

Małgorzata KAŁOL, Tomasz GOŁĘBIOWSKI
Instytut Techniczny Wojsk Lotniczych, Warszawa
Jarosław MOLENDĄ
Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, Radom

OCENA PRZYDATNOŚCI SUROWCÓW ROŚLINNYCH DO KOMPONOWANIA EKOLOGICZNYCH OLEJÓW FORMIERSKICH

Słowa kluczowe

Olej rzepakowy, estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME), ekologiczne oleje formierskie.

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań nad optymalizacją składu chemicznego biodegradowalnego oleju formierskiego, przeznaczonego do zastosowań w budownictwie. Badaniom poddano rafinowany olej rzepakowy oraz estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych, a także szereg mieszanek, zestawionych z wymienionych biokomponentów. Wyboru najlepszego oleju formierskiego dokonano w oparciu o badania właściwości: fizykochemicznych, eksploatacyjnych oraz ekologicznych.

Wprowadzenie

Jednym z problemów, jakie występują przy produkcji elementów budowlanych i galanterii betonowej, są uszkodzenia powierzchni wyrobów, bezpośrednio przylegających do form lub szalunków. Uszkodzenia takie są rezultatem nieprawidłowej technologii wytwarzania, powodującej zbyt silne przyleganie betonu do powierzchni formy lub szalunku podczas wiązania betonu. Efektem

tego jest pogorszenie estetyki wyrobu, a nawet pogorszenie parametrów wytrzymałościowych gotowych elementów. Podstawowym sposobem zapobiegania takim przypadkom jest stosowanie olejów formierskich. W zależności od gatunku betonu, stosowanego procesu technologicznego, kształtu formy oraz temperatury wiązania betonu stosuje się oleje formierskie o zróżnicowanych właściwościach, które decydują o mechanizmie ich działania. W zależności od mechanizmu działania preparatu wyróżniane są oleje: aktywne chemicznie bądź fizycznie oraz działające jednocześnie według obydwu tych mechanizmów. W przypadku olejów chemicznie aktywnych, zawarty w oleju komponent o charakterze kwaśnym neutralizuje wapno na powierzchni odlewu betonowego, w wyniku czego reakcja tężenia cementu zostaje zatrzymana. Powierzchnia betonu w kontakcie z formą jest mechanicznie osłabiona, co umożliwia łatwiejsze uwolnienie odlewu z formy. Niedoskonałością tego typu olejów formierskich jest osłabienie mechaniczne powierzchni odlewu, co jest szczególnie niekorzystne na krawędziach wyrobu. Najczęściej stosowanymi olejami są jednak środki aktywne fizycznie, których składniki polarne adsorbują się na powierzchni formy i tworzą na niej silnie przylegający filtr olejowy, oddzielający powierzchnię formy i odlewu [1, 2].

Współczesne oleje formierskie, bez względu na mechanizm ich działania, muszą spełniać rygorystyczne wymagania eksploatacyjne, które są sprecyzowane w normie PN-B-19305:1996 *Środki antyadhezyjne do form stalowych przy produkcji elementów z betonu kruszywowego i komórkowego*. Zgodnie z wytycznymi tej normy oleje formierskie do betonu klasyfikowane są na dwie grupy, tj.: środki olejowe oraz środki emulsyjne. Natomiast w zależności od przeznaczenia wyróżnia się dwa rodzaje olejów formierskich: środki do formowania betonu kruszywowego i betonu komórkowego. Dla każdej z tych grup sprecyzowano pakiet wskaźników, opisujących kluczowe właściwości użytkowe, decydujące o przydatności oleju do zastosowań przemysłowych. Wśród tych parametrów znajdują się: lepkość kinematyczna, gęstość, liczba kwasowa, liczba zmydlenia, temperatura zapłonu, temperatura płynięcia, stopień korozji, a także stopień uszkodzenia powierzchni betonu i formy w wyniku stosowania określonego preparatu. Ponadto oleje formierskie nowej generacji muszą spełniać restrykcyjne wymagania ekologiczne, wśród których podstawowe znaczenie ma biodegradowalność. W związku z tym nowo opracowywane oleje formierskie, których jakość jest zgodna z wymaganiami stawianymi przez obowiązujące regulacje normatywne, muszą składać się z komponentów biodegradowalnych, do których zalicza się surowce pochodzenia roślinnego [3–5]. Jako biokomponenty mogą być więc stosowane oleje roślinne w formie naturalnej lub zmodyfikowanej chemicznie, szczególnie w procesie transestryfikacji [6, 7].

Celem pracy było zoptymalizowanie składu chemicznego roślinnego oleju formierskiego, działającego według mechanizmu fizycznego oraz spełniającego wymagania normatywne w zakresie właściwości użytkowych.

1. Obiekty i metody badań

Oleje formierskie

Przedmiotem badań były modelowe próbki jedno-, dwu- i trójskładnikowe, do sporządzenia których wykorzystano następujące surowce:

- rafinowany olej rzepakowy (prod. Zakłady Przemysłu Tłuszczowego w Warszawie),
- estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych (FAME) o temperaturze zapłonu powyżej 100°C (prod. Jaschem Rafineria Jasło sp. z o.o.),
- sylimaryna – dodatek uszlachetniający o właściwościach przeciwutleniających i przeciwkorozyjnych, będący produktem obróbki odpadów nasion ostropestu plamistego (prod. Instytut Chemii Przemysłowej w Warszawie) [8].

Wybór rodzaju i ilości składników bazy olejowej wynikał bezpośrednio z wcześniej przeprowadzonych badań, na podstawie których stwierdzono możliwość sterowania właściwościami eksploatacyjnymi oleju za pomocą zmian w proporcjach poszczególnych jego komponentów [9]. Natomiast sylimaryna, stanowiąca produkt pochodzenia naturalnego, dotychczas nie była badana pod kątem jej efektywności przeciwutleniającej i przeciwkorozyjnej w kompozycjach olejów formierskich. Jednak dotychczasowe jej zastosowania w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym oraz spożywczym wskazują, że może okazać się cennym ekologicznym modyfikatorem właściwości użytkowych badanych olejów. Skład jakościowo-ilościowy przygotowanych mieszanek oraz ich właściwości fizykochemiczne przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład i właściwości fizykochemiczne olejów formierskich

Nazwa preparatu	Składniki	Skład % (m/m)	Właściwości fizykochemiczne				
			Lepkość w 40°C, mm ² /s	Liczba kwasowa, mg KOH/g	Temp. płynięcia °C	Korozja Ford-test	Korozja Herberta
Olej rzepakowy	Olej rzepakowy	100,0	35,4	0,06	-20	0/0	H0-W0
FAME	FAME	100,0	4,5	0,28	-40	0/0	H0-W0
Mieszanka 1	Olej rzepakowy	20,0	6,5	0,24	-7	0/0	H0-W0
	FAME	80,0					
Mieszanka 2	Olej rzepakowy	40,0	9,7	0,19	-10	0/0	H0-W0
	FAME	60,0					
Mieszanka 3	Olej rzepakowy	19,8	6,6	1,24	-13	0/0	H0-W0
	FAME	79,2					
	Dodatek uszlachetniający	1,0					
Mieszanka 4	Olej rzepakowy	39,6	9,7	1,23	-10	0/0	H0-W0
	FAME	59,4					
	Dodatek uszlachetniający	1,0					

Właściwości użytkowe i stabilność termooksydacyjna

Badanie stabilności chemicznej opracowanych cieczy formierskich wykonano na dwóch etapach. Pierwszy etap obejmował badanie oleju rzepakowego, FAME oraz sporządzonych mieszanek w stanie wyjściowym. Drugi etap obejmował przeprowadzenie badań mieszanek po procesie starzenia, wykonanym w warunkach laboratoryjnych. Starzenie przeprowadzono według normy PN-C-04365:1997 *Badanie działania korodującego i odporności na utlenianie olejów*. Proces ten polegał na zanurzeniu w badanej mieszance dwóch płytek katalitycznych: miedzianej i stalowej, a następnie termostataowaniu próbki w temperaturze 50°C przez okres 18 h i 42 h, przy ciągłym przepływie powietrza 15 l/h. Ponadto przeprowadzono ocenę działania korozyjnego sporządzonych kompozycji na elementy stalowe. Badanie prowadzono w temperaturze 50°C, przy 100% wilgotności, w czasie 168 h.

Jako parametry charakteryzujące stabilność chemiczną badanych mieszanek wybrano: lepkość kinematyczną w temperaturze 40°C, liczbę kwasową, temperaturę płynięcia, korozję Ford-Test, korozję Herberta, a także zdolność ochronną w komorze wilgotnościowej. Pomiary przeprowadzono zgodnie z wymaganiami, zawartymi w Polskich Normach, opisujących sposób postępowania podczas pomiarów. Oprócz badań właściwości fizykochemicznych, przeprowadzono także badania eksploatacyjne w Zakładzie Betonów Instytutu Techniki Budowlanej. Zgodnie z normą PN-B-19305:1996 zbadano: wpływ oleju formierskiego na powierzchnię betonu oraz na powierzchnię formy. Badania wykonano na betonie kruszywowym, wykonanym zgodnie z wymaganiami przywołanej normy. Podczas testów wizualnie oceniono powierzchnie boczne i denne elementów betonowych po rozformowaniu.

Podatność na biodegradację

Badania biodegradowalności zostały wykonane w Instytucie Systemów Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej w warunkach opisanych metodą CEC L-33-T-82. Test ten polegał na określeniu spadku stężenia węglowodorów w próbce, zawierającej badaną substancję w podłożu mineralnym zaszczerpionym mikroorganizmami, pochodzącymi ze ścieków miejskich po oczyszczeniu mechanicznym. Olej wprowadzano do naczyń doświadczalnych w czterochlorku węgla. Stężenie węglowodorów oznaczano spektrofotometrycznie w podczerwieni, po uprzedniej sponifikacji próbek ultradźwiękami i ekstrakcji za pomocą czterochlorku węgla. Oznaczenie absorpcji promieniowania IR wykonuje się po 7 i po 21 dniach trwania doświadczenia.

Oznaczano również Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (ChZT) dla próbek przygotowanych zgodnie z wytycznymi metody CEC L-33-T-82. Jako wynik podano spadek wartości ChZT (wyrażony w procentach) w próbkach oleju po 7 i 21 dniach inkubacji, odniesiony do wartości wyjściowej.

2. Wyniki badań i ich analiza

Zbadano właściwości fizykochemiczne przygotowanych kompozycji olejowych po 18 i 42 godzinach termooksydacji. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że oleje nie wykazywały istotnych zmian w zakresie: lepkości kinematycznej, liczby kwasowej oraz temperatury płynięcia. W przypadku oceny oddziaływania korozyjnego próbek olejowych nie stwierdzono także negatywnego oddziaływania na stal. Dla wszystkich próbek poddanych testowi Herberta uzyskano wynik H0-W0, a w teście Forda 0/0. Wartości pozostałych ocenianych parametrów dla próbek termooksydowanych przez 42 godziny przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki badań wybranych właściwości fizykochemicznych sporządzonych olejów formierskich po 42 h termooksydacji

Lp.	Badany olej	Wynik pomiaru		
		lepkość kinematyczna, mm ² /s	liczba kwasowa, mg KOH/g	temperatura płynięcia, °C
1	Olej rzepakowy	35,5	0,07	-19
2	FAME	4,5	0,3	-36
3	Mieszanka 1	6,5	0,24	-7
4	Mieszanka 2	9,7	0,21	-7
5	Mieszanka 3	6,6	1,23	-13
6	Mieszanka 4	9,7	1,2	-7

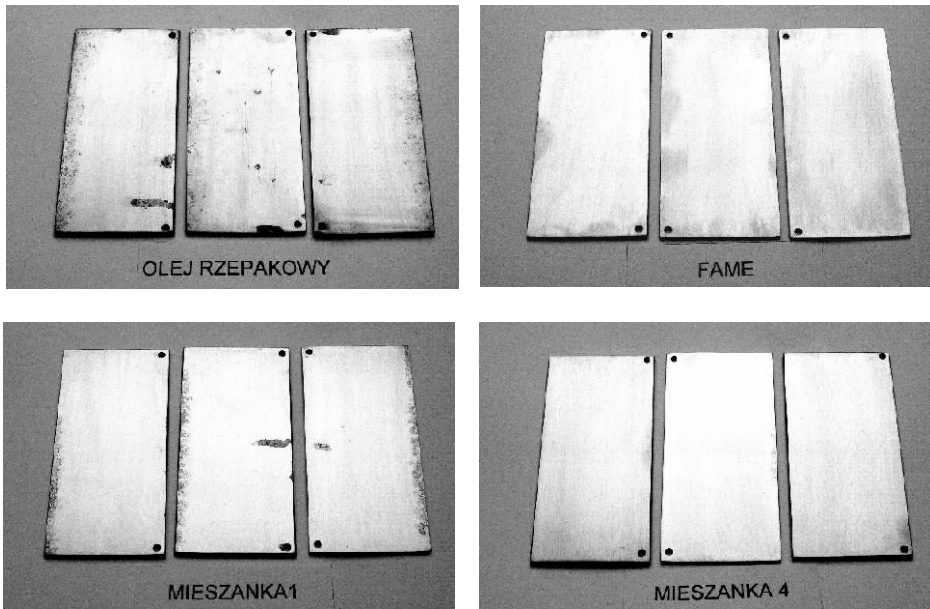
Porównanie wyników badań próbek przed (tab. 1) i po termooksydacji (tab. 2) pozwala na stwierdzenie, że wszystkie badane preparaty są stabilne i nie podlegają degradacji w łagodnych warunkach termooksydacyjnych.

Proces formowania betonu może być prowadzony w różnych warunkach atmosferycznych, nierzadko w środowisku o dużej wilgotności i podwyższonej temperaturze, a więc olej formierski powinien również w takich warunkach chronić powierzchnie metalowe przed korozją. W związku z tym sporządzone mieszanki poddano badaniu w komorze wilgotnościowej, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki badania właściwości ochronnych w komorze wilgotnościowej

Lp.	Badany produkt	Wynik badania
1	Olej rzepakowy	nie wytrzymuje
2	FAME	wytrzymuje
3	Mieszanka 1	nie wytrzymuje
4	Mieszanka 2	nie wytrzymuje
5	Mieszanka 3	wytrzymuje
6	Mieszanka 4	wytrzymuje

Uzyskane wyniki wskazują, że jedynie FAME oraz mieszanka 3 i 4 nie powodują działania korodującego elementów stalowych, przejawiającego się powstawaniem rdzawych plam oraz wżerów. Poglądowo stan powierzchni płytek testowych po badaniu z udziałem sporządzonych olejów formierskich, przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Wygląd płytek po badaniu w komorze wilgotnościowej

Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że do zastosowań praktycznych mogą być wykorzystane FAME oraz kompozycje zawierające dodatek uszlachetniający, tj. mieszanka 3 lub mieszanka 4. Jednak względy ekonomiczne, a także badania stabilności tych cieczy podczas długotrwałego przechowywania w typowych warunkach zewnętrznych, wskazują, że najlepszym olejem formierskim pod względem właściwości fizykochemicznych jest FAME.

Wyeliminowanie kompozycji 3 i 4 z dalszych badań wynikało z wytrącania się białego kłaczkowatego osadu po miesiącu przechowywania. Wytrącający się osad dyskwalifikuje te mieszanki, ponieważ formy do betonu coraz częściej pokrywane są poprzez natrysk, a osad mógłby spowodować zablokowanie dysz rozpylaczy.

Z przeprowadzonych badań wynika, że najlepsze właściwości jako olej formierski, spośród zbadanych próbek, wykazuje ester metylowy kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego, dlatego poddano go dalszym badaniom eksploatacyjnym w zakresie jego działania na powierzchnię betonu oraz formy. Wyniki badań eksploatacyjnych przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Opis wyników badań eksploatacyjnych próbki FAME

Badana cecha	Wymagania	Wyniki badania
Wpływ oleju formierskiego na powierzchnię betonu	Środek antyadhezyjny nie powinien powodować zmiany barwy betonu kruszywowego (plamy, wykwyty krystaliczne) na żadnej z powierzchni badanych próbek	Lekka, równomierna zmiana kolorystyki betonu na kolor beżowy
Wpływ oleju formierskiego na powierzchnię formy	Nie dopuszcza się przywierania betonu do powierzchni form, dopuszcza się zabrudzenie powierzchni form pyłem betonu, dającym się usunąć przy zastosowaniu sprężonego powietrza.	Nie stwierdzono przywierania betonu; przy zastosowaniu badanego produktu wystąpiło łatwe do usunięcia zabrudzenie powierzchni

Przeprowadzone badania eksploatacyjne wykazały, że rozformowanie próbek, przy wykonaniu których wykorzystano FAME, było łatwe i środek ten nie powodował negatywnego oddziaływania na formę oraz beton.

Próbkę estru przekazano następnie do badań biodegradowalności, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Wyniki badania biodegradowalności oleju formierskiego (FAME)

Badany parametr	Wynik pomiaru
Biodegradowalność po 7 dniach, [%]	44
Biodegradowalność po 21 dniach, [%]	82
Spadek wartości ChZT po 21 dniach, [%]	73

Badania biodegradowalności wykazały, że badany olej formierski spełnia podstawowe wymagania normatywne dla tego typu środków oraz że jest przyjaznym dla środowiska, biodegradowalnym środkiem antyadhezyjnym.

Podsumowanie

Estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego (FAME) mogą być zastosowane jako olej formierski do form stalowych, stosowanych przy produkcji elementów z betonu kruszywowego i komórkowego, spełniając wymagania normatywne dla tego typu olejów. Preparat ten charakteryzuje się dobrymi właściwościami użytkowymi i ekologicznymi, czego dowodem jest jego wysoka biodegradacja.

Ponadto dobre właściwości reologiczne, wynikające ze stosunkowo niskiej lepkości oleju, mają korzystny wpływ na wartości użytkowe FAME, ponieważ można go nanosić na powierzchnie form stalowych typowymi metodami, takimi jak: zanurzenie, nakładanie pędzlem i natrysk, bez konieczności rozcieńczania.

Potwierdzono także przydatność wyselekcjonowanego oleju formierskiego do zastosowań w budownictwie.

Bibliografia

1. Kuniczuk K.: Praktyka wykonywania betonu architektonicznego w warunkach budowy. Materiały konferencyjne „Awarie budowlane 2007”, Szczecin-Międzyzdroje, 2007, 985–992.
2. Artykuł redakcyjny: Oleje formierskie do betonu. Paliwa, oleje i smary w eksploatacji, 2002, 93, 15–18.
3. Gawrońska H., Górski W.: Toksykologiczne oddziaływanie cieczy eksploatacyjnych na środowisko. Paliwa, oleje i smary w eksploatacji, 1999, 67, 12–15.
4. Gawrońska H., Górski W.: Ciecze eksploatacyjne. Podstawowe problemy biodegradowalności i ekotoksyczności. Paliwa, oleje i smary w eksploatacji, 1999, 65, 38–42.
5. Gawrońska H., Górski W.: Biodegradowalne ciecze eksploatacyjne a środowisko. Paliwa, oleje i smary w eksploatacji 1999, 66, 25–27.
6. Żmudzińska-Żurek B., Buzdygan S.: Badania reakcji transestryfikacji triglicerydów oleju rzepakowego metanolem. Przemysł Chemiczny, 2002, 81, 10, 656–658.
7. Hreczuch W., Mittelbach M., Holas J., Soucek J., Bekierz G.: Produkcja i główne kierunki przemysłowego wykorzystania estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Przemysł Chemiczny, 2000, 79, 4, 111–114.
8. Szczucińska A., Kurzepa K., Kleczkowski P., Lipkowski A.: Założenia technologiczne otrzymywania preparatów z bielma ostropestu plamistego do stosowania jako dodatki przeciwutleniające. Rośliny Oleiste, 2006, 2, 357–366.
9. Gielo-Klepacz H., Kąkol M., Łagowska K., Gołębiowski T., Molenda J.: Kształtowanie właściwości użytkowych ekologicznych baz olejowych złożonych z oleju rzepakowego i produktów jego transestryfikacji. Problemy Eksploatacji, 2007, 1, 187–195.

Recenzent:

Andrzej KULCZYKI

Praca naukowa finansowana ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, wykonana w ramach realizacji Programu Wieloletniego pn.: „Dokształcenie systemów rozwoju innowacyjności w produkcji i eksploatacji w latach 2004–2008”.

Evaluation of suitability of vegetable materials for ecological former oil blending

Key words

Rape-seed oil, Fatty Acid Methyl Ester (FAME), ecological former oil.

Summary

The authors present results of the research into the optimization of chemical composition of biodegradable former oil designed for building industry. Refined rape-seed oil, fatty acid methyl esters and some compositions of the mentioned biocomponents were investigated. On the basis of physic-chemical, working and ecological characteristics it has been selected the best former oil.

