwość do emulgowania, spowodowana dużą zawartością substancji zmydlających się (Makles i Pośniak, 2003; Syrek i Weideman, 2007).

Woski parafinowe (makrokrystaliczne) wytwarzane z gaczów parafinowych lekkich zawierają 70–95% węglowodorów n-parafinowych (n-alkanów) o długości łańcucha od C18 do C25. Resztę stanowią węglowodory izoparafinowe oraz domieszka cykloparafin. Woski te w obrocie handlowym noszą nazwę parafin. Woski produkowane z gaczów parafinowych ciężkich, zwane woskami przejściowymi, zawierają węglowodory parafinowe o łańcuchach liczących do 60 atomów węgla. Składniki izoparafinowe i cykloparafinowe stanowią około 50% ich składu strukturalnego. Są to w sensie handlowym cerezyny (Meyer, 2006; Antosz i Syrek, 2014).

Woski mikrokrystaliczne są mieszaniną węglowodorów nasyconych z przewagą izoparafin z węglowodorami naftenowymi. Liczba atomów węgla w cząsteczkach mikrowosków waha się od 30 do 80.

Światowe koncerny rafineryjne i petrochemiczne, względnie typowe wytwórnie wosków naftowych, wytwarzają bogaty asortyment parafin, który generalnie można podzielić na trzy główne grupy (Syrek i Weideman, 2007):

1) parafiny twarde głęboko rafinowane, białe (w stanie stopy bezbarwne), bezwonne, o zawartości oleju poniżej 0,5% (*m/m*), o bardzo wąskim przedziale temperatur topnienia (krzepnięcia), rzędu 2–3°C, przykładowo gatunki: 51/53, 55/57, 56/58 itd., produkowane w zakresie temperatur krzepnięcia od 52°C do 70°C.

Ze względu na bardzo wysoką czystość chemiczną parafiny te spełniają wymagania sanitarne dotyczące limitowanej zawartości związków wielopierścieniowych (WWA),

tj. spełniają test DAB 10, i nadają się do zastosowania w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym oraz w przemyśle środków spożywczych;

2) parafiny twarde rafinowane typu standard, o zawartości oleju 0,5–4,0% (*m/m*), produkowane w zakresie temperatur krzepnięcia od 44°C do 60°C. Wykazują nieco gorszą barwę i zapach od parafin głęboko rafinowanych;

3) parafiny miękkie, surowe, powstające jako produkt uboczny w procesach odolejania gaczów parafinowych. Zawierają średnio 8–20% (*m/m*) oleju i charakteryzują się wysoką penetracją, rzędu 80 jednostek w temperaturze 25°C.

Wymienione powyżej gatunki parafin twardej finalizowane są w postaci tafli lub granulatu. Na specjalne życzenie klienta parafiny dostarczane są do odbiorców w postaci płynnej, w cysternach – termosach.

Wosk montanowy otrzymywany jest metodą ekstrakcji torfów bitumicznych, czyli odmiany węgla brunatnego. Surowy wosk jest ciemnobrunatny i zawiera domieszki żywicy i asfaltynów. Po destylacji z parą wodną i rafinacji kwasem azotowym i chromowym uzyskiwany jest twarde wosk montanowy: żółty lub biały. Pod względem chemicznym wosk montanowy zawiera około: 53% estrów, 20–23% żywicy, 17% wolnych kwasów tłuszczowych C23–C31 oraz domieszki wolnych alkoholi i ketonów. Wosk montanowy stosowany jest głównie do wytwarzania izolacji elektrycznych, mas do precyzyjnego odlewania, smarów do ciągnięcia drutów oraz past do polerowania. Największymi producentami wosku montanowego są Niemcy (tam ruszyła pierwsza produkcja) oraz Stany Zjednoczone. Kolejnym wielkim producentem stają się Chiny (Freund et al., 1982; The Chemical History of a Candle, 2002).

Wosk pszczeli wytwarzany jest przez różne gatunki pszczół, z których najbardziej rozpowszechniony jest gatunek udomowionych pszczół miodnych – *Apis mellifica*. Światowa produkcja wosku pszczelego stanowi niewielki udział (1,5–2,5%) w światowej produkcji miodu. Na tej podstawie obliczono, że roczna produkcja wosku pszczelego wynosi 17,8–29,8 tys. ton. Największymi producentami wosków wytwarzanych przez owady, w tym przede wszystkim wosku pszczelego, są: Chiny (około 15% rocznej produkcji), Tanzania, Niemcy, Holandia, Brazylia, Australia i Kanada.

Właściwości wosków pszczelich, w zależności od źródeł uzyskiwania, wahają się w szerokim zakresie. Największe ilości wosku pszczelego stosowane są do wyrobu świec, w tym przede wszystkim świec wotywnych i dekoracyjnych. Wosk pszczeli używany jest również do produkcji uszczelek, wosków dentystycznych, kosmetyków, kredek, do finalizacyjnej obróbki skór oraz jako materiał do wytwarzania wyrobów artystycznych i konfekcji (Freund et al., 1982; Derudi et al., 2012).

Wosk karnauba jest najbardziej znanym przedstawicielem wosków roślinnych. Uzyskiwany jest z liści palmy *Copernicia*

cerifera. Największymi eksporterami są Chiny, Brazylia i USA, a importerami – Niemcy, Francja i USA. Wosk karnauba stosowany jest jako komponent podwyższający temperaturę topnienia i twardość wosków parafinowych. Posiada wszystkie cechy doskonałego wosku do polerowania i jest kompatybilny z innymi woskami naturalnymi i parafinowymi. Stosowany jest do produkcji emulsji woskowych, wosków dentystycznych, środków do polerowania powierzchni podłóg, karoserii samochodowych oraz galanterii skórzanej. Jest ważnym składnikiem mieszanek do powlekania i impregnowania papieru i kartonów (Kirk-Othmer, 2007; Kozak, 2008).

Woski syntetyczne

Woski syntetyczne wykorzystywane były początkowo jako dodatki modyfikujące właściwości mieszanek wytworzonych na bazie wosków naturalnych, głównie naftowych. Z biegiem czasu stały się korzystnymi substytutami wosków naftowych. Woski syntetyczne zastosowane jako składnik mieszanek na bazie wosków naftowych (parafin i mikrowosków) podwyższają ich wytrzymałość mechaniczną i termiczną oraz właściwości ochronne przeciw przenikaniu wilgoci, gazów i tłuszczów. Dodatek wosków syntetycznych do wosków naftowych podwyższa ich temperaturę topnienia i twardość. Najszersze zastosowanie znalazły półsyntetyczne woski polietylenowe i propylenowe, używane głównie w kompozycjach do powlekania i laminowania.

Woski w pełni syntetyczne, których produkcja znajduje się obecnie w trendzie rozwojowym, to woski z procesu Fischera–Tropscha, tj. wysokociśnieniowej polimeryzacji gazu syntezowego, otrzymywanego początkowo z konwersji węgla z parą wodną. Obecnie woski FT wytwarzane są metodą *gas to liquid* (GTL) z zastosowaniem jako surowca gazu ziemnego (Kossowicz i Syrek, 2002; Meyer, 2006).

Drugą grupą wosków w pełni syntetycznych są woski polarne (modyfikowane), uzyskiwane poprzez oksydację wosków polietylenowych względnie ich dalszą estryfikację z alkoholami alkilowymi lub polihydroksyalkoholami. W grupie tej mieszczą się również woski kopolimerowe typu polietylenowinylowych (EVA), poliamidowych i poliestrowych, które prócz doskonałych właściwości wosków poliolefinowych wykazują lepszą adhezyjność i elastyczność (Syrek, 2005, 2009).

Woski polietylenowe

Woski polietylenowe są niskocząsteczkowymi polimerami etylenu o ciężarze cząsteczkowym od 500 do 2000 i ogólnym wzorze $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$. Jeśli polimeryzacja prowadzona jest w obecności modyfikatorów, uzyskany produkt przyjmuje postać $\text{A}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{B}$. Dobór wielkości cząsteczki polimeru oraz rodzaju modyfikatorów pozwala na otrzymanie wosku o konkretnych, ściśle „zaprogramowanych” parametrach jakościowych. Woski polietylenowe produkowane są w postaci granulek, płatków lub proszku. Są to produkty twarde, przejrzyste, nietoksyczne i bez zapachu. Wykazują odporność na działanie wody i chemikaliów oraz znacznie wyższą wytrzymałość na odkształcenia mechaniczne niż woski naftowe (Syrek, 2008).

Woski z procesu Fischera–Tropscha (GTL)

Woski FT wytwarzane są w procesie GTL (ang. *gas to liquid*), tj. wieloetapowej konwersji metanu do węglowodorów o większej masie cząsteczkowej. W procesie tym wyróżnia się trzy podstawowe etapy (Laux et al., 2005; Syrek, 2008):

- 1) produkcję gazu syntezowego;
- 2) syntezę Fischera–Tropscha;
- 3) dalszą obróbkę węglowodorów.

Tabela 1. Właściwości wytypowanych rodzajów wosków naturalnych i syntetycznych (Naftowax, 2021; Polwax, 2021; Sasol, 2021)

Table 1. Properties of selected types of natural and synthetic waxes (Naftowax, 2021; Polwax, 2021; Sasol, 2021)

Właściwość	Rafinowany wosk montanowy	Wosk pszczeli (hodowla)	Wosk karnauba	Wosk naftowy (parafina)	Wosk polietylenowy	Wosk GTL (Sasol Wax)	
						C80	H105
Temperatura topnienia [°C]	77–81	62–65	83–85	56–64	85–110	78–83	102–108
Penetracja [0,1 mm/25°C/5 s]	9,5–10	25–45	śr. 1,25	10–20	1–7	max. 7	max. 7
Liczba kwasowa [mgKOH/g]	35–50	śr. 17	1–2	–	–	–	–
Liczba zmydlenia [mgKOH/g]	śr. 89	śr. 84	70–83	–	–	–	–
Liczba jodowa [g I ₂ /100 g]	śr. 10,9	śr. 10,2	9,5–10,6	–	–	–	–
Gęstość [g/cm ³]	0,99–1,01	0,95–0,96	0,99–1,0	0,76–0,78	0,92–0,96	–	–
Średni ciężar cząsteczkowy [u]	–	590–610	650–690	350–420	500–2000	–	–
Barwa	jasnożółta	jasnożółta	kremowa	biała	biała przejrzysta	biała	biała

Otrzymane w syntezie FT produkty rozdziela się metodami fizykochemicznymi. Część z nich poddawana jest dalszej obróbce, m.in. w procesach: hydrokrakingu, izomeryzacji, alkilacji, reformingu katalitycznego. Typowa ilość uzyskanych produktów finalnych kształtuje się następująco: woski i oleje bazowe – do 30%, olej napędowy – 50–80%, pozostałe – do 25%. Produkty finalne charakteryzują się wysoką jakością (Devalois, 2001; Kirk-Othmer, 2007). Woski FT są bardzo czyste chemicznie; praktycznie nie zawierają siarki i węglowodorów aromatycznych. Charakteryzują się wysoką temperaturą topnienia, bardzo dużą twardością i bezwonnością. Ponadto wyróżniają się zdolnością szybkiego wiązania, elastycznością i adhezyjnością, zwłaszcza w niższych temperaturach. Dzięki tym właściwościom doskonale nadają się do wytwarzania mieszanek adhezyjnych nowej generacji typu *hot-melt*, stosowanych w opakowalnictwie do laminowania folii i czasowego lub trwałego sklejanie opakowań (Antosz i Syrek, 2014).

Oleje roślinne

W sensie chemicznym oleje jadalne stanowią mieszanekę trójglicerydów, tj. estrów powstałych z gliceryny oraz nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych o długości łańcucha węglowodorowego od C12 do C24, głównie od C16 do C20. Różnorodność kwasów znajdujących się w składzie oleju decyduje o jego masie cząsteczkowej, która dla przebadanych gatunków olejów waha się w zakresie od 670 do 950. Ponadto w skład olejów jadalnych wchodzi wolne kwasy tłuszczowe oraz śladowe ilości związków „nieglicerydowych”, takich jak: fosfolipidy, sterole, wolne alkohole tłuszczowe, bezbarwne wyższe węglowodory, naturalne antyutleniacze (tokoferole – witamina E) oraz składniki podnoszące wartość żywieniową olejów (witamina A, witamina D) (Guziałowska-Tic et al., 2012).

Najczęściej stosowane oleje roślinne to (Wang i Wang, 2007):

- olej palmowy, wytwarzany z owoców palmy *Elaeis guineensis*;
- olej słonecznikowy, uzyskiwany z nasion słonecznika gatunku *Helianthus annuus*;
- olej sojowy, wytwarzany z nasion soi gatunku *Glycine hispida*;
- olej rzepakowy, produkowany z nasion rzepaku, o niskiej i wysokiej zawartości kwasu erukowego (np. olej canola);
- olej kokosowy, wytwarzany z miąższu orzechów palmy *Cocos nucifera*.

Zróżnicowanie właściwości fizykochemicznych poszczególnych olejów jadalnych wynika ze zróżnicowania rodzajów oraz zawartości nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych

wchodzących w skład glicerydów, a także dodatku innych, niezmydlających się substancji chemicznych.

Właściwości olejów jadalnych określa się za pomocą kilku istotnych parametrów, takich jak (Kossowicz i Syrek, 2002; Rezaei et al., 2002):

- gęstość względna, mierzona w temperaturze 25°C;
- barwa w skali jodowej lub skali Gardnera, informująca o zawartości składników „nieglicerydowych”, tj. o stopniu zrafinowania oleju;
- współczynnik załamania światła, orientujący w zakresie składu chemicznego oleju – tym wyższy, im więcej składników o budowie naftenowej lub aromatycznej znajduje się w oleju;
- liczba jodowa, określana jako ilość gramów jodu zaadsorbowanych w 100 g oleju [g I₂/100 g], której wielkość informuje o stopniu nienasylenia składowych kwasów tłuszczowych; im wyższa liczba jodowa, tym stosunek zawartości kwasów nienasyconych do kwasów nasyconych w oleju jest wyższy;
- liczba zmydlenia, informująca o zawartości w oleju czystych glicerydów, wyrażana jako ilość miligramów KOH, którą trzeba zużyć, aby zmydląć 1 g oleju; liczba zmydlenia maleje wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej oleju;
- zawartość substancji niezmydlających się „nieglicerydowych”, podawana w % (m/m);
- temperatura krzepnięcia oleju;
- temperatura krzepnięcia wydzielonych z oleju kwasów tłuszczowych (titer); parametr ten zależy od struktury kwasów – im większy stopień nienasylenia kwasów, tym niższa temperatura krzepnięcia;
- temperatura dymienia – to temperatura, w której nad powierzchnią oleju pojawia się ciągła smuga dymu.

Podstawowe właściwości kilku powszechnie stosowanych olejów roślinnych przedstawiono w tabeli 2 (Kossowicz i Syrek, 2002; Syrek, 2008).

Skład wytwarzanych i stosowanych olejów roślinnych na przestrzeni minionych 40. lat uległ znacznym zmianom dzięki modyfikacjom technologicznym i biologicznym. Modyfikacje technologiczne polegają na zastosowaniu procesów destylacji, frakcjonowania, uwodorniania, wewnętrznej estryfikacji katalitycznej i biologicznej (lipazowej). Natomiast modyfikacje biologiczne to: aklimatyzowanie ziarna, segregacja nasion, zmiany genetyczne i modyfikacje z zastosowaniem mikroorganizmów (Devalois, 2001; Rezaei et al., 2002; Ptak et al., 2020).

Szczególnie intensywnym zmianom uległ skład oleju rzepakowego, którego pierwsze odmiany zawierały znaczne ilości (powyżej 30% (m/m)) niekorzystnego nasyconego kwasu erukowego C22. Obecnie wyhodowane odmiany rzepaku dostarczają oleju, w którym zawartość kwasu erukowego zastąpiono zwiększoną ilością kwasów C18, głównie oleinowego, jak

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne powszechnie stosowanych olejów roślinnych**Table 2.** Physicochemical properties of commonly used vegetable oils

Rodzaj oleju	kokosowy	palmowy	słonecznikowy	rzepakowy	sojowy
Gęstość 25/15,5°C [g/cm ³]	0,869–0,874	0,898–0,901	0,915–0,919	0,906–0,910	0,917–0,921
Współczynnik załamania światła [40°C]	1,442–1,450	1,453–1,456	1,472–1,474	1,470–1,474	1,470–1,476
Liczba jodowa [gI ₂ /100 ml]	7,5–10,5	44–58	125–136	97–108	120–141
Liczba zmydlania [mgKOH/g]	250–264	195–205	188–194	170–180	189–195
Zawartość substancji niezmydlających się [% (m/m)]	≤0,5	≤0,8	≤1,5	≤1,5	≤1,5
Temperatura krzepnięcia kwasów tłuszczowych (titer) [°C]	20–24	40–47	16–20	11,5–15	–

również nieznacznie podniesiono zawartość kwasu linolowego i linolenowego (Ptak, 2012; Burnus i Jakóbiec, 2016).

Utwardzone oleje roślinne

Uwodornienie olejów roślinnych stosowane jest w celu poprawy ich właściwości, w tym głównie podwyższenia temperatury krzepnięcia i temperatury dymienia, a także uzyskania większej stabilności chemicznej, tj. odporności na jęłczenie (Laux et al., 2005; Ptak et al., 2020).

Uwodornienie może być częściowe lub całkowite. Proces prowadzi się w warunkach wyższej temperatury (180–200°C), podwyższonego ciśnienia (do kilku barów) oraz w obecności katalizatora, którym są sproszkowane komponenty zawierające najczęściej nikiel (np. mrówczan niklu), a także miedź, chrom, srebro i pallad.

Podwójne wiązania, występujące w kwasach tłuszczowych, eliminowane są w następującej kolejności:

kwas linolenowy → kwas linolowy → kwas oleinowy →
→ kwas stearynowy

Wraz ze stopniem nasycenia podwójnych wiązań w kwasach tłuszczowych – wzrasta lepkość i temperatura krzepnięcia olejów.

Problemem, który niesie z sobą proces uwodornienia, jest zmiana konfiguracji kwasów tłuszczowych z formacji cis na formację trans, niekorzystną dla zdrowia. Zmiana ta dotyczy nawet 40% kwasów zawartych w oleju, a jej przyczyną jest zastosowanie podwyższonej temperatury procesu. Dlatego też uwodornianie przeprowadza się w sposób cząstkowy, w możliwie niskiej temperaturze, a także stosuje się bardzo dokładną regulację tego parametru. W wielu krajach zawartość kwasów o konfiguracji trans w jadalnych tłuszczach roślinnych jest określona i kontrolowana (Gustone, 2002).

Handlowe gatunki stałych lub półstałych tłuszczów roślinnych są najczęściej komponentem produktów uzyskanych w wyniku lekkiego uwodornienia rafinowanych olejów roślinnych, a także produktów poddanych wewnętrznej estryfikacji. Szczególną odmianą stałych olejów roślinnych, uwodornionych

w wysokim stopniu, wykazujących dużą twardość i stosunkowo wysokie temperatury topnienia, są produkty o konsystencji i właściwościach wosków. Najczęściej uzyskuje się je z oleju palmowego, a także sojowego i rzepakowego. „Woski” palmowe stanowią dobry surowiec do produkcji świec, natomiast „woski” sojowe i rzepakowe ze względu na znaczną łamliwość i kruchość muszą zawierać dodatek utwardzonego oleju palmowego (HPO) i parafiny (Swern, 1964).

Kompozycje przeznaczone do wyrobu świec, szczególnie świec naczyniowych, zawierające wysokoutwardzone oleje roślinne – „woski” stanowią przedmiot wielu rozwiązań chronionych patentem. W rozwiązaniach tych nowością jest zastosowanie jako masy palnej różnorodnych mieszanek mogących zawierać: woski parafinowe, woski roślinne lub wosk pszczele, wysokoutwardzone oleje roślinne oraz nasycone kwasy tłuszczowe lub ich mieszaniny (np. stearynę). Nowością jest również dobór i sposób dozowania do masy palnej dodatków, takich jak: emulgatory, stabilizatory, antyoksydanty, barwniki, substancje zapachowe oraz środki do zwalczania insektów (Matthäi i Petereit, 2004; National Candle Association, 2021).


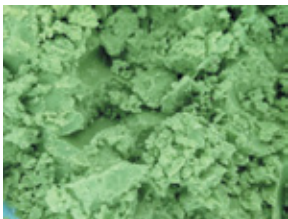

Dobór składu mieszanki świecowej musi zapewniać, że spełni ona obowiązujące wymagania jakościowe dotyczące surowca do produkcji świec. Ponadto konieczne jest przeprowadzenie badań gwarantujących, że jakość mieszanki pozostanie bez zmian w całym okresie wytwarzania i magazynowania świec, a proces spalania świec będzie przebiegał zgodnie z obowiązującymi wymaganiami dotyczącymi norm ich jakości i bezpieczeństwa.

Charakterystyka odpadowych mas palnych do badań i stosowanych adsorbentów

Pozyskane odpadowe masy świecarskie stanowią odpad z produkcji kolorowych zapachowych świec. Badania prowadzono na trzech odpadowych masach palnych o różnych kolorach i zapachach. Podczas procesu produkcji odpady masy palnej były segregowane pod względem koloru i zapachu. W tabeli 3 przedstawiono charakterystykę trzech badanych

Tabela 3. Charakterystyka odpadowych mas palnych

Table 3. Characteristics of waste combustible masses

Właściwości	Masa palna		
	MP1	MP2	MP3
Wygląd			
Kolor	pomarańczowy	zielony	czerwony
Zapach	intensywny pomarańczowy	intensywny zielone jabłuszko	intensywny różany
Temperatura krzepnięcia [°C]	49,4	43,8	49,8
Penetracja [mm ⁻¹]	39	63	44
Lepkość w 100°C [mm ² /s]	5,22	6,15	5,05
Barwa wg Lovibonda	6,0	7,5	D 8,0

odpadowych mas palnych używanych do produkcji kolorowych świec zapachowych.

Do rafinacji odpadowych mas palnych zastosowano ziemię bielącą typu bentonit wapniowy oraz węgiel aktywny. Charakterystykę adsorbentów przedstawiono w tabeli 4.

znajdujących się w niej niewielkich ilości niepożądanych składników polarnych, takich jak: wielopierścieniowe węglowodory, heterozwiązki aromatyczne, żywice lub barwniki.

Przed przystąpieniem do procesu rafinacji adsorpcyjnej dokonano aktywacji zastosowanych sorbentów. Aktywacja polegała na wygrzewaniu ziemi bielącej i węgla aktywnego

Tabela 4. Charakterystyka stosowanych adsorbentów

Table 4. Characteristics of the adsorbents used

Właściwości	Ziemia bieląca	Węgiel aktywny
Gęstość pozorna [g/l]	ok. 580	
Zawartość wilgoci (24 h, 110°C) [% (m/m)]	ok. 5	5,5
Straty w prażeniu (2 h, 1000°C) [% (m/m)]	8,5	–
pH (10% suspensja)	7–8,5	–
Kwasowość [mgKOH/g]	–	pH ≥ 8
Zawartość chloru [mgCl/g]	<0,1	–
Powierzchnia właściwa (B.E.T.) [m ² /g]	230	1040
Objętość mikroporów [ml/g]		0,32 m ³ /g
	0–80 nm	0,27
	0–25 nm	0,23
	0–14 nm	0,19
Analiza sitowa [% (m/m)]		–
	<150 μm	1,4
	<100 μm	6,6
	<63 μm	20,8
	<45 μm	31,6
	<25 m	54,2

Rafinacja adsorpcyjna

W procesie rafinacji adsorpcyjnej wykorzystuje się właściwości odpowiednio dobranych i spreparowanych adsorbentów, które w kontakcie z ciekłymi woskami wykazują zdolność selektywnego gromadzenia na swojej powierzchni

w temperaturze 105°C przez około 4 godziny. Po tym czasie przenoszono słoje wypełnione sorbentami do eksykatora i pozostawiano do osiągnięcia temperatury pokojowej. Następnie zakręcano słoje z aktywowanymi materiałami sorpcyjnymi.

Proces rafinacji adsorpcyjnej prowadzono w zlewce o objętości 1 litra na mieszadło mechanicznym z płytą grzewczą (rysunek 2). Zlewkę z naważką próbki odpadowej masy palnej wstępnie ogrzewano w suszarce do założonej temperatury procesu, a następnie przenoszono na mieszadło i podtrzymywano założoną temperaturę procesu. Proces rafinacji adsorpcyjnej prowadzono w temperaturze 140°C i przy 240 obr/min mieszadła mechanicznego. Dodawano małymi porcjami odważoną ziemię bielącą i węgiel aktywny, następnie próbkę mieszano przez godzinę, utrzymując założoną temperaturę i częstość obrotów mieszadła. Końcowym etapem procesu była filtracja otrzymanej próbki za pomocą bibuły filtracyjnej.



Rysunek 2. Mieszadło magnetyczne z płytą grzewczą
Figure 2. Magnetic stirrer with a heating plate

Procesy rafinacji ziemią bielącą i węglem aktywnym

Do odbarwienia i eliminacji substancji zapachowych z odpadowych mas palnych zastosowano rafinację adsorpcyjną ziemią bielącą. W procesach tych wykorzystywana jest zdolność glin naturalnych, glinokrzemianów syntetycznych, żelu glinowego, węgla aktywnego i innych substancji do adsorbowania na swojej powierzchni niektórych składników i zanieczyszczeń.

W ubiegłym wieku procesy rafinacji adsorpcyjnej były powszechnie stosowane bezpośrednio do rafinacji olejów i parafin zamiast rafinacji rozpuszczalnikami selektywnymi. W procesie

tym usuwane zostają żywice, węglowodory nienasycone, wielopierścieniowe aromatyczne i naftenowo-aromatyczne. W poszczególnych przypadkach można uzyskać z olejów czyste węglowodory naftenowo-parafinowe. Procesy te były również stosowane podczas produkcji olejów smarowych, parafiny i wazeliny w procesie uzupełniającej rafinacji adsorpcyjnej, po rafinacji kwasem siarkowym lub rozpuszczalnikami selektywnymi w celu usunięcia resztek niepożądanych składników. Procesy rafinacji adsorpcyjnej znalazły zastosowanie w technologiach uzdatniania, a także regeneracji eksploatowanych olejów smarowych. Zaletą metody rafinacji adsorpcyjnej jest możliwość szerokiego jej zastosowania w małych instalacjach bezpośrednio w zakładach użytkowników olejów.

Procesy rafinacji adsorpcyjnej ziemią bielącą przeprowadzono dla wszystkich badanych surowców. Wykonano kilka procesów rafinacji adsorpcyjnej przy różnych parametrach temperaturowych prowadzenia rafinacji z różnymi ilościami dozowania sorbentów. Procesy rafinacji ziemią bielącą prowadzono w dwóch stopniach. Wyniki wykonanych rafinacji przedstawiono w tabelach od 5 do 9.

Próbki oczyszczanych mas palnych zostały poddane ocenie wizualnej i zapachowej. Oznaczono wybrane podstawowe właściwości fizykochemiczne charakteryzujące masy palne do produkcji świec.

Podczas rafinacji nr I zastosowano poziomy dozowania adsorbentów w ilości wykorzystywanej w tego typu procesach podczas rafinacji adsorpcyjnej parafin w celu poprawy ich barwy oraz eliminacji zapachu. Poziom dozowania w ilości 0,5% (*m/m*) ziemi bielącej oraz 0,25% węgla aktywnego na wsad okazał się zbyt niski i pozwolił jedynie na rozjaśnienie rafinowanych próbek w pierwszym stopniu. W drugim stopniu rafinacji uzyskano dalsze rozjaśnienie próbek pomarańczowej i czerwonej, natomiast próbka zielona zmieniła barwę na żółtą. W trakcie kolejnych stopni rafinacji I w niewielkim stopniu pozbyto się substancji zapachowych.

W procesie rafinacji adsorpcyjnej oznaczonej numerem II zastosowano zdecydowanie wyższe poziomy dozowania adsorbentów (2% (*m/m*) ziemi bielącej i 1% (*m/m*) węgla aktywnego) w obu stopniach procesu. Zwiększenie ilości adsorbentów poskutkowało już w pierwszym stopniu zmianą zabarwienia próbki pomarańczowej masy palnej na kolor kremowy. Zielona masa palna zmieniła zabarwienie na kolor żółtozielony, natomiast masa czerwona uległa znacznemu rozjaśnieniu. Po przeprowadzeniu drugiego stopnia rafinacji próbka pomarańczowa uległa całkowitemu odbarwieniu i była biała. Próbka zielona zmieniła barwę na jasnożółtą, a czerwona uległa dalszemu rozjaśnieniu. Zapach próbek pomarańczowej i zielonej po drugim stopniu rafinacji zmienił się z intensywnego na słaby. Zapach próbki czerwonej był nieco silniejszy niż pozostałych próbek.

Tabela 5. Dwustopniowy proces rafinacji adsorpcyjnej nr I

Table 5. Two-stage process of adsorption refining No. I





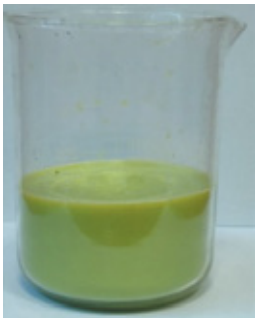




Właściwości	Masa palna		
	MP1	MP2	MP3
Wygląd przed procesem			
Pierwszy stopień rafinacji adsorpcyjnej			
Temperatura procesu [°C]	70	70	70
Ilość ziemi bielącej [% (m/m)]	0,5	0,5	0,5
Ilość węgla aktywnego [% (m/m)]	0,25	0,25	0,25
Temp. krzepnięcia [°C]	49,9	44,6	50,6
Penetracja [mm ⁻¹]	37	62	41
Lepkość w 100°C [mm ² /s]	5,29	6,27	5,14
Barwa wg Lovibonda	L 5,5	L 6,0	8,0
Zapach	mocny pomarańczowy	mocny zielone jabłuszko	mocny różany
Wygląd próbek po pierwszym stopniu			
Drugi stopień rafinacji adsorpcyjnej			
Temperatura procesu [°C]	70	70	70
Ilość ziemi bielącej [% (m/m)]	0,5	0,5	0,5
Ilość węgla aktywnego [% (m/m)]	0,25	0,25	0,25
Temperatura krzepnięcia [°C]	50,3	44,9	50,2
Penetracja [mm ⁻¹]	36	60	39
Lepkość w 100°C [mm ² /s]	5,32	6,45	5,28
Barwa wg Lovibonda	L 4,0	L 5,0	7,0
Zapach	średni pomarańczowy	średni zielone jabłuszko	średni różany
Wygląd próbek po drugim stopniu			

Tabela 6. Dwustopniowy proces rafinacji adsorpcyjnej nr II

Table 6. Two-stage process of adsorption refining No. II


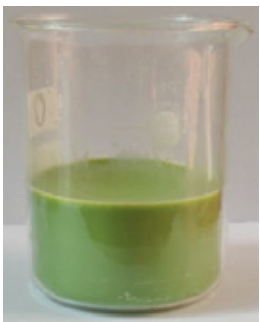





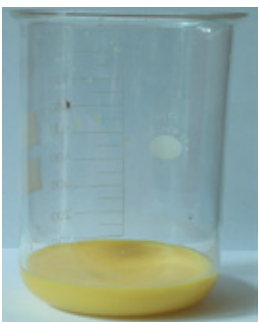
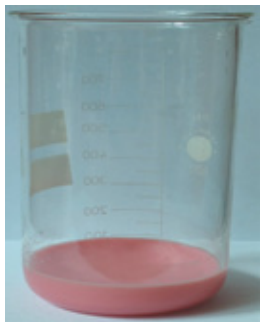
Właściwości	Masa palna		
	MP1	MP2	MP3
Wygląd przed procesem			
Pierwszy stopień rafinacji adsorpcyjnej			
Temperatura procesu [°C]	70	70	70
Ilość ziemi bielącej [% (m/m)]	2,0	2,0	2,0
Ilość węgla aktywnego [% (m/m)]	1,0	1,0	1,0
Temp. krzepnięcia [°C]	49,7	44,4	50,8
Penetracja [mm ⁻¹]	36	62	40
Lepkość w 100°C [mm ² /s]	5,38	6,25	5,19
Barwa wg Lovibonda	L 1,0	L 4,0	6,0
Zapach	średni pomarańczowy	średni zielone jabłuszko	mocny różany
Wygląd próbek po pierwszym stopniu			
Drugi stopień rafinacji adsorpcyjnej			
Temperatura procesu [°C]	70	70	70
Ilość ziemi bielącej [% (m/m)]	2,0	2,0	2,0
Ilość węgla aktywnego [% (m/m)]	1,0	1,0	1,0
Temperatura krzepnięcia [°C]	50,2	45,2	51,0
Penetracja [mm ⁻¹]	35	61	37
Lepkość w 100°C [mm ² /s]	5,44	6,34	5,30
Barwa wg Lovibonda	L 0,5	3,0	4,0
Zapach	słaby pomarańczowy	słaby zielone jabłuszko	średni różany
Wygląd próbek po drugim stopniu			

Tabela 7. Dwustopniowy proces rafinacji adsorpcyjnej nr III
Table 7. The two-stage process of adsorption refining No. III


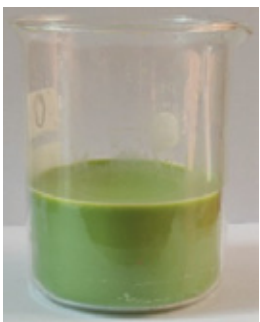



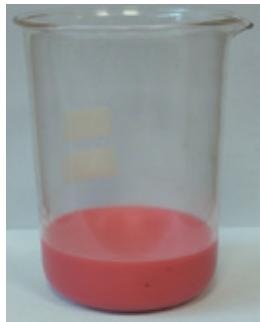

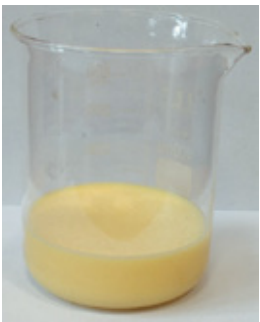

Właściwości	Masa palna		
	MP1	MP2	MP3
Wygląd przed procesem			
Pierwszy stopień rafinacji adsorpcyjnej			
Temperatura procesu [°C]	70	70	70
Ilość ziemi bielącej [% (m/m)]	3,0	3,0	3,0
Ilość węgla aktywnego [% (m/m)]	1,5	1,5	1,5
Temp. krzepnięcia [°C]	49,6	44,6	50,6
Penetracja [mm ⁻¹]	36	61	41
Lepkość w 100°C [mm ² /s]	5,34	6,20	5,22
Barwa wg Lovibonda	L 1,0	L 3,5	L 6,0
Zapach	średni pomarańczowy	średni zielone jabłuszko	mocny różany
Wygląd próbek po pierwszym stopniu			
Drugi stopień rafinacji adsorpcyjnej			
Temperatura procesu [°C]	70	70	70
Ilość ziemi bielącej [% (m/m)]	3,0	3,0	3,0
Ilość węgla aktywnego [% (m/m)]	1,5	1,5	1,5
Temperatura krzepnięcia [°C]	50,2	45,0	51,4
Penetracja [mm ⁻¹]	34	59	38
Lepkość w 100°C [mm ² /s]	5,45	6,30	5,34
Barwa wg Lovibonda	L 0,5	L 2,5	3,0
Zapach	słaby pomarańczowy	słaby zielone jabłuszko	średni różany
Wygląd próbek po drugim stopniu			

Tabela 8. Dwustopniowy proces rafinacji adsorpcyjnej nr IV

Table 8. Two-stage process of adsorption refining No. IV




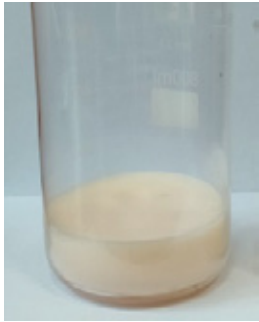


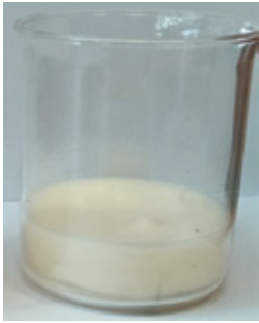
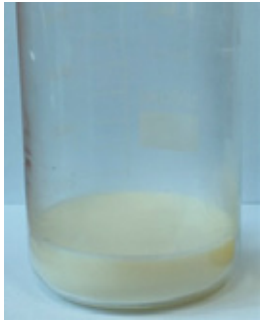


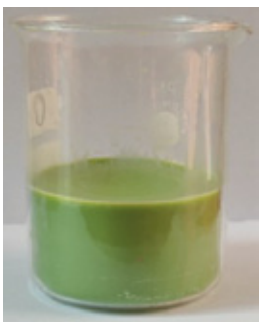


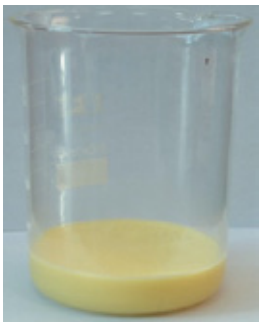




Właściwości	Masa palna		
	MP1	MP2	MP3
Wygląd przed procesem			
Pierwszy stopień rafinacji adsorpcyjnej			
Temperatura procesu [°C]	130	130	130
Ilość ziemi bielącej [% (m/m)]	3,0	3,0	3,0
Ilość węgla aktywnego [% (m/m)]	1,5	1,5	1,5
Temp. krzepnięcia [°C]	49,8	44,8	50,4
Penetracja [mm ⁻¹]	34	58	39
Lepkość w 100°C [mm ² /s]	5,37	6,26	5,27
Barwa wg Lovibonda	0,5	L 3,0	L 4,5
Zapach	słaby pomarańczowy	słaby zielone jabłuszko	średni różany
Wygląd próbek po pierwszym stopniu			
Drugi stopień rafinacji adsorpcyjnej			
Temperatura procesu [°C]	130	130	130
Ilość ziemi bielącej [% (m/m)]	3,0	3,0	3,0
Ilość węgla aktywnego [% (m/m)]	1,5	1,5	1,5
Temperatura krzepnięcia [°C]	50,2	45,0	51,4
Penetracja [mm ⁻¹]	34	59	38
Lepkość w 100°C [mm ² /s]	5,45	6,30	5,34
Barwa wg Lovibonda	L 0,5	L 0,5	2,5
Zapach	bardzo słaby pomarańczowy	bardzo słaby zielone jabłuszko	słaby różany
Wygląd próbek po drugim stopniu			

Tabela 9. Dwustopniowy proces rafinacji adsorpcyjnej nr V

Table 9. Two-stage process of adsorption refining No. V

Właściwości	Masa palna		
	MP1	MP2	MP3
Wygląd przed procesem			
Pierwszy stopień rafinacji adsorpcyjnej			
Temperatura procesu [°C]	130	130	130
Ilość ziemi bielącej [% (m/m)]	4,0	4,0	4,0
Ilość węgla aktywnego [% (m/m)]	2,0	2,0	2,0
Temp. krzepnięcia [°C]	49,9	44,9	50,3
Penetracja [mm ⁻¹]	36	60	40
Lepkość w 100°C [mm ² /s]	5,37	6,26	5,27
Barwa wg Lovibonda	0,5	L 3,0	L 4,5
Zapach	słaby pomarańczowy	słaby zielone jabłuszko	średni różany
Wygląd próbek po pierwszym stopniu			
Drugi stopień rafinacji adsorpcyjnej			
Temperatura procesu [°C]	130	130	130
Ilość ziemi bielącej [% (m/m)]	4,0	4,0	4,0
Ilość węgla aktywnego [% (m/m)]	2,0	2,0	2,0
Temperatura krzepnięcia [°C]	50,2	45,0	51,4
Penetracja [mm ⁻¹]	34	57	37
Lepkość w 100°C [mm ² /s]	5,48	6,34	5,35
Barwa wg Lovibonda	0,0	L 0,5	L 1,5
Zapach	bardzo słaby pomarańczowy	bardzo słaby zielone jabłuszko	słaby różany
Wygląd próbek po drugim stopniu			

W kolejnym procesie rafinacji, oznaczonym numerem III, zwiększono ilość użytej ziemi bielącej do 3% (*m/m*) i węgla aktywnego do 1,5% (*m/m*). Po pierwszym stopniu rafinacji próbka pomarańczowa, podobnie jak w poprzednim procesie, zmieniła kolor na kremowy. Próbka zielona również zachowała się podobnie jak w poprzednim procesie – z tą różnicą, że kolor żółtozielony był nieco jaśniejszy. Próbka czerwona wyglądała podobnie jak po pierwszym stopniu rafinacji numer II. Po drugim stopniu próbka pomarańczowa została całkowicie odbarwiona, próbka zielona miała barwę bardzo jasnożółtą, a próbka czerwona zmieniła kolor na pasteloworóżowy. Poziomy zapachu w badanych próbkach były podobne jak po rafinacji nr II.

W kolejnej rafinacji, oznaczonej numerem IV, poziomy dozowania adsorbentów zostały zachowane jak w przypadku rafinacji nr II, natomiast zmianie uległa temperatura prowadzenia procesu, która została podwyższona do 130°C. Po pierwszym stopniu rafinacji próbki odpadowych mas palnych wyglądały bardzo podobnie do próbek uzyskanych po drugim stopniu rafinacji numer III. Po drugim stopniu rafinacji numer IV otrzymano całkowite odbarwienie próbki pomarańczowej i zielonej. Próbka czerwona charakteryzowała się jasnoróżowym kolorem. W wyniku rafinacji numer IV w próbkach pomarańczowej i zielonej uzyskano bardzo słaby poziom zapachu, a w próbce czerwonej zapach utrzymywał się na słabym poziomie.




Podczas wykonywania procesu rafinacji oznaczonej numerem V podwyższono poziomy dozowania adsorbentów do 4% (*m/m*) ziemi bielącej i do 2% (*m/m*) węgla aktywnego oraz zachowano wyższą temperaturę prowadzenia procesu, wynoszącą 130°C. W wyniku procesu o powyższych parametrach otrzymano po pierwszym stopniu biały kolor w próbce pomarańczowej i bardzo jasnożółty w próbce zielonej. Próbka koloru czerwonego zmieniła kolor na pasteloworóżowy. Po drugim stopniu rafinacji próbka pomarańczowa była śnieżnobiała, a próbka zielona została odbarwiona do koloru białego. Próbki pomarańczowa i zielona miały bardzo słaby zapach, natomiast próbka czerwona – zapach słaby.

Dodatkowo przeprowadzono proces rafinacji masy odpadowej uzyskanej w wyniku zmieszania trzech mas odpadowych w proporcjach po jednej trzeciej każdej z mas. Wyniki dla tego procesu, oznaczonego numerem VI, przedstawiono w tabeli 10.

Próbka otrzymana w wyniku połączenia trzech odpadowych mas palnych charakteryzowała się ciemnoczerwoną barwą i intensywnym, trudnym do określenia zapachem. Podczas rafinacji tej próbki zastosowano parametry prowadzenia procesu jak podczas rafinacji nr V, czyli 4% (*m/m*) ziemi bielącej i 2% (*m/m*) węgla aktywnego oraz temperaturę na poziomie 130°C. Po pierwszym stopniu rafinacji zestawiona próbka cechowała się kolorem pomarańczowym o słabym zapachu, natomiast po drugim stopniu rafinacji próbka była jasnobieżowa, o bardzo słabym różanym zapachu.

Tabela 10. Dwustopniowy proces rafinacji adsorpcyjnej nr VI

Table 10. Two-stage process of adsorption refining no. VI

Właściwości	Masa palna		
	przed oczyszczeniem	po pierwszym stopniu rafinacji	po drugim stopniu rafinacji
Wygląd próbki			
Kolor	ciemnoczerwony	pomarańczowy	jasnobieżowy
Zapach	intensywny	słaby	bardzo słaby różany
Temperatura procesu [°C]	130	130	130
Ilość ziemi bielącej [% (<i>m/m</i>)]	4,0	4,0	4,0
Ilość węgla aktywnego [% (<i>m/m</i>)]	2,0	2,0	2,0
Temp. krzepnięcia [°C]	47,4	48,0	48,2
Penetracja [mm ⁻¹]	45	44	44
Lepkość w 100°C [mm ² /s]	5,55	5,59	5,62
Barwa wg Lovibonda	D 8,0	L 5,0	L 2,0

Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwoliły na potwierdzenie bardzo dużego potencjału do odbarwienia i odwaniania odpadowych mas palnych metodą rafinacji adsorpcyjnej ziemią odbarwiającą i węglem aktywnym.

Najlepsze efekty uzyskano w przypadku procesu rafinacji numer V, podczas którego zastosowano dozowanie ziemi bielącej na poziomie 4% (m/m) i 2% (m/m) węgla aktywnego przy temperaturze 130°C. W wyniku procesu o powyższych parametrach otrzymano po pierwszym stopniu biały kolor w próbce pomarańczowej i bardzo jasnożółty w próbce zielonej. Próbkę koloru czerwonego zmieniła kolor na pasteloworóżowy. Po drugim stopniu rafinacji próbka pomarańczowa była śnieżnobiała, a próbka zielona została odbarwiona do koloru białego. Próbkę pomarańczowa i zielona miały bardzo słaby zapach, natomiast próbka czerwona – zapach słaby.

Proces rafinacji adsorpcyjnej oprócz działania odbarwiającego pozwalał również na znaczne pozbycie się substancji zapachowych obecnych w badanych próbkach.

Najtrudniejsza do odbarwienia okazała się próbka o kolorze czerwonym z równie trudnym do usunięcia aromatem kwiatów róży.

Artykuł opracowano na podstawie pracy statutowej pt. *Gospodarka zamknięta w obszarze przemysłu mas świecarskich – studium możliwości*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0054/TO/2021, nr archiwalny: DK-4100-0042/2021.

Literatura

- Antosz A., Syrek H., 2014. Badania nad wytwarzaniem mikroemulsji woskowych w reaktorze ciśnieniowym. Część II. *Nafta-Gaz*, 60(6): 520–527.
- Burnus Z., Jakóbiec J., 2016. Badania nad wpływem wolnych glikozydów steroli na niskotemperaturowe właściwości biopaliw do silników o zapłonie samoczynnym. *Przemysł Chemiczny*, 95(9): 1822–1827. DOI: 10.15199/62.2016.9.33.
- Chemia i Biznes, 2021. <<https://www.chemiaibiznes.com.pl/artykuly/polska-najwiekszym-producentem-swiec>> (dostęp: kwiecień 2021).
- Derudi M., Gelosa S., Slipecevic A., Cattaneo A., Rota R., Cavallo D., Nano G., 2012. Emissions of air pollutants from scented candles burning in a test chamber. *Atmospheric Environment*, 55: 257–262. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.03.027.
- Devalois D., 2001. Iowa Shines as Capital of Soy-Based Candle Industry. *Iowa Soybean Review*, 13(3): 32–33.
- Freund M., Csikos R., Keszthelyi S., Mozes Gy., 1982. Paraffin products; properties, technologies, applications. Parafin i produkty ego pererabotki. *Akademiai Kaido, Budapest*.
- Gustone F.D., 2002. Vegetable Oils in Food Technologies: Composition, Properties and Uses. *Blackwell Publishing Ltd, Oxford*.
- Guziałowska-Tic J., Hreczuch W., Tic W.J., 2012. Analiza rynku olejów i tłuszczy jako surowców dla przemysłu oleochemicznego. *Przemysł Chemiczny*, 6: 1185–1190.
- Jayalakshmi V., Selvavathi V., Sekar M.S., Sairam B., 1999. Characterisation of paraffin waxes by DSC and high temperature GC. *Petroleum Science and Technology*, 17: 843–856. DOI: 10.1080/10916469908949752.
- Kirk-Othmer R.E., 2007. Encyclopedia of Chemical Technology. *John Wiley & Sons, Inc., New York*.
- Kossowicz L. (kier. zespołu), 2002. Analiza branżowa obszarów produkcji parafin i wyrobów parafinowych w kraju. *Dokumentacja Instytutu Technologii Nafty Nr 3614/2002. Praca niepublikowana. Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków*.
- Kozak A.J., 2008. Nadchodzący czas „zielonych” świec. Parafiny, Świece, Znicze. *Wydawnictwo Aknet*.
- Lau C., Fiedler H., Hutzinger O., Schwind K.H., Hosseinpour J., 1997. Levels of selected organic compounds in materials for candle production and human exposure to candle emissions. *Chemosphere*, 34(5–7): 1623–1630. DOI: 10.1016/s0045-6535(97)00458-x.
- Laux H., Matthäi M., Weil B., Butz T., 2005. Influences on the Needle Penetration of Petroleum Wax. *Petroleum Science and Technology*, 23(1): 29–37. DOI: 10.1081/LFT-20009686220.
- Makles Z., Pośniak M., 2003. Substancje emitowane z palących się świec. *Bezpieczeństwo Pracy*, 6: 28–31.
- Matthäi M., Petereit N., 2004. The Quality Candle. <<https://www.eca-candles.com/pdf/Matthaei-Petereit-2004-The-Quality-Candle.pdf>> (dostęp: październik 2021).
- Meyer G., 2006. Interaction between chain length distribution, paraffin crystallization behaviour and needle penetration of paraffin waxes. *Erdöl Erdgas Kohle*, 122(1): 16–18.
- Naftowax, 2021. <<https://naftowax.pl/>> (dostęp: październik 2021).
- National Candle Association, 2021. <<https://www.candles.org/>> (dostęp: październik 2021).
- Polwax, 2021. <<https://www.polwax.pl/>> (dostęp: październik 2021).
- Ptak S., 2012. Klasyfikacja jakościowa i charakterystyka przemysłowych środków smarowych. *Nafta-Gaz*, 68(7): 454–461.
- Ptak S., Krasodomski W., Burnus Z., Antosz A., 2020. Badania zastosowania procesów rozpuszczalnikowych dla surowców pochodzenia odnawialnego. *Praca statutowa INiG – PIB, nr zlec. 0035/TO/2020, Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków*.
- Rezaei K., Wang T., Johnson L.A., 2002. Hydrogenated vegetable oils as candle wax. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 79(12): 1241–1247. DOI: 10.1007/s11746-002-0634-z.
- Sasol, 2021. <www.sasolwax.com> (dostęp: kwiecień 2021).
- Segueira A., 1994. Lubricant base oil and wax processing. *Marcel Dekker, New York*.
- Swern D., 1964. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. *Third Edition. New York*.
- Syrek H., 2005. Krajowy rynek parafin i wyrobów parafinowych. Parafiny, Świece, Znicze. *Wydawnictwo Aknet*.
- Syrek H., 2008. Zastosowanie wosków naftowych i kompozycji woskowych. Parafiny, Świece, Znicze. *Wydawnictwo Aknet*.
- Syrek H., 2009. Parafiny i woski – tradycja badawcza, rozwój technologii i wdrożenia. *Nafta-Gaz*, 65(1): 50–57.
- Syrek H., Weideman A., 2006. Polska w czołówce europejskiej – czyli produkcja świec i zniczy. Parafiny, Świece, Znicze. *Wydawnictwo Aknet*.
- Syrek H., Weideman A., 2007. Zanim zabłyśnie płomyk świecy. Parafiny, Świece, Znicze. *Wydawnictwo Aknet*.
- The Chemical History of a Candle, 2002. <http://hermes.ffn.ub.es/luisnavarro/nuevo_maletin/Faraday_1860_History_Candle.pdf> (dostęp: październik 2021).

Wang L., Wang T., 2007. Chemical Modification of Partially Hydrogenated Vegetable Oil to Improve its Functional Properties

for Candles. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 84(12): 1149–1159. DOI: 10.1007/s11746-007-1147-0.



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



Dr inż. Stefan PTAK
Adiunkt, kierownik Zakładu Olejów, Środków
Smarowych i Asfaltów
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: stefan.ptak@inig.pl

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU OLEJÓW, ŚRODKÓW SMAROWYCH I ASFALTÓW

- opracowywanie i modyfikacja technologii wytwarzania:
 - » olejów podstawowych (bazowych), plastyfikatorów naftowych,
 - » środków smarowych: olejów przemysłowych i smarów plastycznych,
 - » wosków naftowych (parafin i mikrowosków), wosków i kompozycji specjalnych oraz emulsji woskowych,
 - » dodatków stosowanych podczas wydobycia i 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 samochodowych i spryskiwaczy samochodowych;
- specjalistyczne badania oraz ocena właściwości fizykochemicznych i użytkowych:
 - » środków smarowych, smarów plastycznych i olejów przemysłowych, silnikowych,
 - » wosków naftowych, wosków specjalnych oraz kompozycji i emulsji woskowych,
 - » asfaltów drogowych i przemysłowych oraz emulsji asfaltowych, roztworów i mas asfaltowych oraz innych specyfików asfaltowych;
- opracowywanie zagadnień związanych z gospodarką olejami odpadowymi i odpadami rafinerijnymi;
- sporządzanie ekobilansów procesów technologicznych metodą Oceny Cyklu Życia.



Kierownik: dr inż. Stefan Ptak Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków
Telefon: 12 617 75 74 Faks: 12 617 75 22 E-mail: stefan.ptak@inig.pl



INSTYTUT NAFTY I GAZU
– Państwowy Instytut Badawczy