

DANKA ŠIKULJAK, VESNA SARVAN,
MARIJA MILOSAVLJEVI

Originalni nau ni rad
UDC:620.193.94:621.892.017

Uticaj temperature na oksidacionu stabilnost industrijskih ulja

U toku eksploatacije ulje postepeno mijenja svoje fizi ke i hemijske karakteristike. Uzroci promjena u ulju su fizi ko-hemijski i tribološki procesi u sistemu tokom rada, uslovi pod kojim ulje obavlja svoju funkciju i uslovi koji vladaju u okolini datog sistema.

Do degradacije ulja u toku eksploatacije dolazi uglavnom zbog oksidacije ugljovodonika pri visokim temperaturama. Temperatura je jedan od najvažnijih inilaca koji uti u na stepen oksidacije, bilo da se radi o industrijskim ili motornim uljima.

Produkti oksidacijske razgradnje ulja su peroksidi i drugi produkti oksidacije, kao što su alkoholi, ketoni, aldehidi, karboksilne kiseline. Nastali produkti me usobno reaguju i stvaraju visokomolekularne, u ulju netopive spojeve, dovode i do promjena karakteristika ulja, ime se direktno uti e na funkcionalnost maziva.

U ovom radu je ispitan uticaj temperature na proces hemijske degradacije ulja. Ujedno je utvr en i uticaj baznog ulja i inhibitora oksidacije na hemijsku stabilnost ulja.

Klju ne rije i: oksidaciona stabilnost, temperatura, inhibitori oksidacije.

1. UVOD

U toku eksploatacije mijenjaju se osobine svih elemenata tribomehani kog sistema. vrsti elementi trpe fizi ke, a mazivo fizi ke i hemijske promjene. Fizi ke i hemijske promjene ulja se javljaju kao posljedice degradacije samog baznog ulja i aditiva, kao i kontaminacije ulja (prodor goriva, vode, nastanak a i i sl).

Degradacija ulja je veliki problem kako za podmazivanje, tako i za sam sistem. Naj eš e se javlja zbog oksidacije, hidrolize, te uslijed uticaja visokih temperatura (termi ka degradacija). U mnogim sluajevima je upravo kombinacija ova tri faktora zaslužna za propadanje ulja [6].

Kada do e do propadanja ulja, mijenja se njegov sastav, a samim tim se uti e i na funkcionalna svojstva maziva. Tokom procesa degradacije, stvar se niz neželjenih proizvoda koji dovode do stvaranja taloga i naslaga, pojave korozije i sl.

U ovom radu je ispitan uticaj temperature na stepen hemijske degradacije industrijskog ulja. Za ispitivanje su korištena dva tipa tipa inhibitora,aminski i fenolni, ime je ujedno ispitan i uticaj tipa inhibitora na termi ku stabilnost industrijskog ulja. Za ispitivanje oksidacione stabilnosti korištena je metoda ASTM D 2272, koja se ina e koristi za ispitivanje oksidacione stabilnosti hidrauli nih, turbinskih ulja i drugih industrijskih ulja.

2. PROCES OKSIDACIJE. TIPOVI INHIBITORA

Do degradacije ulja u toku eksploatacije dolazi uglavnom zbog oksidacije ugljovodonika na visokim temperaturama. Pojava oksidacije je glavni razlog za porast viskoznosti, nastanak lakova, naslaga i taloga, potrošnju aditiva, porast kiselinskog broja, kao i pojavu r e i korozije metalnih dijelova sistema za podmazivanje [2,4].

Proces oksidacije se odvija kroz tri faze, i to: inicijaciju, propagaciju i terminaciju.

U fazi inicijacije (1) uslijed djelovanja spoljnih faktora, kao što su visoke temperature dolazi do formiranja slobodnih radikala, što je prikazano slijede om reakcijom:



U navedenoj jedna ini RH predstavlja ugljovodonik koji poti e iz ulja, dok su R i HOO nastali slobodni radikali. Ova reakcija je relativno spora na sobnoj temperature, dok pri porastu temperature dolazi do njenog ubrzavanja.

Slobodni radikali su visokoreaktivni i mogu reagovati sa kiseonikom pri emu nastaju peroksi radikali. Kako se nastavljaju reakcije inicijacije, dolazi do porasta sadržaja peroksida (ROOH i HOOH), što vodi do sekundarne reakcije inicijacije (2), gdje su peroksidi izvori slobodnih radikala.



Druga faza procesa oksidacije je propagacija koja vodi daljoj degradaciji maziva uslijed obrazovanja dodatnih alikil- i peroksi radikala i hidroperoksida (3).



Posljednji stepen procesa oksidacije je terminacija kojom se zaustavlja proces oksidacije. Što je u inkovitiji ovaj korak, manji je stepen oksidacije. Iz tog razloga u formulaciju maziva obavezno ulaze i

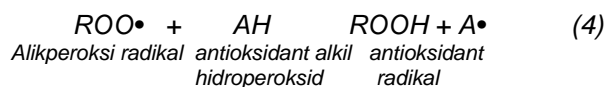
Adresa autora: Rafinerija ulja Modri a, Vojvode Stepe 49, Modri a

Primljeno za publikovanje: 17. 06. 2013.

Prihvataeno za publikovanje: 23. 09. 2013.

antioksidansi, koji zaustavljaju proces formiranja stabilnih radikala [1].

Antioksidansi djeluju ili razlaganjem peroksida ili reagovanjem sa slobodnim radikalima, prema reakcijama 4 i 5:



Postoje dva osnovna tipa antioksidanasa:

Tabela 1 - Strukture inhibitora oksidacije

		Primjena
Cink alkilditiofosfat		Industrijska ulja, motorna ulja
Aminski		Industrijska ulja, motorna ulja (u kombinaciji sa fenolnim inhibitorima)
Fenolni		Industrijska ulja, motorna ulja (u kombinaciji sa aminskim inhibitorima)

3. MATERIJALI I METODE

Materijali

U ovom radu ispitano je viskokvaliteno hidrokrekovano bazno ulje inhibirano sa dva različita tipa inhibitora oksidacije, fenolnim i aminskim inhibitorom. U tabeli 2 su date karakteristike ispitivanog ulja.

Tabela 2 - Osnovne karakteristike ulja korištenog za ispitivanje

Karakteristika	Metoda	Vrijednost
Viskoznost na 40C	BAS ISO 3104	23,06
Viskoznost na 100C	BAS ISO 3104	5,89
Indeks viskoznosti	BAS ISO 2909	130
Ta ka paljenja	ISO 2592	248
Ta ka te enja	BAS ISO 3016	-9
Kiselinski broj	ISO 6618	0,005

Metode ispitivanja

Za ispitivanje uticaja temperature na oksidacionu stabilnost industrijskih ulja korištena je metoda RPVOT ASTM D 2272, koju karakterišu parametri navedeni u tabeli 3.

- Primarni (hvata i slobodnih radikala)- Uklanjaju radikale koji iniciraju lanane reakcije koje dovode do ubrzane oksidacije maziva. Aromatski amini i fenoli su primjer primarnih antioksidanata i imaju široku primjenu u uljima za industrijsku upotrebu
- Sekundarni (razlaga i peroksida)- Reaguju sa peroksidima i formiraju nereaktivne proizvode koji ne učestvuju u daljoj oksidaciji maziva. Cinkditiiofosfat, fosfiti spadaju u ovu grupu antioksidanata.

U tabeli 1 su date tipične strukture najčešće korištenih inhibitora oksidacije [3,5].

Tabela 3 - Osnovni parametri standardne metode ASTM D 2272

Uslovi testa	Metoda ASTM D 2272
Temperatura, °C	150
Kolicina uzorka	50 g
Prisustvo O₂/pritisak	620 kPa
Katalizator	bakarna žica
Kontaminacija	voda

U radu je vršeno ispitivanje na temperaturama od 120C, 130C, 140C i 150C. Ostali parametri propisani metodom su ostali nepromijenjeni.

RPVOT metoda je namijenjena za ispitivanje radnog vijeka ulja u eksploataciji. Ona uzima u obzir prirodna antioksidativna svojstva baznog ulja kao i antioksidativna svojstva inhibitora oksidacije dodatog u mazivo. U toku testa ulje se izlaže dejstvu vode, bakarnom katalizatoru, istom kiseoniku i visokoj temperaturi. Test je gotov kada pritisak padne za određenu vrijednost od maksimalno postignute vrijednosti pritiska.

Kraj testa označava da su antioksidanti potpuno istrošeni i bazno ulje je izloženo ubrzanoj oksidaciji što dovodi do povećanja kiseline broja i vrijednosti viskoznosti u odnosu na svjež uzorak ulja.

Ocjena oksidacione stabilnosti je vršena na osnovu promjene viskoznosti, kiseline broja, kao i na osnovu promjene apsorpcije na 1710 cm^{-1} , korištenjem FT-IR spektroskopije.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

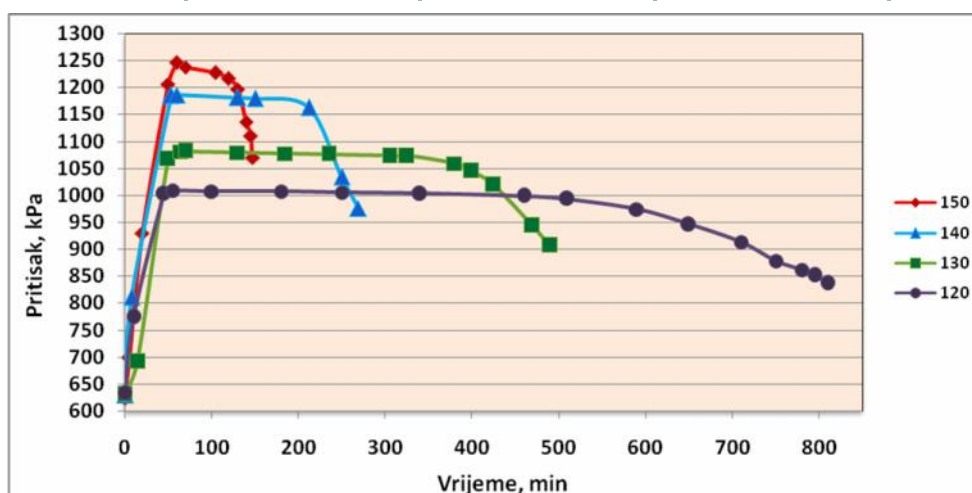
U tabelama 3 i 4 i na dijagramima 1-7 su prikazani rezultati ispitivanja.

Tabela 4 - Vremena dobijena mjerenjem metodom ASTM D 2272, na različitim temperaturama

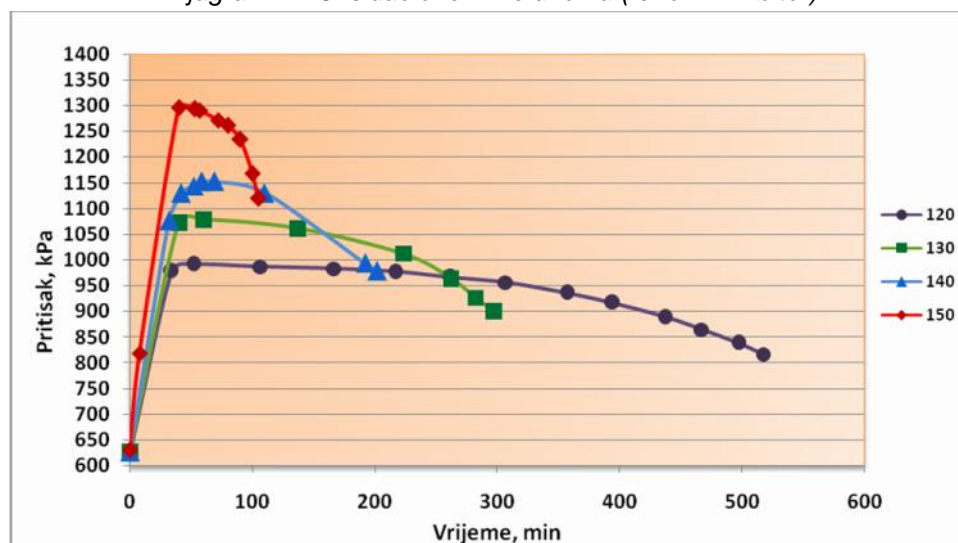
Temperatura	120	130	140	150
Vrijeme (min) Fenolni tip	837	485	269	145
Vrijeme (min) Aminski tip	517	297	202	105

Tabela 5 - Osnovne fizičko-hemijske karakteristike uzorka nakon testa oksidacije

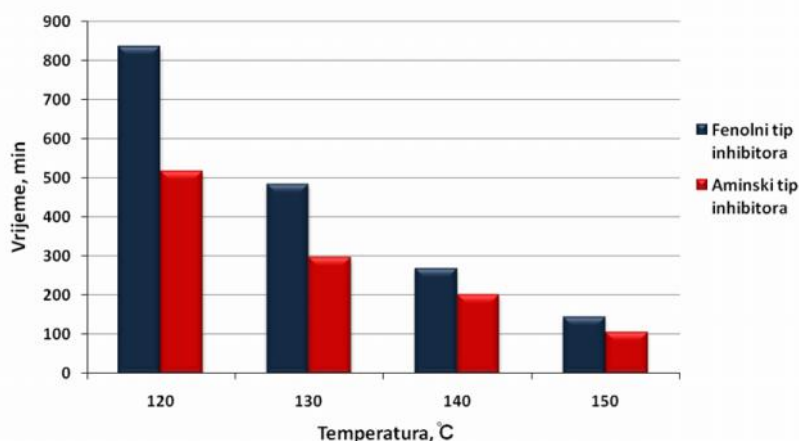
karakteristika	Uzorak na 120C		Uzorak na 130C		Uzorak na 140C		Uzorak na 150C	
	Fenolni	Aminski	Fenolni	Aminski	Fenolni	Aminski	Fenolni	Aminski
Viskoznost na 40C	33,62	34,03	33,44	34,23	34,7	34,34	34,45	35,29
Viskoznost na 100C	5,91	5,95	5,92	6,00	6,02	6,03	5,94	5,98
KBr	0,76	1,09	0,95	1,17	1,65	1,16	1,87	2,02
KBr (vode)	9,41	11,17	9,52	10,55	13,47	9,36	15,77	13,83
Oksidacija na 1710 cm^{-1}	9,064	9,967	10,362	13,62	17,136	14,212	20,364	22,285



Dijagram 1 - Oksidacione krive uzorka (fenolni inhibitor)



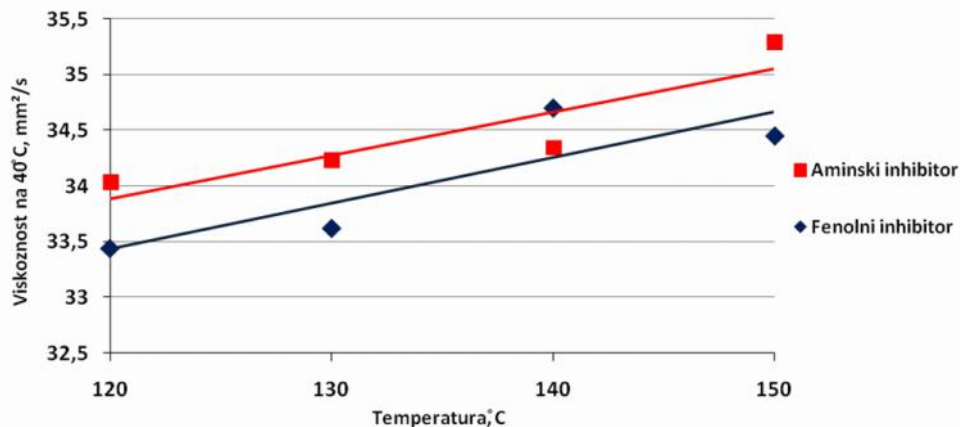
Dijagram 2 - Oksidacione krive uzorka (aminski inhibitor)



Dijagram 3 - Uticaj temperature na skraćenje životnog vijeka ulja

Na osnovu rezultata prikazanih na dijagramima 1, 2 i 3, može se konstatovati da sa povećanjem temperature dolazi do značajnog smanjenja indukcionog perioda. U ispitivanom temperaturnom intervalu, ulje inhibirano fenolnim tipom aditiva je pokazalo puno bolje rezultate.

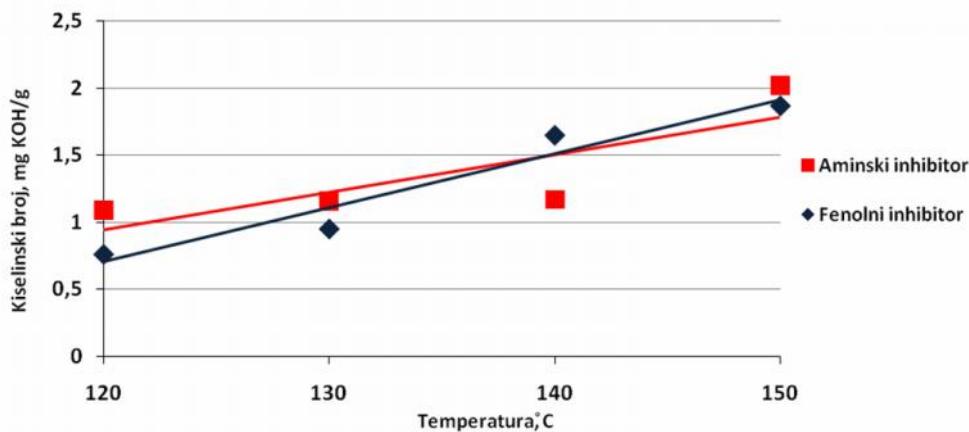
Promjena viskoznosti



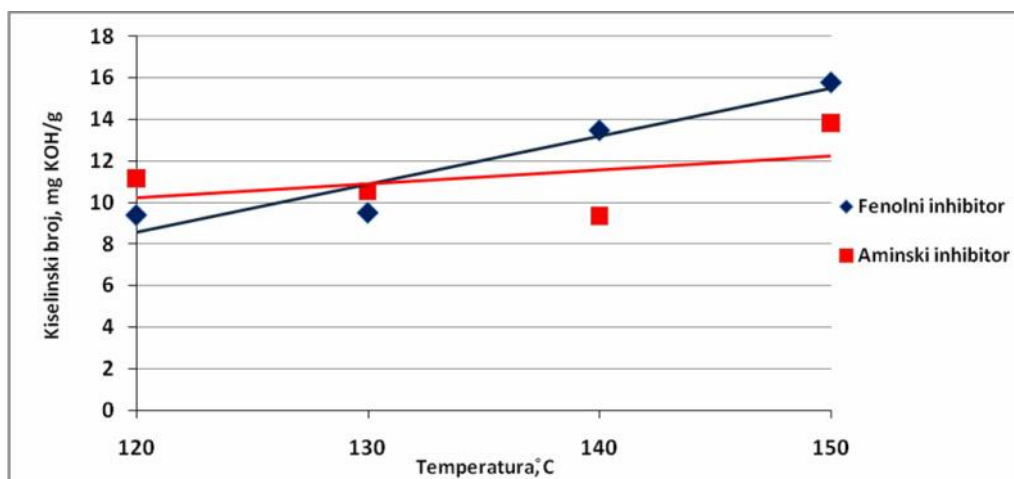
Dijagram 4 - Uticaj temperature na viskoznost ulja na 40 °C

Kod povećanja temperature dolazi do značajne promjene viskoznosti. Nastali produkti oksidacije i polimerizacije utiču na porast viskoznosti. Kod ulja sa aminskim tipom inhibitora dolazi do većeg povećanja ulja, dijagram 4.

Kiselinski spojevi rastvorljivi u ulju i vodi



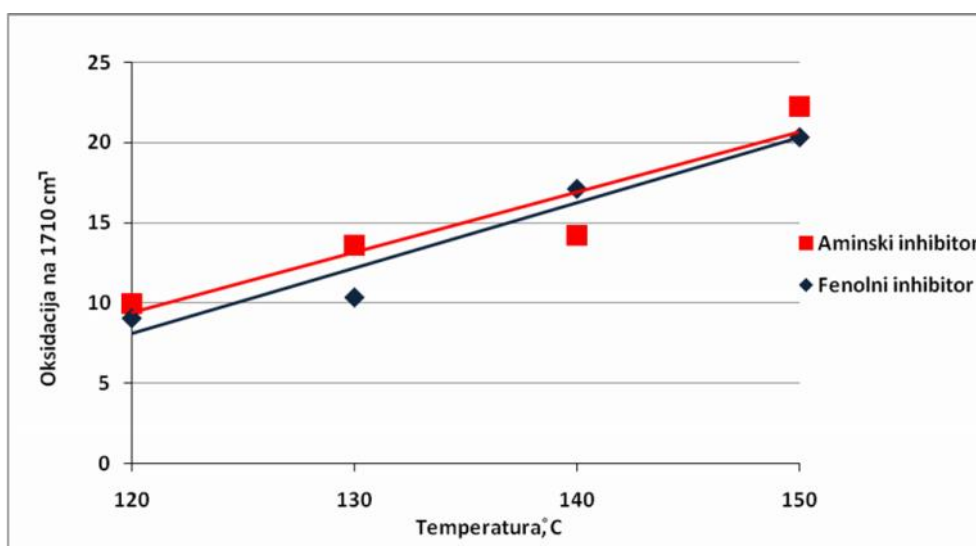
Dijagram 5 - Uticaj temperature na porast kiselinskog broja ulja



Dijagram 6 - Uticaj temperature na porast kiselinskog broja vode

Rezultati promjena kiselinskog broja u ulju i vodi su prikazani na dijagramima 5 i 6. O igledno je da pove anjem temperature nastaje ve a koli ina kiselih produkata. Vrijednost KBr odre enog u vodi u odnosu na ulje je zna ajno ve a.

Hemijske promjene



Dijagram 7 - Hemijske promjene ulja iskazane IR aposorpcijom na 1710 cm^{-1}

Sa porastom temperature (dijagram 7) dolazi do zna ajnog pove anja koli ine karbonilnih spojeva odre enih pri talasnoj dužini od 1710 cm^{-1} .

Na osnovu koli ine kiselih i karbonilnih spojeva ne može se utvrditi prednost korištenja bilo kojeg aditiva. Me utim, promjene perioda do dostizanja indukcionog perioda daju prednost fenolnom tipu aditiva korištenog kod ovih ispitivanja.

5. ZAKLJU AK

Na osnovu izvršenih ispitivanja i prikazanih rezultata može se dati slede i zaklju ci:

- Sa pove anjem temperature dolazi do zna ajnog smanjenja indukcionog perioda ulja kod oba korištena inhibitora.
- Kod ispitivanja na višim temperaturama stvaraju se ve e koli ine kiselih i karbonilnih spojeva.
- Sa pove anjem temperature dolazi do stvaranja ve e koli ine kiselih i polimerizovanih spojeva koji uti u na ugušenje ulja, odnosno porast viskoznosti.
- Sa pove anjem temperature dolazi do pove anja koli ine kiselina, kako onih rastvorljivih u vodi isto tako i kiselina rastvorljivih u ulju.

- U ispitivanom temperaturnom intervalu, bolje rezultate su pokazala ulja inhibirana aditivom fenolnog tipa.

LITERATURA

- [1] Canter N. (2008) Use of antioxidants in automotive lubricants; Tribology and lubricant technology, STLE, pp 12-19
- [2] Herguth W., Phillips S. (1994) Comparison of common analytical techniques to voltammetric analysis of antioxidants in industrial lubricating oils, Herugth Laboratories, Vallejo, pp 1-8
- [3] Liston T.V. (1992) Engine lubricant additives; Chevron research and technology company, California pp-389-397
- [4] Peri R. S. (2009) Savremene metode analize ulja u tehni kim sistemima, Vojna akademija- Katedra vojnih mašinskih sistema, Beograd, pp 83-112
- [5] Rac A. (2007) Maziva i podmazivanje mašina, knjiga, Mašinski fakultet, Beograd, pp 47-72
- [6] Zamberlin I. (1986) Maziva i podmazivanje, JUGOMA, Zagreb, pp 211-248

ABSTRACT

INFULENCE OF TEMPERATURE ON THE OXIDATIVE STABILITY OF INDUSTRIAL OILS

During exploitation the oil gradually changes its physical and chemical properties. The causes of these changes in oil are physical-chemical and tribological processes in the system during operation, the conditions under which oil performs its function and the conditions in the system environment.

To the degradation of the oil during operation comes mainly due to the oxidation of hydrocarbons at high temperatures. Temperature is one of the most important factors that influence on the degree of oxidation, whether it is industrial or motor oil.

Oxidation products are peroxides as well as alcohols, ketones, aldehydes, carboxylic acids. These products react with each other and form a high molecular, insoluble compounds in the oil, what leads to changes of oil characteristics, with direct effect on the functionality of the lubricant.

In this paper is examined the effect of temperature on the process of chemical degradation of oil. Also is determined the influence of base oil and oxidation inhibitor on the chemical stability of the oil.

Keywords: Oxidation stability, temperature, oxidation inhibitors.

Scientific paper

Received for Publication: 17. 06. 2013.

Accepted for Publication: 23. 09. 2013.