

SAT-LCR-P-2-CT(R)-10

OVERVIEW OF THE POSSIBILITIES OF REPLACING MINERAL BASE OILS IN METAL WORKING FLUIDS WITH VEGETABLE OILS AND THEIR DERIVATIVES

Assist. Prof. Vasil Kopchev, PhD

Department of Repairing, Reliability, Mechanisms,
Machines, Logistic and Chemical Technologies,
“Angel Kanchev” Univesity of Ruse
E-mail: vkopchev@uni-ruse.bg

***Abstract:** Metal working fluids (MWFs) are widely used in industry. Most often these are water-oil emulsions based on mineral oil. Huge amounts of MWFs are used annually worldwide, and recycling MWFs after the end of their working life is difficult and expensive. This report investigates the possibilities of replacing mineral oils with biodegradable vegetable oils and their derivatives by reviewing physicochemical and tribological parameters. Possible additions and modifications of vegetable oils are being investigated in order to improve their qualities as base oils for MWFs.*

***Keywords:** Metalworking fluids, vegetable oils, eco-friendly lubricants*

ВЪВЕДЕНИЕ

Смазочно-охлаждащите течности (СОТ) се използват широко при обработка на металите като функциите, които изпълняват са: да смазват триещите се повърхности, да отнемат топлината, да улеснят отделянето на стружки и отстраняването им от контактните зони. Освен това СОТ трябва да изпълнява и други функции като предотвратяване на корозия, пренос на мощност и уплътнение.

В зависимост от химичния си състав, те се разделят на три групи: СОТ на база чисти минерални или синтетични масла, СОТ на база емулсии вода/масла, газове (Lawal, S.A., Choudhury, I.A., Y. Nukman, 2012) (Vaibhav Koushik A.V, Narendra Shetty. S & Ramprasad.C., 2012).

Според предназначението си се делят на: СОТ подходящи за ниски налягания на обработка на металите чрез рязане (струговане, фрезуване, зъбонарязване и др.); СОТ подходящи за високи налягания при пластична обработка на метали (коване, шамповане, валцуване и др.); охлаждащи течности за закаляване на метали (Sokovic M. & K. Mijanovic, 2001)

Минерални, а в следствие и синтетични масла се ползват едва от 19 век, но бързото развитие на индустрията и навлизането на нефтопродукта прави масово приложението на смазочни материали на база нефтопродукти. Това са сложни смеси от C20-C50 въглеводороди с алифатна, ароматна или циклична структура.

Алтернативата са естествените смазочни продукти на база растителни и животински мазнини, които са C8-C22 естери на висши мастни киселини (ВМК) и глицерол – триацилглицероли. Те обаче трябва да покрият изискванията на съвременните технологии относно физикохимични, трибологични и икономически изисквания.

Целта на този доклад е да проследи възможностите за прилагане на естествени продукти и техните производни като алтернативни СОТ, като се проследят техните физикохимични и трибологични характеристики в сравнение със СОТ на база минерални масла.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Защо се търси алтернатива на конвенционалните СОТ на база минерални масла?

Очакваните производства на СОТ до 2025 г са 3,5 млн тона, като голяма част от тях се произвеждат от минерални масла и са токсични и неразградими. Още повече, че за производство на 2 л минерални масла за СОТ са необходими 160 л суров петрол. (Adler, D., et al., 2006) (Giannopoulos D., et al., 2007) (Shashidhara Y.M, S.R. Jayaram, 2010).

Традиционните СОТ са водни емулсии със съдържание на масло 5-10%. Те съдържат също така различни добавки (емулгатори, противоизносни, антикорозионни, детергенти и др.). Освен това, по време на работа емулсията се замърсява със стружки, прах и хдравлични течности. Високите температури също причиняват изменения в свойствата на СОТ и това налага периодичната им подмяна (Sokovic M. & K. Mijanovic, (2001).

В края на работния цикъл утилизацията на отработените СОТ също представляват проблем, тъй като представляват допълнителен източник на замърсяване на води и почви (Eychenne V., Z. Mouloungui, A. Gaset, 1998). Проблем представляват както самите масла използвани в емулсиите, така и съдържанието на повърхностно активни вещества (Giannopoulos D., et al., 2007).

Друг съществен проблем се явяват негативните ефекти на конвенционалните СОТ върху здравето на операторите. Работниците, които са изложени ежедневно на аерозолите страдат от кожни раздразнения и алергии, а по продължителната експозиция може да причини и рак (Adler D., et al., 2006). Здравословни проблеми причиняват и микроорганизми, които се развиват в емулсиите на СОТ (Shashidhara Y.M, S.R. Jayaram, 2010).

От икономическа гледна точка, за утилизирание на отработените емулсии СОТ, са необходими значителни разходи, които надвишават многократно цената на самия продукт. (Sokovic M. & K. Mijanovic, 2001)

Възможности за замяна на минералните масла в СОТ с растителни масла

Политиката на Европейския съюз, както и цялостната концепция в световен мащаб е за редуциране на използване на продукти от нефтен произход, което би намалило значително въглеродните емисии от една страна и замърсяването на почви и води от друга страна (Hagen J., R. Arafat, T. Abraham, C. Herrmann, 2022)

Както и в много други области така и при СОТ, алтернатива на минералните масла се явяват растителните масла и животинските мазнини. Те са биопродукти, които са биоразградими и нетоксични (Erhan S.Z., Svajus Asadauskas, (2000) (Norrby, T., 2003). Тази замяна обаче не е безпроблемна, тъй като растителните масла не винаги отговарят на качествата на минералните, макар че в някои отношения дори ги превъзхождат. В таблица 1 са посочени предимствата и недостатъците на растителните масла като потенциални масла за СОТ (Shashidhara Y.M, S.R. Jayaram, 2010).

Таблица 1 Предимства и недостатъци на растителните масла като СОТ

Предимства за СОТ	Недостатъци за СОТ
Биоразградими	Ниска термична стабилност
Не замърсяват околната среда	Ниска окислителна стабилност
Съвместимост с добавки	Висока температура на застиване
Ниска производствена цена	Лоша защита от корозия
Ниска токсичност	
Висока пламна температура	
Ниска летливост	
Подходящ вискозитет	

Висшите мастни киселини (ВМК) в състава на триглицеридите осигуряват добро взаимодействие с металните повърхности, което гарантира добри смазочни качества дори в условия на гранично триене. Между отделните молекули има здрави взаимодействия, които осигуряват добри вискозитетно-температурни свойства, като същевременно осигуряват стабилен смазочен филм върху повърхността на метала. Растителните масла превъзхождат

минералните масла без добавки по отношение на противоизносните свойства (Odi-Owei, S., 1989).

Често използвани растителни масла като алтернативни смазочни продукти са; рапично, слънчогледово, кокосово, рициново и др. масла. В таблица 2 са сравнени някои основни физикохимични показатели, а в таблица 3 трибологични характеристики на растителни масла (Sajeeb A., P. K. Rajendrakumar, 2019).

Таблица 2 Физикохимични свойства на растителни масла

Продукт	Виск. 40 С mm ² /s	Виск.100 С mm ² /s	Виск. индекс	Темп. на застиване	Пламна темп.
SAE 20W40	102	14,2	142	-20	220
Соево масло	28,8	7,5	246	-9	325
Слънчогле дово масло	27,8	6,1	176	-18	332
Рициново масло	220,6	19,7	220	-27	250
Рапично масло	45,6	10,1	180	-12	240
Палмово масло	52,4	20,2	186	-5	263
Кокосово масло	29	6	159	22	320

Таблица 3 Трибологични свойства на растителни масла

Продукт	Коеф. на триене	Диаметър на белега на износване
SAE 20W40	0,1055	0,575
Соево масло	0,0998	0,610
Слънчогледово масло	0,0778	0,882
Рапично масло	-	0,600
Палмово масло	0,0985	0,570
Кокосово масло	0,088	0,795

Както е видно и от посочените в таблица 2 и таблица 3, растителните масла също се различават по своите физикохимичните и трибологични показатели.

Основните проблеми са свързани с лошата им термоокислителна стабилност и нискотемпературни свойства (Fox N.J., G.W. Stachowiak, 2007). Това се свързва най-вече с наличието на ненаситени ВМК и бета окисление на триглицеридите.

Модификация на базовите масла използвани за направа на СОТ

За подобряване качествата на растителните масла като потенциална суровина за СОТ в литературата се предлагат няколко основни метода:

Прилагането на различни добавки към маслата,

Това има за цел да се засилят някои полезни качества и да намалят окислителната способност на глицеридите. Така например добавяне на триетаноламин олеат подобрява трибологичните характеристики на рапично масло (Shashidhara Y.M, S.R. Jayaram, 2010).

Производни на триазин-дитиокарбамат се ползват като добавки за рапично масло, което подпомага стабилността на масления филм, подобрява устойчивостта на корозия и термичната стабилност (Zhan W., Y. Song, T. Ren, W. Liu, 2004). Чрез добавяне съполимер на етилен винил ацетат и етилцелулоза се постига **по-широк** вискозитетен диапазон (Quinchia L.A, et al., 2014). При добавяне на дибутил 3,5-ди-трет-бутил 4-хидрокси бензил фосфонат към соево и маслиново масло, **се** намалява триенето и износването, както и адхезията на масления филм (Choi U.S., et al., 1997).

Химическа модификация на растителните масла

В молекулата на триацилглицеролите се наблюдават няколко критични зони, при които под влияние на различни фактори (светлина, топлина, влага, въздух), най-вече при неправилно съхранение на растителните масла, настъпват някои необратими промени, които влошават експлоатационните качества на маслото.

По отношение на двойните връзки, опасността идва от образуването на съответните прекиси и радикали под влияние на температурата и молекулния кислород, които по-нататък водят до следващо окисление по радикало-верижен механизъм и деструкция на мастната киселина. Подобни явления се наблюдават при по-продължително влияние на факторите или екстремни условия.

Основният проблем, свързан с директното приложение на триглицеридите, идва от силната поляризация на молекулата на триацилглицерола в β -позиция на въглеродния атом на глицерола и водородния атом прилежащ към него. Вследствие на това става преразпределение на електронната плътност и е възможно разкъсване на естерната връзка. Наличието на полярни или частично полярни съединения, като вода или свободни мастни киселини, засилва поляризацията в триацилглицерола и спомага процеса на откъсване на мастните киселини.

Във връзка с тези проблеми се налага растителните масла да претърпят известни модификации. Това може да стане по отношение както на мастните киселини така и чрез замяна на поливалентния алкохол (Gryglewicz S., W. Piechocki, G. Gryglewicz, 2003).

Модификация на карбоксилната група

Замяната на многовалентния алкохол глицерол в триглицеридите на растителните и животински мазнини дава възможност да се подобри както термо-окислителната стабилност, така и вискозитетните характеристики на маслата. В таблица 3 може да се проследят физикохимичните показатели на естери на олеинова киселина (C18:1) с различни алакохоли (Hwang. H., A. Adhvaryu, and S. Z. Erhan, 2003);

Таблица 4 Физикохимични свойства на естери на олеиновата киселина с моно – (разклонени) и поливалентни алкохоли

Алкохол	бр. ОН-групи	Вискозитет (mm ² /s)		Вискозитетен индекс (ВИ)	Температура на застиване (° C)
		ν 40	ν 100		
Изобутилов	1	6,0	2,2	219	-50
2-Етилхексил	1	8,0	2,8	238	-35
Изооктилов	1	9,1	2,9	192	-29
Неопентилгликол	2	30	7,0	207	-24
Триметилпропан	3	46,8	9,4	190	-39
Пентаеритрол	4	64	10	141	-21

Както е видно от таблица 4, замяната на глицерола с друг алкохол дава възможност за вариации по отношение на вискозитетния клас и подобрява нискотемпературните свойства. Трябва да се има предвид и подобрената термоокислителна стабилност на крайните продукти (Ваурамов, S. G. 2018) (Ваурамов, S. G., 2020) (Eychenne V., Z. Mouloungui, A. Gaset, 1998), както и това че в състава на растителните масла влизат и други наситени и ненаситени

мастни киселини, които биха променили крайните показатели при синтез. Модификацията повлиява слабо вискозитетния индекс на крайните продукти в сравнение с растителните масла. Животинските мазнини притежават твърде голям процент наситени мастни киселини и това определя лошите нискотемпературни свойства на естествените суровини и крайните продукти.

Модификация на веригата на МК

Ненаситените мастни киселини в растителните и животински масла до голяма степен са отговорни за тяхната стабилност на окисление. Ето защо често се прибегва към модификация на структурата на мастните киселини. Един от най-често използваните методи е епоксидиране на двойните връзки на ненаситените мастни киселини. Получават се реактивоспособни съединения при които след последващо отваряне на епоксидния пръстен, се довежда до получаването на различни съединения в зависимост от използвания нуклеофилен агент. Така могат да се постигнат висока окислителна стабилност, както и подобрени вискозитетно-температурни и смазочни характеристики на модифицираните масла (Adhvaryu A., S.Z Erhan, 2002) (Santacesaria E., et al., 2011).

Друг често използван подход, за подобряване на горе споменатите свойства, е замяната на ацилния компонент, например ВМК с аминокиселини, т.е. с аминокиселини (Ваурямов, S. G., 2020), както и с циклични ацилни производни, като циклични глицерол-триметилпропан- и TRIS-карбонати и техните производни (Choi U.S., et al., 1997). С това се постига много по-голямо функционално разнообразие, разширяващо приложението на модифицираните биоразградими масла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение може да се каже, че растителните масла биха могли да заместят ефективно минералните, в направата на водно-маслени емулсии подходящи за СОТ, но се налага да се направят някои модификации, които да подобрят техните вискозитетни, нискотемпературни и окислителни характеристики. При това биха се запазили основните им предимства като биоразградимост, ниска летливост, ника токсичност и т.н.

На база на това бяха направени следните изводи:

1. Съвременните изисквания за природосъобразност и ниска токсичност на СОТ налагат тяхната замяна с природосъобразни продукти.
2. Минералните масла от нефтен произход са трудни за рециклиране и утилизирани от водно-маслените емулсии използвани като СОТ, което води до замърсяване на води и почви. Освен това, техните аерозоли са рискови за здравето на работещите на металообработващите машини.
3. Растителните и животински масла могат да бъдат алтернатива на минералните в СОТ, но имат проблеми с термоокислителната стабилност, нискотемпературните характеристики, защитата от корозия и ограничения диапазон на вискозитетно-температурните характеристики (вискозитетен индекс)
4. Недостатъците на естествените мазнини могат да бъдат преодоляни чрез: модификация на мастните киселини, замяна на глицерола с друг алкохол и/или използването на подходящи добавки

REFERENCES

- Adhvaryu A., S.Z Erhan, 2002, Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants, *Industrial Crops and Products*, Volume 15, Issue 3, 2002, Pages 247-254.
- Adler, D. & Hii, W. & Dassisti, Michele & Sutherland, John. (2006). Examining the role of cutting fluids in machining and efforts to address associated environmental/health concerns. *Machining Science and Technology*, 10, Pages 23-58.
- Bauryamov, S. G. (2018). Synthesis of glycerol carbonate, trimethylol propane carbonate and tris carbonate as precursors for the preparation of biodegradable engine oil additives. *Proceedings. University of Ruse "Angel Kanchev"*. 2018, Volume 57, book 10.1., Chemical technologies, pp. 82-85, SAT-LB-P-2-CT(R)-17.

- Bayryamov, S. G., (2020). Synthesis of glycine esters/amides as potential biodegradable engine oil additives. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. JCTM, Vol. 55, Issue 6, 2020, pp. 2026-2029, SCOPUS-SJR index: 0.331.
- Choi U.S., B.G. Ahn, O.K. Kwon, Y.J. Chun, (1997), Tribological behavior of some antiwear additives in vegetable oils, *Tribology International*, Volume 30, Issue 9, Pages 677-683
- Erhan S.Z., Svajus Asadauskas, (2000), Lubricant basestocks from vegetable oils, *Industrial Crops and Products*, Volume 11, Issues 2-3, 2000, Pages 277-282
- Eychenne V., Z. Mouloungui, A. Gaset, (1998), Thermal behavior of neopentylpolyol esters comparison between determination by TGA-DTA and flash point, *Thermochimica Acta* 320 201-208
- Fox N.J., G.W. Stachowiak, (2007) Vegetable oil-based lubricants—A review of oxidation, *Tribology International*, Volume 40, Issue 7, Pages 1035-1046
- Giannopoulos D., D.I. Kolaitis, A. Togkalidou, G. Skevis, M.A. Founti, (2007), Quantification of emissions from the co-incineration of cutting oil emulsions in cement plants - Part II: Trace species, *Fuel*, Volume 86, Issue 16, Pages 2491-2501
- Gryglewicz S., W. Piechocki, G. Gryglewicz, (2003) Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats, *Bioresource Technology* 87, pp 35–39
- Hagen J., R. Arafat, T. Abraham, C. Herrmann, (2022), Function oriented biological transformation of a lubrication process system, *Procedia CIRP*, Volume 110, Pages 26-31
- Hwang. H., A. Adhvaryu, and S. Z. Erhan, (2003) Preparation and Properties of Lubricant Basestocks from Epoxidized Soybean Oil and 2-Ethylhexanol, *JAOCS*, Vol. 80, no. 8, pp 811-815
- Lawal, S.A., Choudhury, I.A., Y. Nukman, (2012). Application of vegetable oil-based metalworking fluids in machining ferrous metals-A review. *Int. J. Mach. Tool Manufact.* 52 (1), 1–12.
- Norrby, T., (2003), Environmentally adapted lubricants - Where are the opportunities?, *Industrial Lubrication and Tribology*, 55, pp. 268-274.
- Odi-Owei, S. (1989). Tribological properties of some vegetable oils and fats. *Lubr. Eng.*, 45, 685-690.
- Quinchia L.A, M.A. Delgado, T. Reddyhoff, C. Gallegos, H.A. Spikes, (2014), Tribological studies of potential vegetable oil-based lubricants containing environmentally friendly viscosity modifiers, *Tribology International*, Volume 69, Pages 110-117
- Sajeed A., P. K. Rajendrakumar, (2019) Comparative evaluation of lubricant properties of biodegradable blend of coconut and mustard oil, *Journal of Cleaner Production*, Volume 240, 118255
- Santacesaria E., R. Tesser, M. Di Serio, R. Turco, V. Russo, D. Verde, (2011) A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H₂O₂ in a fed-batch reactor, *Chemical Engineering Journal*, Volume 173, Issue 1, Pages 198-209
- Shashidhara Y.M, S.R. Jayaram, (2010), Vegetable oils as a potential cutting fluid-An evolution, *Tribology International*, Volume 43, Issues 5–6, Pages 1073-1081
- Shokrani, A. V. Dhokia, S.T. Newman, (2012), Environmentally conscious machining of difficult-to-machine materials with regard to cutting fluids, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, Volume 57, Pages 83-101
- Sokovic M. & K. Mijanovic, (2001). Ecological aspects of the cutting fluids and its influence on quantifiable parameters of the cutting processes. *Journal of Materials Processing Technology*. 109. Pages 181-189.
- Vaibhav Koushik A.V, Narendra Shetty. S & Ramprasad.C., (2012), Vegetable Oil-Based Metal Working Fluids-A Review, *International Journal on Theoretical and Applied Research in Mechanical Engineering (IJTARME)*, Volume-1, Issue-1, ppg 95-101
- Zhan W., Y. Song, T. Ren, W. Liu, (2004), The tribological behaviour of some triazine–dithiocarbamate derivatives as additives in vegetable oil, *Wear*, Volume 256, Issues 3–4, Pages 268-274.