

Elżbieta ROGÓŚ*, Andrzej URBAŃSKI*

CIECZE OBRÓBKOWE NA BAZIE OCZYSZCZONEJ FRAKCJI GLICERYNOWEJ

CUTTING FLUIDS ON THE BASE OF PURIFIED GLYCEROL FRACTION

Słowa kluczowe:

ciecze obróbkowe, frakcja glicerynowa, właściwości smarne, właściwości fizykochemiczne, biodegradacja

Key words:

cutting fluids, glycerol fraction, lubricating properties, physicochemical properties, biodegradation

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań właściwości funkcjonalnych cieczy obróbkowych wytworzonych na bazie chemicznie oczyszczonej frakcji glicerynowej z produkcji biodisła. Zbadano właściwości fizykochemiczne, mikrobiologiczne i smarne cieczy. W celu porównania oceniono takie same właściwości komercyjnych cieczy obróbkowych. Przeprowadzono również badania odporności opracowanych cieczy na działanie mikroorganizmów i stopnia biodegradacji. Wykazano, że ciecze obróbkowe na bazie oczyszczonej frakcji glicerynowej

* Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom.

charakteryzowały się zbliżonymi właściwościami funkcjonalnymi do właściwości produktów komercyjnych.

WPROWADZENIE

Efektami intensywnego rozwoju gospodarczego, urbanizacji oraz nieracjonalnego korzystania z surowców naturalnych, a także niskiej świadomości ekologicznej jest postępująca degradacja i skażenie środowiska [L. 1, 2]. Przeciwdziałanie temu zjawisku zrodziło potrzebę kształtowania świadomego i harmonijnego współistnienia rozwoju gospodarczego i ochrony środowiska. Preferowane jest tworzenie nowych, przyjaznych otoczeniu technologii przy założeniu świadomego korzystania z bogactw naturalnych [L. 3]. Dotyczy to także sektora środków smarowych, w tym cieczy obróbkowych. W zdecydowanej większości są one wytwarzane na bazie produktów z ropy naftowej [L. 4–6]. Z uwagi na skład chemiczny i zmiany właściwości podczas eksploatacji tego rodzaju produkty mają szkodliwy wpływ na środowisko [L. 7–9]. Mając na względzie specyfikę eksploatacji, podczas której cieczy obróbkowe mają bezpośredni kontakt z otoczeniem i organizmem człowieka, zasadne jest poszukiwanie rozwiązań zwiększających aplikację cieczy bezpiecznych ekologicznie. Alternatywą dla baz naftowych mogą być produkty roślinne, charakteryzujące się wysokimi właściwościami ekologicznymi. W porównaniu z olejami naftowymi czy estrami syntetycznymi najszybciej ulegają biochemicznemu rozkładowi w środowisku naturalnym [L. 10–12].

Produktem możliwym do wykorzystania w charakterze bazy cieczy obróbkowych jest frakcja glicerynowa, uboczny produkt powstający w procesie estryfikacji kwasów tłuszczowych olejów roślinnych, przede wszystkim oleju rzepakowego. W skład frakcji glicerynowej wchodzi nie więcej niż 50–65% czystej gliceryny. Pozostałą część stanowią metanol, mono- i diglicerydy, wolne kwasy tłuszczowe, fosfolipidy, tokoferole, mydła, woda i inne. Ich udział zależy od jakości wyjściowego oleju i parametrów procesu transestryfikacji [L. 13, 14]. Często stosowany jest chemiczny rozdział na glicerynę surową oraz frakcje zawierające estry etylowe, wolne kwasy tłuszczowe i produkty stałe. Obecnie powszechnym sposobem zagospodarowania frakcji glicerynowej jest spalanie. Jest ona dodawana m.in. do paszy i nawozów organicznych. Prowadzone są prace nad wykorzystaniem produktów chemicznej modyfikacji frakcji glicerynowej w charakterze składników cieczy eksploatacyjnych, baz detergentowych oraz dodatków do oleju napędowego i benzyny [L. 15–17].

W artykule dokonano oceny właściwości smarnych, fizykochemicznych i mikrobiologicznych cieczy obróbkowych wytworzonych na bazie chemicznie oczyszczonej frakcji glicerynowej.

PRZEDMIOT I METODY BADAŃ

Badano ciecze obróbkowe o symbolach G1, G2 i G3, wytworzone na bazie chemicznie oczyszczonej frakcji glicerynowej powstającej w procesie produkcji biopaliw. Ciecze różniły się rodzajem wprowadzonych dodatków. Każda z nich zawierała komercyjny dodatek biobójczy i przeciwkorozyjny oraz sole potasowe wyższych kwasów tłuszczowych pełniące funkcję dodatku smarnego.

Ciecze obróbkowe poddano badaniom właściwości fizykochemicznych, smarnych, mikrobiologicznych i stopnia biodegradacji. Oceniono właściwości przeciwkorozyjne (PN-M-55789:1992) i przeciwpienne (test butelkowy ASTM D 3519 oraz blender test ASTM D 3601:1982) cieczy oraz wyznaczono wartość wskaźnika pH (PN-EN ISO 10523:2012), stopień skażenia bakteriami i grzybami (metoda „dip slide” za pomocą próbników mikrobiologicznych) oraz stabilność (wzrokowo). Odporność na działanie mikroorganizmów oceniono na stanowisku badawczym, wyposażonym w termostatowany zbiornik główny o pojemności 15 dm³, zaopatrzony w czujnik temperatury, mieszadło elektryczne i termometr, połączony przewodami ze znajdującym się obok zbiornikiem kontaktem zawierającym wióry stalowe i kulki szklane. Konstrukcja stanowiska umożliwiała cyrkulację badanej cieczy pomiędzy zbiornikami. Zbiornik główny miał możliwość grzania do temperatury 50±4°C i mieszania jego zawartości z prędkością 800±1000 obr./min. Podczas badań starzono 5% mieszaniny cieczy z wodą, zainfekowane zużytą cieczą obróbkową pochodzącą z eksploatacji, charakteryzującą się wysoką zawartością bakterii (>10⁷). Procesy prowadzono w temperaturze 36±4°C, w 7-godzinnych cyklach powtarzanych co 24 h, przez 12 tygodni. Próbkę do badań pobierano raz w tygodniu. Monitorowano zmianę wartości pH, właściwości przeciwkorozyjnych oraz zawartości bakterii i grzybów. Badania właściwości smarnych prowadzono zgodnie z wymogami normy PN-C-04147:1976 oraz metodą opracowaną w Instytucie Technologii Eksploatacji – Państwowym Instytucie Badawczym, realizowaną z zastosowaniem zmodyfikowanego urządzenia czterokulowego T-02, pod wzrastającym w sposób ciągły obciążeniem [L. 18]. W obu przypadkach elementami testowymi były kulki o średnicy ½”, wykonane ze stali łożyskowej 100Cr6. Metodą normatywną wyznaczano wymiar średnicy skazy na kulkach, przy stałym obciążeniu 392,1 N, prędkości 1450 obr./min., czasie 1 h, natomiast za pomocą urządzenia T-02 – wartość obciążenia zacierającego P_t oraz granicznego nacisku zatarcia p_{oz}, przy prędkości obrotowej wrzeciona 500 obr./min, prędkości narastania obciążenia 409 N/s, początkowym obciążeniu wężła tarcia 0 N, w temperaturze 20°C. Biodegradację cieczy oceniono metodą testu Zahn-Wellensa, zgodnie z wytycznymi normy OECD 302 B.

Ponieważ ciecze obróbkowe wytwarzane są jako koncentraty do rozcieńczenia wodą, badania właściwości fizykochemicznych, mikrobiologicznych i smarnych przeprowadzono dla 4, 5 i 7,5% roztworów badanych cieczy w wo-

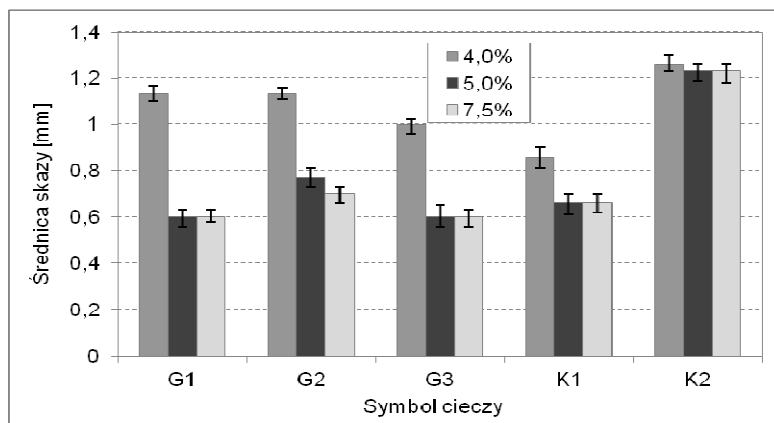
dzie. Były to przewidywane stężenia roztworów roboczych cieczy. W celu porównania, równoległe zbadano komercyjne wodorocieńczalne ciecze obróbkowe, stosowane w szerokim zakresie w procesach ubytkowej obróbki metali. Oznaczono je symbolami: K1 i K2.

Do oceny statystycznej wyników zastosowano test Q-Dixona przy poziomie istotności 95%. Wyniki badań przedstawiono jako średnią arytmetyczną trzech powtórzeń pomiarów.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Badania właściwości smarnych wykazały zróżnicowaną efektywność przeciwzużyciowego i przeciwtarciowego działania opracowanych i komercyjnych cieczy obróbkowych. Wyznaczono dla nich różne wartości badanych wskaźników.

Ciecze G1-G3 wytworzone na bazie gliceryny charakteryzowały się dobrymi, spełniającymi wymagania cieczy obróbkowych właściwościami przeciwzużyciowymi. Po badaniu wodnych roztworów tych cieczy stwierdzono porównywalne do komercyjnej cieczy K1 i zdecydowanie mniejsze od drugiej komercyjnej cieczy K2 zużycie testowego węzła tarcia. Najmniejsze średnice skazy stwierdzono dla cieczy G1, G3 i K1, największe dla cieczy K2 (**Rys. 1**).



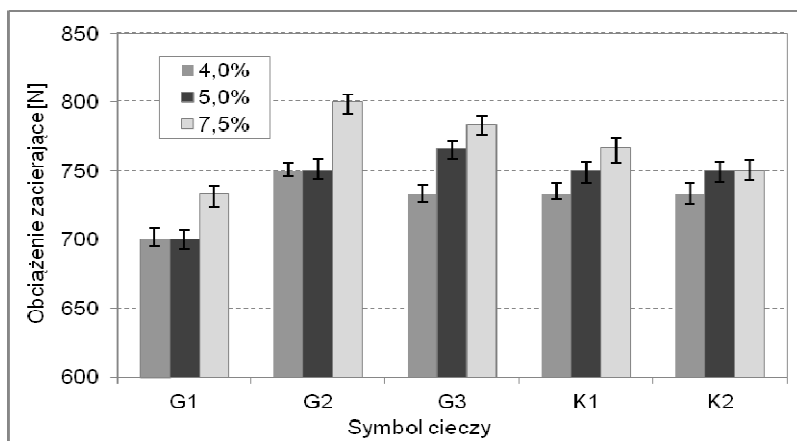
Rys. 1. Wartości średnicy skazy na kulkach wyznaczone dla mieszanin badanych cieczy obróbkowych z wodą

Fig. 1. The results of wear scar diameter obtained for aqueous solutions of cutting fluids

Na efektywność ochrony testowego węzła tarcia przed zużyciem miało wpływ stężenie cieczy. Wyjątek stanowiła ciecz K2, dla której nie stwierdzono zróżnicowania średnicy skaz na kulkach testowych. W przypadku pozostałych cieczy zwiększenie stężenia z 4 do 5% skutkowało zmniejszeniem średnicy skaz o 30–45%. Dalsze zwiększenia stężenia nie miało wpływu na wartość

parametru. Najmniejsze średnice skazy stwierdzono po badaniu 5 i 7,5% roztworów cieczy G1 i G3 oraz j K1. Dla cieczy G2 zużycie wężła tarcia było większe o ok. 10%, natomiast dla cieczy K2 o ok. 100%.

Opracowane ciecze obróbkowe charakteryzowały się również porównywalnymi do cieczy komercyjnych właściwościami przeciwzatarciowymi, wyrażonymi za pomocą obciążenia zacierającego. Wartości obciążenia zacierającego wodnych roztworów cieczy G2 i G3 były nieco wyższe, a cieczy G1 niższe od wartości wyznaczonych po badaniu roztworów cieczy komercyjnych K1 i K2, przy czym różnice pomiędzy wartościami wskaźnika wynosiły maks. 15% (**Rys. 2**).

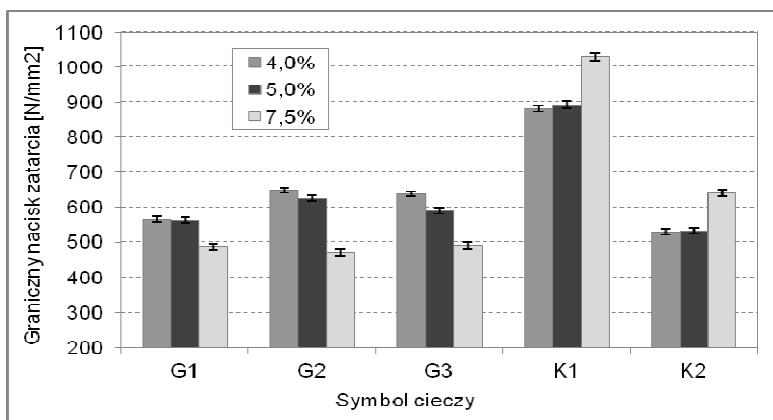


Rys. 2. Wartości obciążenia zacierającego P_t wyznaczone dla mieszanin badanych cieczy obróbkowych z wodą

Fig. 2. The results of scuffing load obtained for aqueous solutions of cutting fluids

Wartości obciążenia zacierającego badanych cieczy zależały wprost proporcjonalnie od stężenia. Największymi wartościami wskaźnika charakteryzowały się 7,5% wodne roztwory każdej z cieczy. Spośród nich najbardziej skuteczną przeciwzatarciową ochronę zapewniały roztwory cieczy G2 i G3. Wyznaczono dla nich najwyższe wartości obciążenia zacierającego. Wartości wskaźnika wyznaczone dla pozostałych 7,5% roztworów cieczy były mniejsze o 8–10%, przy czym najniższą wartością obciążenia zacierającego charakteryzowała się ciecz G1.

Badania właściwości smarnych w warunkach zacierania, charakteryzowanych za pomocą granicznego nacisku zatarcia p_{oz} wykazały, że najwyższą zdolnością do przenoszenia obciążeń cechowała się komercyjna ciecz K1. Dla wszystkich roztworów tej cieczy wyznaczono najwyższe wartości wskaźnika (**Rys. 3**). Były one wyższe o 40–60% od wartości granicznego nacisku zatarcia pozostałych badanych cieczy.



Rys. 3. Wartości granicznego nacisku zatarcia p_{oz} wyznaczone dla mieszanin badanych cieczy obróbkowych z wodą

Fig. 3. The results of limiting pressure of seizure obtained for aqueous solutions of cutting fluids

Stężenie miało zróżnicowany wpływ na właściwości smarne cieczy w warunkach zacierania. W przypadku cieczy G1-G3 najkorzystniejszymi właściwościami charakteryzowały się 4 i 5% roztwory, natomiast dla cieczy K1 i K2 były to 7,5% roztwory. W rezultacie najskuteczniejszą przeciwzużyciową ochronę węzła tarcia w warunkach zacierania zapewniały 7,5% roztwory cieczy K1 i K2 oraz 4% roztwory cieczy G1-G3. Efektywność smarna najskuteczniejszych roztworów cieczy K2 i cieczy G1-G3 była porównywalna.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne i mikrobiologiczne badanych cieczy obróbkowych

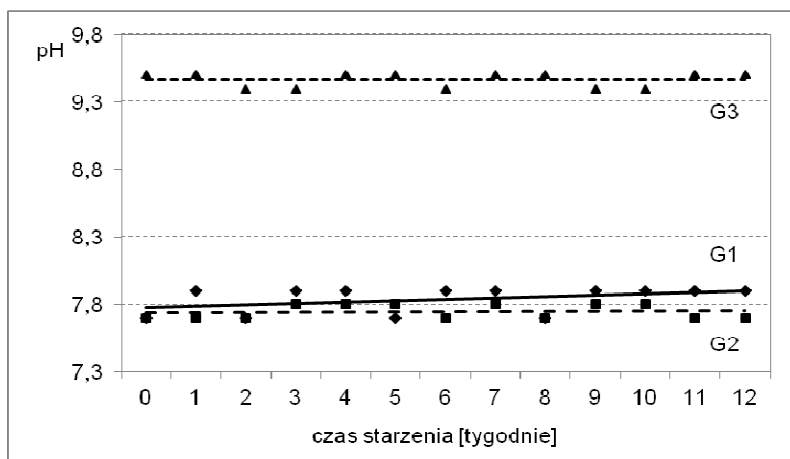
Table 1. Physicochemical and microbiological properties of the cutting fluids

Symbol/stężenie cieczy	Stabilność	pH	Wł. przeciwpienne		Liczba drobnoustrojów		Korozja	
			test butelkowy, s	blender test, s	bakterie	grzyby		
G1	4%	stabilny	7,7	3	5	nw*	nw*	H0
	5%	stabilny	7,9	3	5	nw*	nw*	H0
	7,5%	stabilny	7,9	3	5	nw*	nw*	H0
G2	4%	stabilny	7,7	2	8	nw*	nw*	H0
	5%	stabilny	7,7	2	5	nw*	nw*	H0
	7,5%	stabilny	7,8	2	5	nw*	nw*	H0
G3	4%	stabilny	9,5	10	15	nw*	nw*	H0
	5%	stabilny	9,5	10	15	nw*	nw*	H0
	7,5%	stabilny	9,5	10	15	nw*	nw*	H0
K1	4%	stabilny	9,0	30	30	nw*	nw*	H0
	5%	stabilny	9,2	20	30	nw*	nw*	H0
	7,5%	stabilny	9,0	40	30	nw*	nw*	H0
K2	4%	stabilny	8,7	10	30	nw*	nw*	H0
	5%	stabilny	9,0	10	40	nw*	nw*	H0
	7,5%	stabilny	9,0	15	40	nw*	nw*	H0

* nie wykryto.

Wyniki badań właściwości fizykochemicznych i mikrobiologicznych opracowanych oraz komercyjnych cieczy obróbkowych przedstawiono w **Tab. 1**. Ciecze obróbkowe G1-G3, wytworzone na bazie gliceryny charakteryzowały się właściwościami fizykochemicznymi i mikrobiologicznymi zbliżonymi do poziomu wyznaczonego dla produktów komercyjnych (**Tab. 1**). Każda z badanych cieczy była stabilna, po 24 godzinach nie stwierdzono rozwarstwienia cieczy. Żadna z nich nie działała korodująco na stal i żeliwo, nie zawierała bakterii oraz grzybów. Ciecze G1 i G2 wykazywały zdecydowanie mniejszą, a ciecz G3 porównywalną do cieczy komercyjnych tendencję do pienienia, ocenianą zarówno w teście butelkowym, jak i za pomocą blendera. Wartości pH opracowanych i komercyjnych cieczy miały odczyn niesprzyjający rozwojowi mikroorganizmów.

Badania starzenia w warunkach sprzyjających rozwojowi mikroorganizmów przeprowadzono dla 5% roztworów opracowanych cieczy w wodzie (ze względu na długi czas procesu). Były to roztwory charakteryzujące się najkorzystniejszymi właściwościami fizykochemicznymi i smarnymi. Stwierdzono, że opracowane ciecze obróbkowe były odporne na działanie bakterii i grzybów. Podczas starzenia pH cieczy utrzymywało się na stałym poziomie, co świadczyło o stabilnym składzie chemicznym cieczy (**Rys. 4**).



Rys. 4. Zmiana pH 5% mieszanin opracowanych cieczy obróbkowych z wodą podczas starzenia laboratoryjnego

Fig. 4. The change in pH of 5% aqueous solutions of cutting fluid on laboratory aging

Zmianę właściwości fizykochemicznych i mikrobiologicznych cieczy w wyniku starzenia przedstawiono w **Tab. 2**.

W wyniku starzenia nie zmieniły się właściwości funkcjonalne badanych cieczy. W żadnej cieczy nie pojawiły się bakterie i grzyby. Nie zmieniły się właściwości przeciwkorozyjne cieczy. Żadna z nich nie działała korodująco na

stal i żeliwo. Natomiast nieznacznie pogorszyły się właściwości przeciwpienne cieczy G2, przy czym zestarzone ciecze nie ustępowały pod tym względem świeżym cieczeniom komercyjnym (**Tab. 1**). Wskazywało to na spełnianie przez opracowane ciecze wymagań eksploatacyjnych.

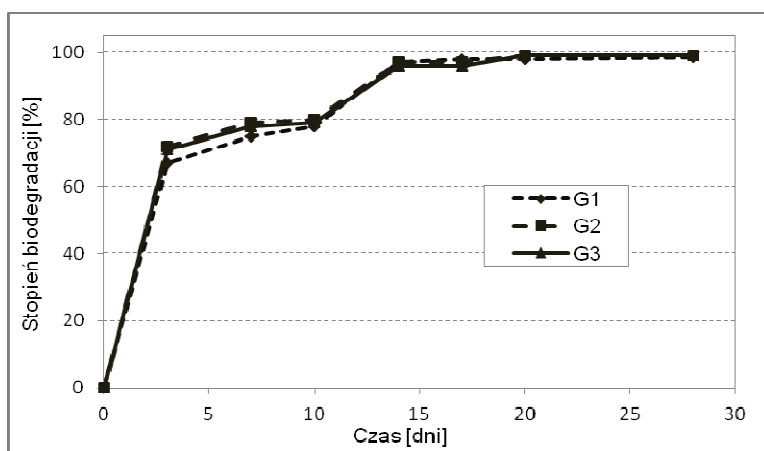
Tabela 2. Zmiana właściwości fizykochemicznych i mikrobiologicznych 5% mieszanin opracowanych cieczy obróbkowych z wodą w wyniku starzenia laboratoryjnego

Table 2. The changes of physicochemical and microbiological properties of 5% aqueous solutions of cutting fluids after laboratory aging

Parametr		Symbol cieczy		
		G1	G2	G3
Czas trwania testu, tygodnie		12	12	12
Ogólna liczba bakterii	przed starzeniem	nw*	nw*	nw*
	po starzeniu	nw*	nw*	10 ²
Ogólna liczba grzybów	przed starzeniem	nw*	nw*	nw*
	po starzeniu	nw*	nw*	nw*
Działanie korodujące	przed starzeniem	H0	H0	H0
	po starzeniu	H0	H0	H0
pH	przed starzeniem	7,7	7,7	9,5
	po starzeniu	7,9	7,7	9,5
Wł. przeciwpienne test butelkowy/blender test, s	przed starzeniem	3/5	2/5	10/15
	po starzeniu	5/5	10/30	10/20

* nie wykryto.

Opracowane ciecze charakteryzowały się wysoką podatnością na rozkład biochemiczny (**Rys. 5**).



Rys. 5. Krzywe biodegradacji opracowanych cieczy obróbkowych

Fig. 5. Biodegradability curves of the cutting fluids

Już po 10 dniach biodegradacja 5% roztworu każdej z cieczy przekroczyła wartość 80%, po 15 dniach 90%, a po 28 dniach była zbliżona do 100%. Końcowe rezultaty biochemicznego rozkładu cieczy G1-G3 były zbliżone i wynosiły ok. 98,5–99% (**Tab. 3**).

Tabela 3. Stopień biodegradacji wytworzonych cieczy obróbkowych

Table 3. Degree of biodegradation of the cutting fluids

	Symbol cieczy		
	G1	G2	G3
Stopień biodegradacji [%]	98,5	99,0	98,8

Każda z opracowanych cieczy spełniała kryteria biodegradacji cieczy technologicznych, wg których stopień biodegradacji powyżej 80% pozwala na zaliczenie cieczy do produktów łatwo rozkładalnych na drodze biologicznej.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań pokazały, że ciecze obróbkowe na bazie chemicznie oczyszczonej gliceryny charakteryzowały się zbliżonymi oraz, w niektórych przypadkach, lepszymi właściwościami funkcjonalnymi od produktów komercyjnych. Dotyczy to właściwości smarnych, charakteryzowanych za pomocą wskaźników opisujących ich właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe oraz właściwości fizykochemicznych. Opracowane ciecze wykazywały też wysoką odporność na działanie mikroorganizmów oraz stabilność składu chemicznego. Ma to szczególne znaczenie dla eksploatacji, podczas której właściwości mikrobiologiczne cieczy zmieniają się najszybciej. Obecność bakterii i grzybów w cieczach obróbkowych jest jednym z kluczowych problemów eksploatacyjnych i powodem wymiany cieczy. Wykorzystanie produktu roślinnego w charakterze bazy oraz zestawu dodatków charakteryzujących się niską ekotoksycznością i w miarę wysoką biodegradowalnością zapewniło wysoką biodegradację produktów finalnych. Ma to istotne znaczenie dla środowiska, szczególnie wobec specyfiki eksploatacji cieczy obróbkowych.

Można stwierdzić, że wytworzone ciecze obróbkowe mogą znaleźć zastosowanie w procesach ubytkowej obróbki metali, a frakcja glicerynowa z instalacji biodisla może stanowić surowiec do wytwarzania składników bazowych cieczy.

LITERATURA

1. Orloff K., Falk H.: An international perspective on hazardous waste practices. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 2003, 206, s. 291÷302.

2. Allen T., Giampietro M., Little A.M.: Distinguishing ecological engineering from environmental engineering. *Ecological Engineering*, 2003, 20, s. 389÷407.
3. Chaaban A. Moustafa.: Hazardous waste source reduction in materials and processing technologies. *Materials Processing Technology*, 2001, 119, s. 336÷343.
4. Ciecze do obróbki metali. Część III. *Mechanik*, 2005, t. 78, nr 5/6, s. 507–510.
5. Ciecze do obróbki metali. Część IV. *Mechanik*, 2005, t. 78 nr 7, s. 621–624.
6. Podniadło A.: Paliwa, oleje i smary w ekologicznej eksploatacji. WNT, Warszawa 2002.
7. Cheng Ch., Phipps D., Alkhaddar R.M.: Review. Treatment of spent metalworking fluids. *Water Research*, 2005, nr 39, s. 4051÷4063.
8. Musiałek K. i inni.: Badania niektórych właściwości środowiskowych i technologicznych świeżych i zużytych emulsji stosowanych w obróbce skrawaniem. *Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji*, 2003, nr 108, s 21÷29.
9. Cambiella A. i inni.: Treatment of oil-in-water emulsions: Performance of a sawdust bed filter. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, nr B131, s. 195÷199.
10. Pettersson A.: High-performance base fluids for environmentally adapted lubricants. *Tribology International*, 2007, 40, s. 638÷645.
11. Erhan S.Z., Asadauskas S.: Lubricant basestocks from vegetable oils. *Industrial Crops and Products*, 2000, 11, s. 277÷282.
12. Jayadas N.H., Prabhakaran Nair K., Ajithkumar G.: Tribological evaluation of coconut oil as an environment-friendly lubricant. *Tribology International*, 2004, 40, s. 350÷354.
13. Gaca J.: Frakcja glicerynowa po produkcji biodiesla – odpad czy surowiec. *Czysta Energia*, 2006, 11.
14. M. Sulewski, J. Gaca, M. Szmyt, E. Wamka; Zagospodarowanie warstwy glicerynowej powstającej przy produkcji biopaliwa z olejów. *Przegląd Komunalny* 2005, 6, s. 70–72.
15. Golimowska R., Golimowski W.: Ocena wartości opałowej fazy glicerynowej oraz jej mieszanin z biomasą. *Problemy Inżynierii Rolniczej*, 2010, 3, s. 103–109.
16. Przybyłek K.: Wykorzystanie odpadowej frakcji glicerynowej pochodzącej z produkcji biodiesla do biosyntezy polihydroksyalkanianów. *Polimery* 2011, 2.
17. Naraniecki B., Lukosek M., Rogoś E., Kosno J.: Właściwości smarne oksyetylatów frakcji glicerynowej z instalacji biodisla. *Przemysł Chemiczny*, 2010, 10, s. 1291–1296.
18. Tuszyński W., Michalczewski R., Piekoszewski W., Szczerek M.: Effect of ageing automotive gear oils on scuffing and pitting. *Tribology International*. 2008, t. 41, s. 875–888.

Praca naukowa wykonana w ramach realizacji Programu Strategicznego pn. „Innowacyjne systemy wspomagania technicznego zrównoważonego rozwoju gospodarki” w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka.

Summary

The paper presents the functional properties of cutting fluids prepared on the base of chemically purified glycerol fraction obtained during biodiesel fuel production. Antiwear and extreme-pressure properties, resistance to microorganisms and the biodegradability of the fluids were studied. The comparison with the commercial cutting fluids was performed. It was stated that the glycerol fraction-based cutting fluids showed as good functional properties as the commercial ones.