

VEDA, TECHNIKA A INOVÁCIE

Mazivá a životné prostredie

Ing. Jozef Stopka, Slovenská spoločnosť pre tribológiu a tribotechniku

Úvod

Základnou surovinou pre výrobu mazacích prostriedkov, mazív je ropa. Význam ropy vzhľadom na súčasnú situáciu netreba zvlášť zdôrazňovať. Z hospodárskeho významu ropy vyplýva potreba úsporného hospodárenia s mazivami a tiež zistenie pôsobenia ich vplyvu na životné prostredie. Z toho dôvodu je tu aj otázka na správne hospodárenie s použitými, resp. opotrebovanými, odpadovými olejmi a na používanie sortimentu takých mazív, ktoré sú priaznivé k životnému prostrediu. Súčasná celková spotreba mazív v Slovenskej republike (SR) sa odhaduje na cca 49 kt. z toho 25 kt. tvoria automobilové mazivá a 24 kt. priemyselné mazivá. Z dostupných informácií vieme, že priemerný percentuálny zber, výskyt použitých olejov v rámci Európskej únie (EÚ) je 46 % z celkovej ročnej spotreby mazacích olejov. To znamená, že pri prepočte na podmienky v SR a daný sortiment to predstavuje výskyt cca 15 až 18 kt. použitých olejov, čo nás zaväzuje. Sortiment biologicky odbúrateľných mazív, ktoré sú priaznivé k životnému prostrediu sa rozširuje, narastá a má uplatnenie tam, kde stroje a zariadenia pracujú najmä v chránených oblastiach, t.j. v oblastiach z dôvodu ochrany životného prostredia, napr. vodné nádrže a pod. Podľa dostupných informácií spotreba biologických odbúrateľných kvapalín, mazív vo vyspelých priemyselných krajinách je cca 5 % z celkovej spotreby mazív.

Biologicky odbúrateľné mazivá

Pozornosť sortimentu biologicky odbúrateľných mazív sa začala venovať v období okolo roku 1990. Všetko začalo tým, že bola snaha o ochranu vodných zdrojov, zabezpečenie pitnej vody, čo vyvolalo nové výzvy. Pamätáme sa na slogan „1 liter oleja znehodnotí milión litrov vody“. Žiaľ toto tvrdenie platí aj teraz a možno ešte výraznejšie, ako vtedy. Treba pripomenúť, že v sortimente automobilových mazív najväčšiu spotrebu predstavujú motorové

oleje (cca 75 %) a v priemyselných mazivách sú to hydraulické oleje (35 %). Pre užívateľov týchto mazacích olejov treba pripomenúť, že mnohé motorové oleje sa používajú s výhodou, ako hydraulické oleje. Opačný postup použitia olejov z tribologického hľadiska nie je možný. Podľa niektorých informácií z praxe až 60 % hydraulických olejov sa stráca, uniká počas prevádzky do prostredia v ktorom tieto hydraulické stroje, mechanizmy pracujú. Z toho dôvodu pozornosť sa začala venovať najmä vývoju hydraulických biologicky odbúrateľných olejov, ktoré teraz predstavujú najväčší objem a to cca 50 % zo spotreby biologicky odbúrateľných mazív. Poznáme tri hlavné typy biologicky odbúrateľných hydraulických olejov a to:

- Biologicky ľahko odbúrateľné rastlinné oleje,
- Biologicky prirodzene odbúrateľné minerálne (ropné) oleje.
- Biologicky ľahko odbúrateľné syntetické oleje.

Treba poznamenať, že každý typ z hore uvedených biologicky odbúrateľných hydraulických olejov má



určité výhody a nevýhody.

Biologicky ľahko odbúrateľné rastlinné oleje majú nedostatočné tribologické schopnosti pri nízkych a vysokých teplotách.



Neposkytujú najvhodnejšiu ochranu zariadenia² a to kvôli nízkej oxidačnej stabilite a malej tekutosti pri nízkych teplotách (studené štarty). Majú však najlepšie biologicky odbúrateľné vlastnosti, a okrem toho sú aj netoxické. Ich nákupná cena je však vyššia, ako biologický prirodzene odbúrateľných ropných olejov.

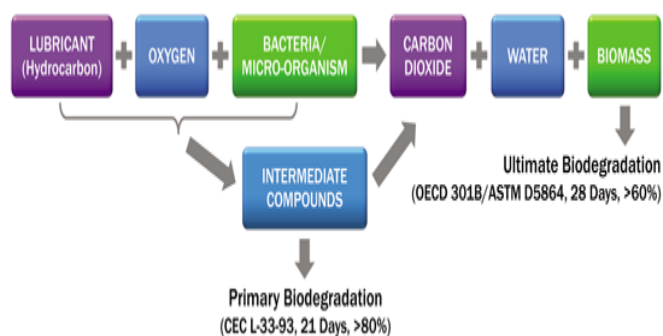
Biologický prirodzene odbúrateľné ropné oleje nemajú takú biologickú odbúrateľnosť, ako rastlinné oleje, ale všeobecne majú lepšie tribologické vlastnosti pri nízkych a vysokých teplotách. Majú lepšiu oxidačnú stabilitu z toho dôvodu poskytujú vyššiu spoľahlivosť strojov a zariadení a tiež dlhšiu životnosť olejových náplní.

Biologický ľahko odbúrateľné syntetické oleje a to napr. polyolesterové (POE) oleje sú vždy najlepšia voľba, ak chceme dosiahnuť požadované tribologické a ekologické vlastnosti pri ich aplikácii v hydraulických strojoch, mechanizmoch. Jediným problémom v tomto prípade je ich vysoká nákupná cena.

Biologická odbúrateľnosť

Pri otázke čo je to biologická odbúrateľnosť, tak máme na mysli niečo čo súvisí s rozpadom nejakej látky, ktorá sa vráti naspäť do jej pôvodných elementárnych prvkov, ktoré túto látku pôvodne vytvárali. V prípade mazacích olejov je to kyslík O₂, kyslíčnik uhličitý CO₂, vodík H₂ a ďalšie prvky. Tento proces sa nazýva „Mineralizácia“. Keby sme mali znázorniť tento proces podľa chemickej reakcie, tak môžeme uviesť tento postup :

Mazací olej + O₂ + mikroorganizmy → CO₂ + H₂O + biomasa



Biodegradácia vzniká pôsobením mikroorganizmov (baktérii), ktoré absorbujú, resp. doslova zjedia daný materiál, látku. Možno uviesť, že kyslík premieňa danú látku na CO₂ (aerobické baktérie), alebo na CO₂ a metán CH₄ (anaerobické baktérie) počas uvedeného procesu. V tomto procese veľmi stabilnou zložkou je kyslíčnik uhličitý CO₂. Z uvedeného vyplýva, že biologickú odbúrateľnosť môžeme rozdeliť, rozlíšiť vzhľadom na podmienky, ako :

- **Základná** (Primárna) biologická odbúrateľnosť (minimálna transformácia, ktorá zmení len určité fyzikálne charakteristiky, vlastnosti danej látky),
- **Čiastočná** biologická odbúrateľnosť (nie je dôležité dosiahnuť požadované vlastnosti, vytvorené substancie môžu byť niekedy viac toxické, ako pôvodná látka),
- **Celková** (Ultimate) biologická odbúrateľnosť. Ide o celkovú biologickú odbúrateľnosť danej látky, rozloženie napr. na kyslíčnik uhličitý CO₂, vodu H₂O, mikroorganizmy a ďalšie základné prvky.

Na kontrolu biologickej odbúrateľnosti sa používajú dve základné skúšky a to „Primárna“ skúška na biologickú odbúrateľnosť a druhá celková tzv. „Ultimate“ skúška. Prvá primárna skúška na biologickú degradáciu hodnotí zmenu uhlíkových a vodíkových (C – H) väzieb a ich množstvo v mazacích olejoch. Najviac rozšírenou skúškou na tento účel je skúška podľa Európskej koordinačnej rady (The Coordinating European Council), CEC – L- 33 – A – 93, ktorá trvá v priebehu 21 dní.

Druhá celková „Ultimate“ skúška na biologickú odbúrateľnosť hodnotí vývoj kyslíčnika uhličitého CO₂ v procese biologickej degradácie. Táto skúška sa vykonáva buď podľa OECD 301B, alebo ASTM D 5864 v trvaní 28 dní. Pre hydraulické kvapaliny platí klasifikačný štandard podľa ASTM D 6046 – 02.

V tribotechnickej praxi sa stretávame najmä s výsledkami prvej

„Primárnej“ skúšky podľa CEC – L – 33 – A – 93. Hraničná hodnota pre biologicky odbúrateľné mazivo, teda jeho odbúrateľnosť sa kvalifikuje, resp. klasifikuje tak, že táto hodnota v prípade primárnej skúšky podľa CEC – L – 33 – 93 má byť vyššia ako 80 % a v prípade sekundárnej skúšky podľa OECD 301 B má byť vyššia ako 60 %.

Pre porovnanie v nasledovnej tabuľke č.1 uvedieme biologickú odbúrateľnosť v percentách a to niektorých druhov základových olejov.

Výsledky boli stanovené podľa pôvodnej skúšky CEC – L – 33 – T – 82.

Tabuľka č.1

Druh základového oleja	Biologická odbúrateľnosť v %
Ropné (minerálne) oleje	15 - 35
Biele oleje	25 - 45
Rastlinné oleje	70 - 100
Polyalfaolefíny (PAO)	5 - 30
Polyetéry	0 - 25
Polyizobutény (PIB)	0 - 25
Polyglykoly	5 - 40
Polyol a Diestery	55 - 100

Sortiment biologický odbúrateľných kvapalín

Podľa už uvedených informácií sortiment biologický odbúrateľných kvapalín, mazív môžeme rozdeliť nasledovne :

- Rastlinné oleje alebo triglyceridy,
- Polyglykoly
- Syntetické kvapaliny, estery

V tabuľke č. 2 uvedieme niektoré základné vlastnosti biologický odbúrateľných kvapalín, mazív a ich porovnanie s ropným olejom.

Syntetické estery, ktoré zahrňujú diestery a polyolestery (POE) sú vyrábané z organických kyselín a alkoholov a sú najlepšou alternatívou k triglyceridom. Často sa miešajú, pridávajú, ako prísady do polyalfaolefínov (PAO), alebo ďalších syntetických, resp. aj ropných základových olejov, kategórie II. a III. podľa API pre zlepšenie mazacích vlastností a lepšej rozpustnosti prísad. Syntetické estery sú najlepšou voľbou, ako biologický odbúrateľné kvapaliny, mazivá a sú vhodné pre prevádzkové teploty až do 200 °C a majú dlhú životnosť. Treba pripomenúť, že syntetické estery sa často miešajú s PAO a tým vytvárajú, formulujú základové oleje, ktoré sú biologický odbúrateľné, majú dobrú rozpustnosť prísad, oxidačnú stabilitu a dobrú závislosť viskozity na teplote.



Polyalfaolefíny sú preto ľahko biologický odbúrateľné a ponúkajú dobré nízko teplotné vlastnosti, dobrú hydrolytickú stabilitu a nízku odparnosť.

Polyalkylenglykoly (PAG) sú tiež ľahko biologický odbúrateľné a môžu byť formulované v širokom viskozitnom rozsahu. PAG ponúkajú tie isté výhody, ako syntetické estery a to najmä dobrú hydrolytickú stabilitu a vynikajúce mazivostné vlastnosti. Ich nevýhodou je, že sa nemôžu miešať s ropnými, uhľovodíkovými olejmi a tiež so syntetickými uhľovodíkmi a to PAO. Polyglykoly sú kopolyméry zložené buď z etylén oxidu alebo propylén oxidu, resp. polypropylén glykolu. Polypropylén glykol nie je rozpustný vo vode, ale etylén oxid a propylén oxid sú rozpustné vo vode. To sa prejavuje aj pri ich hodnotení, ako biologický odbúrateľných kvapalín (viď. tabuľka č. 2). Ďalšou nevýhodou PAG a PAO je ich nízka rozpustnosť s prísadami. Pri biologický odbúrateľných kvapalinách je všeobecne požiadavka aj na dobrú rozpustnosť a odbúrateľnosť prísad a to často ich limituje pri ich výbere, formulácii do základových olejov.

Rastlinné oleje majú najlepšiu biologickú odbúrateľnosť, ale naopak majú malo vhodné tribologické vlastnosti, schopnosti a to najmä pri nízkych a vysokých teplotách. V tribotechnickej praxi často zisťujeme, že majú nízku oxidačnú stabilitu (prejavuje sa to aj pri ich skladovaní) a nevýhodne reologické vlastnosti, tekutosť pri nízkych teplotách a stáva sa, že nie sú stále ani vo viskozitnej triede

Tabuľka č. 2.

Vlastnosti	Ropný olej R. O.	Glykoly	Rastlinné oleje	Syntetické estery
Hustota pri 20 °C, kg/m ³	880	1 100	940	930
Strihová stabilita	dobrá	dobrá	dobrá	dobrá
Bod tuhnutia, °C	- 15	- 40 až + 20	- 20 až + 10	- 60 až - 20
Miešateľnosť s R. O.	-	nemiešateľné	dobrá	dobrá
Rozpustnosť vo vode	nerozpustné	dobrá a zlá	nerozpustné	nerozpustné
Vzťah k tesneniam	dobry	zlý	dobry	slabší
Vzťah k náterom	dobry	problémový	dobry	dobry
Biodbúrateľnosť podľa CEC v %	15 až 35	5 až 40 (99)	70 až 100	10 až 100
Oxidačná stabilita	dobrá	dobrá	slabá	dobrá
Hydrolytická stabilita	dobrá	?	slabá	slabšia
Vytváranie nečistôt	nie	?	áno	áno
Cena k R. O.	1	2 až 4	2 až 3	4 až 20

Z doterajších skúsenosti platí zásada, pokiaľ vieme zabezpečiť tesnosť mazacích systémov, zabrániť úniku mazacích olejov, mazív treba používať bežne komerčne mazacie prostriedky, mazivá.

Pre doplnenie uvedených informácií o význame použitia biologicky odbúrateľných mazív a ich vplyvu na životné prostredie treba ešte pamätať na to, že sú aj iné oblasti, ktoré si vyžadujú možno povedať ešte väčšiu pozornosť. Z nedávnej histórie si pamätáme haváriu ropného tankera Exxon Valdez a to v roku 1989. Už vtedy niektorí odborníci tvrdili, resp. uviedli, že likvidácia ropnej škvrny, biologická odbúrateľnosť ropy bude trvať najmenej 50 rokov. V nasledovnej tabuľke č. 3 uvedieme údaje, ktoré sa týkajú biologickej odbúrateľnosti, likvidácie (rozloženia) niektorých materiálov, látok bežnej spotreby.

Záver

Súčasný sortiment biologicky odbúrateľných mazacích prostriedkov, bio - mazív čo do počtu jednotlivých druhov a ich spotreby stále narastá. Bio mazivá tvoria takmer kompletný sortiment porovnateľný s klasickým, komerčným sortimentom. Je to dané tým,

Tabuľka č. 3

Materiály, látky bežnej spotreby	Čas pre likvidáciu, rozloženie
Bavlnené handry	1 až 5 mesiacov
Papier	2 až 5 mesiacov
Lana	3 až 14 mesiacov
Pomarančové šupky	6 mesiacov
Vlnené ponožky	1 až 5 rokov
Cigaretové špice	1 až 12 rokov
Povlakové mliečne obaly	5 rokov
Kožené topánky	25 až 40 rokov
Nylonová tkanina	30 až 40 rokov
Plastické tašky	450 rokov
Sklenené fľaše	1 000 000 rokov
Plastické fľaše	na večnosť

že ide o celospoločenské záujmy, zámery súvisiace s ochranou a s požiadavkami na zlepšenie životného prostredia. V prípade sortimentu biologicky odbúrateľných mazív sú predpoklady na ich úspešnú realizáciu. K tomu majú prispieť aj uvedené technické informácie.

