

РЕЦИКЛАЖА И ОДРЖИВИ РАЗВОЈ
UDK
Научни рад

Технички факултет у Бору – Универзитет у Београду, В.Ј. 12, 19210 Бор, Србија
Катедра за минералне и рециклажне технологије
Тел. +381 30 424 555, 424 556, Фак. +381 30 421 078

РАЗВОЈ БИОРАЗГРАДИВИХ ХИДРАУЛИЧНИХ УЉА
DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE HYDRAULIC OILS

Марица Дугић[#], Валентина Петковић, Перо Дугић
Рафинерија уља Модрича, Република Српска, Босна и Херцеговина

ИЗВОД

Последњих година се примјећује да поред напредовања у технолошком развоју расте и брига око заштите животне средине и здравља људи.

Повећана информисаност јавности и побуђивање еколошке свијести резултовало је доношењем строжијих закона на подручју заштите околине. То је подстакло развој великог броја мазива која су мање штетна за околину, односно лако биолошки разградива. Штедња енергије и очување природних извора повећавају занимање за производе на бази сировина добивених из природних извора. Потребно је пронаћи одговарајућу равнотежу између захтјева за здрављем људи, сигурношћу и заштитом околине, у односу према техничким захтјевима које мазива морају испунити.

У раду је изнесена проблематика развоја биоразградивих хидрауличних мазива са освртом на избор сировина, те њихов утицај на поједине функционалне карактеристике. Најважније основне сировине за формулације еколошки прихватљивих мазива (која се означавају термином ЕАЛ) су биљна уља, као и њихови модификовани естри. Испитано је неколико формулација хидрауличних уља која су базирана на репичином уљу, триметилпропан- триолеат естру (ТМП), комплексном естру, те конвенционалном минералном уљу. У зависности од захтјева примјене, оптималну формулацију која укључује испуњавање радних својстава и својстава прихватљивих за околину, можемо постићи са употребом комплексног естра.

Кључне ријечи: биоразградива хидраулична уља, репичино уље, синтетски естри

ABSTRACT

In the last years it is noticeable that, besides technological advance, the environmental and health care are also increasing.

Increased public knowledge and stimulation of ecological awareness resulted in more strict laws for environment protection. That agitated development of large number of lubricants that are less harmful for environment, in other words, easily biodegradable. Energy saving and natural resources preservation set an increase in concern for products based on raw materials attained from natural resources. It is necessary to find adequate balance between people health, safety and environment protection, opposing to technical demands which lubricant have to fulfill.

In this paper we worked on problems in development of biodegradable hydraulic lubricants with attention on choosing the raw materials, and their effect on some functional characteristics. Most important base raw materials for formulation of ecologically acceptable lubricants (which are marked as EAL) are vegetable oils and their modified esters. Several formulations of hydraulic oils that are based on rapeseed oil, trimetilpropane-trioleate ester (TMP), complex ester and conventional mineral oil, are examined. Depending on application demands, optimal formulation that includes fulfilling of working properties and properties acceptable for the environment, can be achieved by using complex ester.

Keywords: biodegradable hydraulic oils, rapeseed oil, synthetic esters

[#] Особа за контакт: majad@modricaoil.com

УВОД

Хидраулична мазива формулисана на бази минералних уља осигуравају оптималне радне способности и задовољавају техничке захтјеве који су постављени у низу спецификација, осим оних који су везани за токсичност и биоразградивост.

Повећана еколошка свијест утицала је на доношење строгих закона на подручју заштите околине, који су уведени у многим земљама, у смислу смањења загађивања околине изазваних мазивима. Процијeњено је да се између 13 и 32 % од укупне количине употребљених мазива враћа у околину, више или мање промијењених својстава и изгледа.

Још 1975. године је Швајцарска донијела први пропис којим се налаже да се на

језерима користе биоразградива двотактна моторна уља.

У задњих тридесетак година у неколико европских земаља су донесени бројни слични прописи, да би се почела употребљавати еколошки прихватљива мазива, гдје год то примјена дозвољава, која се скраћено називају EAL, од: Environmental Awareness Lubricant. Најчешћа примјена таквих мазива је код ланаца моторних тестера, двотактних мотора, те хидрауличних система, као што су: пољопривредна, грађевинска и шумска механизација, луке, индустрија хране и жељезаре, гдје се захтијева употреба ватроотпорних хидрауличних флуида.

ПРЕГЛЕД БАЗНИХ УЉА И АДТИВА И КРИТЕРИЈУМИ КОЈЕ МОРАЈУ ИСПУНИТИ

Раније се сматрало да је биоразградивост најважнији критеријум за оцјену еколошки прихватљивих мазива.

У мају 2005. године комисија Европске Уније је представила документ под бројем 2005/360/ЕС за мазива која могу носити тако звану еко-наљепницу. Он дефинише седам критеријума које мазива морају испуњавати да би добила ту еко-ознаку:

- први критеријум се односи на класификацију мазива у зависности од њихова утицаја на околину и људско здравље, односно мазива не могу носити ознаку упозорења Р (риск)
- токсичност према воденим организмима (у односу на рибе, дафније, алге или бактерије) мора бити већа од 100 mg/l према методи OECD 201, 202, 203 и ISO 8192, (OECD = Organization for Economic Cooperation and Development)
- биоакумулативност и биоразградивост морају подлијегати одређеном степену; у случају базних флуида у мазивима ово значи да биоразградивост не смије бити мања од 60 % у првих 10 дана теста, одређеној по

методи OECD 301; биоакумулација је термин који се користи за нагомилавање неке супстанце унутар живог организма као последица директне изложености околини или прехранбеном ланцу; биоакумулација је одређена степеном апсорпције, дистрибуције, метаболизмом и елиминацијом неке супстанце у организму и она се не сматра као последица већине базних уља

- искључење неких супстанци из мазива, као што су: органски халогени, нитритна једињења, тешки метали и њихова једињења
- садржај сировина добивених из обновљивих извора за хидраулична уља мора бити заступљен минимално 50 %
- критеријуми за техничке перформансе зависе од групе мазива, нпр. за хидраулична уља морају одговарати ISO 15380 норми, уља за ланце моторних тестера одговарају норми RAL UZ 48 од Blue Angel
- информације које се појављују на еко-наљепници садрже управо два главна принципа, а то су: 1. смањен штетан утицај на воду и тло приликом употребе 2. смањење емисије CO₂ у атмосферу

У Табели 1. су наведени неки захтјеви регионалних и међународних норми који се односе на проценат биоразградивости и проценат кориштења сировина добивених из обновљивих извора.

Биоразградивост може знатно варирати између различитих класа базних флуида. То зависи од саме хемијске структуре базног уља. Биоразградивост се смањује са повећањем дужине ланца, разгранатости и засићености, а овиси и о природи структуре. Најчешће кориштене методе за одређивање степена биоразградивости базних флуида су:

- СЕС-L-33-A-93
- Модификована Strum метода (OECD 301 B)
- ASTM Д 5864
- OECD 301 F

Код тестова биоразградивости долази до великог расипања резултата и често тестови рађени по само једној методи нису поуздани.

У Табели 2. су наведене типичне карактеристике неколико базних флуида битних за заштиту околине, са подацима за биоразградивост и обновљивост.

Табела 1. Захтјеви различитих регионалних и међународних норми за базне флуиде

	Биоразградивост (OECD 301 B)	Обновљивост (%)
SS 155434 Шведска норма за биохидрауличне флуиде	> 60 %	није специф.
SS 155470 Шведска норма за EAL мазиве масти	> 60 %	> 45 %
RAL У3-79 Плави анђео за хидраулична уља	> 70 %	није специф.
RAL У3-64 Плави анђео за уља за калупе	> 70 %	није специф.
RAL У3-48 Плави анђео за уља за моторне тестере	> 70 %	није специф.
Нордијски лабуд	> 60 %	> 65 %
Вамил, Холандија	> 60 %	није специф.
ISO 15380	> 60 %	није специф.
ОЕМ спецификације биохидрауличних уља	> 60 %	није специф.

Табела 2. Својства биоразградивости и обновљивости неколико базних флуида

	Биоразградивост (%), 28 дана по методи OECD 301 B	Обновљивост (%)
Минерално уље	20-40	0
Биљно уље	70-100	100
РАО	20-60	0
Алкил бензени	5-20	0
Диестери	40-75	0-80
Ароматски естри	5-60	0
Полиол естри	20-90	0-85
Комплексни естри	20-90	0-100
РАG	10-70	0

Табела 3. Класификација биоразградивих хидрауличних флуида

Биоразградива хидрауличка уља			
База	Природни естри	Синтетички естри	Полиалкилен гликоли
Формулација	Репичино уље (триглицериди) + пакет адитива	Незасићени естар + пакет адитива	Полиетилен гликол + Пакет адитива
Тип	НЕТГ	НЕЕС	НЕРГ
Н = хидраулиц; Е = енвиронментал; ТГ = триглицериди; ЕС = естероил сунтетиц; РГ = полуалкиленглукол			

Што се тиче класификације (ISO 6734) биоразградивих хидрауличних уља, она је одређена хемијским саставом и карактеристикама базних флуида који улазе у формулације, како је приказано у Табели 3.

За постизање очекиваних перформанси и у биоразградива хидраулична уља је потребно додати адитиве који такођер морају задовољити неколико критерија, као што су:

- што већи степен биоразградивости
- да не садрже минерално уље и тешке метале
- да се са минималном дозажом постигну жељене перформансе
- класа отровности за водене организме, WGK (wassergefährdungsklasse) не смије бити већа од 1 (незнатно опасни за воду)

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДИО

Развој биоразградивих хидрауличних уља је започео кориштењем биљних уља као основне базе. Најчешће коришћена биљна уља су: репичино (уље из уљане репице), сунцокретоно уље, уље кокосовог ораха, палмино уље, сојино уље и цаноле (генетски модификоване уљане репице са смањеним садржајем киселина).

Основна одлика природних уља је да су то триглицериди, тј. естри линеарних масних киселина и глицерола. Дужине угљоводоничних ланаца масне киселине и степен незасићења зависе од типа уља. Употреба природних естара као мазива, те потенцијалних базних флуида за производњу биоразградивих хидрауличних уља је ограничена. Ова ограничења се односе на релативно уско подручје вискозности, слабу оксидациону и термичку стабилност на вишим температурама, слабу хидролитичку стабилност и лоше ниско-температурне карактеристике.

У раду су приказани резултати лабораторијских тестова хидрауличног уља код којег је као базно уље кориштено репичино уље, под ознаком био-хидрауличко уље 1 (Табела 4., Упоредни резултати био-хидрауличних уља). И поред додатка антиоксиданата резултати тестова оксидационе стабилности нису задовољавајући. Што се тиче тестова на хабање, ово хидраулично уље је задовољило ту карактеристику.

Користећи искуства добивена са првом генерацијом био-хидрауличних уља, синтелизоване су базе које су имале све предности биљних уља, али са знатно побољшаним карактеристикама – велика група синтетских естара. Развијени су моно, ди и полиол естри базирани на природним естрима. Развијени су олеохемијски естри, тип синтетичких естара, типично се добијају реакцијом масних киселина добивених из природних уља и масти са моно, ди или поли алкохолом. Неки алкохоли могу такођер бити из природних извора, нпр.

глицерол, али најчешће они су петрохемијски деривати као што су: изопропанол, 2-етилхексил алкохол, неопентил гликол (NPG), триметилпропан (TMP), пентаеритриол (1).

Масне киселине које се користе за производњу олеохемијских естара добивају се хемијским цијепањем природних уља и масти на два саставна дијела, тј. глицерол и масне киселине. У даљој преради масних киселина слиједи фракционација, хидрогенизација или димеризација и добивају се различите масне киселине. Тачан састав киселина зависи од извора природних уља или масти и процесних корака, односно технолошких операција.

Садржај компонената добивених из обновљивих извора (ступањ обновљивост) олеохемијских естара је онај дио који је добивен из природних уља или масти и има типичну вриједност између 70 и 100 % у зависности од коришћеног алкохола.

Олеохемијски естри су много флексибилнији у погледу могућности примјене него природни естри јер имају шири распон вискозности, вишу оксидациону и термичку стабилност и боље нискотемпературне карактеристике течења, уз висок степен биоразградивости и ниску отровност према воденим организмима.

Друга група синтетских естара су петрохемијски естри, добивени реакцијом киселина и алкохола петрохемијским процесима из нафте.

Петрохемијски естри се обично класификују у диестре (нпр. адипати или себацати), ароматске естре (нпр. фталати или триметилоли), полиол естре (нпр.: NPG, TMP или PE) и комплексне естре.

Зато што су добивени петрохемијским процесима (основна сировина је сировина нафта), ова категорија естара има веома низак степен обновљивости.

Петрохемијски естри имају веома широку примјену ради њиховог широког распона вискозности, а посебно су погодни за примјену на високим радним температурама због њихове одличне оксидационе и термичке стабилности.

Диестри, а посебно адипати су добро познати базни флуиди за формулирање биохидрауличних флуида. Петрохемијски естри су, уопштено, веома отпорни на хидролизу (3).

У Табели 4 под ознаком биохидраулично уље 2, приказани су резултати лабораторијских тестова уља на бази триметилпропан триолеат естра (TMP), најчешће коришћеног до сада синтетског естра у тако званој другој генерацији биохидрауличких уља. Уочљиво је да је учињен велики корак у побољшању многих карактеристика, посебно термо-оксидационих и продуженом периоду кориштења уља.

Задња генерација биохидрауличних уља је базирана на употреби синтетског естра, те најновијим генерацијама адитива. Комплексни естри су полимерни естри добивени из полиола и дикарбонске киселине, који као завршну групу имају моно киселину или моно алкохол. Структура омогућава велику флексибилност, док је вискозност одређена степеном полимеризације. Овисно о структури комплексни естри имају високу термо-оксидациону стабилност и шири распон вискозности (4).

Резултати задње генерације биохидрауличног уља на бази комплексног естра су приказани у Табели 4 под називом Био-хидраулично уље 3.

За побољшање појединих перформанси кориштени су адитиви у врло малим дозама, класе отровности за воду од 0-1 (WGK), на бази амина и амин-фосфата.

Табела 4. Упоредни резултати био-хидрауличних уља и хидрауличног уља на минералној основи

Карактеристика	Јединица	Метода	Био-хидраулично уље 1	Био-хидраулично уље 2	Био-хидраулично уље 3	Минерално хидраулично уље
Физичке и хемијске карактеристике						
Вискозност на 40°C	mm ² /s	ISO 3104	32	32	32	32
Индекс вискозности		ISO 2909	230	207	160	145
Тачка течења	°C	ISO 3016	-39	-42	-55	-30
Тачка паљења	°C	ISO 2592	>300	>300	>300	175
Тест хабања, 4 кугле	mm	ASTM D 2266	0,40	0,55	0,43	0,44
FZG		DIN 51354	>12	>12	>12	>12
Cu корозија, 3 h, 100°C		ASTM D 130	1 a	1 a	1 a	1 a
Издавање ваздуха	min.	ISO 9120	8	3	2,5	4
Еколошке карактеристике						
Биоразградивост	%	OECD301F	>80	>80	90	30
Обновљивост	%	-	>90	>80	100	0
Токсичност	-	OECD 201, 202,203	није токсично	није токсично	није токсично	токсично
Иритантност за очи, кожу, дисање	-	OECD 402, 403,404,405	није иритантно	није иритантно	није иритантно	иритантно
Резултати лабораторијских тестова						
Оксидациона стабилност TOST тест ΔTAN 2mgKOH/g	h	ASTM D 943-81	-	672	>9000	3000
Хидролитичка стабилност губитак Cu изглед Cu ΔTAN у H ₂ O ΔTAN у уљу	mg mgKOH/g mgKOH/g	ASTM D 2619	<0,01 1b 12 1,2	<0,01 1b 2,4 0,41	<0,01 1b 0,17 0,3	0 1b 4,6

ЗАКЉУЧЦИ

Развојем сировина за биоразградива мазива имамо могућност избора да задовољимо захтјеве примјене, оптималну комбинацију радних особина и особина прихватљивих за околину.

Све то можемо пронаћи у производима који су базирани на комбинацији:

- базних уља произведених из обновљивих сировина, модификованих у смислу побољшања стабилности, а да су задржане повољне особине које утичу на околину
- базних уља синтетског поријекла са побољшаним радним особинама и добрим

особинама које утичу на околину (биоразградивост и екотоксичност)

- адитива за побољшање радних карактеристика уља, са особинама прихватљивим за околину

Добар примјер овог развоја је приказан на развоју био-хидрауличних уља. Он се кретао корак по корак од употребе биљних уља, синтетских естара до комплексних естара који су задовољили све захтјеве које мора задовољити једно квалитетно био-хидраулично уље.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lamsa M., "Latest development in bio lubricants raw materials", TAE, 15th IC, 2006
2. Дугић М., „Избор потенцијалних базних флуида за формулације биоразгра-

- дљивих мазивих масти“, ГОМА 38,
Ровињ 2005.
3. Duncan et.Al., "Designin High Performance Biodegradable Lubricants", ТАЕ, 11th IC, 1998
 4. Lamsa M., "Third generation biohydraulics", ТАЕ, 16th IC, 2008