

Elżbieta SIWIEC*, Ewa PAWELEC*

EFEKTYWNOŚĆ PRZECIWZUŻYCIOWA BIODODATKÓW W WYTYPOWANYCH OLEJACH BAZOWYCH

ANTIWEAR EFFICIENCY OF BIOADDITIVES IN SELECTED BASE OILS

Słowa kluczowe:

ekologiczne oleje smarowe, biododatki, właściwości tribologiczne, efektywność przeciwzużyciowa

Key words:

ecological lubricants, bioadditives, tribological properties, antiwear efficiency

Streszczenie

Określono kryteria oceny właściwości przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych produktów otrzymanych w wyniku oczyszczania odpadów porafinacyjnych i modelowych kompozycji (na bazie poli- α -olefin i poliestrów) smarnych z ich udziałem. Kryteria te posłużyły do wytypowania najefektywniejszych dodatków do ekologicznych baz olejowych. Stwier-

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

dzono, że naefektywniejszym, spośród otrzymanych produktów, dodatkiem smarnym jest produkt otrzymany w wyniku oczyszczania szlamów porafinacyjnych (PL4).

WPROWADZENIE

Niebezpiecznym i powszechnie występującym źródłem skażenia środowiska naturalnego są produkty smarowe, dlatego coraz więcej ośrodków badawczych w kraju i na świecie zajmuje się problematyką zmniejszenia uciążliwości ekologicznej ich wytwarzania, eksploatacji i utylizacji [L. 1–3]. Wymóg stosowania składników spełniających wysokie kryteria ekologiczne, w tym wykazujących wysoki stopień biodegradacji po przeniknięciu do środowiska, dotyczy zarówno olejów bazowych (podstawowego składnika środków smarowych), jak i dodatków uszlachetniających, które powinny być nietoksyczne dla mikroorganizmów, ryb i ssaków [L. 4–6]. Znaczna ilość powszechnie stosowanych dodatków komercyjnych zawiera pierwiastki szkodliwe dla organizmów żywych (np. siarkę, chlor, fosfor), co pogarsza właściwości ekologiczne środków smarowych. Z tego też względu realizowane są prace mające na celu zastąpienie ich nową generacją dodatków przyjaznych dla środowiska, które jednocześnie nie pogorszyłyby właściwości eksploatacyjnych środka smarowego. Kryteriom takim odpowiadają związki zawierające aktywne grupy funkcyjne: estrową, hydroksylową, karboksylową i in. [L. 7]. Surowcem do otrzymywania tego typu dodatków mogą być odpady porafinacyjne olejów roślinnych [L. 8]. Wzrost gospodarczy na świecie wiąże się z rosnącą ilością odpadów, konsekwencją czego są straty materiałowe i energetyczne, zanieczyszczenie środowiska i niekorzystny wpływ na zdrowie i jakość życia społeczeństwa. Zagospodarowanie nawet części odpadów przyczyni się do wzrostu bezpieczeństwa ekologicznego, bezpieczeństwa żywności i poziomu ochrony zdrowia człowieka. Taka polityka jest wyraźnie podkreślona i traktowana priorytetowo zarówno w ustawodawstwie polskim, jak i Unii Europejskiej, a podjęcie działań w zakresie wdrożenia rozwiązań proekologicznych zarówno w obszarze systemowych regulacji prawnych, jak również w obszarze technologicznym jest jednym z kluczowych kierunków badawczych w Polsce i Unii Europejskiej.

Celem podjętych badań było określenie kryteriów oceny efektywności smarnej otrzymanych produktów i modelowych kompozycji z ich

udziałem oraz ocena ich efektywności tribologicznej w biodegradowalnych bazach olejowych.

OBIEKTY I METODY BADAŃ

Obiektami badań było 10 produktów otrzymanych w wyniku oczyszczania odpadów porafinacyjnych oleju rzepakowego. Produkty stanowiące potencjalne dodatki uszlachetniające wyizolowano ze szlamów pohydratacyjnych, technicznych kwasów porafinacyjnych oraz tłuszczu kanałowego. Sposoby otrzymywania poszczególnych produktów oraz ich oznaczenia przedstawiono w **Tab. 1**.

Tabela 1. Metody otrzymania biododatków

Table 1. Methods of obtaining the bioadditives

Surowiec	Sposób otrzymania biododatku	Oznaczenie
Szlamy pohydratacyjne	Ekstrakcja acetonem w aparacie Soxleta	PL1
	Wielostopniowa ekstrakcja acetonem	PL2
	Ekstrakcja mieszaniną heksan-aceton (+1% wody)	PL3
	Ekstrakcja mieszaniną benzyna ekstrakcyjna-aceton (+1% wody)	PL4
Techniczne kwasy porafinacyjne	Odwirowanie i sączenie pod obniżonym ciśnieniem	KK1
	Oczyszczanie za pomocą ziemi bielącej Jeltar (2%), odwirowanie, sączenie pod obniżonym ciśnieniem	KK2
Tłuszcz kanałowy	Odwirowanie i sączenie pod obniżonym ciśnieniem	TK1
	Oczyszczanie za pomocą ziemi bielącej Jeltar (2%), odwirowanie, sączenie pod obniżonym ciśnieniem	TK2
	Oddziaływanie amoniaku w podwyższonej temperaturze	TK3
	Oddziaływanie amoniaku i powietrza w temp. pokojowej	TK4

Produkty te zastosowano jako dodatki do wytypowanych baz olejowych. Jako bazy olejowe zastosowano dwa oleje syntetyczne (estrowy – PRIOLUBE, węglowodorowy – PAO4), charakteryzujące się wysoką biodegradowalnością ($\geq 70\%$). Kompozycje smarowe przygotowano w warunkach laboratoryjnych poprzez wprowadzenie do oleju bazowego odpowiedniej naważki dodatku (od 1% do 5%). Po dokładnym wymieszaniu dodatków z olejem bazowym, w celu sprawdzenia stabilności kompozycji przechowywano je przez 48 godz. w temp. pokojowej.

Testy tribologiczne. Właściwości smarne otrzymanych produktów i ich kompozycji w wytypowanych olejach bazowych oceniano na podstawie obciążenia zacierającego (P_t) oraz granicznego obciążenia zużycia ($G_{oz(40)}$). Testy tribologiczne realizowano za pomocą aparatu czterokulowego T-02. Elementami testowymi były kulki łożyskowe o średnicy 1/2", wykonane ze stali łożyskowej ŁH15 ($R_a = 0,032 \mu\text{m}$, 60÷65 HRC).

Obciążenie zacierające P_t wyznaczano zgodnie z PN-76/C-04147. Oznaczenie polega na przeprowadzeniu biegu zespołu czterech kulek stalowych w obecności badanego środka smarowego pod wzrastającym w sposób ciągły obciążeniem, aż do wystąpienia zacierania, sygnalizowanego nagłym wzrostem oporów ruchu. Badania prowadzono w następujących warunkach: prędkość obrotowa wrzeciona – 500 ± 20 obr./min, prędkość poślizgu – 0,19 m/s, prędkość narastania obciążenia – 409 N/s, temperatura – $20 \pm 5^\circ\text{C}$, sposób oczyszczenia kulek – mycie w benzynie ekstrakcyjnej. Wynikiem oznaczenia jest średnia arytmetyczna z co najmniej trzech biegów wolnych od błędów grubych.

Graniczne obciążenie zużycia $G_{oz(40)}$ wyznaczono w warunkach tarcia mieszanego dla umiarkowanych wartości obciążeń (40 kG) i prędkości (500 obr./min). Właściwości smarne badanych środków smarowych oceniano na podstawie granicznego obciążenia zużycia ($G_{oz(40)}$), które jest funkcją zadanego obciążenia ($P = 392$ N) i średniej średnicy śladu tarcia (d):

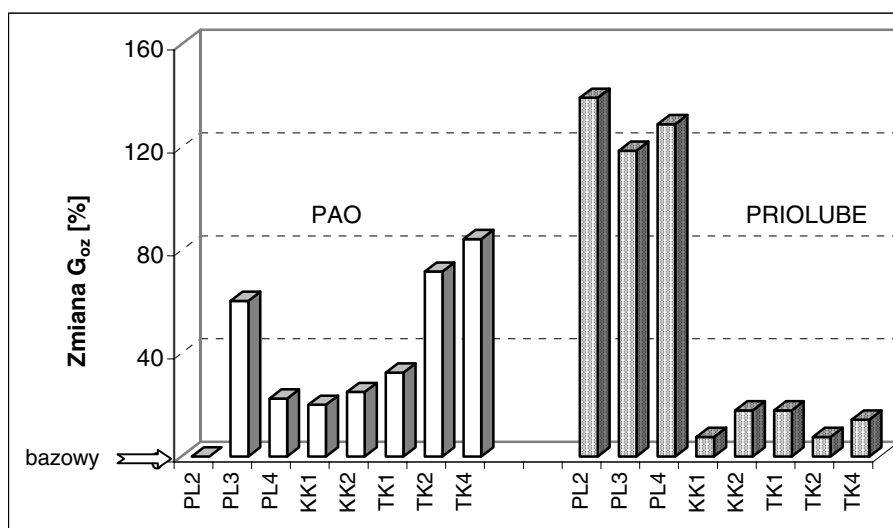
$$G_{oz(40)} = 0,52 \frac{392}{d^2} \quad [\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}];$$

Za wynik pomiaru przyjmowano średnią arytmetyczną rezultatów z trzech biegów, nieobarczonych błędem grubym.

WYNIKI BADAŃ

Zbadano właściwości smarne produktów otrzymanych w wyniku oczyszczenia odpadów porafinacyjnych oleju rzepakowego i kompozycji smarowych, w których jako dodatki uszlachetniające zastosowano otrzymane produkty. Szczegółową analizę właściwości smarnych otrzymanych produktów oraz ich wpływu na podstawowe właściwości smarne kompozycji smarowych przedstawiono w [L. 6–8]. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że właściwości smarne badanych kompozycji opartych na biodegradowalnych bazach olejowych (PAO4 i PRIO-LUBE) i ekologicznych dodatkach wyizolowanych z odpadów po rafina-

cji olejów roślinnych są zależne od zawartości w nich dodatków oraz rodzaju bazy olejowej. Przedstawiono to na przykładzie 5% kompozycji, w których jako dodatki uszlachetniające zastosowano otrzymane produkty (**Rys. 1**).



Rys. 1. Wpływ zastosowanych dodatków na zmianę granicznego obciążenia zużycia
Fig. 1. Influence of used bioadditives on change of limiting load of wear

Zmiany granicznego obciążenia zużycia przedstawiono jako procentowy wzrost wartości G_{oz} modelowej kompozycji smarowej (za 100% przyjęto wartość G_{oz} oleju bazowego przed wprowadzeniem do niego otrzymanych produktów). Z danych tego rysunku wynika, że wprowadzenie biododatków do poli- α -olefinowej bazy olejowej (PAO) powoduje (z wyjątkiem PL2) wzrost wartości granicznego obciążenia zużycia (G_{oz}) od 20 do ponad 80% w stosunku do oleju wyjściowego. W przypadku oleju poliestrowego, jedynie produkty otrzymane w wyniku oczyszczania szlamów pohydratacyjnych powodują wzrost G_{oz} o ponad 120% w stosunku do oleju bazowego. Wprowadzenie do oleju PRIOLUBE pozostałych produktów skutkuje niewielkim (<20%) wzrostem wartości granicznego obciążenia zużycia.

Szczegółowa analiza wszystkich otrzymanych wyników () była podstawą do określenia kryteriów oceny efektywności smarnej otrzymanych produktów i modelowych kompozycji z ich udziałem (**Tab. 2**).

Tabela 2. Kryteria oceny biododatków i kompozycji smarowych z ich udziałem

Table 2. The criteria for evaluation of bioadditives and lubricants containing the bioadditives

Biododatki			
Kryterium oceny	G_{oz} [N/mm ²]	P_t [N]	Ocena
bardzo dobre	≥ 900	≥ 4500	(++)
dobre	$600 \leq G_{oz} < 900$	$2500 \leq P_t < 4500$	(+)
dobre / słabe	$350 \leq G_{oz} < 600$	$1500 \leq P_t < 2500$	(+-)
słabe	< 350	< 1500	(-)
Kompozycje smarowe			
Kryterium oceny	% zmiany G_{oz} oleju bazowego	% zmiany P_t oleju bazowego	Ocena
bardzo dobre	$\geq 50\%$	$\geq 50\%$	(++)
dobre	$20\% \leq G_{oz} < 50\%$	$20\% \leq P_t < 50\%$	(+)
brak	$\leq \pm 10\%$	$\leq \pm 10\%$	(+-)
złe	$< -10\%$	$< -10\%$	(-)

Z danych tabeli wynika, że za bardzo dobre uznano te biododatki, dla których graniczne obciążenie zużycia osiągnęło wartość równą lub większą od 900 N/mm², a obciążenie zacierające – wartość ≥ 4500 N. W skrajnym przypadku wartości te były mniejsze, odpowiednio od 350 N/mm² i 1500 N. Każdemu kryterium przyporządkowano ocenę (**Tab. 1**). W przypadku modelowych kompozycji smarowych, za bardzo dobre uznano te, w których wprowadzone biododatki spowodowały zmianę wartości granicznego obciążenia zużycia (G_{oz}) oraz obciążenia zacierającego (P_t) oleju bazowego o co najmniej 50%. Te biododatki, których wprowadzenie spowodowało spadek G_{oz} i P_t oleju bazowego więcej niż o 10% uznano za złe. Analogicznie jak w przypadku biododatków, dla każdego kryterium przyporządkowano ocenę. Zastosowanie tych kryteriów pozwoliło ocenić efektywność przeciwzużyciową (poprzez zmianę wartości granicznego obciążenia zużycia (G_{oz}) oraz przeciwzatarciową (poprzez zmianę obciążenia zacierającego (P_t), otrzymanych produktów. Właściwości smarne produktów otrzymanych w wyniku oczyszczania odpadów porafinacyjnych oraz na ich efektywność tribologiczną w wybranych olejach bazowych przedstawiono w **Tab. 3**.

Z danych tabeli wynika, że wśród produktów otrzymanych w wyniku oczyszczania odpadów porafinacyjnych najlepszymi właściwościami przeciwzużyciowymi charakteryzuje się produkt PL1. Pozostałe produkty charakteryzują się umiarkowanymi właściwościami przeciwzużyciowymi (wg kryteriów: dobre/złe). Najlepszymi właściwościami przeciwza-

tarciovymi charakteryzują się dwa produkty – PL2 i TK4. Pozostałe produkty – według opracowanych kryteriów – wykazują albo umiarkowane, albo złe właściwości przeciwwzatarciowe.

Tabela 3. Właściwości smarne biododatków i ich efektywność tribologiczna w wytypowanych olejach bazowych

Table 3. Lubricity of bioadditives and the tribological efficiency of the selected lubricants containing the bioadditives

Rodzaj oczyszczania	Symbol próbki	Właściwości smarne		E f e k t y w n o ś ć przeciwwzżyciowa		Efektywność przeciwwzatarciowa	
		przeciwwzżyciowe	przeciwwzatarciowe	PRIOLUBE	PAO4	PRIOLUBE	PAO4
Ekstrakcja	PL1	+	+-	++		+-	
	PL2	+-	+	+	++	+-	+-
	PL3	+-	+-	++	++	+-	+-
	PL4	+-	+-	++	++	+	+-
Odwirowanie i sączenie	KK1	+-	-	+	++	+-	+-
	TK1	+-	-	+	++	+-	+-
Oczyszczanie ziemią bielącą	KK2	+-	-	+-	++	+-	+-
	TK2	+-	-	+-	++	+-	+-
Oddziaływanie NH ₃	TK3	+-	-				
Oddziaływanie NH ₃ i powietrza	TK4	+-	+	+-	+	+	+-

W trakcie badań okazało się, że pomimo dobrych właściwości przeciwwzżyciowych produktu PL1 kompozycje smarowe z jego udziałem w oleju bazowym PAO były niestabilne i ulegały rozwarstwieniu, dlatego nie były poddane dalszym badaniom. Badaniom nie poddano także modelowych środków smarowych, w których jako dodatek uszlachetniający zastosowano pochodną tłuszczu kanałowego – TK3 z powodu ich niskiej stabilności.

Stwierdzono, że właściwości tribologiczne poszczególnych dodatków istotnie zależą od rodzaju bazy olejowej i produkt, który w czystej postaci nie wykazuje odpowiednich właściwości smarnych po wprowadzeniu do określonego oleju bazowego wykazuje efektywność np. przeciwzużyciową. Z danych tabeli wynika, że prawie wszystkie otrzymane produkty (wyjątek – TK4) wykazują efektywność przeciwzużyciową w PAO (wg przedstawionych kryteriów ocenianą jako bardzo dobra). Bardzo dobrą efektywnością przeciwzużyciową w oleju PRIOLUBE charakteryzują się jedynie trzy produkty otrzymane w wyniku oczyszczania szlamów pohydratacyjnych – PL1, PL3, PL4. Pozostałe albo charakteryzują się dobrą efektywnością przeciwzużyciową (PL2, KK1, TK1), albo wprowadzenie ich do oleju (KK2, TK2, TK4) nie powoduje znaczącego wzrostu granicznego obciążenia zużycia (wzrost $\leq \pm 10\%$ – granica błędu metody pomiarowej). Spośród wszystkich zbadanych produktów jedynie dwa – PL4 i TK4, wykazują efektywność przeciwzatarciową (ocena – dobra) w poliestrowym oleju bazowym. Pozostałe produkty zastosowane w charakterze dodatków smarnych do poli(α)olefinowej i poliestrowej bazy olejowej praktycznie nie mają wpływu na zdolność przenoszenia przez ten olej obciążeń: różnice wartości obciążenia zacierającego pomiędzy poszczególnymi kompozycjami mieszczą się w zakresie rozdzielczości metody ($\pm 10\%$).

Analiza wyników badań pozwoliła na wytypowanie najefektywniejszego dodatku spośród wszystkich produktów otrzymanych w wyniku oczyszczania odpadów po rafinacji oleju rzepakowego. Stwierdzono, że najefektywniejszym dodatkiem jest jedna z pochodnych szlamów pohydratacyjnych – PL4. W wytypowanych olejach bazowych pełni ona przede wszystkim rolę dodatku przeciwzużyciowego. W oleju syntetycznym PRIOLUBE wykazuje także działanie przeciwzatarciowe.

PODSUMOWANIE

Kluczem do wytworzenia przyjaznych środowisku materiałów smarowych jest zastąpienie mineralnych baz olejowych bazami naturalnymi lub syntetycznymi, ulegającymi łatwej biodegradacji po przeniknięciu do środowiska. Ekologiczna baza wymaga jednak skorygowania właściwości użytkowych za pomocą odpowiednich dodatków funkcjonalnych, zwłaszcza dodatków smarnych i inhibitorów oksydacji, które zwykle są toksyczne. Dlatego też poszukuje się nietoksycznych i bezpopiołowych

dotyków uszlachetniających nowej generacji, które będą charakteryzowały się brakiem lub znikomą szkodliwością ekologiczną. Rolę taką mogą pełnić substancje, zawierające w swojej strukturze aktywne grupy funkcyjne, takie jak: estrowa, hydroksylowa, karboksylowa i in. Szczególnie obiecujące pod tym względem są wyższe kwasy tłuszczowe i ich estry (często z alkoholami wielowodorotlenowymi), a także kwasy hydroksykarboksylowe. Mogą być one wyselekcjonowane z odpadów, pozostających po rafinacji olejów roślinnych. Sprawdzono możliwość użycia dodatków smarnych z odpadów porafinacyjnych oleju rzepakowego. Stwierdzono, że oddziaływanie smarne otrzymanych produktów istotnie zależy od rodzaju bazy olejowej, w której się znajdują. W wytopianych olejach bazowych wykazują one efektywne działanie przeciwzużyciowe. Na podstawie opracowanych kryteriów ocenowych stwierdzono, że spośród 10 otrzymanych produktów najbardziej efektywnym dodatkiem jest PL4.

LITERATURA

1. Dąbrowski J.R.: Zagadnienia ekologiczne użytkowania substancji smarowych. Mat. konf. „Nowe tendencje w tribologii i tribotechnice”, Częstochowa 1997, 45–52.
1. Beran E.: Biodegradowalność jako nowe kryterium w ocenie jakości olejów smarowych. *Przemysł Chemiczny*, 2005, 5(84), 320–328.
2. Beran E.: Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właściwości eksploatacyjne. *Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław 2008.
3. Battersby N.S.: Environmentally acceptable lubricants: current status and future opportunities. *Proc. of World Tribology Congress III*, Washington (USA), 2005.
4. Bartz W.J.: Ecotribology: Environmentally acceptable tribological practices. *Trib. Int.*, 2006, 39, 728–733.
5. Siwiec E., Molenda J.: Ocena przydatności produktów odpadowych z rafinacji olejów roślinnych do wytwarzania ekologicznych dodatków uszlachetniających”. *Tribologia*, 2007, 3–4, 215–227.
6. Kajdas Cz.: Tribologiczne problemy smarowania. *Tribologia*, 2000, 3, 981–999.
7. Siwiec E., Grądkowski M., Molenda J.: Właściwości tribologiczne kompozycji smarowych zawierających wybrane dodatki ekologiczne. *Tribologia*, 2007, 6, 177–187.

8. Siwiec E., Molenda J., Świgon K.: Wpływ biokomponentów otrzymanych z odpadów po rafinacji oleju rzepakowego na właściwości przeciwzużytkowe i przeciwzatarciowe syntetycznych środków smarowych. Tribologia, 2008, 6, 137–148.

Recenzent:
Stanisław PŁAZA

Summary

It has been determined that the criteria for the evaluation of anti-wear (AW) and extreme-pressure (EP) properties of products obtained from post refining wastes and model lubricants (based on poly- α -olefines and esters) containing these products as additives. These criteria were used to designate the most effective additives to ecological base oils. It has been concluded that the most effective additive was a product obtained from post-refining slimes.