

Uticaj različitih formulacija na kompatibilnost turbinskih ulja

Autori: Mirko Petković¹⁾, Valentina Petković¹⁾, Pero Dugić¹⁾, Milorad Maksimović²⁾, Z. Petrović³⁾

¹⁾Rafinerija ulja Modriča a.d., ²⁾Tehnološki fakultet Banja Luka, ³⁾Tehnološki fakultet Zvornik

Abstrakt— Nakon završetka životnog ciklusa turbinskog ulja, neophodno je izvršiti njegovu zamjenu. Međutim, zamjena ulja koje je bilo dugo u sistemu odnosno dolijevanje novog ulja u sistem donosi sa sobom određene rizike. Oni su povezani sa: stanjem turbinskog sistema, zastarjelom opremom, nepoznavanjem hemije aditiva u formulaciji starog maziva i kompatibilnošću novog i starog ulja. Nova generacija turbinskih ulja je formulirana sa baznim uljima grupe II i paketom „bespepelnih“ aditiva, u cilju zadovoljenja novih, strožijih specifikacija koje propisuju proizvođači turbina, a koje su u direktnoj vezi sa poboljšanjem performansi i dugovječnosti ulja. Ovakva formulacija nije u potpunosti kompatibilna sa klasičnim tipovima turbinskih ulja. Nekompatibilnost može uzrokovati teškoće u radu kao i otkaz turbinskog sistema. Postoje brojni standardi koji daju smjernice u ispitivanju kompatibilnosti. Metode ispitivanja kompatibilnosti uključuju pripremu smjese maziva. U ovom radu testirana je kompatibilnost ulja iz parne turbine formuliranog sa klasičnim baznim uljem i paketom aditiva i novog turbinskog ulja istog proizvođača formuliranog sa bespepelnim paketom aditiva i baznim uljem grupe II.

Gljučne riječi: *turbinsko ulje, aditiv, bazno ulje, kompatibilnost*

Abstract – After completion of the life cycle turbine oil, it is necessary to replace it. However, replacement of oil that has been long in the system or addition of new oil in the system brings with it certain risks. They are related to: state of the turbine system, outdated equipment, lack of knowledge of chemical additives in the formulation of the old lubricant and compatibility of new and old oil. In order to meet new specifications imposed by turbine manufacturers, the new generation of turbine oil is formulated with Group II base oils and a package of "ashless" additives. This formulation is not fully compatible with traditional types of turbine oils. Incompatibility can cause difficulties in operation and fired turbine system. There are many standards that provide advice compatibility testing. Compatibility testing methods include preparation of lubricant mixtures. In this study tested the compatibility of the steam turbine oils formulated with a classical base and additive package and new turbine oil formulated with the same manufacturer ashless additive package and base oil Group II.

Keywords: turbine oil, additives, base oil, compatibility

I. UVOD

Osnovna funkcija turbinskog ulja je podmazivanje turbinskih postrojenja hidro, termo i gasnih elektrana koje

kao pogonski agregat koriste vodu, ugalj, mazut ili gas. Pored toga, koriste se i za podmazivanje drugih mašina, kao što su lakše opterećeni reduktori, vijčani kompresori i druge tribološke cjeline, ali taj segment primjene turbinskih ulja u ukupnoj potrošnji zauzima manje značajno mjesto. Osim uloge podmazivanja, turbinska ulja imaju ulogu hlađenja ležajeva, zupčastih prenosnika turbine, kao i zaptivanja u cilju obezbjeđivanja pouzdanog rada kontrolnog i regulacionog sistema. Za formulaciju turbinska ulja se najčešće koriste ulja mineralne osnove sa povećanom oksidacionom stabilnošću i aditivima protiv oksidacije, korozije i habanja. Za turbinska ulja je veoma bitna oksidaciona stabilnost zbog katalitičkog dejstva bakra na ova ulja u primjeni. Pošto ova ulja često dolaze u kontakt sa vodom, moraju imati izuzetna deemulziona svojstva-sposobnost dobrog odvajanja vode. Osim toga veoma je važno da turbinska ulja imaju smanjenu tendenciju ka stvaranju pjene i visoku sposobnost izdvajanja vazduha.

U praksi susrećemo tri osnovna tipa turbina: vodene, parne i gasne turbine. Svaka od navedenih turbina ima svoje tipične režime i uslove rada, a to su prije svega širok raspon brzina, opterećenja i temperature. Konstrukcija turbina, uslovi rada, opterećenja, radne temperature, dolijevanje ulja i nečistoće su glavni faktori koji određuju performanse turbinskih ulja i njihov životni vijek. [1]

Turbinska ulja se primjenjuju u zatvorenim sistemima, gdje se kontuirano griju i hlade, miješaju se sa vazduhom i isparljivim oksidacionim produktima, vežu rosu kao rezultat dobijanja kondenzata nastalu hlađenjem ulja, miješaju se sa prašinom i prljavštinom, pojačavajući proces oksidacije u zavisnosti od katalitičkog efekta metalnih dijelova.

Pokazatelj efekta djelovanja svih ovih faktora je promjena fizičko-hemijskih osobina ulja: kiselinski broj, viskozitet, povećan korozivni uticaj komponenata u uljnom sistemu, formiranje stabilne emulzije ulje-voda, pjenjenje i stvaranje taloga.

Proces starenja za vrijeme oksidacije ulja dovodi do stvaranja organskih kiselina (posebno agresivne nisko molekularne kiseline), smola, oksidacionog taloga, asfaltogenih kiselina, asfaltena, karbona i karbonida. Formiranje alkohola, fenola, aldehida, ketona, estara, te CO₂, CO, H₂O i H₂ je takođe moguće. Prisustvo posljednjih indicira na duboku oksidacionu dekompoziciju ugljovodoničnih molekula.[2]

Nakon završetka životnog ciklusa turbinskog ulja, neophodno je izvršiti njegovu zamjenu. Međutim, zamjena ulja koje je bilo dugo u sistemu odnosno dolijevanje novog ulja u sistem donosi sa sobom određene rizike. Oni su povezani sa: stanjem turbinskog sistema, zastarjelom opremom, nepoznavanjem hemije aditiva u formulaciji starog maziva i kompatibilnošću novog i starog ulja. Nova

generacija turbinskih ulja je formulisana sa baznim uljima grupe II i paketom „bespepelnih“ aditiva, u cilju zadovoljenja novih, strožijih specifikacija koje propisuju proizvođači turbina, a koje su u direktnoj vezi sa poboljšanjem performansi i dugovječnosti ulja. Ovakva formulacija nije u potpunosti kompatibilna sa klasičnim tipovima turbinskih ulja. Nekompatibilnost može uzrokovati teškoće u radu kao i otkaz turbinskog sistema. Postoje brojni standardi koji daju smjernice u ispitivanju kompatibilnosti. Metode ispitivanja kompatibilnosti uključuju pripremu smješe maziva. U ovom radu testirana je kompatibilnost ulja iz parne turbine formulisano sa klasičnom bazom i paketom aditiva i novog turbinskog ulja istog proizvođača formulisano sa bespepelnim paketom aditiva i baznim uljem grupe II.

KOMPATIBILNOST

Svaka promjena maziva u sistemu donosi sa sobom mogućnost poboljšanja, ali istovremeno i znatan rizik. Zbog toga je za uspješnu promjenu neophodno imati kontrolu nad rizikom. Postoji jedna poznata rečenica: “Sve što može poći krivo i poći će krivo!”.

Ako je zamjena maziva neophodna, onda je vrlo bitno sagledati potencijalne rizike. Iskustva u primjeni mnogome mogu pomoći kod planiranja upravljanja rizicima.

Ono sa čime se najčešće susrećemo u praksi kod zamjene ulja u turbinskim sistemima je:

- novo mazivo je nekompatibilno sa već korištenim mazivom, a njihovo miješanje je neizbiježno. Nekompatibilnost rezultira smanjenjem vrijednosti neophodnih karakteristika ulja i u skladu s tim smanjenjem pouzdanosti maziva i određene posledice u primjeni.
- novo mazivo je nekompatibilno sa talozima, muljem i lakovima stvorenim na metalnim površinama,
- novo mazivo je nespojivo sa unutrašnjim dijelovima sistema (boja, filteri, elastomeri, brtve, ljepila...), te izaziva promjene na metalnim površinama.
- novo mazivo ne odgovara primjeni u datim uslovima rada (ekstremne temperature, kontaminati, gasovi, rashladna sredstva,...)

Dakle novo mazivo može pokazivati slabosti i nedostatke koje predhodno mazivo nije. Neke karakteristike novog maziva su superiorne u odnosu na predhodne, dok neke nisu.

Rizici kod promjene maziva su smanjeni ako je:

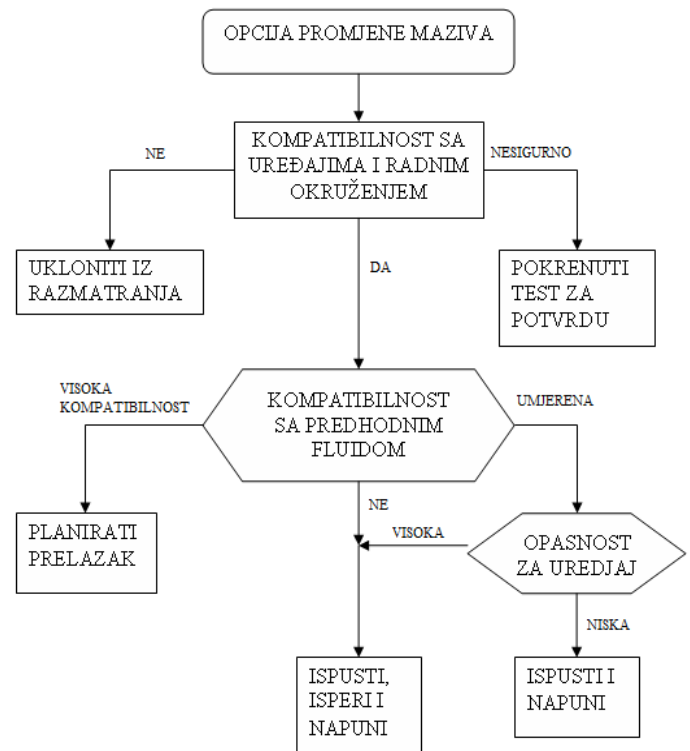
- viskoznost jedina karakteristika koja se mijenja,
- kompatibilnost maziva dokazana testiranjem,
- oprema radi u normalnim uslovima,
- dolivanje maziva istim, koje je već u sistemu.

Najveći rizici su povezani sa:

- starom opremom,
- nemogućnošću potpunog otklanjanja starog ulja iz sistema,
- nepoznatom hemijom aditiva koja onemogućava kompatibilnost,
- složenom formulacijom maziva,

- ispitivanjem kompatibilnosti.

Mnogi testovi pružaju smjernice za ispitivanje kompatibilnosti. Najčešće primjenjen je test ASTM D 7155 koji propisuje testove i pripremu uzoraka za testiranje (smješe 50:50, 95:5, 5:95).



Slika 1. Upravljanje rizicima

Posljednjih godina veoma često nakon zamjene ulja, koja su dugo u primjeni u turbinskim sistemima, sa uljima nove generacije događali su se operativni problemi (prekomjerno pjenjenje, problemi sa ventilima, filterima, deemulzivnim svojstvima,...). To je sve prouzrokovalo česte prekidne rada i povećalo potrebu za održavanjem sistema. Zbog ekonomske neisplativosti svega toga, nastojalo se iznaći rješenje problema i otkriti uzrok. Analizirano je sledeće:

- promjene urađene na opremi ili uslovima primjene (novi ili obnovljeni dijelovi se dostavljaju s metalnim površinama zaštićenim nepoznatom vrstom maziva ili inhibitorom korozije),
- promjene u formulaciji i karakteristikama novih ulja,
- procjena kompatibilnosti novih i starih ulja,
- procjena kontrole onečišćenja i preporuka poboljšanja.

Dakle, prvi korak je utvrditi moguće promjene koje su urađene na opremi u sistemu, jer često je nova oprema prevučena zaštitnim antikorozijskim slojem, koji i u malim koncentracijama može da izazove pogoršanje pojedinih karakteristika maziva (npr. povećanje pjenjenja).

Sledeći korak je utvrditi promjene nastale u formulaciji novog ulja i kompatibilnost tog ulja sa uljima „stare“ generacije.

Turbinska ulja nove generacije su ulja bazirana na grupi II baznog ulja i nemetalnih tzv. bespepelnih paketa aditiva, dok su ulja starije generacije bazirana na baznim uljima grupe I i aditivima na bazi metalnih dodataka.

Suština je u tome da ta dva paketa aditiva ne mogu biti kompatibilna u potpunosti. Zaključak je da upravo miješanje nespojivih aditiva može izazvati poteškoće u radu turbinskog sistema.

Glavni pokazatelji koji se javljaju kao rezultat nekompatibilnosti ulja:

- smanjenje sposobnosti odvajanja vode - ulje emulguje u kontaktu sa vodom,
- promjena boje ulja - pojavljuje se mutnoća, tamnjenje ulja kao posledica ubrzane oksidacije i stvaranja mulja,
- pojava velike količine pjene,
- smanjenje sposobnosti izdvajanja zraka,
- povećanje kiselosti ulja,
- povećanje sadržaja mehaničkih nečistoća.

Samo bazno ulje grupe I je ulje koje u sebi sadrži veći procenat aromatskih, nezasićenih ugljovodonika. Količina aromata prisutnih u ulju određuje stepen rastvorljivosti baznog ulja. Aromati su po prirodi reaktivni. Oni imaju tendenciju oksidacije u prisustvu kiseonika, čime se skraćuje radni vijek ulja. Kako raste temperatura povećava se brzina oksidacije. Iznad 80°C ulje se toplotno degradira, što dovodi do povećanja viskoznosti iznad prihvatljive granice.

Korištenjem novijih tehnologija prerade nafte (hidrokreking, hidrofinišing, deparafinacija, izomerizacija,...) dovelo je do smanjenja sadržaja nestabilnih spojeva u baznom ulju prvenstveno aromata.

Glavni zadatak je odrediti kompatibilnost novih i starih ulja. To je rezultiralo većom otpornošću ulja na oksidaciju, te su ta ulja primjenjivija na višim temperaturama. Međutim, smanjenje aromatskih struktura umnogome utiče na solventnost baznog ulja.

Nastojanja idu u smjeru istraživanja najpouzdanije metode za ocjenu kompatibilnosti.

Danas se u formulacijama turbinskih ulja koja su dostupna na tržištu isključivo koristi bazno ulje grupe II. [3]

Što se aditiva tiče, ranije formulacije su bazirane na aditivima protiv korozije, oksidacije i habanja na bazi metala i antipjenušavcima na bazi silicijuma. Zbog dobre solventnosti baznog ulja grupe I ovi aditivi su dobro rastvoreni u njemu. Velika opasnost postoji ako se koriste ulja koja u sebi sadrže antihabajući aditiv na bazi cinka. To je prvenstveno zbog toga što će polarna priroda ovog aditiva uticati na stvaranje pjene i loših deemulzionih svojstava, on takođe hidrolizira u SO₂ i H₂SO₄ u prisustvu vode, a na metalnim površinama može izazvati koroziju.

Današnje formulacije bazirane na grupi II baznog ulja napravljene su sa drugim paketom aditiva:

- oni su prvenstveno nemetalni (tzv. bespepelni aditivi),
- postoji mogućnost njihove nespojivosti sa aditivima koji se nalaze u ulju koje je u upotrebi
- ta „nespojivost“ uzrokuje razvoj lebdećih nečistoća, mulja, taloga, povećanje pjenjenja i

smanjenje sposobnosti izdvajanja vazduha iz ulja, što stvara probleme u primjeni.

Glavni zadatak je odrediti kompatibilnost novih i starih ulja. Nastojanja idu u smjeru istraživanja najpouzdanije metode za ocjenu kompatibilnosti. Mnoge laboratorije proizvođača maziva imaju svoje interne metode koje su prvenstveno bazirane na iskustvima u primjeni.

II. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada testirana je kompatibilnost ulja iz parne turbine formulisanog sa klasičnom bazom i paketom aditiva i novog turbinskog ulja istog proizvođača formulisanog sa bespepelnim paketom aditiva i baznim uljem grupe II. U postupku formulacije novih turbinskih ulja od baznog ulja (bazno ulje grupe II) viskozne gradacije ISO VG 32 korišćen je bespepelni multifunkcionalni paket aditiva. Osnovni sastav ovog multifunkcionalnog aditiva je kombinacija antioksidantnog, korozivnog, inhibitora i metal deaktivatora. Primjenom ovog paketa aditiva u formulaciji maziva obezbjeđuju se veoma visoke performanse, kao što su: termo-oksidaciona stabilnost, hidrolitička stabilnost, visoka oksidaciona stabilnost, dobre demulzivne karakteristike i zaštita od rđe i korozije. Urađene su osnovne fizičko - hemijske karakteristike ulja propisane specifikacijom ISO 8068, za nova turbinska ulja.

A. Bazna ulja

Prema API (American Petroleum Institute), američki institut za naftu, bazna ulja klasifikuje u šest osnovnih grupa zavisno od indeksa viskoznosti, sadržaja zasićenih ugljovodonika i sumpora. [4]

U Tabela II prikazana je klasifikacija baznih ulja po API.

TABELA I
PODJELA BAZNIH ULJA

R. BR.	KARAKTERISTIKA			
	GRUPA	Indeks viskoznosti	Zasićena jedinjenja, %m/m	Sadržaj sumpora, %m/m
1	I	80 - 120	< 90	> 0,03
2	II	80 -120	≥ 90	≤ 0,03
3	III	120+	≥ 90	≤ 0,03
4	IV	PAO (Polialfaolefini)		
5	V	Sva bazna ulja koja nisu obuhvaćena gore navedenim grupama		
6	VI	Poliiolefini sa dvostrukom vezom u unutrašnjosti		

Pored klasifikacije baznih ulja po API-u pojedini svjetski proizvođači baznih ulja su predložili podjelu baznih ulja na osnovu indeksa viskoznosti. Tako npr. kompanija Chevron predlaže sledeću podjelu:

- Bazno ulje visokog indeksa viskoznosti (HVI), tj. od 95 do 110,
- Bazno ulje veoma visokog indeksa viskoznosti (VHVI), tj. od 110 do 130,
- Bazno ulje ultra visokog indeksa viskoznosti (UHVI), tj. iznad 130.

U tabeli II prikazane su karakteristike baznih ulja grupe I i grupe II, a koja će se koristiti u formulacijama turbinskih ulja viskozne gradacije ISO VG 32.

TABELA II
FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE BAZNOG ULJA GRUPE I i
GRUPE II

Fizičko-hemijske karakteristike	ŠIFRE UZORAKA			
	Metoda	SN 150	HC 6	
Viskoznost na 40°C	ISO 3104	34,41	32,77	
Viskoznost na 100°C	ISO 3104	5,34	5,93	
IV	ISO 2909	102	127	
Sadržaj sumpora, %m/m	ISO 8754	0,334	0,0026	
Tačka tečenja, °C	ISO 3016	-9	-7	
Tačka paljenja, °C	ISO 2592	226	244	
Koks, (%m/m)	ISO 6615	<0,01	<0,01	
Pepeo oksidni, (%m/m)	ISO 6245	<0,001	<0,001	
Boja, (ASTM)	ISO 2049	L 0,5	0,5	
Kbr, (mgKOH/g)	ISO 6618	0,01	0,006	
NOACK test, (%m/m)	DIN 51581	14	5,07	
Indeks Refrakcije na 20°C	ASTM D 1218	1,483	1,485	
Deemulzivnost, min. (U:V:E)	ISO 6614	2 40:40:0	2 40:40:0	
Pjenušanje: faza I na 24°C faza II na 93,5°C faza III na 24°C, (ml)	ISO 6247	340/0 50/0 430/0	130/0 30/0 140/0	
IR % m/m	Ca	IEC 590	6,59	4,34
	Cp	IEC 590	63,43	68,18
	Cn	IEC 590	29,98	27,48
Korozija, (3h, 100°C)	ASTM D 130	1a	1a	
SIV 50°C, (min.)	ISO 9120	2,0	1,5	
TOP I, (%m/m)	IP 306	0,10	0,18	
TOP K, (%m/m)	IP 306	0,97	1,35	
IP48, viskoznost na 40°C	IP48	55,20	95,54	
IP48, koks (%m/m)	IP48	1,27	1,07	
IP48, Kbr (mgKOH/g)	IP48	4,31	10,15	
IP48, A1710cm ⁻¹	IP48	0,563	1,548	
IP48, Δv	IP48	1,76	2,64	
IP48, Δc	IP48	1,26	1,07	

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika baznih ulja vidi se da uzorak označen sa šifrom HC6 ima visok indeks viskoznosti, dobra deemulzivna svojstva, dobra svojstva pjenjenja, dobru sposobnost izdvajanja vazduha, nizak sadržaj sumpora i aromata. Međutim, oksidacionu stabilnost prema TOP I i TOP K testu je nešto lošija u odnosu na bazno ulje SN 150 (bazno ulje grupe I). Test IP 48 takođe pokazuje visoku promjenu viskoznosti kao i relativno visok sadržaj koksa. Ovo su tipične karakteristike za bazna ulja grupe II, ali njihova superiornost dolazi do izražaja u kombinaciji sa odgovarajućim aditivima, a što će biti prikazano u ovom radu prilikom postupka formulisanja novih turbinskih ulja.

B. Formulacija novog turbinskog ulja od baznog ulja (grupa I i II) i paketa aditiva

Uzorci novih turbinskih ulja pripremljeni su od baznog ulja (bazno ulje grupe I i II) i paketa aditiva pod jedinstvenim uslovima tj. bazno ulje je prvo zagrijavano do temperature od 60°C uz miješanje, a zatim je dodan aditiv sa odgovarajućim učešćem. Dakle, pripremljena su tri uzorka turbinskih ulja, i to:

- uzorak sa šifrom TU KF-1 (uzorak turbinskog ulja iz sistema – parne turbine), klasična formulacija;
- uzorak sa šifrom TU NG (pripremljen je od baznog ulja Grupa II i odgovarajućeg aditiva - nova generacija); i

- uzorak sa šifrom STU-K (pripremljen je od 50 %m/m uzorka TU KF-1 i 50 %m/m uzorka TU NG);

Zatim su izvršena fizičko-hemijska ispitivanja, a dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli III.

TABELA III
FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE TURBINSKIH ULJA
VISKOZNE GRADACIJE ISO VG 32

Fizičko-hemijske karakteristike	Metode	ŠIFRE UZORAKA			
		TU NG	TU KF-1	S TU-1 (1:1)	
Viskoznost na 40°C, (mm ² /s)	ISO 3104	30,91	31,13	30,94	
Viskoznost na 100°C, (mm ² /s)	ISO 3104	5,42	5,57	5,50	
IV	ISO 2909	126	119	119	
Boja, (ASTM)	ISO 2049	L1,5	L2,5	L2,5	
Korozija prema bakru 3 h na 100°C, klasa	ASTM D 130	1a	1b	1a	
Voda po KF, (ppm)	ISO 12937	157	1800	120	
Kbr, (mgKOH/g)	ISO 6618	0,20	0,036	0,12	
Deemulzivnost (U:V:E), (min.)	ISO 6614	40:40:0 5	40:40:0 16	39:33:8 60	
Pjenušanje: faza I na 24°C faza II na 93,5°C faza III na 24°C, (ml)	ISO 6247	50/0 25/0 60/0	660/5 110/0 600/5	300/0 50/0 150/0	
IR	Ca (%m/m)	IEC 590	7,67	8,84	8,20
	Cp (% m/m)	IEC 590	66,86	56,63	61,15
	Cn (% m/m)	IEC 590	25,47	34,53	30,65
SIV 50 (°C), (min.)	ISO 9120	1,4	4,8	4,3	
Test rdanja, 4 (h)	ASTM D 665	prolazi	prolazi	prolazi	
TOST test, sati do 2 (mgKOH/g)	ASTM D 943	7800	660	-	
CIGRE, (mgKOH/g)	IP 280	0,25	3,99	1,85	
CIGRE, (%m/m)	IP 280	0,08	2,26	1,15	
RPVOT, (min.)	ASTM D 2272	1100	145	640	
Klasa čistoće:	ISO 4406	-	-	-	
ISO ≥ 4	ISO 4406	16	17	17	
ISO ≥ 6	ISO 4406	13	14	14	
ISO ≥ 14	ISO 4406	9	10	10	
Zn, (ppm)	ASTM D 6481	-	59	24,3	
Cu, (ppm)	ASTM D 6481	-	29	14	
Al, (ppm)	ASTM D 6481	-	87	43,6	
Fe, (ppm)	ASTM D 6481	-	17	8,3	

Iz tabele se uočava nekompatibilnost ulja prvenstveno u deemulzivnosti, odnosno u potpunoj nemogućnosti smješe ulja da izdvoji vodu po metodi ISO 6614.

Nastojali smo da kao proizvođači maziva pokušamo da odgovorimo na mogući zahtjev kupca da mu po narudžbi isporučimo ulje klasične formulacije, odnosno ulje koje će biti kompatibilno sa njegovim uljem u sistemu (ukoliko je u nemogućnosti preći u potpunosti na novo ulje, dakle mora da miješa ulja).

Namiješano je bazno ulje grupe II i odgovarajući paket aditiva kombinovan od pojedinačnih poboljšivača korozije, oksidacije i pjenjenja („klasični tip“). Dakle, pripremljena su dva uzorka turbinskih ulja, i to:

- uzorak sa šifrom TU KF-2 (pripremljen je sa 99,2 %m/m baznog ulje Grupa II i klasičnog aditiva), klasična formulacija;

- uzorak sa šifrom STU-K (pripremljen je od 50 %m/m uzorka TU KF-1 i 50 %m/m uzorka TU KF-2);

Zatim su izvršena fizičko-hemijska ispitivanja, a dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli IV.

TABELA IV
FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE FORMULISANIH
TURBINSKIH ULJA U ODNOSU NA ZAHITJEVE STANDARDA ISO
8068

R. br.	Fizičko-hemijske karakteristike	Zahtjev	ŠIFRE UZORAKA			
			TU KF-1	TU KF-2	STU-K (1:1)	
1	Kinematika viskoznost na 40 °C, (mm ² /s)	28,8 35,2	31,13	30,03	30,45	
2	Kinematika viskoznost na 100 °C, (mm ² /s)	-	5,42	5,92	5,50	
3	Indeks viskoznosti	Min.90	109	127	118	
4	Tačka tečenja, (°C)	≤ -6	-26	-8	-15	
5	Gustina na 15°C, (kg/m ³)	navodi se	859,9	850,3	853,1	
6	tačka paljenja: otvorena posuda, (°C)	≥170	214,3	244,5	224,2	
7	Kbr, (mgKOH/g)	navodi se	0,036	0,05	0,05	
8	Pjenušanje: faza I na 24°C faza II na 93,5°C faza III na 24°C, (ml)	450/0 50/0 450/0	660/5 140/0 600/5	50/0 10/0 40/0	230/0 40/0 310/0	
9	SIV na 50°C (min.)	≤5	4,8	1,2	4,4	
10	Odvajanje vode: na 54°C do 3 ml (min.) (U:V:E)	≤30 40:40:0	16 40:40:0	4 40:40:0	12 40:40:0	
11	Zastita od rđanja 4 (h)	prolazi	prolazi	prolazi	prolazi	
12	Korozija prema bakru 3 h na 100°C, klasa	1	1b	1a	1a	
13	Oksidaciona stabilnost, - ukupne kiseline, (mgKOH/g) - talog, (% m/m)	0,4 0,25	3,99 2,26	0,41 0,23	2,36 1,15	
14	TOST test, sati do 2 (mgKOH/g)	≥ 2000	660	4210	x	
15	RPVOT, min.	-	145	740	540	
16	Boja, (ASTM)	-	L 2,5	L 1,5	2,0	
17	Klasa čistoće	ISO ≥ 4	-	17	15	17
		ISO ≥ 6	17	14	13	14
		ISO ≥ 14	14	10	8	10

Iz tabele IV je vidljivo da je kompatibilnost ulja (klasično ulje iz sistema i laboratorijski razvijena klasična formulacija (TU KF-2) dokazana na svim zahtijevanim fizičko - hemijskim karakteristikama.

Analize kompatibilnosti dva turbinska ulja prikazane u tabeli III (stari i novi tip ulja) pokazuju neophodnost izrade ovakvih testova prilikom svake zamjene ulja ili prilikom doljevanja ulja u sistem. Zbog pogoršanja pojedinih fizičko-hemijskih karakteristika ulja koje su posledica nekompatibilnosti dva različito formulisana ulja, mogućnost ispada sistema je velika. Neophodno je osim testa kompatibilnosti dva nova ulja, uraditi i test kompatibilnosti ulja iz sistema sa novim uljem koje se dolijeva ili mijenja, jer često ulje u sistemu predstavlja

smještu različitih ulja, različitih proizvođača (kao posledica čestog, nekontrolisanog dopunjavanja sistema, odnosno tehničke nemogućnosti potpunog ispuštanja starog ulja iz sistema). Analizom dobijenih rezultata (Tabela IV) uočava se da novo turbinsko ulje (TU KF-2) sa klasičnim aditivom ispunjava sve uslove definisane specifikacijom ISO 8068. Ako se ovo ulje pomiješa sa uljem iz sistema (TU KF-1) u odnosu (1:1) uočava se da takva smješa ima dobre deemulzivne karakteristike, dobru sposobnost izdvajanja vazduha, dobra svojstva pjenjenja, dobra hidrolitička svojstva, kao i relativno dobru oksidacione stabilnosti prema RPVOT I CIGRE testu. Dakle, na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja može se reći da su ova ulja kompatibilna.

C. Oksidacione stabilnosti turbinskih ulja

Za ispitivanje efikasnosti korišćenih aditiva i tipa baznog ulja u formulaciji turbinskih ulja korišćene su sledeće ispitna metoda: IP 280 (CIGRE test), IP 280 (modifikovana metoda), ASTM D 943 (TOST test) i ASTM D 2272 (RPVOT).

D. Ispitna metoda IP 280 (CIGRE test)

CIGRE test je namijenjen da daje mjeru tendencije starenja mineralnih ulja u specifičnim uslovima oksidacije. Princip metode je zasnovan na sledećem:

- u uzorka ulja (25 g) se dozira bakarni i željezni naftan kao katalizator,
- suvi kiseonik prolazi 164 (h) kroz reakcione tube sa uljem
- protok kiseonika je $1 \pm 0,1$ (L/h),
- temperatura testa je $120 \pm 0,5$ (°C).

Stepen pogoršanja se izražava kao totalni oksidacioni produkti (TOP), (% m/m).

Totalne produkte oksidacije (TOP) čine isparljive kiseline (VA), rastvorljive kiseline (SA) i sadržaj taloga (S). [5]

Isparljive kiseline: voda koja je služila za apsorpciju isparljivih kiselina uz indikator fenolftalein titriše se sa alkoholnim rastvorom 0,1M KOH nakon završetka testa, a

$$\text{izraz za proračun je: } VA(\text{mgKOH} / \text{g}) = \frac{Ax5,61xM}{25}$$

Rastvorljive kiseline (SA): prikupi se rastvor n-heptana nakon filtracije taloga u 500 ml odmjernog suda i dopuni do oznake n-heptanom. Zatim se odredi 3 (tri) kiselinska broja sa 100 ml ovog rastvora, a izraz za proračun je:

$$SA(\text{mgKOH} / \text{g}) = \frac{Ax5,61xM}{5}$$

Talog: Smjesu 25 g ostarenog ulja i 300 ml n-heptana ostaviti da stoji 24 sata. Filtrirati kroz predhodno izvagan guč lončić. Isprati sa 150 ml n-heptana.

Talog se sušiti do konstantne mase (a).

Talog ostao na zidovima tube rastvoriti u hloroformu, sušiti i vagati (b). Ukupan talog (S) se računa pomoću sledećeg izraza:

$$S(\% m / m) = \frac{(a + b)}{25} \times 100$$

Za računanje (TOP-a) koristi se sledeći izraz:

$$TOP(\% m / m) = \frac{180(SA + VA)}{561} + S$$

U ovom radu je korišćena i modifikovana metoda IP 280, tj. uzorci su ispitivani bez prisustva katalizatora (Cu i Fe-naftenata), dok su ostali uslovi testa bili nepromijenjeni. Dobijeni rezultati su u parcijalnom obliku prikazani u Tabeli V, a gdje se vidi da se sa učešćem aditiva (nova generacija) postižu zadovoljavajuće karakteristike turbinskih ulja.

TABELA V
CIGRE TEST ZA KORIŠĆENO (TU KF-1) I FORMULISANA
TURBINSKA ULJA (TU NG, S TU 1 i S TU K)

IP 280 (CIGRE test)	TU KF-1	ŠIFRE UZORAKA		
		S TU 1	TU NG	S TU K
- isparljive kiseline, VA (mgKOH/g):	-	-	-	-
- isparljive kiseline, VAI	0,104	0,041	0,043	0,080
- isparljive kiseline, VAK	0,77	0,482	0,097	0,44
- rastvorljive kiseline, SA (mgKOH/g):	-	-	-	-
- rastvorljive kiseline, SAI	0,56	0,43	0,277	0,43
- rastvorljive kiseline, SAK	3,22	1,37	0,411	1,94
- ukupni talog S (% m/m);				
- ukupni talog SI	0,082	0,06	0,035	0,076
- ukupni talog SK	2,26	1,15	0,08	1,15
- ukupni oksidacioni produkti, TOP, (% m/m)	-	-	-	-
- ukupni oksidacioni produkti, TOP I	0,30	0,21	0,14	0,24
- ukupni oksidacioni produkti, TOP IK	3,54	1,74	0,25	1,91

E. Ispitna metoda ASTM D 943 (TOST test)

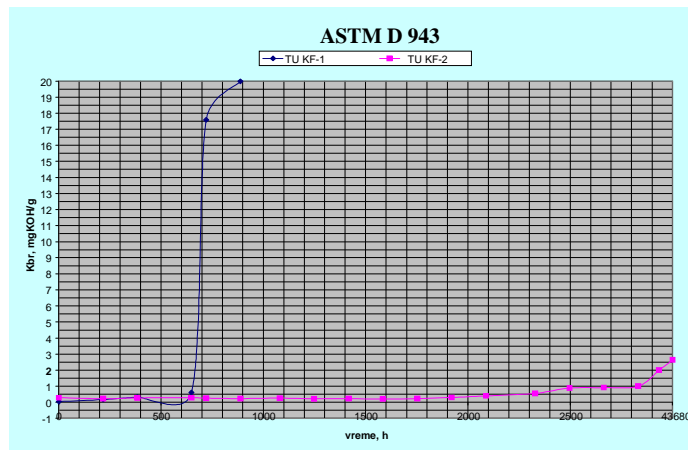
TOST test se koristi za ocjenu oksidacione stabilnosti inhibiranih ulja za turbine u prisustvu kiseonika, vode, metala (Cu i Fe) pri povišenoj temperaturi.

Princip metode je sledeći: uzorak ulja 300 (ml) sa 60 (ml) destilovane vode reaguje sa kiseonikom čiji je protok $3 \pm 0,1$ (L/h) u prisustvu Cu-Fe katalizatora (dupli namotaj) na temperaturi od $95 \pm 0,2$ (°C), a test traje dok vrijednost TAN-a ne dostigne 2 (mgKOH/g) ili više, dok broj sati do dostizanja 2 (mgKOH/g) predstavlja vijek/vrijeme oksidacije. Za praćenje testa svake sedmice se uzima uzorak ispitivanog ulja od 3 (ml) iz oksidacione ćelije sa kondenzatorom, a po potrebi se dodaje destilovana voda da bi se održavao nivo ulja. [6]

Na Slici br.2 prikazane su oksidaciona krive TOST testa za korišćeno turbinskog ulja (TU KF-1) odnosno za formulisano turbinsko ulje od baznog ulja (Grupa II) i odgovarajućih aditiva.

TABELA VI
TOST TEST ZA KORIŠĆENO (TU KF-1) I FORMULISANO
TURBINSKO ULJE (TU KF-2)

ASTM D 943, TOST test					
TU KF-1		TU KF-2			
vreme (h)	Kbr (mgKOH/g)	vreme (h)	Kbr (mgKOH/g)	vreme (h)	Kbr (mgKOH/g)
0	0,044	0	0,05	1752	0,14
144	0,09	216	0,06	1920	0,20
216	0,17	384	0,05	2088	0,40
312	0,25	648	0,06	2328	0,66
384	0,33	720	0,06	2496	0,98
480	0,41	888	0,05	2664	1,11
648	0,61	1080	0,06	2832	1,20
660	2,00	1248	0,06	4210	2,00
720	17,60	1416	0,07	4368	2,41
816	20,00	1584	0,07	-	-

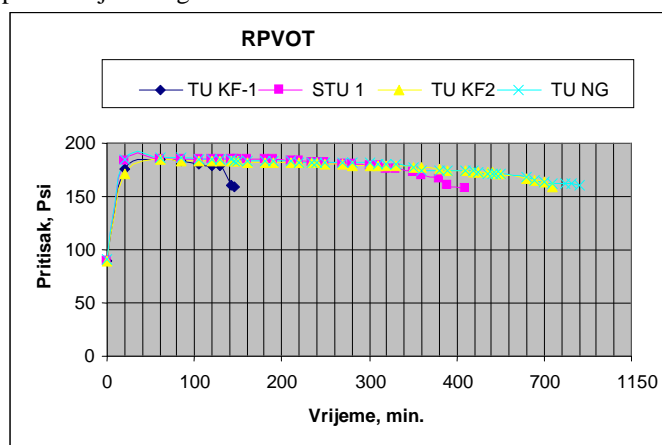


Slika br.2 Oksidacione krive za turbinsko ulja (TU KF-2) i korišćeno turbinsko ulje (TU KF-1) prema TOST testu

F. Test oksidacije pomoću rotirajuće bombe pod pritiskom prema ASTM D 2272, (RPVOT)

Ova ispitna metoda koristi bombu sa kiseonikom pod pritiskom za procjenu oksidacione stabilnosti novih turbinskih ulja ili turbinskih ulja u upotrebi, koja imaju jednak sastav tj. (bazna ulja i aditivi) u prisustvu vode i namotaja bakarnog katalizatora, na temperaturi od $150 \pm 0,1$ °C. Ispitno ulje, voda i namotaj bakarnog katalizatora, smješteni u pokriven stakleni sud, smještaju se u bombu opremljenu priborom za mjerenje pritiska. Bomba se puni kiseonikom da pritisak na mjerачu pokaže 620 kPa (6,2 bara) i smještena je u uljno kupatilo konstantne temperature podešeno na $150 \pm 0,1$ °C ili na metalnu ploču podešenu na $150 \pm 0,1$ °C i rotira aksijalno brzinom od 100 rpm (obrtaja u minuti) pod uglom od 30° u odnosu na podlogu. Broj minuta potreban da se dostigne određen pad pritiska na mjerачu predstavlja oksidacionu stabilnost ispitnog uzorka. Test je završen nakon pada pritiska većeg od 175 kPa (1,75 bara) ispod maksimalnog pritiska. Pad pritiska od 175 kPa obično, ali ne uvijek, ukazuje na period brzog pada pritiska tipa indukcije. [7]

Rezultati provedenog oksidacionog testa (RPVOT) predstavljeni su grafički na Slici br.3.



Slika br.3 Oksidacione krive za korišćeno turbinsko ulje (TU KF-1) i formulisana turbinska ulja (TU NG, TU KF 2 i S TU 1) prema RPVOT-u

ISPITIVANJE HIDROLITIČKE STABILNOSTI

G. Hidrolitička stabilnost, ASTM D 2619

Pod pojmom hidrolitičke stabilnosti podrazumijeva se otpornost ulja i aditiva da stupaju u hemijske reakcije sa vodom. Tom prilikom dolazi do njihove dekompozicije, vezanja sa vodom i taloženja. Hidroliza aditiva je praćena smanjenjem njihove koncentracije u ulju a samim time dolazi do smanjenja sposobnosti obavljanja potrebnih funkcija. Princip ove metode je sledeći: uzorak od 25 g ulja se pomiješa sa 25 g destilovane vode zatim se postavi ispitna pločica od bakra u COLA bocu koja se zatvori. Boca rotira 48 h u termostatu na temperaturi od $93 \pm 0,5$ (°C). Nakon testa talog se odvaja, nerastvorni dio vagamo. Mjeri se promjena na pločicama od bakra. Određuje se promjena viskoznosti i kiselinskog broja uzorka, kao i promjena kiselosti vodenog sloja. [8]

U tabeli VII prikazani su dobiveni rezultati hidrolitičke stabilnosti ispitivanih uzoraka turbinskih ulja.

TABELA VII
HIDROLITIČKE STABILNOSTI ZA KORIŠĆENO TURBINSKO ULJE
(TU KF-1) I FORMULISANA TURBINSKA ULJA
(TU NG, TU KF-1, TU KF-2, S TU-1 I S TU K)

ASTM D 2619		ŠIFRE UZORAKA				
		TU NG	TU KF-1	TU KF-2	S TU-1	S TU K
Viskoznost na 40°C (mm ² /s)	0h	30,52	31,13	30,03	30,94	30,45
	nakon 48h	30,47	29,43	29,99	33,05	31,12
	promjena	0,05	1,7	0,04	2,11	0,33
TAN ulja, (mgKOH/g)	0h	0,18	0,036	0,05	0,12	0,05
	nakon 48h	0,12	0,030	0,023	0,50	0,16
	promjena	0,06	0,06	0,018	0,38	0,11
Kbr vode, (mgKOH/25g)		0,019	0,476	0,12	0,75	0,25
Gubitak Cu, (mg/cm ²)		0,0003	0,009	0,004	0,006	0,005
Sadržaj taloga, (% m/m)		0	0	0	0,25	0
Izgled Cu pločice (ASTM D 130), klasa	0 h	1a	1a	1a	1a	1a
	nakon 48 h	1a	1b	1b	1b	1b

H. Test rđanja, ASTM D 665

Princip metode je sledeći: uzorak ulja 300 (ml) koji se testira pomiješa se sa destilovanom vodom 30 (ml) ako se koristi metod A ili sintetska morska voda (metod B). U ovu mješavinu uroni se test šipka od čelika čiji je sastav definisan ovim standardom. Test se uz miješanje od 1000 ± 50 (o/min.) provodi na temperaturi od 60 ± 1 (°C) u trajanju od 4 (h). Promjene koje su nastale na šipki na kraju testa uočavaju se kao "znaci rđanja" do "određenog stepena". Ovaj test se provodi paralelno na dva ista uzorka da bi se utvrdilo da li neko ulje ima prolaz ili nema. [9]

U ovom radu je korišćen "metod A". Kao što se vidi iz Tabele IV, na svim formulisanim uzorcima turbinskih ulja viskozne gradacije ISO VG 32 test rđanja prolazi.

III. KOMENTAR

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika korišćenog turbinskog ulja (TU KF-1) viskozne gradacije ISO VG 32 uočava se da ulje ne

odgovara zahtjevima navedenim u specifikacijama za turbinska ulja te se može tretirati kao korišćeno ulje, (Tabela III).

Primjenom standardnog testa laboratorijskog ispitivanja tj. CIGRE testa uočava se visok sadržaj ukupnih kiselina, kao i visok sadržaj taloga.

Praćenjem testa oksidacione stabilnosti metodom IP 280 uočava se da turbinsko ulje nove generacije djelimično poboljšava oksidacionu stabilnost ulja iz sistema kada se nađu u smješi (1:1).

Standardni TOST test pokazuje da uzorak korišćenog turbinskog ulja (TU KF-1) vrijednost kiselinskog broja od 2 (mgKOH/g) dostiže za 660 (h), što ukazuje na malu oksidacionu rezervu (Slika br.2).

Takođe se korišćenjem TOST testa vidi da formulisano turbinsko ulje (TU NG – ulje nove generacije i TU KF – ulje klasične formulacije) ima visoku oksidacionu stabilnost, jer je vrijeme dostizanja vrijednosti kiselinskog broja od 2 (mgKOH/g) iznad propisanih relevantnih specifikacija npr. prema ISO 8068 (Slika br. 1).

Na osnovu rezultata oksidacionog testa RPVOT može se zapaziti da u propisanim uslovima testa vrijeme potrebno da se zabilježi pad pritiska od 175 kPa kreće u intervalu od 540 do 808 min. Takođe je evidentno da formulisano turbinsko ulje (TU NG – ulje nove generacije) ima dobru oksidacionu stabilnost prema RPVOT testu.

Rezultati ispitivanja hidrolitičke stabilnosti metodom ASTM D 2619 novih turbinskih ulja (TU NG) pokazuju da novo turbinsko ulje formulisano od baznog ulja grupe II i odgovarajućeg aditiva (nove generacije) ima vrlo malu promjenu viskoznosti, nižu vrijednost kiselinskog broja vodenog rastvora, ne pokazuje sklonost ka stvaranju taloga, pokazuje relativno mali gubitak na pločici od Cu, a izgled pločice je ostao nepromijenjen. Međutim, ako se ovo ulje (TU NG) pomiješa sa uljem (TU KF-1) iz sistema (proizvedeno klasičnom tehnologijom) uočava se da je promjena viskoznosti visoka, vrijednost kiselinskog broja vodenog rastvora je visoka, pokazuje relativno mali gubitak na pločici od Cu, a izgled pločice je promijenjen. Pored gore navedenih karakteristika za ovu smještu (S TU-1) je karakteristična pojava taloga.

Provedeni test rđanja (metodom ASTM D 665. A) na formulisanim turbinskim uljima konstatovano je da na obe test šipke nema tragova rđanja tj. nisu uočene promjene boje, nije bilo formiranih rupica niti neravnina. Dakle, sva formulisana turbinska ulja (proizvedena klasična tehnologija, nova tehnologija kao i njihove smješe) su zadovoljila (prošla) test na rđu.

IV. ZAKLJUČCI

1. Zamjena ulja u turbinskom sistemu, kao i dolijevanje ulja nosi sa sobom određene rizike.
2. Definisane mogućih rizika, pravilno upravljanje i kontrola nad njima neophodno je za uspjeh samog posla.
3. Test kompatibilnosti uljnih smješa postaje neophodna analiza koja doprinosi pravilnom donošenju odluke.

4. Klasične formulacije turbinskih ulja u smješi sa turbinskim uljima nove generacije pokazuju nekompatibilnost i nepovratno negativno utiču na bitne fizičko-hemijske karakteristike turbinskog ulja
5. Ukoliko su ulje u sistemu i novo ulje kompatibilni, u praksi ne bi trebalo da bude problema ukoliko novo ulje dolijevamo u sistem.
6. Ako testovi pokažu nekompatibilnost neophodno je prilikom prelaska na novi fluid, staro ulje ispustiti, isprati sistem i napuniti ga novim uljem.

V. LITERATURA

- [1] M. Petković, P. Dugić, V. Petković, M. Maksimović, Z. Petrović "Rerafinacija korišćenog turbinskih ulja viskozne gradacije ISO VG 32 " Savjetovanje energetičara, Energetika 2012. Zlatibor.
- [2] V. Petković, O. Kovač, M. Petković "Prednost HC ulja u formulaciji turbinskih ulja " GOMA - POREČ, 2011.
- [3] M. Petković, V. Petković, P. Dugić, M. Maksimović, "Regeneracija korišćenog turbinskog ulja sa domaćim adsorbensom", Savjetovanje energetičara, Energetika 2007. Zlatibor.
- [4] Slobodan M. Sokolović "Tehnologija proizvodnje i primena tečnih maziva" TMF Novi Sad, 1998.
- [5] IP 280
- [6] ASTM D 943
- [7] ASTM D 2272
- [8] ASTM D 2619
- [9] ASTM D 665