

Badanie odporności na utlenianie mieszanin olejów otrzymanych z regeneracji olejów przepracowanych z olejami naftenowymi

Measurement of oxidation resistance of oil mixtures obtained from regeneration of used oil with naphthenic oils

Małgorzata Smoliło

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera, Polskiej Akademii Nauk w Krakowie

STRESZCZENIE: Praca dotyczy wpływu procesu utleniania na właściwości fizykochemiczne olejów smarowych. Przedstawiono otrzymanie i właściwości olejów naftenowych oraz procesy zachodzące podczas eksploatacji olejów – ze szczególnym uwzględnieniem reakcji utleniania. Temat jest ciekawy, biorąc pod uwagę postępujący rozwój technologii i motoryzacji oraz wagę regeneracji przepracowanych olejów smarowych. W badaniach zastosowano dwa rodzaje olejów: T22 – olej naftenowy oraz N100 – olej uzyskany z regeneracji olejów przepracowanych. Skład i budowa oleju przepracowanego jest ściśle związana ze stopniem jego zużycia, źródłem pochodzenia poszczególnych składników olejów bazowych, z zaistniałymi przemianami fizykochemicznymi, jak również z ilością zawartych zanieczyszczeń powstałych na skutek zbiórki i magazynowania olejów zużytych. Stopień toksyczności oleju zależy od warunków i czasu eksploatacji oraz od sposobu i warunków zbiórki. Im dłuższy jest czas użytkowania oleju, tym większa jego toksyczność. Badania dotyczą odporności na utlenianie tych olejów oraz ich mieszanin, a także skuteczności działania inhibitorów utleniania w tych olejach. Potwierdzono skuteczność działania zastosowanych inhibitorów. Po dodaniu do badanych olejów, jak również do ich mieszanin antyutleniacza ich odporność na utlenianie zdecydowanie wzrosła. Oleje smarowe poddano badaniu takich właściwości jak: lepkość, zawartość siarki, liczba kwasowa i gęstość. Olej naftenowy charakteryzował się lepszą odpornością na utlenianie niż oleje przepracowane otrzymane w procesie regeneracji. Dodatki inhibitujące proces utleniania skutecznie działały w obu olejach i ich mieszaninach. Dodatek aminowy wykazał się większą skutecznością niż dodatek fenolowy. Na inhibitowanie procesu utleniania wpływ miało stężenie dodawanego antyutleniacza. W przypadkach olejów naftenowych antyutleniacz fenolowy był bardziej skuteczny w zakresie wyższych stężeń, a antyutleniacz aminowy w stężeniach niższych. W przypadku olejów z regeneracji inhibitor fenolowy był bardziej skuteczny w stężeniach wyższych, a antyutleniacz aminowy w stężeniach niższych. Zarejestrowano kilkadziesiąt razy mniejszą zawartość siarki w oleju z regeneracji w porównaniu do oleju naftenowego.

Słowa kluczowe: oleje smarowe, oleje naftenowe, oleje przepracowane, regeneracja olejów przepracowanych.

ABBSTRACT: This publication concerns the influence of the oxidation process on oil properties. The work contains a description of the properties and production of naphthenic oils and processes related to the exploitation of oils. This topic is really interesting in view of the ongoing development of technology and the automotive industry, and the importance of regeneration of used oils. Two types of oils were used in the tests: T22 – naphthenic oil and N100 – oil obtained from regeneration of used oils. The consistency and structure of used oils are strongly connected to the degree to which it has been used, the original sources of individual basic oil components, physicochemical changes, and also the amount of contaminants. The level of toxicity depends on the environmental conditions, adaption time and on the method and conditions of collection. The longer the oil is used, the more toxic it becomes. The research examined the oxidation resistance of these oils and their mixtures and also the effectiveness of the inhibitors' function in these oils. In this research, the function of inhibitor effectiveness was confirmed. After addition of antioxidant to the examined oils and mixtures, their level of resistance increases. These oils were tested for stickiness, sulphur content, density and acidity. Naphthenic oil was more resistant than the oil obtained from the regeneration process of used oils. Antioxidants are effective in both oils. The addition of an amine antioxidant was more effective than a phenol antioxidant. The concentration of antioxidant had an impact on this process. In case of naphthenic oils, the phenol antioxidant was more effective in a higher concentrations, the amine antioxidant – in lower concentrations. For regenerated oils, the phenol inhibitor was more effective at higher concentrations and the amine antioxidant at lower concentrations. The amount of sulphur in the oil was several tens of times smaller than in naphthenic oil.

Key words: lubricating oils, naphthenic oils, used oils, regeneration of used oils.

Autor do korespondencji: M. Smoliło, e-mail: ncsmolil@cyf-kr.edu.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 28.01.2020 r. Zatwierdzono do druku: 20.05.2020 r.

Wprowadzenie

Oleje smarowe to kompozycje składające się z oleju bazowego i dodatków uszlachetniających, których zawartość może sięgać nawet 30%. Baza olejowa może mieć pochodzenie zarówno mineralne (tzn. gdy powstała na skutek procesów przerobczych ropy naftowej), jak i syntetyczne (gdy otrzymano ją z reakcji syntezy). Oleje mineralne to mieszanina wysokowrzących węglowodorów nasyconych i aromatycznych z niewielką zawartością związków heteroorganicznych, zwłaszcza heterocyklicznych (Surygała, 2006). Węglowodory nasycone stanowią bardzo pożądaną składnik, a zwłaszcza niskokrzepnące izoparafiny, jak i związki naftenowe (jedno-, dwu- i trójpięścieniowe) zawierające długie podstawniki alkilowe. Zdecydowanie niepożądanymi składnikami olejów są wielopięścieniowe związki naftenowe, które to zmniejszają wskaźnik lepkości olejów i ich odporność na procesy utleniania. Proces ich wydzielenia z destylatów w rafinacji jest trudny, dlatego są one obecne w olejach w niewielkich ilościach. Do poświadanych składników z grupy węglowodorów aromatycznych zalicza się alkilobenzeny, a także dwupięścieniowe związki aromatyczno-naftenowe o długim podstawniku alkilowym. Aromaty jako składniki baz olejowych są poświadane ze względu na ich zdolność do rozpuszczania dodatków i zanieczyszczeń, jednak nie są odporne na utlenianie i charakteryzują się zbyt wysoką lotnością. Alkilobenzeny są bardzo przydatne przy pracy silników w warunkach niskotemperaturowych. Oleje mineralne otrzymuje się na drodze destylacji próżniowej i z pozostałości po destylacji ropy naftowej. Oleje syntetyczne tworzą związki chemiczne o jednorodnej budowie chemicznej. Zalicza się do nich: polialfaolefiny (PAO), estry, poliestry i poliglikole. Większość syntetycznych olejów bazowych zostaje wytworzona z surowców petrochemicznych (np. ropy naftowej lub gazu ziemnego), które uległy odpowiednim przemianom i wzbogaceniu dodatkami uszlachetniającymi (Totten, 2003). Większość węglowodorów syntetycznych olejów bazowych powstaje z etylenu i innych olefin. Podczas połączenia olejów syntetycznych z bazowymi olejami mineralnymi i dodatkami uszlachetniającymi powstają tzw. oleje półsyntetyczne. Otrzymane oleje bazowe mineralne z ropy naftowej, jak i oleje syntetyczne nie są w stanie dobrze spełniać funkcji wymaganych od współczesnych olejów. Ich klasa i jakość są modyfikowane poprzez wprowadzane dodatki uszlachetniające, których rodzaj i stężenie mają ścisły związek z gatunkiem danego oleju i jego przeznaczeniem. Najczęściej do baz olejowych są wprowadzane tzw. pakiety dodatków poprawiających ich właściwości użytkowe. Ze względu na sposób działania dodatków wyróżnia się:

- dodatki poprawiające właściwości już istniejące – są to np. wiskozatory, depresatory, dodatki obniżające temperaturę płynięcia itp.;

- dodatki, które wprowadzają ze swym składem nowe właściwości – są to np. detergenty i dyspergatory;
- dodatki mające na celu ochronę oleju przed utratą właściwości użytkowych – np. inhibitory utleniania, korozji, rdzy itp. (Michałowska, 1977; Kajdas, 1979; Dudek, 1994).

Współczesny olej smarowy stosowany do prawidłowej pracy silnika stanowi integralny element konstrukcyjny. Oleje smarowe zmniejszają szybkość zużywania się maszyn poprzez skuteczne smarowanie wzajemnie poruszających się elementów. Smarowanie przy zastosowaniu olejów polega na utworzeniu olejowego filmu o odpowiedniej grubości i wytrzymałości w celu zachowania ciągłości i zapobiegania kontaktowaniu się elementów metal-metal. Smarowanie takie określa się mianem hydrodynamicznego, a smarowanie, w wyniku którego dochodzi do kontaktu dwóch elementów trących, to smarowanie graniczne. Oleje powinny spełniać wymagania projektowe narzucane przez konstruktorów silnika, a często nawet są z nim opracowywane równolegle. W komponowaniu oleju smarowego należy uwzględnić zmienne warunki pracy oleju, np. w przypadku olejów do silników samochodowych olej taki winien być odporny na niskie temperatury w okresie zimowym (tzw. zimny start silnika), pracę na biegu jałowym, różne obciążenie, aż do zatrzymania silnika. Olej powinien spełniać wszystkie wyznaczone dla niego funkcje w silniku, m.in. zapobiegać zacieraniu elementów silnika, odprowadzać ciepło, chronić przed korozją, zapewniać szczelność w komorze spalania i utrzymywać jej czystość (PN-81/C-04011). Wraz z rozwojem nowoczesnych technologii olejom są stwarzane bardzo ciężkie i niesprzyjające warunki pracy, takie jak wysoka temperatura i ciśnienie, które znacznie wpływają na tempo jego utlenienia i rozkładu. Oleje silnikowe o dobrych właściwościach eksploatacyjnych powinny obniżyć do minimum zużycie powierzchni trących podczas pracy silnika. Właściwość ta jest zależna na przykład od odpowiedniej lepkości i smarności oleju. Oleje powinny także zapewniać łatwe uruchamianie zimnego silnika we wszystkich możliwych warunkach eksploatacji, czemu sprzyja odpowiednia lepkość i temperatura krzepnięcia oleju. Do innych funkcji olejów należy schładzanie silnika oraz uszczelnianie luzów w celu niedopuszczenia spalin do miski olejowej (Podniało, 2002). Ważnym aspektem stosowania olejów smarowych jest także ochrona silnika przed przedwczesnymi procesami korozyjnymi. W wyniku zachodzącego w komorze silnika spalania paliwa powstaje między innymi para wodna, która systematycznie jest odprowadzana w postaci spalin. Jednakże część pary wodnej ulega skropleniu na ściankach cylindrów, w wyniku czego tworzy z gazami spalinowymi, zawierającymi tlenki siarki, środowisko korozyjne. Kwaśne produkty obecne w olejach przyczyniają się również do starzenia się oleju, powodując w efekcie rdzewienie i korozję wszystkich elementów silnika. W celu ograniczenia

tych niekorzystnych oddziaływań stosowane są dodatki przeciwkorozyjne do oleju oraz dodatki nadające olejowi zdolności neutralizacyjne. Reasumując, olej smarowy jest fundamentalnym elementem silnika i innych urządzeń mechanicznych, a jego funkcje są bardziej złożone niż wyłącznie smarowanie elementów trących (Dudek, 1994; Rudnick, 2013).

Oleje przepracowane – budowa, pochodzenie, właściwości dodatków, wpływ na środowisko i człowieka, regeneracja

Olejami przepracowanymi, często nazywanymi także olejami zużyтыми lub też odpadowymi, nazywa się wszelkie oleje smarowe lub przemysłowe pochodzenia mineralnego, które zgodnie z Ustawą z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. z 2019 r. poz. 701 z późn. zm.) nie nadają się do ponownego zastosowania (Żółty, 2014). Oleje przepracowane to nie tylko takie, które stały się niezdatne do użytkowania w wyniku eksploatacji w różnego typu urządzeniach, ale także takie, które straciły swoje właściwości w wyniku nieprawidłowego magazynowania, transportu lub powszechnego procesu starzenia się (Marczak i Majkowska, 2012). Skład i budowa oleju przepracowanego jest ściśle związana z rodzajem zużytego oleju, źródłami pochodzenia poszczególnych składników olejów bazowych, zaistniałymi przemianami fizykochemicznymi, jak również z ilością zawartych zanieczyszczeń powstałych na skutek zbiórki i magazynowania olejów zużytych (Suchecky et al., 2015). Stopień toksyczności oleju zależy od warunków i czasu stosowania oraz od sposobu zbiórki. Im dłuższy jest czas użytkowania (termooksydacji) oleju, tym jego toksyczność jest większa. Stopień toksyczności określa się na podstawie składu chemicznego i działania toksycznego na mikroorganizmy, ssaki oraz ryby (Marczak i Majkowska, 2012). W wyniku długotrwałego utlenienia składników mineralnych oleju bazowego podczas pracy silnika powstają np. laki, żywice i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (Markiewicz, 2002). Zanieczyszczenia i domieszki w oleju przepracowanym zawierają się w przedziale 20–30% masowych – zostało to przedstawione szczegółowo w tabeli 1.

Ponadto oleje przepracowane mogą posiadać częściowo zdegradowane dodatki uszlachetniające, sadzę, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) i wielopierścieniowe związki aromatyczne (WZA), organiczne związki chloru, wolne kwasy organiczne i mineralne, płyny hamulcowe, dodatki zapobiegające zamarzaniu, rozpuszczalniki, oleje roślinne i inne podobne ciecze o konsystencji oleistej. Występowanie wody w olejach zużytych stanowi wynik złego zabezpieczenia pojemników, w których jest olej składowany. Węglowodory lekkie, zwykle nieprzekraczające 10% masowych oleju, pochodzą z niespalonego paliwa. Źródłem występowania metali w olejach przepracowanych są między innymi produkty korozji i zużycia współpracujących powierzchni metalowych, których tarcie jest minimalizowane przez olej smarowy oraz dodatki funkcyjne. Najczęstsze metale pochodzące ze zużycia powierzchni metalowych to: żelazo, chrom, nikiel, glin, miedź, cyna itp. Mogą one być zawieszone w oleju lub wytrącone w formie osadu. Pierwiastki takie jak np. wapń, magnez czy bar mogą być wprowadzane wraz z popiołowymi detergentami, za to cynk jest podstawowym składnikiem przeciwutleniających dodatków wysokotemperaturowych, które mają na celu poprawę jakości oleju smarowego. Innym źródłem metali może być paliwo, np. ołów wykrywany w śladowych ilościach w olejach przepracowanych pochodzi z benzyny ołowiowej, która jeszcze jest stosowana w niektórych krajach Europy Wschodniej. W Polsce od 2001 roku stosowanie benzyny etylizowanej jest zakazane, stąd też zawartość ołowiu w przepracowanych olejach z roku na rok się zmniejsza. Obecnie zawartość metali w olejach w krajach europejskich sięga około 0,7% masowych. Wszelkie dodatki uszlachetniające (np. sulfoniany, ditiofosforany, siarkowane węglowodory itp.) wnoszą do olejów zużytych siarkę (Łuksa, 2010). Inhibitory utleniania, takie jak np. ditiofosforany cynku, czy dodatki przeciwzużyciowe wpływają na zawartość w olejach przepracowanych fosforu. Związki chloropochodne, takie jak chloroparafina lub polichlorowane bifenyle, były często stosowane jako ciecze elektroizolacyjne. Zawartość chloru po eksploatacji oleju może wzrosnąć nawet 20-krotnie. Przeprowadzone badania wskazują, że wzrost chloru może występować na skutek obecności różnych rodzajów chlorowanych węglowodorów, a zwłaszcza substancji stosowanych jako rozpuszczalniki, m.in. 1,1,1-trichloroetanu (około 0,089% mas.) i perchloroetyleny (około 0,088% mas.). Chlorowe zanieczyszczenia pojawiają się podczas zbiórki i magazynowania olejów smarowych (Łuksa, 2010). Zawartość WWA zwiększa się wraz z upływem czasu pracy urządzenia. Oleje przepracowane zawierają najczęściej następujące węglowodory aromatyczne: fluoranten (od 0,28% mas.), piren (do 0,186% mas.), naftalen (do 0,144% mas.), benzo[a]antracen (0,073% mas.). Jakość ropopochodnych płynów eksploatacyjnych ma niezmierny wpływ

Tabela 1. Skład zanieczyszczeń oleju zużytego (Base Oil Handbook, 2011)

Table 1. Composition of used oil impurities (Base Oil Handbook, 2011)

Woda	do 10% masowych
Niespalone paliwo	do 10% masowych
Sole i tlenki metali	do 0,5% masowego
Produkty zużycia mechanicznego	do 0,5% masowego
Siarka	ok. 1% masowego

na ich wykorzystanie. Istnieją sposoby na zagospodarowanie olejów przepracowanych. Jednym z nich jest eliminacja z bazowych produktów naftowych składników niepożądanych poprzez rafinację, odparafinowanie, odasfaltowanie, izomeryzację itp. Innym sposobem jest wzbogacanie składu produktów bazowych w komponenty modyfikujące jedną lub więcej właściwości funkcjonalnych czy eksploatacyjnych (Magiera, 2006). W przypadku braku możliwości regeneracji lub uzdatniania oleju przepracowanego istnieje możliwość utylizacji przepracowanych olejów smarowych w specjalnych urządzeniach z pozyskiwaniem (PN-EN ISO 12185). W rafineriach zebrane oleje przepracowane składowane są w zbiornikach magazynowych, gdzie następuje ich oczyszczanie w procesie dekantacji. Oczyszczony wstępnie olej przepracowany poddawany jest następnie destylacji. Tak zaczyna się rerafinacja, która ma na celu polepszenie własności fizykochemicznych i użytkowych produktów z instalacji frakcjonowania olejów przepracowanych (PN-85/C04066). Proces rerafinacji przebiega w trzech etapach. W pierwszym etapie oczyszczania/destylacji oleju przepracowanego następuje oddzielenie wody, gazoliny i lekkich roztworów. W składzie płynnej fazy znajdują się zwykle kwasy organiczne i składniki często zawierające toksyny, jak np. fenol. Faza skroplonych węglowodorów zawierać może roztwory chlorkowe i wymaga specjalnej obróbki. W drugim etapie regeneracji olejów smarowych następuje eliminacja wysoce stabilnych struktur poprzez użycie różnorodnych technik w zależności od potrzeb rafineryjnych. Ten etap obejmuje też destylację próżniową, dzięki której otrzymuje się dobrą separację pomiędzy produktami destylacji próżniowej a prawie wszystkimi zanieczyszczeniami pozostającymi na dole kolumny próżniowej. Pozostałość, która nadal zawiera olej, może być użyta jako materiał wiążący dla bituminów, spalona lub skierowana do instalacji odasfaltowania, gdzie ilość odzyskanego oleju *bright stock* jest względnie duża. Na tym etapie występuje też proces odasfaltowania, który pozwala na separację twardej pozostałości, wymagającej rozcieńczenia w celu wypompowania ze spodu kolumny. Osiąga się tutaj maksymalną ilość oleju odasfaltowanego. W ostatnim etapie regeneracji następuje rafinacja oczyszczonych olejów. Przeprowadza się ją w celu usunięcia pozostałych zdyspergowanych i rozpuszczonych dodatkowych zanieczyszczeń oraz odzyskania takich własności oleju bazowego jak: kolor, stabilność barwy, niska zawartość węgla Conradsona, kwasów i liczb podstawowych (PN-EN ISO 20884-2012; Przewoźnik i Grzesik, 2005).

W olejach bazowych pochodzących z przeróbki ropy naftowej poziom WWA jest bardzo niski, za to w olejach zużytych poprzez eksploatację w silnikach o zapłonie iskrowym poziom tych związków może być nawet 1000-krotnie wyższy niż w świeżym oleju. Dodatki uszlachetniające poprawiające

własności świeżych olejów smarowych ulegają razem z olejem w czasie eksploatacji istotnym zmianom chemicznym. Proces utleniania, spowalniany i modyfikowany przez inhibitory zawarte w oleju, przebiega równolegle ze zmianami struktury chemicznej dodatków uszlachetniających. Udowodniono toksyczny wpływ na organizmy żywe m.in. fenoli, których zawartość w produktach smarowych mieści się w okolicach 1% masy. Do środków średnio toksycznych zalicza się ditiofosforany cynku i pochodne fenoli z zawadą przestrzenną. Żaden z dodatków nie wpływa na pogorszenie procesu oczyszczania ścieków. W wyniku słabej rozpuszczalności w wodzie dodatków olejowych cechuje je mała biodegradowalność.

Dobrą zdolność biodegradacji posiadają polialfaolefiny o stosunkowo niewielkiej lepkości, gdyż zwiększenie lepkości powoduje spadek szybkości rozkładu biologicznego. Dodatki do środków smarowych, oleje bazowe oraz WWA posiadają zdolność biokumulacji w żywych organizmach, a w środowisku są nietrwałe. Toksyczność mieszaniny dodatków jest mniejsza niż toksyczność jej składników (Bryant, 1989). Wydłużenie pracy olejów silnikowych jest równoznaczne ze wzrostem zawartości dodatków, a także ze wzrostem ilości substancji toksycznych w oleju. Wydłużenie czasu pracy na danym oleju wiąże się jednakże ze zmniejszeniem jego całkowitego zużycia, zatem powstaje mniejsza ilość odpadów o zwiększonej zawartości składników niebezpiecznych (Bryant, 1989).

Charakterystyka olejów naftenowych

Oleje smarowe z uwagi na zróżnicowany skład chemiczny dzieli się na: oleje parafinowe, oleje naftenowe, oleje aromatyczne i oleje mieszane – występujące, gdy żadna z powyższych grup związków nie występuje w ilości dominującej.

Oleje parafinowe charakteryzują się: dużą odpornością na starzenie, wysokimi wartościami punktu anilinowego, dużym wskaźnikiem lepkości, wysoką temperaturą zapłonu i małą gęstością. Oleje naftenowe mają niższą wartość punktu anilinowego, niższą wartość wskaźnika lepkości, a także niższą temperaturę zapłonu i dużą gęstość. Cechy te wynikają z ich składu chemicznego (Kajdas, 1979; Materiały Konsorcjum Olejów Przepracowanych, 2002; Rheinchemie, 2016).

Ropa naftowa, z której produkowane są mineralne oleje smarowe, może być podzielona na dwa podstawowe rodzaje: ropę parafinową i naftenową. Różnice w składzie ropy mogą zależeć od gatunków zwierząt i roślin żyjących w różnych regionach miliony lat temu. Wszystkie rodzaje ropy naftowych zawierają mieszaninę różnych węglowodorów, zarówno pierścieniowych z pojedynczymi wiązaniami (związki naftenowe), jak i węglowodorów łańcuchowych i aromatycznych. Źródła ropy naftenowych znajdują się w Ameryce

Południowej i Północnej, na Morzu Północnym, w Europie i Azji. Ropy na Bliskim Wschodzie są przeważnie parafinowe. Duża ilość rop naftenowych wydobywana jest w Wenezueli. Nynas, szwedzki producent specjalistycznych olejów naftenowych, wykorzystuje głównie ropy, z których uzyskuje się oleje naftenowe, posiadające dobre zdolności rozpuszczania i znakomite właściwości niskotemperaturowe. Ponadto oleje Nynas mają doskonały profil środowiskowy, który jest wynikiem zaawansowanych technik rafinacji i hydorafinacji. Struktury naftenowe to cząsteczki znane też jako cykloalkany o 5, 6 lub 7 atomach węgla – zwykle przeważają cykliczne struktury z 6 atomami węgla. Wykazują one bardzo dobre właściwości niskotemperaturowe i lepsze zdolności solwatacji niż alkany. Oleje naftenowe są praktycznie pozbawione n-alkanów, co oznacza, że mają odpowiednie właściwości niskotemperaturowe, potrzebne do stosowania oleju w niskiej temperaturze. Posiadają lepsze właściwości niskotemperaturowe niż oleje parafinowe. Właściwości niskotemperaturowe określane są na podstawie temperatury krzepnięcia, zależą od lepkości i zawartości komponentów parafinowych oraz od dodatków specjalnych. Z użytkowego punktu widzenia wpływają na zdolność pompowania, rozpylania i smarność oleju w niskich temperaturach. W tabeli 2 zostały przedstawione temperatury płynięcia olejów naftenowych i parafinowych w temperaturze 40°C. Temperatura płynięcia olejów naftenowych jest niższa o około 20°C niż w przypadku olejów parafinowych o podobnej lepkości (Michałowska, 1977; Marczak i Majkowska, 2012).

Tabela 2. Temperatura płynięcia olejów naftenowych i parafinowych
Table 2. The pour temperature of naphthenic and paraffin oils

Lepkość w 40°C	Temperatura płynięcia olejów naftenowych	Temperatura płynięcia olejów parafinowych
[cSt]	[°C]	[°C]
30	-39	-15
110	-24	-3
400-500	-18	-5

Oleje są podatne na działanie tlenu atmosferycznego, czyli na utlenianie. Oleje produkowane przez Nynas to produkty o wysokiej stabilności oksydacyjnej. Część olejów narażona jest na kondensację wody przy pracy, np. w turbinach parowych. Określenie zdolności do kondensacji wody przez oleje dokonywane jest na podstawie „parowej metody emulsyjnej”, polegającej na pomiarze czasu, w którym następuje odseparowanie się wody od oleju po wtrysku pary. Jak widać w tabeli 3, wysoko rafinowane oleje naftenowe posiadają lepsze własności separacji wody niż olej parafinowy (Pinko, 2010; Rheinchemie, 2016).

Tabela 3. Zdolność separacji wody
Table 3. Water separation capacity

	Olej parafinowy SN 150	Olej naftenowy T22
Czas [s]	210	90

Oleje naftenowe produkowane przez firmę Nynas dzielą się na cztery główne typy:

- NS i T – rafinowane wodorem;
- S – rafinowane rozpuszczalnikiem i rafinowane wodorem;
- SR – rafinowane rozpuszczalnikiem;
- T – posiadają wyższą zawartość węglowodorów aromatycznych (Michałowska, 1977).

Czynniki powodujące zużywanie się olejów smarowych

Na rynku samochodowym pojawiają się pojazdy z silnikami bardziej wysilonymi cieplnie, z mniejszą pojemnością układów smarowania oraz wydłużonymi przebiegami pomiędzy wymianą olejów. Praca takich mechanizmów powiązana jest bezpośrednio ze zwiększonym obciążeniem cieplnym, któremu podlega olej smarowy. W efekcie wymienionych warunków producenci silników wprowadzają nowe technologie poprawiające pracę silnika i efektywność smarowania. Olej smarowy, jako jeden z kluczowych elementów ochraniających silnik podczas pracy, jest narażony na działanie wysokiej temperatury, powstające produkty spalania paliwa mogą rozcieńczać paliwo, przyspieszając proces utleniania. Przyspieszanie zużycia oleju silnikowego może wynikać także z niekorzystnych interakcji pomiędzy składnikami oleju i paliwa. Ponadto na zmiany składu oleju w eksploatacji mają także wpływ układy tzw. następczej obróbki spalin i filtry cząstek stałych, w tym filtry z ciągłą regeneracją. Żywotność oleju w pracującym pojeździe, zwykle określana przez producentów, uzależniana jest od sposobu i warunków eksploatacji maszyny. Wielokrotne rozgrzewanie i chłodzenie silnika przy jazdach na niewielkich odcinkach, nierównomierna praca silnika przy jeździe w korkach ulicznych, uruchamianie silnika w niskich temperaturach, jazda przy dużym obciążeniu bądź na nieprzystosowanych nawierzchniach, eksploatacja silnika przy nadmiernym rozgrzewaniu i gwałtownym jego chłodzeniu i inne warunki – powodują szybszą utratę właściwości użytkowych oleju smarowego i skrócenie czasu jego użytkowania (Rudnick, 2013; Nynas, 2015; Rheinchemie, 2016).

Podczas pracy silnika następuje stopniowe zużywanie się oleju smarowego, co w konsekwencji prowadzi do utraty jego własności smarnych i innych. Podczas rozcieńczenia paliwem oleju smarowego dochodzi do spadku lepkości. Już 10–15%

zawartości paliwa powoduje uzyskanie krytycznej zdolności od strony wartości smarowania, mierzona wówczas lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C sięga zaledwie 6 mm²/s. Prowadzi to do zerwania ciągłości filmu smarowego, a w konsekwencji do występowania smarowania granicznego lub suchego, które jest niepożądane przy pracy silnika i prowadzi do jego zniszczenia. Procesy destrukcyjne następujące we wnętrzu silnika prowadzą do nasilenia powstawania kwaśnych produktów w degradowanym oleju, co w efekcie skutkuje powstawaniem ognisk korozyjnych. Zmiany we właściwościach eksploatacyjnych mogą być także wynikiem często przedwczesnej degradacji chemicznej, zachodzącej podczas niepożądanych reakcji chemicznych pomiędzy komponentami oleju i dodatkami paliwowymi. Zawartość związków tlenowych i olefinowych w benzynach przyczynia się do tworzenia nierozpuszczalnych szlamów olejowych, a zawartość w olejach napędowych dodatków smarnych powoduje interakcję z dodatkami uszlachetniającymi olejów smarowych, co w efekcie prowadzi do żelowania i zatykania filtrów olejowych. Zmiany właściwości fizykochemicznych oleju smarowego podczas pracy silnika, gromadzenie sadzy, żeli i polimerowych struktur, które zwiększają lepkość oleju, są bardzo niebezpieczne dla pracy silnika. Podczas rozcieńczania oleju smarowego paliwem zawierającym biokomponenty dochodzi do niepożądanych reakcji pomiędzy estrami a olejem silnikowym – szczególnie z modyfikatorem lepkości. Cząstki dodawane do dodatków są zwykle dwubiegunowe – jedna strona jest polarna, a druga strona cząstki niepolarna. Im bardziej polarne są dodatki w niepolarnym oleju bazowym, tym mocniej reagują z polarnymi estrami metylowymi. Estry wpływają także na dodatki przeciwzużyciowe, zmniejszając skuteczność ich działania.

Metodyka badań

Część doświadczalna niniejszej pracy została przeprowadzona w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Badania laboratoryjne polegały na zbadaniu właściwości odporności na utlenianie olejów podstawowych, olejów przepracowanych uzyskanych z regeneracji, olejów naftenowych oraz ich mieszanin z dodatkiem inhibitorów utleniania. Badanie polegało na utlenianiu próbek o masie 30 g w przystosowanym aparacie do utleniania. Natężenie przepływu powietrza wynosiło 15 l/h, a czas jednego cyklu utleniania to 24 godziny. Próbkę ogrzewano do temperatury 130°C, w której był prowadzony cały proces utleniania. Do próbek z próbkami wprowadzano miedziane płytki, które pełniły funkcję katalizatora, a cały układ zamknięty był korkiem z odprowadzonymi

dwiema rurkami. Jedna z nich służyła do doprowadzania powietrza, a druga do odprowadzania par na zewnątrz układu. Otrzymane próbki olejów poddano podstawowym badaniom w zakresie lepkości i liczby kwasowej, przed i po cyklu przyspieszonego utleniania, zarówno z dodatkami opóźniającymi ten proces, jak i bez ich udziału. Uzyskane wyniki miały umożliwić ocenę odporności na utlenianie mieszanin olejów otrzymanych z regeneracji i olejów naftenowych oraz skuteczności działania dodatków przeciwutleniających.

Charakterystyka surowców

Przedmiotem badań były dwa oleje: olej naftenowy T22 i olej bazowy uzyskany z regeneracji olejów przepracowanych N100.

- Olej T22 jest średniej lepkości olejem naftenowym po hydrowy rafinacji o doskonałej zdolności rozpuszczania i bardzo dobrych właściwościach niskotemperaturowych. Może być stosowany do produkcji cieczy do obróbki metali w wielu różnych operacjach, takich jak: frezowanie, odlewanie, wiercenie, gwintowanie, toczenie, szlifowanie, przeciąganie, nacinanie i docieranie, a także walcowanie. T22 może być również stosowany do wytwarzania niskotemperaturowych smarów i olejów do przekładni automatycznych oraz olejów do przewodnic. Wykazuje doskonałą zdolność rozpuszczania pomimo niskiej zawartości związków poliaromatycznych, pozwala na łatwe rozpuszczenie dodatków. Charakteryzuje się bardzo dobrym powinowactwem do metali, właściwościami chłodzącymi i znakomitymi niskotemperaturowymi. T22 to olej bazowy naftenowy obrabiany wodorem, sklasyfikowane jako olej bazowy grupy V API (Molenda, 1973).

Tabela 4. Właściwości oleju naftenowego T22 (Michałowska, 1977)
Table 4. Properties of naphthenic oil T22 (Michałowska, 1977)

Właściwości fizykochemiczne	Parametry wymagane
Gęstość w temp. 15°C [kg/m ³]	0,902
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C [mm ² /s]	22,3
Lepkość kinematyczna w temp. 100°C [mm ² /s]	3,7
Temperatura zapłonu, min. [°C]	174
Temperatura płynięcia, max. [°C]	-45
Barwa, max.	<0,5
Pozostałość po koksowaniu, max. [% (m/m)]	0,02
Pozostałość po spopieleniu max. [% (m/m)]	0,005
Zawartość ciał stałych [% (m/m)]	nie zawiera
Zawartość wody, max. [% (v/v)]	nie zawiera
Liczba kwasowa, max. [mg KOH/g]	ok. 0,01

Tabela 5. Właściwości oleju z regeneracji N100 (Molenda, 1973)
Table 5. Oil properties from regeneration N100 (Molenda, 1973)

Własność	Parametry wymagane
Gęstość w temp. 15°C [kg/m ³]	–
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C [mm ² /s]	19,0–25,0
Lepkość kinematyczna w temp. 100°C [mm ² /s]	–
Temperatura zapłonu, min. [°C]	170
Temperatura płynięcia, max. [°C]	–12
Barwa, max.	1
Wskaźnik lepkości, min.	min. 95
Pozostałość po koksowaniu, max. [% (m/m)]	0,02
Pozostałość po spopieleniu max. [% (m/m)]	0,005
Zawartość ciał stałych [% (m/m)]	nie zawiera
Zawartość wody, max. [% (v/v)]	0,02
Liczba kwasowa, max. [mg KOH/g]	<0,05

- Olej bazowy N100 uzyskano przez hydorafinację destylatów ropy naftowej i z importowanych olejów przerepracowanych. Stosowany jest do produkcji olejów przemysłowych, maszynowych, hydraulicznych, silnikowych i przekładniowych, olejów technologicznych, służących do obróbki skrawaniem, olejów ochronnych i konserwacyjnych (Molenda, 1973).

Właściwości surowców uzyskane z kart charakterystyki zamieszczono w tabelach 4 i 5.

Charakterystyka inhibitorów utleniania

- Additin RC 7115

Bardzo skuteczny fenolowy przeciwutleniacz, stabilny w wysokiej temperaturze, znajduje zastosowanie w: płynach hydraulicznych, olejach turbinowych i sprężarkowych, smarach, olejach przekładniowych, naturalnych i syntetycznych estrach, glikolu polialkilenowym i olejach silnikowych. Właściwości fizykochemiczne inhibitora utleniania Additin RC 7115 przedstawiono w tabeli 6. Wykazuje lepszą skuteczność w stosunku do innych mono- i dimerycznych przeciwutleniaczy fenolowych, co ma związek z jego unikalną strukturą chemiczną. Należy podkreślić, że nie jest to akceptor rodników, ale także ma zdolność rozpuszczania miedzi poprzez tworzenie jej kompleksów, w wyniku czego jest zdolny do usunięcia aktywnego katalizatora ze środowiska reakcji. Ze względu na dużą masę cząsteczkową posiada niewielką tendencję do odparowania, dlatego bardzo dobrze nadaje się do zastosowań wysokotemperaturowych. Jest łatwo rozpuszczalny w olejach mineralnych i syntetycznych olejach bazowych (Metalworking Fluids Handbook, 2006).

Tabela 6. Właściwości inhibitora utleniania Additin RC 7115 (Metalworking Fluids Handbook, 2006)

Table 6. Properties of the oxidation inhibitor Additin RC 7115 (Metalworking Fluids Handbook, 2006)

Kompozycja	dimeryczny fenol z zawadą przestrzenną
Wygląd	sypki, białawy proszek
Gęstość 20°C [kg/m ³]	ok. 1040
Temperatura topnienia [°C]	ok. 128
Zawartość oleju mineralnego	brak (100% składnika aktywnego)

- Additin RC 7132

To ciekły, bardzo efektywny antyutleniacz aminowy, łatwy w stosowaniu i powszechnie używany, którego właściwości zostały przedstawione w tabeli 7.

Tabela 7. Właściwości inhibitora utleniania Additin RC 7132 (Metalworking Fluids Handbook, 2006)

Table 7. Properties of the oxidation inhibitor Additin RC 7132 (Metalworking Fluids Handbook, 2006)

Kompozycja	aminowy antyutleniacz
Wygląd	czerwonobrazowy, o średniej lepkości
Gęstość 20°C [kg/m ³]	ok. 1090
Temperatura zapłonu [°C]	ok. 180
Zawartość oleju mineralnego	brak (100% składnika aktywnego)
Azot [% mas.]	ok. 5
Lepkość 40°C [mm ² /s]	ok. 300

Znajduje zastosowanie jako inhibitor utleniania w nośnikach ciepła, olejach do obróbki cieplnej, turbinowych i sprężarkowych, hydraulicznych, przekładniowych, smarach i olejach silnikowych. W porównaniu z innymi aminowymi antyutleniaczami, np. pochodną fenylenodwuaminy, Additin RC 7132 wykazuje lepsze właściwości antyutleniające, a powstające osady nie stanowią rażącego zagrożenia. Gwarantuje doskonałą wydajność w niepolarnych olejach mineralnych i płynach syntetycznych. Ponadto wykazuje bardzo dobrą rozpuszczalność w olejach estrowych. Typowa zawartość tego antyutleniacza w olejach smarowych należy do przedziału od 0,1% do 0,2% masowych (Metalworking Fluids Handbook, 2006).

Badania rozpoczęto od podstawowych olejów N100 i T22, a następnie od ich mieszanin w następującym stosunku masowym: 50% T22 – 50% N100, 25% T22 – 75% N100 oraz 75% T22 – 25% N100. W kolejnym kroku oleje podstawowe i mieszaniny zostały zmieszane z dodatkiem inhibitorów:

- Additin RC 7115 w ilości 0,25% i 0,5% masowego;
- Additin RC 7132 w ilości 0,25% i 0,125% masowego.

Mieszaniny sporządzono w laboratorium, olej i odpowiednie ilości dodatków mieszano przy użyciu mieszadła mechanicznego szklanego przez około 20 minut w temperaturze nieprzekraczającej 40°C.

Omówienie wyników badań

Oleje przebadano pod kątem podstawowych właściwości fizykochemicznych mających znaczenie w kontekście tematu pracy. Wyniki przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Podstawowe właściwości badanych olejów

Table 8. Basic properties of the tested oils.

Badany parametr	Jednostka	Olej N100	Olej T22
Gęstość w 15°C	g/cm ³	0,850	0,894
Lepkość kinematyczna w 40°C	mm ² /s	21,95	22,98
Lepkość kinematyczna w 100°C	mm ² /s	4,437	3,807
Wskaźnik lepkości	–	113	2,9
Liczba kwasowa	mg KOH/g	0,004	0,023
Zawartość siarki	mg/kg	9,4	511,9

Wyznaczone empirycznie wartości mieszczą się w zakresach wartości podawanych przez producenta. Jedynym parametrem odbiegającym od danych producenta jest liczba

kwasowa dla oleju T22, niewielka różnica może być spowodowana minimalnym przemiareczkowaniem próbki. Można zatem wysnuć wniosek, że przeprowadzone badania zostały wykonane rzetelnie i prawidłowo. Ciekawość wzbudza zawarta w olejach siarka. W oleju po rafinacji znajduje się kilkadziesiąt razy mniej siarki niż w przypadku oleju naftenowego. Przygotowane próbki to oleje, mieszanki olejów, oleje z dodatkiem antyutleniaczy oraz mieszaniny olejów z dodatkiem inhibitorów utleniania. Cykl utleniania wykonywano zgodnie z ustaleniami przez 24 godziny w temperaturze 130°C. Tabela 9 przedstawia uzyskane wyniki dla olejów podstawowych i ich mieszanin.

Jak widać w tabeli 9, proces utleniania powoduje wzrost lepkości kinematycznej oleju w temperaturze 40°C i wzrost jego liczby kwasowej. Mieszaniny olejów bez dodatków antyutleniaczy po cyklu utleniania pogorszyły swe właściwości, co pokazuje duży wzrost liczby kwasowej oraz lepkości. Zauważa się większy wzrost liczby kwasowej badanego oleju N100 otrzymanego z regeneracji olejów przepracowanych. Istotnie zwiększa się również jego lepkość. Zmiany te

Tabela 9. Wyniki utleniania olejów podstawowych i ich mieszanin

Table 9. Oxidation results of basic oils and their mixtures

Rodzaj mieszaniny	Lepkość przed utlenianiem	LK przed utlenianiem	Lepkość po utlenianiu	LK po utlenianiu
	[mm ² /s]	[mg KOH/kg]	[mm ² /s]	[mg KOH/kg]
T22	22,98	0,022	24,22	0,393
N100	21,95	0,004	25,19	0,656
MIX 1 [75% T22 + 25% N100]	21,99	0,016	24,04	0,572
MIX 2 [50% T22 + 50% N100]	21,94	0,010	24,22	0,637
MIX 3 [25% T22 + 75% N100]	22,05	0,009	24,63	0,749
MIX 4 [0,25% ADDITIN RC 7115 + 99,75% N100]	21,82	0,009	23,10	0,053
MIX 6 [0,25% ADDITIN RC 7115 + 75% T22 + 25% N100]	20,07	0,009	23,48	0,016
MIX 7 [0,25% ADDITIN RC 7115 + (25% T22 + 72% N100)]	21,48	0,008	22,67	0,041
MIX 8 [0,25%ADDITIN RC 7115 + 99,75% T22]	23,18	0,004	23,81	0,020
MIX 9 [0,5% ADDITIN RC 7115 + (50% T22 + 50% N100)]	22,02	0,024	23,02	0,079
MIX 11 [0,5% ADDITIN RC 7115 + (25% T22 + 75% N100)]	21,65	0,006	23,19	0,010
MIX 12 [0,5% ADDITIN RC 7115 + 99,75% N100]	21,94	0,020	23,81	0,022
MIX 16 [0,5% ADDITIN RC 7115 + 99,5% T22]	23,60	0,018	24,03	0,098
MIX 13 [0,25% Additin RC 7132 + (50% T22 + 50% N100)]	21,85	0,014	22,68	0,039
MIX 14 [0,25% Additin RC 7132 + (25% T22 + 75% N100)]	22,39	0,024	22,85	0,059
MIX 15 [0,25% Additin RC 7132 + (75% T22 + 25% N100)]	21,82	0,012	22,98	0,079
MIX 17 [0,25% Additin RC 7132 + 99,75% N100]	22,10	0,024	23,18	0,059
MIX 18 [0,25% Additin RC 7132 + 99,75% T22]	23,12	0,020	23,53	0,039
MIX 19 [0,125% Additin RC 7132 + 99,875% T22]	22,85	0,012	24,72	0,110
MIX 20 [0,125% Additin RC 7132 + 99,875% N100]	22,94	0,006	–	–
MIX 21 [0,125% Additin RC 7132 + (50% N100 + 50% T22)]	21,65	0,006	–	–
MIX 22 [0,125% Additin RC 7132 + (25% T22 + 75% N100)]	21,73	0,008	–	–
MIX 23 [0,125% Additin RC 7132 + (25% N100 + 75% T22)]	22,85	0,009	–	–

są bardziej wyraźne niż w przypadku oleju naftowego T22 i zaakcentowane także w przypadku mieszanin, zwłaszcza mieszaniny, w której składzie znajduje się większa ilość oleju N100. Poza liczbą kwasową i lepkością wyraźna zmiana

występująca podczas utleniania olejów dotyczy ich zabarwienia. Po cyklu utleniania zaobserwowano mocno brązowe, karminowe zabarwienie olejów i ich mieszanin. Zestawienie uzyskanych wyników badań zamieszczono w tabelach 10–14.

Tabela 10. Zestawienie wyników uzyskanych dla oleju naftowego T22

Table 10. Summary of results obtained for naphthenic oil T22

Rodzaj antyutleniacza		Lepkość przed utlenianiem	LK przed utlenianiem	Lepkość po utlenianiu	LK po utlenianiu
Fenolowy RC 7115	Aminowy RC 7132				
[% masowy]	[% masowy]	[mm ² /s]	[mg KOH/kg]	[mm ² /s]	[mg KOH/kg]
–	–	22,98	0,022	24,22	0,393
0,25	–	23,18	0,004	23,80	0,020
0,50	–	23,59	0,018	24,02	0,098
–	0,125	22,85	0,012	24,72	0,110
–	0,250	23,12	0,012	23,53	0,039

Tabela 11. Zestawienie wyników uzyskanych dla oleju z regeneracji N100

Table 11. Summary of results obtained for oil from regeneration N100

Rodzaj antyutleniacza		Lepkość przed utlenianiem	LK przed utlenianiem	Lepkość po utlenianiu	LK po utlenianiu
Fenolowy RC 7115	Aminowy RC 7132				
[% masowy]	[% masowy]	[mm ² /s]	[mg KOH/kg]	[mm ² /s]	[mg KOH/kg]
–	–	21,95	0,004	25,19	0,656
0,25	–	21,82	0,009	23,10	0,054
0,50	–	21,94	0,019	23,80	0,022
–	0,125	21,65	0,010	23,35	0,034
–	0,250	22,10	0,024	23,18	0,059

Tabela 12. Zestawienie wyników uzyskanych dla mieszanin olejów T22 i N100 (25 : 75)

Table 12. Summary of results obtained for mixtures of T22 and N100 oils (25 : 75)

Rodzaj antyutleniacza		Lepkość przed utlenianiem	LK przed utlenianiem	Lepkość po utlenianiu	LK po utlenianiu
Fenolowy RC 7115	Aminowy RC 7132				
[% masowy]	[% masowy]	[mm ² /s]	[mg KOH/kg]	[mm ² /s]	[mg KOH/kg]
–	–	22,050	0,009	24,63	0,749
0,25	–	21,480	0,008	22,67	0,041
0,50	–	21,650	0,006	23,19	0,010
–	0,125	21,735	0,008	22,94	0,020
–	0,250	22,390	0,024	22,85	0,059

Tabela 13. Zestawienie wyników uzyskanych dla mieszanin olejów T22 i N100 (50 : 50)

Table 13. Summary of results obtained for mixtures of T22 and N100 oils (50 : 50)

Rodzaj antyutleniacza		Lepkość przed utlenianiem	LK przed utlenianiem	Lepkość po utlenianiu	LK po utlenianiu
Fenolowy RC 7115	Aminowy RC 7132				
[% masowy]	[% masowy]	[mm ² /s]	[mg KOH/kg]	[mm ² /s]	[mg KOH/kg]
–	–	21,94	0,010	24,22	0,637
0,25	–	22,02	0,014	23,02	0,039
0,50	–	22,02	0,024	23,02	0,079
–	0,125	21,65	0,006	23,18	0,040
–	0,250	21,85	0,013	22,67	0,039

Tabela 14. Zestawienie wyników uzyskanych dla mieszanin olejów T22 i N100 (75 : 25)**Table 14.** Summary of results obtained for mixtures of T22 and N100 oils (75 : 25)

Rodzaj antyutleniacza		Lepkość przed utlenianiem	LK przed utlenianiem	Lepkość po utlenianiu	LK po utlenianiu
Fenolowy RC 7115	Aminowy RC 7132				
[% masowy]	[% masowy]	[mm ² /s]	[mg KOH/kg]	[mm ² /s]	[mg KOH/kg]
–	–	22,05	0,009	24,63	0,749
0,25	–	20,07	0,010	23,48	0,016
0,50	–	22,63	0,016	23,53	0,020
–	0,125	22,85	0,009	24,43	0,064
–	0,250	21,82	0,012	22,98	0,079

Zauważono, że po dodaniu do badanych olejów, jak również do ich mieszanin antyutleniacza fenolowego – Additin RC 7115 ich odporność na utlenianie zdecydowanie wzrosła. Skuteczność działania antyutleniacza była widoczna zarówno z małego wzrostu lepkości i liczby kwasowej, jak i niewielkiej zmiany zabarwienia oleju. Inhibitory utleniania z punktu widzenia mechanizmu ich działania przerywają zachodzące reakcje polimeryzacji. Działanie ich polega na zakończeniu łańcuchów reakcji, dlatego bardzo mała ilość inhibitora może powodować ograniczenie stopnia utleniania (PN-EN ISO 20884-2012). Po zwiększeniu stężenia inhibitora fenolowego w mieszaninach z przewagą oleju naftenowego widać wyraźny wzrost liczby kwasowej oraz lepkości. W przypadku próbek z olejem z regeneracji lub z jego przewagą obserwowano po zwiększeniu stężenia inhibitora fenolowego mniejszy wzrost liczby kwasowej w porównaniu z mieszaninami o niższym stężeniu inhibitora. Jest to zależność odwrotna niż w przypadku próbek z olejem naftenowym, w którym to zwiększenie stężenia inhibitora fenolowego powodowało zwiększenie liczby kwasowej i lepkości kinematycznej. W mieszaninach z przewagą oleju naftenowego liczba kwasowa podczas dodawania inhibitora fenolowego nieznacznie wzrosła ze wzrostem stężenia antyutleniacza. W mieszaninach z przewagą oleju z regeneracji wraz ze wzrastającym stężeniem antyutleniacza fenolowego zmniejsza się wzrost liczby kwasowej w porównaniu z mieszaninami z przewagą oleju naftenowego. W utlenianych próbkach z dodatkiem inhibitora aminowego – Additin RC 7132 – liczby kwasowe i lepkości wzrosły, jednak w porównaniu do próbek bez antyutleniacza były to wartości niewielkie. Początkowa porcja (0,25% masowego) antyutleniacza okazała się na tyle skuteczna, że wzrost liczby kwasowej był rzędu setnych mg KOH/kg oleju; podobnie działało w przypadku lepkości, której wzrost także był niewielki. Wraz ze zmniejszaniem stężenia inhibitora aminowego zmniejszała się liczba kwasowa utlenianych mieszanin olejów z przewagą oleju z regeneracji. W przypadku olejów naftenowych podczas zmniejszania stężenia inhibitora obserwowano zwiększenie

się liczby kwasowej oraz lepkości. W mieszaninach z przewagą oleju z regeneracji wraz ze zmniejszającym się stężeniem antyutleniacza aminowego następował niewielki wzrost liczby kwasowej i lepkości kinematycznej, w przeciwieństwie do mieszanin z przewagą oleju naftenowego. Niskie stężenie inhibitora aminowego lepiej inhibitowało proces utleniania w mieszaninach z przewagą oleju z regeneracji. Wyższe stężenie antyutleniacza aminowego w przypadku olejów naftenowych wyraźniej opóźniało ich zużycie.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań i przeglądu literaturowego wysunięto następujące wnioski:

- olej naftenowy wykazywał lepszą odporność na utlenianie niż olej otrzymany w procesie regeneracji olejów przepracowanych;
- dotatki inhibitujące proces utleniania skutecznie działały w obu olejach i ich mieszaninach. Dodatek aminowy wykazał się większą skutecznością niż dodatek fenolowy;
- na inhibitowanie procesu utleniania wpływ miało stężenie dodawanego antyutleniacza:
 - w przypadkach olejów naftenowych antyutleniacz fenolowy był bardziej skuteczny w mniejszych stężeniach, a antyutleniacz aminowy w stężeniach wyższych,
 - w przypadku olejów z regeneracji inhibitor fenolowy był bardziej skuteczny w stężeniach wyższych, a antyutleniacz aminowy w stężeniach niższych;
- zawartość siarki w oleju z regeneracji była kilkadziesiąt razy mniejsza niż w oleju naftenowym.

Artykuł powstał w ramach realizacji pracy inżynierskiej pt.: *Badanie odporności na utlenianie mieszanin olejów otrzymanych z regeneracji olejów przepracowanych z olejami naftenowymi* – powstałej pod kierunkiem dr. inż. Mieczysława Chmury na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, styczeń 2016 roku.

Literatura

- Base Oil Handbook, 2011. *Copyright Nynas AB. Communications Department in Sweden*. <<https://www.nynas.com/pl/product-areas/base-oils/>> (dostęp: 10.02.2016).
- Bryant C., 1989. Slick new oil re-refining process. *Resource Recycling*: 36–37.
- Dudek A., 1994. Oleje smarowe Rafinerii Gdańskiej S.A. Część I. *Oficyna Wydawnicza „Kamet”, Gdańsk*.
- Kajdas C., 1979. Chemia i Fizykochemia ropy. *WNP, Warszawa*.
- Łuksa I., 2010. Energetyczne wykorzystywanie olejów przepracowanych w urządzeniach małej energetyki. <http://cleanburn.com.pl/Artykuly/En_wyk_olejow_przepr_w_urz_malej_energ.pdf> (dostęp: 06.04.2020).
- Magiera J., 2006. Rerafinacja olejów przepracowanych. *WNT, Warszawa*.
- Marczak M., Majkowska K., 2012. Dodatki do paliw (polepszanie eksploatacyjnych właściwości paliw i olejów). <<https://prezi.com/e8eqftwh-zlu/dodatki-do-paliw/>> (dostęp: 28.12.2015).
- Markiewicz M., 2002. Ekologiczne i techniczne aspekty regeneracji olejów przepracowanych. *Rozprawa doktorska, Wydział Inżynierii Środowiska Politechniki Krakowskiej*.
- Materiały Konsorcjum Olejów Przepracowanych – Organizacja Odzysku S.A. z Konferencji Naukowo-Technicznej „Prawno-organizacyjne uwarunkowania działalności organizacji odzysku 2002”, Warszawa.
- Metalworking Fluids Handbook, 2006. *Copyright Nynas Naphthenics, Communications Department. Sweden*.
- Michałowska J., 1977. Paliwa oleje smary. *Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa*.
- Molenda J., 1973. Technologia chemiczna. *Wydanie 2. Państwowe Wydawnictwo Szkolnictwa Zawodowego, Warszawa*.
- Nynas – oficjalna strona internetowa firmy w Szwecji. <<http://www.nynas.com>> (dostęp: 27.12.2015).
- Pinko J., 2010. Wykorzystanie spektrofotometrii w podczerwieni do oznaczania inhibitora utleniania oraz produktów starzenia w olejach turbinowych uszlachetnionych (TU). *Tribologia*, 5: 165–172.
- Podniało A., 2002. Paliwa, oleje i smary w eksploatacji. *WNT, Warszawa*.
- Przewoźnik D., Grzesik K., 2005. System gospodarowania olejami odpadowymi na terenie województwa podkarpackiego. *Inżynieria środowiska*, 10(2): 174–184.
- Rheinchemie – oficjalna strona internetowa firmy. <<http://www.rheinchemie.com/lubricant-additives-en?lang=en>> (dostęp: 4.01.2016).
- Rudnick L.R., 2013. Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants Chemistry and Technology. *CRC Press Taylor & Francis Group*: 367–372.
- Suchecki A., Śledź J., Brodzik K., 2015. Zmiana parametrów oleju silnikowego w trakcie próby trwałościowej na hamowni silnikowej. *Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego*, 201: 52–67.
- Surygała J. (red.), 2006. Vademecum rafinera – Ropa naftowa właściwości przetwarzanie produkty. *WNT, Warszawa*.
- Totten G.E., 2003. Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance and Testing. *ASTM Manual series: MNL37WCD, USA*: 187–797.
- Żółty M., 2014. Ocena korelacji stopnia wyczerpywania inhibitora utleniania typu fenolowego w bezcynkowych olejach turbinowych wyznaczonego metodami IR i RULER. *Nafta-Gaz*, 12: 961–963.

Akty prawne i normatywne

- PN-81/C-04011 Przetwory naftowe. Oznaczanie lepkości kinematycznej i obliczanie lepkości dynamicznej.
- PN-85/C-04066 Przetwory naftowe. Oznaczanie liczby kwasowej i zasadowej oraz kwasowości metodą miareczkowania wobec wskaźników.
- PN-EN ISO 12185 Ropa naftowa i ciekłe lub stałe przeroby naftowe – Oznaczanie gęstości lub gęstości względnej.
- PN-EN ISO 20884-2012 Przetwory naftowe. Oznaczanie zawartości siarki w paliwach do pojazdów samochodowych. Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z dyspersją fal.
- Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. z 2019 r., poz. 701 z późn. zm.).



Mgr inż. Małgorzata SMOLIŁO
Doktorantka w Instytucie Katalizy i Fizykochemii
Powierzchni im. Jerzego Habera PAN w Krakowie
ul. Niezapominajek 8
30-239 Kraków
E-mail: ncsmolil@cyf-kr.edu.pl