

Boris Kržan, Barbara Čeh, Iztok Košir, Jože Vižintin

ISSN 0350-350X

GOMABN 49, 4, 352-367

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

UDK 665.32.014 : 621.891.2 : 621.892.31.004.14.002.33.001.37 : 631.165

TRIBOLOŠKO PONAŠANJE BILJNIH ULJA

Sažetak

Provedeno je terensko ispitivanje s devet različitih vrsta uljarica. Sjemenje je prošlo proces čišćenja, prešanja u uljari i samu ekstrakciju ulja. Određeni su prinosi zrna, prinosi ulja te fizikalno-kemijska svojstva. Na uređaju za ispitivanje kugla-na-disku (ball-on-disc), koristeći čelične uzorke u uvjetima graničnog podmazivanja ispitana su tribološka svojstva. Rezultati ispitivanja trošenja ukazuju na to da je trigliceridna struktura uzoraka ulja dovoljno učinkovita kod sprječavanja trošenja pri kontaktnom tlaku od 2 GPa, no isključivo pri početnoj temperaturi diska od 50 °C.

Ispitivanje je usmjereno na prepoznavanje prikladnih uljnih kultura te poboljšanje prinosa uobičajenih vrsta.

Uvod

Biljna ulja i životinjske masti već se više od 5000 godina koriste kao maziva [1]. Međutim, otkad je otkriveno da se rafiniranjem mineralnih ulja može proizvesti visokokvalitetno mazivo, tijekom posljednjih nekoliko desetljeća prešlo se od široke uporabe biljnih i životinjskih proizvoda na mineralna ulja. Ovu je promjenu potaklo nekoliko čimbenika: rast industrijske potražnje i zahtjevi željeznica podizali su cijenu biljnih ulja i životinjskih masti, mnoga postojeća maziva su bila nestabilna, a sustavnim procjenjivanjem performansi ulja različitog porijekla pokazalo se da već dostupna mineralna ulja u potpunosti zadovoljavaju većinu područja primjene. Svi ovi čimbenici pridonijeli su prihvaćanju mineralnih ulja u industriji i stvaranju jakog tržišta za drugi proizvod brzošireće naftne industrije [1]. Međutim, uljarice su oduvijek bile zanimljive jer predstavljaju obnovljivi poljoprivredni proizvod. Prednosti biljnih ulja uključuju manje onečišćenje (zraka, vode i tla), minimalne sigurnosne rizike te lakše odlaganje zbog jednostavne biorazgradivosti [2].

Glavni proizvođač šećera u Sloveniji nedavno je zatvorio svoju proizvodnju čime je 6000-8000 ha polja zasađenih šećernom repom postalo raspoloživo za alternativne usjeve. U posljednje vrijeme sveukupna proizvodnja biljnih ulja diljem svijeta prilično brzo raste budući da se svakih 25 godina proizvodi gotovo dvostruko veća količina proizvoda. Četiri uljne kulture čine osnovu sirovina pri proizvodnji biljnih ulja diljem svijeta, a to su palma, soja, uljna repica i suncokret. Sveukupno ove četiri kulture predstavljaju oko 77 % svjetske proizvodnje ulja [2,3].

U središnjoj Europi prevladavaju uljna repica i suncokret dok su ostale vrste usjeva manje bitne. Cilj ovog istraživanja je proučiti ostale uljne kulture koje bi odgovarale proizvodnji biljnih ulja u danim klimatskim uvjetima. Gotovo 40 % polja je zasađeno kukuruzom, koji se sadi u redovima, stoga je poželjno uključiti druge kulture u rotaciju usjeva. Uljne kulture sadrže viši udio ulja u sjemenju te mogu služiti kao sirovina za proizvodnju maziva i biodizela, ali su rijetko zasađene. Monokulture, koje inače imaju negativan utjecaj na karakteristike tla, potiču pojavu štetočina i bolesti, zbog čega je nužna uporaba veće količine kemijskih sredstava radi njihova suzbijanja, razbile bi se uključivanjem spomenutih usjeva u postojeću rotaciju. Osim toga, nekoliko hektara površine zasađene kukuruzom će se smanjiti jer se zapadni crv koji napada korijen kukuruza počeo širiti na Sloveniju.

Eksperimentalni dio

Materijali i metode

Terenski pokus je proveden u nasadima u tri replike na površini polja od 36 m² godine 2008. U svrhu istraživanja zasađene su različite vrste uljarica, tablica 1.

Tablica 1: Uzorci ulja.

Uljarice	Latinski naziv	Tip	Šifra
Konoplja	<i>Cannabis Sativa</i>	Bialobrzeska	HP
Obični lan	<i>Linum usitatissium</i>	Rengeo	CF
Uljna repica	<i>Brassica napus</i>	PR46W31	OR
Soja	<i>Glycine max</i>	Borostyan	SB
Suncokret	<i>Helianthus annuus</i>	NK Maldini	SF
Divlji lan	<i>Camelina Sativa</i>	Rengeo	FF
Bijela gorušica	<i>Sinapsis alb</i>	Rengeo	WM
Kukuruz*	<i>Zea mays</i>	NS 6012	OM
Ricinus	<i>Ricinus communis</i>	Duan	CB

* ... s visokim udjelom ulja u sjemenju

Pokus je proveden u skladu s provjerenom poljoprivrednom praksom svakog pojedinog usjeva. Svaka uljarica je požeta u vrijeme tehnološke zrelosti. Urod po nasadu je izvagan: uzorci za udio ulja, udio vlage, sastav masnih kiselina, određivanje jednog broja i viskoznosti ulja. Za određivanje spomenutih fizikalno-kemijskih svojstava korištene su sljedeće ISO standardizirane metode: udio ulja – ISO 659:1998, udio vlage – ISO 665:2000 i ISO 662:1998, sastav masnih kiselina – ISO 5509:2000 i ISO 5508:1990, jedni broj – ISO 3961:1996, i viskoznost ulja ISO 3104:2002. Rezultati su statistički obrađeni.

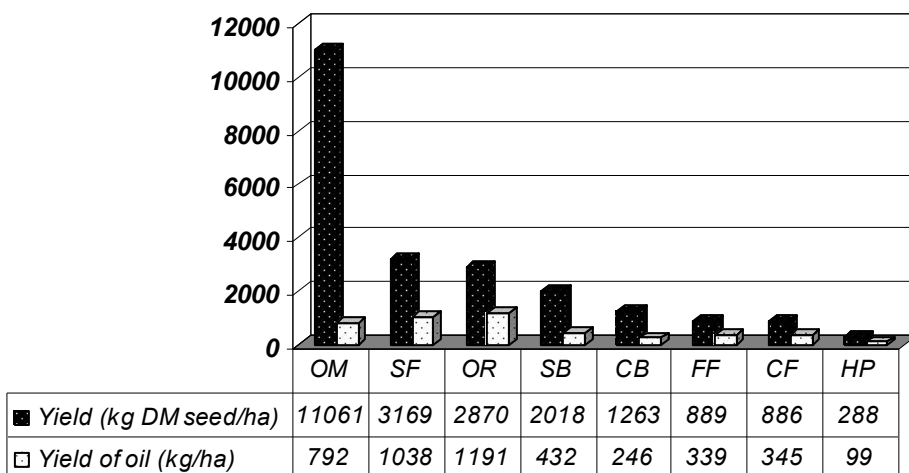
Ispitivanje trenja i trošenja

Ispitivanja su provedena pomoću oscilirajućeg ispitnog uređaja kugla-na-disku. Čelična kugla (100Cr6) promjera 10 mm klizila je po čeličnom disku, na koji je stavljeno nekoliko miligrama ispitivanog ulja. Fizičko promatranje istrošenja izvodilo se pomoću optičkog mikroskopa. Opterećenja od 10, 80 i 300 N davala su početni Hertzov tlak u vrijednosti od otprilike 1, 2 i 3 GPa. Ispitivanja su provedena pri prosječnoj linearnoj brzini od 0,1 m/s i početnoj temperaturi diska od 50 i 100 °C. Ukupna klizna udaljenost iznosila je 600 m što odgovara 300.000 ciklusa opterećenja. Ispitivanje je ponavljano najmanje dva puta.

Rezultati

Terenski pokus

Godine 2008. prinos zrna je bio najveći kod kukuruza. Slijedio ga je suncokret i uljna repica, a potom soja, slika 1. Ostale uljne kulture (ricinus, obični lan, divlji lan i bijela gorušica) donijele su prilično nizak prinos zrna na tlu i u klimatskim uvjetima na području Slovenije 2008. godine; nije bilo značajnih razlika u njihovom prinosu prema Duncanovom testu višestrukog rangiranja ($p < 0,05$). Najveći prinos ulja po jedinici zasađenog područja je dobiven iz uljne repice, a potom slijede suncokret pa kukuruz. Soja je dosegla samo otprilike jednu trećinu tog prinosa ulja, a ostale uljne kulture (ricinus, divlji lan i bijela gorušica) još mnogo manje, slika 1. S energetske i financijske stajališta, uljna repica je još uvijek najprikladnija uljarica za okolišno prilagođenu proizvodnju maziva u središnjoj Europi.



Slika 1: Prinos zrna (kg DM/ha) i prinos ulja (kg/ha) s obzirom na različite uljarice

Fizikalna i kemijska svojstva

Većina biljnih ulja su trigliceridi koji čine složene mješavine masnih kiselina s različitom duljinom lanca i sadržajem nezasićenosti [2,3]. Iz sastava masnih kiselina u uljima uočeno je da prevladava duljina lanca C18, tablica 2. Udio polinezasićenih masnih kiselina (C18:2 i C18:3) prilično je visok za HP, SB, SF i OM. Pri toplinskim uvjetima dvostruke veze kod polinezasićenih masnih kiselina se polimeriziraju mnogo brže nego kod mononezasićenih (C18:1 i C22:1) ili zasićenih (C16:0 i C18:0) masnih kiselina. Nažalost, zasićenost masne kiseline pogoršava ponašanje ulja pri niskoj temperaturi ili tećištu. Mononezasićene masne kiseline se mogu nazvati "uvjerljivim kompromisom" između visoke stabilnosti i niskog tećišta. Ricinusovo ulje se ističe po visokom udjelu (više od 80%) ricinolne kiseline (C₁₈H₃₄O₃). Nijedno drugo biljno ulje ne sadrži toliko visok sadržaj masnih hidroksilnih kiselina.

Tablica 2: Udio pojedinih masnih kiselina [%] u ispitivanom ulju

Masna kiselina	HP	CF	OR	SB	SF	FF	WM	OM	CB
C16:0	6,5	5,5	4,9	9,9	7,0	6,1	3,2	11,3	1,8
C18:0	2,6	3,6	1,6	3,2	2,5	2,4	1,1	2,4	2,4
C18:1 n9	11,1	19,7	56,7	18,5	25,8	15,8	22,3	30,6	4,8
C18:1 n7	1,1		4,6	1,6	1,3	1,3	1,5	1,2	
C18:2	56,4	16,9	20,8	57,4	62,0	22,7	11,3	51,2	6,8
C18:3	16,2	49,4	8,7	8,3		31,7	9,7	2,1	1,0
C20:1	1,3	1,2	1,0			12,1	9,5		
C22:1						2,8	33,5		
C ₁₈ H ₃₄ O ₃									81,6
Ostali	4,8	3,7	1,7	1,1	1,4	5,1	7,9	1,2	1,6

Kao što je vidljivo iz tablice 3 viskoznosti biljnih ulja dobivene iz uljnog sjemenja iznose između 26 i 46 mm²/s izmjerene pri 40 °C, uz iznimku ricinusovog ulja (CB). Kinematička viskoznost ricinusovog ulja je više od pet puta veća u odnosu na ostala biljna ulja uglavnom zbog visokog udjela kiseline iz ricinusovog ulja, tablica 2. Visoka viskoznost ricinusovog ulja je vrlo poželjna pri formuliranju viskoznih maziva kao što su za okoliš prihvatljiva zupčanička ulja ili masti. Čisto ricinusovo ulje spada u ISO VG 220 gradaciju viskoznosti te je moguć daljnji porast pomoću tradicionalnih polimernih zgušnjivača. Međutim, zgušnjivači smanjuju biorazgradljivost te uzrokuju probleme sa smičnim naprezanjem. Indeks viskoznosti za CB je značajno niži u usporedbi s ostalim biljnim uljima i u rangu je s tipičnim mineralnim uljima. Znatno veći indeks viskoznosti ostalih biljnih ulja ukazuje na to, da se njihova viskoznost ne mijenja s temperaturom toliko mnogo kao kod mineralnih ulja. To može biti prednost pri formuliranju maziva za uporabu pri širokom rasponu temperatura.

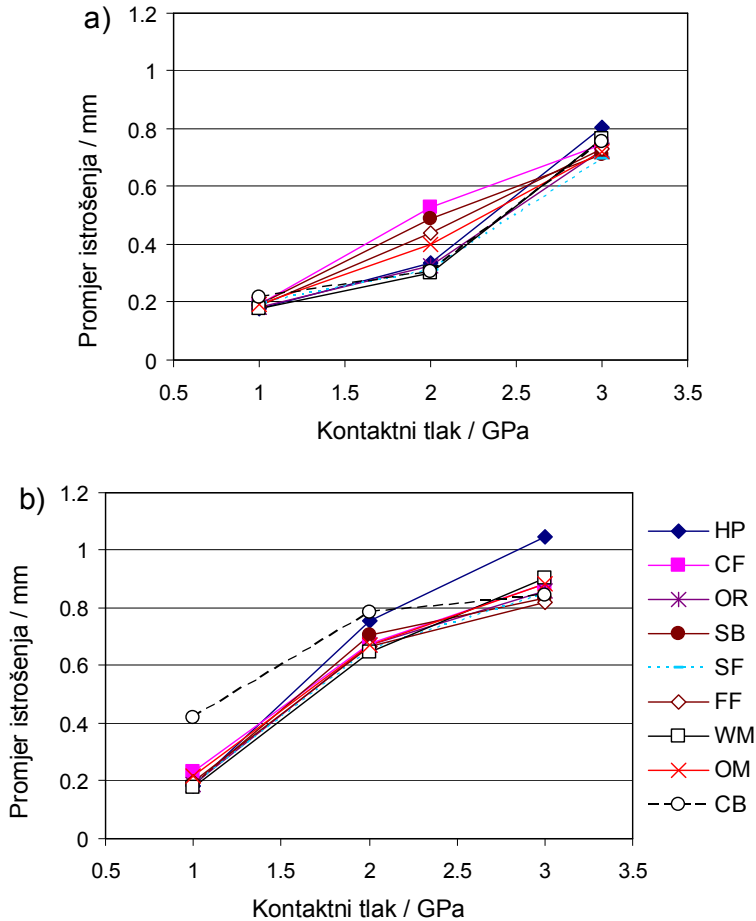
Tablica 3: Rezultati mjerenja kinematičke viskoznosti i jednog broju uzoraka ulja

	HP	CF	OR	SB	SF	FF	WM	OM	CB
Kinematička viskoznost pri 40 °C [mm ² /s]	27,4	26,5	34,6	29,6	31,0	31,3	46,5	33,5	148,0
pri 100 °C [mm ² /s]	6,9	7,0	8,0	7,4	7,5	7,7	10,0	7,7	19,5
Indeks viskoznosti	230	247	210	230	223	232	209	211	89
Jodni broj	170	131	121	143	131	157	103	102	65

Jodni broj karakterizira određeno ulje na osnovi nezasićene masne kiseline. Ulja s visokim jodnim brojem su problematičnija u procesima oksidacije, međutim vrijednosti manje od 100 nisu preporučljive budući da takva ulja često mijenjaju svojstva pri niskim temperaturama. Iz tablice 3 se vidi da su jodni brojevi za ulja od konoplje i divljeg lana veći od 150, što ukazuje na nisku oksidacijsku stabilnost.

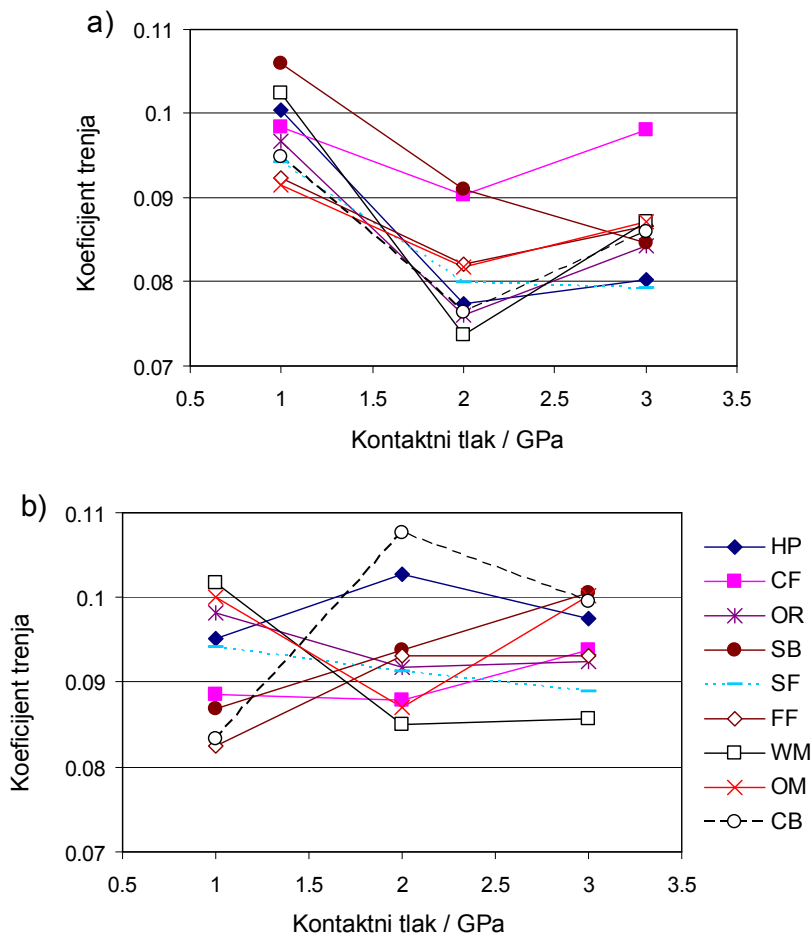
Ispitivanje trenja i trošenja

Pojava graničnog podmazivanja se često povezuje s adsorpcijom i tribokemijskom reakcijom koje se javljaju na površini metala [5]. Adsorpcija se uglavnom pojavljuje kroz polarne funkcionalne skupine trigliceridne molekule, dok su tribokemijske reakcije posljedica kemijskih reakcija samih maziva, ili s ostalim materijalima, na mjestu kontakta [6,7]. Na slici 2 grafički su prikazani rezultati mjerenja promjera istrošenja, za niski početni kontaktni tlak (1 GPa), umjereni početni kontaktni tlak (2 GPa) i visoki početni kontaktni tlak (3 GPa), koji su određivani pri temperaturi diska od 50 i 100 °C. Pri niskom kontaktnom tlaku uočena su slična istrošenja od 0,18 do 0,23 mm za obje temperature diska. Jedina iznimka je CB ulje, koje pokazuje dva puta veće istrošenje pri 100 °C. Pri umjerenom kontaktnom tlaku i 50 °C (slika 2a), uočena je velika rasprostranjenost izmjerenih istrošenja, znatno veća nego pri najvišem kontaktnom tlaku. Pri 100 °C i umjerenom kontaktnom tlaku (slika 2b), znatno je veće istrošenje, a manja rasprostranjenost rezultata mjerenja. Promjeri istrošenja su prilično slični pri visokom kontaktnom tlaku. Nešto malo veće istrošenje je uočeno pri 100 °C, međutim razlika je mnogo manja nego pri umjerenom opterećenju. Iznimka je HP s visokim udjelom linolne C18:2 masne kiseline (tablica 1) i najvišim jodnim brojem (tablica 2), koje iskazuje najveće istrošenje pri obje temperature. Rezultati sa slike 3 pokazuju da je trigliceridna struktura uljnih uzoraka dovoljno učinkovita pri sprječavanju trošenja pri kontaktnom tlaku od 1 GPa. Uljni uzorci HP, OR, SF, WM i CB zadržavaju otpornost trošenju pri uvjetima opterećenja većeg od 2 GPa, međutim isključivo pri 50 °C početne temperature diska.



Slika 2: Rezultati mjerenja istrošenja:
 a) početna temperatura diska od 50 °C
 b) početna temperatura diska od 100 °C

Grafički prikaz na slici 3 pokazuje prosječnu vrijednost koeficijenta trenja (COF) za ispitne uzorke. Smanjenje koeficijenta trenja vidi se iz slike 3a pri kontaktnom tlaku od 2 GPa, osobito za ulja koja pokazuju manju sklonost trošenju (slika 2a). Koeficijent trenja pri 100 °C (slika 3b) jako ovisi o vrsti ulja i s povećanjem kontaktnog tlaka se smanjuje za OR, SF i WM.



Slika 3: Rezultati mjerenja koeficijenta trenja:

a) početna temperatura diska od 50 °C

b) početna temperatura diska od 100 °C

Zaključak

Osnovni cilj ovoga rada bio je istražiti koje su uljne kulture prikladne za proizvodnju maziva i biodizela u zadanim klimatskim uvjetima. Najveći prinos ulja po jedinici zasađenog područja dobiven je od uljne repice, a potom slijede suncokret i kukuruz s visokim udjelom ulja u sjemenju.

Ispitivanja trenja i trošenja zajedno s vrstama masnih kiselina uljnih uzoraka pokazuju da se biljna ulja ne mogu tretirati kao skupina ulja koja iskazuju isto

ponašanje. Dobra svojstva podmazivanja ulja uljane repice i suncokretova ulja pri umjerenim opterećenjima i niskim temperaturama su dobro poznata, dok se mogućnosti bijele gorušice još trebaju istražiti. Za neke primjene ricinusovo ulje je vrlo korisno, osobito zbog svoje pet puta veće viskoznosti u odnosu na ostala ulja dobivena iz sjemenja.

Literatura

- [1] Dowson D., *History of Tribology – Second Edition*, Professional Engineering Publishing Limited, London, UK, 1998.
- [2] Kodali D.R., *High performance ester lubricants from natural oils*, Ind. Lub. Trib., 54 (2002), 165-170.
- [3] <http://www.ienica.net/>
- [4] Kržan B., Vižintin J., *Use and development of biodegradable oils in Tribology of mechanical systems; a guide to present and future*, ASME Press, New York, 2004.
- [5] Stachowiak G.W., Batchelor A.W., *Engineering Tribology*, Third edition, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [6] Adhvaryu A., Biresaw G., Sharma B.K., Erhan S., *Friction behavior of some seeds oils: Biobased lubricant application*, Ind. Eng. Chem. Res., 45 (2006), 3735-3740.
- [7] Adhvaryu A., Erhan S.Z., Perez J.M., *Tribological studies of thermally and chemically modified vegetable oils for use as environmentally friendly lubricants*, Wear 257 (2004), 357-367.

UDK	ključne riječi	key words
665.32.014	biljna ulja, ispitivanje sastava i svojstava	vegetable oils, content and properties testing
621.891.2	svojstva maziva	lubricant properties
621.892.31	mazivo ulje, biljnog porijekla	vegetable lubricating oil
.004.14	gledište podobnosti za uporabu	application value viewpoint
.002.33	gledište podobnosti sirovine za obradu	process capability of feedstock
.001.37	gledište komparativne evaluacije	comparative evaluation viewpoint
631.165	procjena poljoprivrednih prinosa	agricultural yield estimation

Autori

Boris Kržan, Centar za tribologiju i tehničku dijagnostiku, Sveučilište u Ljubljani, boris.krzan@ctd.uni-lj.si, Tel. +386 1 4771 464

Dr. Barbara Čeh, Institut za hmeljarstvo i pivovarstvo Slovenije, Žalec, barbara.ceh@ihps.si, Tel. +386 3 7121 612

Dr. Iztok Košir, Institut za hmeljarstvo i pivovarstvo Slovenije, Žalec.

Prof. dr. Jože Vižintin, Centar za tribologiju i tehničku dijagnostiku, Sveučilište u Ljubljani

Primljeno

09.06.2010.

Prihvaćeno

03.9.2010.