

Original Scientific Paper – Originalan naučni rad

## UTICAJ RAZLIČITIH FORMULACIJA TURBINSKIH ULJA NA NJIHOVU KOMPATIBILNOST

Mirko Petković<sup>1\*</sup>, Valentina Petković<sup>1</sup>, Tatjana Mirković<sup>1</sup>, Tatjana Botić<sup>2</sup>, Pero Dugić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Rafinerija ulja Modriča a.d. Vojvode Stepe Stepanovića, 49, 74 480 Modriča, Bosna i Hercegovina,  
pmirko@modricaoil.com

<sup>2</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Vojvode Stepe Stepanovića 73, 78 000 Banja Luka,  
Bosna i Hercegovina

### APSTRAKT

Nakon završetka „životnog“ ciklusa turbinskog ulja, neophodno je izvršiti njegovu zamjenu. Nova generacija turbinskih ulja formulirana je sa baznim uljima grupe II i/ili III i paketom bespepelnih aditiva. Takva ulja često nisu kompatibilna sa klasičnim tipovima turbinskog ulja. Novo ulje u sistemu takođe ima sposobnost rastvaranja zaostalih taloga i lakova. Zamjena turbinskog ulja koje je dugo bilo u sistemu ili dolijevanje novog ulja u sistem zbog svega toga nosi sa sobom određene rizike.

U ovom radu biće prikazani rezultati testiranja/ispitivanja kompatibilnosti ulja iz turbine (korišćeno ulje) koje je formulirano sa klasičnom bazom (bazno ulje grupe I i paketom aditiva) i novog turbinskog ulja formuliranog sa bespepelnim paketom aditiva i smješom baznih uljem grupe II i III (ulje nove generacije).

**Ključne riječi:** turbinsko ulje, aditiv, bazno ulje, talog, kompatibilnost

### 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 deemulzionu 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 (Petković, Dugić, Petković, Maksimović, i Petrović, 2018).

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, oksidnog taloga, asfaltogenih kiselina, asfaltena, karbona i karbonida. Formiranje alkohola, fenola, aldehida, ketona, estara, kao i CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O i H<sub>2</sub> je takođe moguće. Prisustvo poslednjih indicira nađena duboka oksidaciona dekompozicija ugljovodoničnih molekula (ASTM D 7155-11). 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/ili III) i paketom „bezpepelnih“ 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/ulja. U ovom radu ispitivana je kompatibilnost ulja iz vodne turbine (formulisano sa klasičnom bazom i paketom aditiva) i novog turbinskog ulja (formulisano sa bespepelnim paketom aditiva i baznim uljem grupe II i III). 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 umnogome 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 neizbježno,
- 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,...),

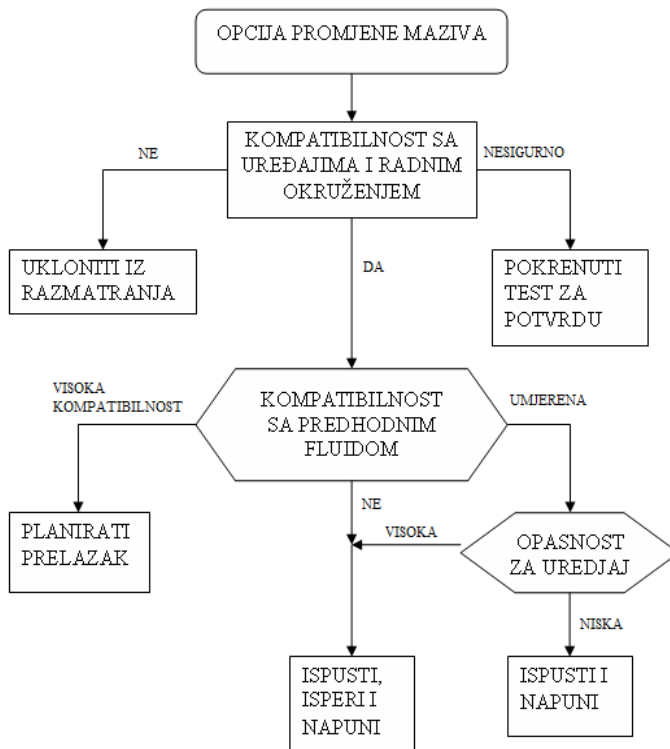
Dakle, novo mazivo može pokazivati slabosti i nedostatke koje prethodno mazivo nije. Neke karakteristike novog maziva su superiorne u odnosu na prethodne, dok neke nisu. Rizici kod promjene maziva su smanjeni ako je:

- viskoznost jedina karakteristika koja se mijenja,
- kompatibilnost maziva dokazana laboratorijskim ispitivanjima,
- 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 test je prema normi ASTM D 7155 koji propisuje testove i pripremu uzoraka za testiranje (npr. smješe 50:50, 95:5, 5:95) (ASTM D 7155-11).



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 prekide 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, i
- 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 i/ili grupi III baznog ulja i nemetalnih tzv. bespelnih 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 vazduha,
- povećanje kiselosti ulja, i
- 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 (hidrokrekning, 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 (Petković, Dugić, Petković, Maksimović, i Petrović, 2012). 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 deemulzivnih svojstava, on takođe hidrolizira u SO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 (Petković, Kovač, Petković, 2011).

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.

## MATERIJALI I METODE

U eksperimentalnom dijelu rada testirana je kompatibilnost ulja iz vodne turbine formulisanog sa klasičnom bazom i paketom aditiva i novog turbinskog ulja, a koje je formulisano sa bespepelnim paketom aditiva i smješom baznih ulja (grupe II i III). U postupku formulacije novih turbinskih ulja od baznog ulja (bazno ulje grupe II/III) viskozne gradacije ISO VG 68 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 (ISO 8068:2006).

## MINERALNA BAZNA ULJA

Mineralna bazna ulja dobivaju se različitim postupcima obrade frakcija sirove nafte, a mogu se podijeliti na konvencionalna, hidrorafinirana, hidrokrekirana i hidroizome-rizirana. Prema dominantnom strukturnom sastavu nafte iz koje su dobivena, mineralna bazna ulja se dijele na naftenska bazna ulja i parafinska bazna ulja. Američki institut za naftu API (American Petroleum Institute), bazna ulja klasifikuje u šest osnovnih grupa zavisno od indeksa viskoznosti, sadržaja zasićenih ugljovodonika i sumpora (Petković, Petković, Dugić, Maksimović, 2007). U tabeli 1 prikazana je klasifikacija baznih ulja po API.

Tabela 1. 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 i bazno ulje ultra visokog indeksa viskoznosti (UHVI), tj. iznad 130. Dok Rafineriju ulja Modriča ima svoje oznake hidrokrekovanih baznih ulja u odnosu na kinematsku viskoznost na 100°C i NOACK test (test isparenja na 250°C), kao što je prikazano u tabeli 2.

Tabela 2. Fizičko-hemijske karakteristike HC baznih ulja grupe II i grupe III

FIZIČKO-HEMIJSKE OSOBINE	METODA	Grupa II			Grupa III		
		HC - 3	HC - 4 L	HC - 4	HC - 5	HC - 6	HC - 7
Viskoznost na 100 °C , mm <sup>2</sup> /s	ISO 3104	2,8-3,5	3,6-4,5	3,8-4,5	4,6-5,5	5,6-6,4	6,5-7,2
Viskoznost na 40 °C , mm <sup>2</sup> /s	ISO 3104	12-14	15-19	17-22	22-30	30-39	36 - 45
Indeks viskoznosti	ISO 2902	90 - 100	110-120	110-120	>120	>120	125
Tačka paljenja, min. °C	ISO 2592	180	205	210	230	240	250
Tačka tečenja, max. °C	ISO 3016	-15	-12	-9	-9	-6	-5
Boja, max. ASTM	ISO 2049	1,0	1,5	1,5	1,5	2,0	4,0
Sadržaj sumpor, max. ppm	ISO 20847	50	100	50	50	100	100
NOACK, max, % m/m	DIN 51581	-	22	17	10	7,0	6,0

Glavne fizičko-hemijske karakteristike baznih ulja grupe II i grupe III prikazane su u tabeli 2, a koja će se koristiti u formulaciji novog turbinskog ulja viskozne gradacije ISO VG 68.

Tabela 3. Fizičko-hemijske karakteristike baznog ulja grupe II i grupe III za formulaciju turbinskog ulja

R. br.	Fizičko-hemijske karakteristike	Šifre uzoraka baznih ulja			
		Metoda	SN 500	HC 6	
1	Viskoznost na 40°C, (mm <sup>2</sup> /s)	ISO 3104	90,06	32,77	
2	Viskoznost na 100°C, (mm <sup>2</sup> /s)	ISO 3104	10,17	5,93	
3	Indeks viskoznosti	ISO 2909	92	127	
4	Sadržaj sumpora, %m/m	ISO 8754	0,37	0,0026	
5	Tačka tečenja, °C	ISO 3016	-9	-7	
6	Koks, (%m/m)	ISO 6615	<0,01	<0,01	
7	Pepeo oksidni, (%m/m)	ISO 6245	<0,001	<0,001	
8	Boja, (ASTM)	ISO 2049	3,0	0,5	
9	Kbr, (mgKOH/g)	ISO 6618	0,01	0,006	
10	Izdvajanje vazduha (SIV) na 50°C, (min.)	ISO 9120	5,0	1,5	
11	Deemulzivnost, min. (U:V:E)	ISO 6614	18 (40:40:0)	2 (40:40:0)	
12	Pjenušanje: faza I na 24°C faza II na 93,5°C faza III na 24°C, (ml)	ISO 6247	50/0 20/0 50/0	130/0 30/0 140/0	
13	IR sastav	Ca, % m/m	IEC 590	6,43	4,34
		Cp, % m/m	IEC 590	49,62	68,18
		Cn, % m/m	IEC 590	43,95	27,48

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika baznih ulja vidi se da uzorak označen sa šifrom HC 6 ima visok indeks viskoznosti, dobra deemulzivna svojstva, dobra svojstva pjenjenja, dobru sposobnost izdvajanja vazduha, nizak sadržaj sumpora i aromata (Petković, 2014).

Tabela 4. Oksidaciona stabilnost baznog ulja grupe II i grupe III

R. br.	Fizičko-hemijske karakteristike	Šifre uzoraka baznih ulja		
		Metoda	SN 500	HC 6
1	TOP I, (%m/m)	IP 306	0,07	0,18
2	TOP K, (%m/m)	IP 306	0,72	1,35
3	Viskoznost na 40°C nakon IP 48, (mm <sup>2</sup> /s)	ISO 3104	64,74	95,54
4	Sadržaj koksa nakon IP 48 (%m/m)	IP 48	1,27	1,07
5	Kbr nakon IP 48, (mgKOH/g)	ISO 6618	4,69	10,15
6	A1710 cm <sup>-1</sup> nakon IP 48, cm <sup>-1</sup>	IEC 60590	0,61	1,548
7	Promjena viskoznosti na 40°C nakon IP 48, Δv	IP 48	1,39	2,64
8	Promjena sadržaja koksa nakon IP 48, Δc	IP 48	0,10	1,07

Međutim, oksidacionu stabilnost baznog ulja HC 6 prema IP 306 (tj. TOP I i TOP K) testu je nešto lošija u odnosu na bazno ulje SN 500 (bazno ulje grupe II). Rezultati testa IP 48 pokazuje visoku promjenu viskoznosti kao i relativno visok sadržaja koksa. Ovo su tipične karakteristike za bazna ulja grupe III, 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 Sokolović, 1998).

## METODE ISPITIVANJA OKSIDACIONE STABILNOSTI I HIDROLITIČKE STABILNOSTI TURBINSKIH ULJA

Za ispitivanje efikasnosti korišćenog aditiva i smješe baznog ulja (grupe I, II i III) u formulaciji turbinskih ulja korišćene su sledeće ispitna metoda za procjenu oksidacione stabilnosti: IP 280 (CIGRE test), IP 280 (modifikovana metoda), ASTM D 943 (TOST test) i ASTM D 2272 (RPVOT) (ASTM D 2272-14a).

### 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 naftenat 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), (IP 280:1999).

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

$$VA(mgKOH / g) = \frac{Ax5,61xM}{25} \quad (1)$$

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:

$$SA(mgKOH / g) = \frac{Ax5,61xM}{5} \quad (2)$$

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:

$$S(\%m / m) = \frac{(a + b)}{25} x100 \quad (3)$$

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

$$TOP(\%m / m) = \frac{180(SA + VA)}{561} + S \quad (4)$$

U ovom radu je korišćena i modifikovana metoda IP 280, tj. uzorci su ispitivani bez prisustva katalizatora (Cu - naftenat i Fe - naftenat), dok su ostali uslovi testa bili nepromijenjeni.

### **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 (ASTM D 943-18).

### **Ispitivanje hidrolitičke stabilnosti turbinskih ulja**

Hidrolitičke stabilnosti podrazumijeva 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, a nerastvorni dio se vaga. Zatim se mjeri promjena na pločicama od bakra, određuje se promjena viskoznosti i kiselinog broja uzorka, kao i promjena kiselosti vodenog sloja (ASTM D 2619-09, 2014).

### **Test rđanja, ASTM D 665**

Test rđanja se provodi na uzorak turbinskog ulja od 300 (ml) u koji se dodaje 30 (ml) destilovanom vodom 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  $1000 \pm 50$  (o/min.) provodi na temperaturi od  $60 \pm 1$  (°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 (ASTM D 665-14e1).

## **REZULTATI I DISKUSIJA**

Uzorak novog turbinskog ulja pripremljen je od smješe baznih ulja (bazno ulje grupe II i III) i paketa aditiva pod jedinstvenim uslovima tj. smješa baznih ulje je prvo zagrijavano do temperature od 60°C uz miješanje (1200 rpm), a zatim je dodan aditiv sa odgovarajućim učešćem. Dakle, u prvom dijelu rada pripremljena su dva uzorka turbinskih ulja, i to:

- uzorak sa šifrom TU - VT (uzorak turbinskog ulja iz sistema – vodne turbine), klasična formulacija;
- uzorak sa šifrom TU-1 VG 68 (pripremljen je od baznog ulja Grupa II i baznog ulja Grupe III, a zatim aditivirano sa odgovarajućom koncentracijom aditiva (preporučena koncentracija od strane proizvođača aditiva) - nova generacija;

Zatim su izvršena fizičko-hemijska ispitivanja, a dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 5. Iz tabele 6 se uočava da turbinsko ulja (TU–VT) ima loša funkcionalna svojstva prvenstveno deemulzivnosti i sklonost prema pjenjenju i formiranju stabilne pjene.

Tabela 5. Osnovne Fizičko-hemijske karakteristike turbinskih ulja viskozne gradacije ISO VG 68

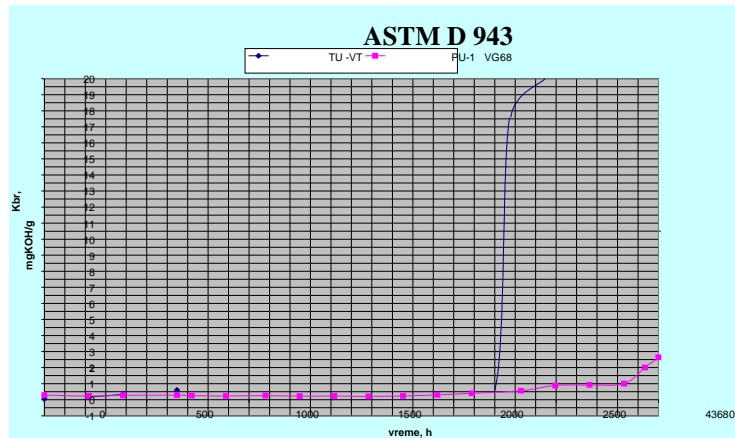
R. br.	Fizičko-hemijsk karakteristike	Metode	Zahtjev ISO 8068	Šifre uzoraka	
				TU-1, VG 68	TU - VT
1	Viskoznost na 40°C, (mm <sup>2</sup> /s)	ISO 3104	61,2 -74,8	66,16	63,03
2	Viskoznost na 100°C, (mm <sup>2</sup> /s)	ISO 3104	-	8,60	8,33
3	Indeks viskoznosti	ISO 2909	90	101	101
4	TOST test, sati do 2 (mgKOH/g)	ASTM D 943	2500	3834	2350
5	Test rđanja, 4 (h)	ASTM D 665	prolazi	prolazi	neprolazi
6	Voda po KF, (ppm)	ISO 12937	200	75	130
7	Kbr, (mgKOH/g)	ISO 6618	-	0,20	0,15
8	Deemulzivnost (U:V:E), (min.)	ISO 6614	(40:40:0) 30 min.	(40:40:0) 5 min.	(40:27:13) 45 min.
9	Pjenušanje: faza I na 24°C faza II na 93,5°C faza III na 24°C, (ml)	ISO 6247	450/0 50/0 450/0	100/0 50/0 200/0	490/5 150/0 540/5
10	Sadržaj inhibitora, (% m/m)	IEC 60666	-	0,33	0,38
11	SIV na 50 (°C), (min.)	ISO 9120	6	4,4	6,6
12	RPVOT, (min.)	ASTM D 2272	Navodi se	675	325

Tabela 6. TOST test za korišćeno (TU-VT) i formulisano turbinsko ulje (TU-1 VG 68)

Šifre uzoraka					
TU-VT		TU-1 VG 68			
vreme (h)	Kbr (mgKOH/g)	vreme (h)	Kbr (mgKOH/g)	vreme (h)	Kbr (mgKOH/g)
0	0,23	0	0,20	1752	0,31
480	0,39	216	0,20	1920	0,34
816	0,57	384	0,28	2088	0,65
984	0,61	648	0,28	2328	0,75
1152	0,73	720	0,28	2496	0,74
1320	0,86	888	0,28	2664	0,75
1512	1,15	1080	0,28	2832	0,75
1848	1,33	1248	0,27	3000	1,06
2184	1,86	1416	0,28	3881	2,27
<u>2350</u>	<u>2,00</u>	1584	0,27	<u>3834</u>	<u>2,00</u>

Na Slici 2 prikazane su oksidaciona krive TOST testa za korišćeno turbinskog ulja (TU-VT) odnosno za formulisano turbinsko ulje (TU-1 VG 68) od baznih ulja grupa II i grupe III i odgovarajućeg aditiva (PA).

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika korišćenog turbinskog ulja (TU-VT) viskozne gradacije ISO VG 68 uočava se da ulje ne odgovara zahtjevima navedenim u specifikacijama za turbinska ulja te se može tretirati kao korišćeno ulje, (Tabela 4 i 5). Primjenom standardnog testa laboratorijskog ispitivanja tj. CIGRE testa uočava se visok sadržaj ukupnih kiselina, kao i visok sadržaj taloga.



Slika 2. Oksidacione krive za turbinsko ulja (TU-VT) i (TU-1 VG 68)

Praćenjem testa oksidacione stabilnosti metodom IP 280 uočava se da turbinsko ulje nove generacije bitno poboljšava oksidacionu stabilnost ulja iz sistema (TU-VT) kada se nađu u odgovarajućoj smješi. Standardni TOST test pokazuje da uzorak korišćenog turbinskog ulja (TU-VT) vrijednost kiselinskog broja od 2 (mgKOH/g) dostiže za 2350 (h), što ukazuje na početak „potrošnje“ inhibitora oksidacije, (Slika 2). Takođe, korišćenjem TOST testa vidi se da formulisano turbinska ulje (TU-1 VG 68 ulje nove generacije) ima visoku oksidacionu stabilnost, jer je vrijeme dostizanja vrijednosti kiselinskog broja od 2 (mgKOH/g) iznad propisanih relevantnih specifikacija npr. prema ISO 8068 (Slika 2). 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 660 do 545 min. Takođe je evidentno da formulisano turbinska ulje (TU-1 VG 68, ulje nove generacije) ima dobru oksidacionu stabilnost prema RPVOT testu.

U drugom dijelu rada nastojali smo da kao proizvođači turbinskih ulja pokušamo da odgovorimo na mogući zahtjev kupca da mu po narudžbi isporučimo ulje nove 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). Dakle, pripremljena je smješa četiri uzorka turbinskih ulja viskozne gradacije ISO VG 68, i to:

- uzorak sa šifrom TU-5 (pripremljen je sa 95,0 % m/m novog turbinskog ulja TU-1 VG 68 i 5,0 %m/m uzorka TU-VT);
- uzorak sa šifrom TU-6 (pripremljen je od 93,0 %m/m novog turbinskog ulja TU-1 VG 68 i 7,0 %m/m uzorka TU-VT);
- uzorak sa šifrom TU-7 (pripremljen je od 92,0 %m/m novog turbinskog ulja TU-1 VG 68 i 8,0 %m/m uzorka TU-VT);
- uzorak sa šifrom TU-8 (pripremljen je od 90,0 %m/m novog turbinskog ulja TU-1 VG 68 i 10,0 %m/m uzorka TU-VT);

Zatim su izvršena fizičko-hemijska ispitivanja, a dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 7. Iz tabele 7 je vidljivo da je kompatibilnost ulja (klasično ulje iz sistema i laboratorijski razvijena novom formulacija (TU-1 VG) dokazana na uzorcima TU-5, TU-6 i TU-7 prema svim zahtijevanim fizičko-hemijskim karakteristikama (npr. ISO 8068, L – TSA i L-TGA).

Analize kompatibilnosti dva turbinska ulja prikazane u tabeli 6 (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).

Tabela 7. Fizičko-hemijske karakteristike formuliranih turbinskih ulja u odnosu na zahtjeve standarda ISO 8068, L – TSA i L-TGA

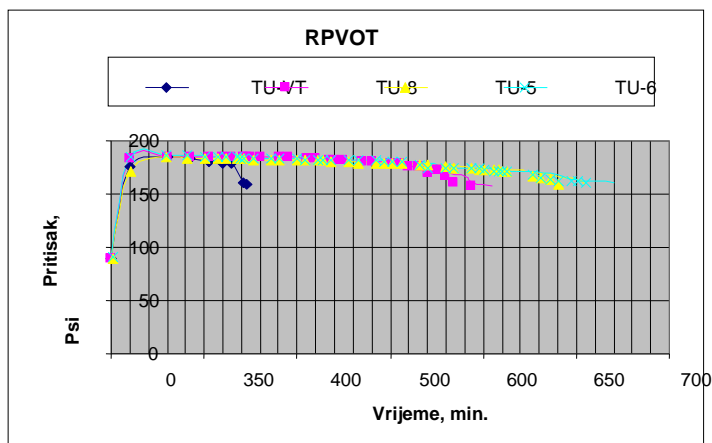
R. br.	Fizičko-hemijske karakteristike	Šifre uzoraka			
		TU-5	TU-6	TU-7	TU-8
1	Kinematika viskoznost na 40 °C, (mm <sup>2</sup> /s)	65,57	65,79	65,79	65,67
2	Kinematika viskoznost na 100 °C, (mm <sup>2</sup> /s)	8,584	8,574	8,581	8,581
3	Indeks viskoznosti	101	101	101	101
4	Tačka tečenja, (°C)	-7	-7	-7	-7
5	Tačka paljenja: otvorena posuda, (°C)	240	240	238	235
6	Kbr, (mgKOH/g)	0,20	0,20	0,20	0,20
7	Pjenušanje: faza I na 24°C faza II na 93,5°C faza III na 24°C, (ml)	150/0 50/0 240/0	230/0 50/0 250/0	250/0 50/0 440/0	660/5 140/0 600/5
8	SIV na 50°C (min.)	4,4	4,8	5,1	5,8
9	Odvajanje vode: na 54°C do 3 ml (min.) (U:V:E)	23 (40:40:0)	25 (40:40:0)	30 (40:37:3)	40 (40:30:10)
10	Zastita od rđanja 4 (h)	prolazi	prolazi	prolazi	prolazi
11	RPVOT, min.	660	657	648	645
12	Oksidaciona stabilnost; - TOP K, (%m/m), - talog, (% m/m),	0,21 0,10	0,35 0,21	0,43 0,28	0,65 0,54

Analizom dobijenih rezultata (Tabela 5, 6 i 7) uočava se da novo turbinsko ulje (TU-1 VG 68) sa novim aditivom ispunjava sve uslove definisane specifikacijom ISO 8068. Ako se ovo ulje pomiješa sa uljem iz sistema (TU-VT) u koncentraciji do 9 %m/m, 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. Dobijeni rezultati CIGRE testa su u parcijalnom obliku prikazani u tabeli 8, a gdje se vidi da se sa učešćem aditiva (nova generacija) postižu zadovoljavajuće karakteristike turbinskih ulja.

Tabela 8. CIGRE test za lab. namiješana turbinska ulja (TU-5, TU-6, TU-7 i TU-8)

R. br.	Fizičko-hemijske karakteristike	Šifre uzoraka			
		TU-5	TU-6	TU-7	TU-8
1	- isparljive kiseline, VAI (mgKOH/g)	0,10	0,12	0,19	0,32
2	- isparljive kiseline, VAK (mgKOH/g)	0,15	0,18	0,20	0,22
3	- rastvorljive kiseline, SAI (mgKOH/g)	0,18	0,23	0,36	0,40
4	- rastvorljive kiseline, SAK (mgKOH/g)	0,20	0,27	0,30	0,39
5	- ukupni talog, SI (% m/m)	0,02	0,06	0,16	0,34
6	- ukupni talog, SK (% m/m)	0,10	0,21	0,28	0,54
7	- ukupni oksidacioni produkti, TOP I (% m/m)	<b>0,10</b>	<b>0,21</b>	<b>0,38</b>	<b>0,44</b>
8	- ukupni oksidacioni produkti, TOP IK (% m/m)	<b>0,21</b>	<b>0,35</b>	<b>0,43</b>	<b>0,65</b>

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



Slika br.3 Oksidacione krive za korišćeno turbinsko ulje (TU-VT) i turbinska ulja (TU-5, TU-6, TU-7 i TU-8) prema RPVOT-u

U tabeli 9 prikazani su dobiveni rezultati hidrolitičke stabilnosti ispitivanih uzoraka turbinskih ulja.

Tabela 9. Hidrolitičke stabilnosti za korišćeno turbinsko ulje (TU-VT) i smješe turbinskih ulja

R. br.	Fizičko-hemijske karakteristike		Šifre uzoraka				
			TU VT	TU-5	TU-6	TU-7	TU-8
1	Viskoznost na 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	0h	63,030	65,575	65,795	65,788	65,667
		nakon 48h	62,490	65,375	65,535	65,508	65,337
		promjena	0,54	0,20	0,26	0,28	0,33
2	TAN ulja, (mgKOH/g)	0h	0,15	0,20	0,20	0,20	0,20
		nakon 48h	0,05	0,16	0,16	0,15	0,14
		promjena	0,10	0,04	0,04	0,05	0,06
3	Kbr vode, (mgKOH/25g)		0,091	0,067	0,156	0,156	0,186
4	Gubitak Cu, (mg/cm <sup>2</sup> )		0,0002	0,004	0,005	0,006	0,008
5	Sadržaj taloga, (%m/m)		0	0	0	0	0,30
6	Izgled Cu pločice (ASTM D 130), klasa	0 h	1a	1a	1a	1a	1a
		nakon 48 h	1a	1a	1a	1b	1b

Rezultati ispitivanja hidrolitičke stabilnosti metodom ASTM D 2619 novog turbinskog ulja (TU-5, TU-6 i TU-7) pokazuju da novo turbinsko ulje formulirano od baznog ulja (grupe II i III) 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, ako se iz bilo kojih razloga dođe do miješanja sa korišćenim uljem u koncentraciji do 9 %m/m.

Međutim, ako se ovo ulje (TU-1 VG 68) pomiješa sa 10 %m/m uljem (TU-VT) 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 (TU-7) je karakteristična pojava taloga.

Rezultati testa rđanja (proveden u skladu sa metodom ASTM D 665 A) na formulisanim turbinskim uljima (TU-5, TU-6, TU-7 i TU-8) pokazuju 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 klasičnom tehnologijom odnosno novom tehnologijom kao i njihove smješe) su zadovoljila (prošla) test na rđu.

## ZAKLJUČCI

Definisanje mogućih rizika, pravilno upravljanje i kontrola nad njima neophodno je za uspjeh samog posla. Svaka zamjena ulja u turbinskom sistemu, kao i dolijevanje ulja nosi sa sobom određene rizike. Test kompatibilnosti uljnih smješa postaje neophodna analiza koja doprinosi pravilnom donošenju odluke. Ukoliko su ulje u sistemu i novo ulje kompatibilni, u praksi ne bi trebalo da bude problema ukoliko novo ulje dolijevamo u sistem. Ako se testovima pokaže da su ulja nekompatibilnost neophodno je prilikom prelaska na novi fluid-novo ulje, staro ulje ispuštiti, isprati sistem i napuniti ga novim uljem. Na osnovu rezultata ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika možemo zaključiti da se sa učešćem od 9 (%m/m) korišćenog turbinskog ulja postiže zadovoljavajuća sposobnost otpuštanja vazduha, dobre deemulzione karakteristike, dobra oksidacionu stabilnost, niži kiselinski broj,...). Rezultati ispitivanja hidrolitičke stabilnosti metodom ASTM D 2619 potvrđuju efikasnost ispitivanog paketa aditiva kao i izbora smješe turbinskih ulja. Klasične formulacije turbinskih ulja (korišćeno) u smješi (učešće od 10 %m/m) sa turbinskim uljima nove generacije pokazuju nekompatibilnost i nepovratno negativno utiču na bitne fizičko-hemijske karakteristike turbinskog ulja.

## LITERATURA

- Petković, M., Dugić, P., Petković, V., Maksimović, M., i Petrović, Z. (2018). HC bazna ulja u formulaciji turbinskih ulja nove generacije, Savjetovanje energetičara, Energetika, Zlatibor.
- Petković, M., Dugić, P., Petković, V., Maksimović, M., i Petrović, Z. (2012). Rerafinacija korišćenog turbinskih ulja viskozne gradacije ISO VG 3, Savjetovanje energetičara, Energetika, Zlatibor.
- Petković, V., Kovač, O., Petković, M. (2011). Prednost HC ulja u formulaciji turbinskih ulja, GOMA – POREČ.
- Petković, M., Petković, V., Dugić, P., Maksimović, M. (2007). Regeneracija korišćenog turbinskog ulja sa domaćim adsorbensom, Savjetovanje energetičara, Energetika. Zlatibor.
- Petković, M. (2014). *Mogućnost korišćenja rerafinisanih industrijskih ulja u proizvodnji industrijskih maziva*. Magistarski rad. Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, BiH.
- Petroleum products and lubricants — Inhibited mineral turbine oils — Determination of oxidation stability, IP 280:1999
- Sokolović, M.S. (1998). Tehnologija proizvodnje i primena tečnih maziva, TMF Novi Sad.
- Specification for lubricating oils for turbines, ISO 8068:2006
- Standard Practice for Evaluating Compatibility of Mixtures of Turbine Lubricating Oil ASTM D 7155-11
- Standard Test Method for Oxidation Characteristics of Inhibited Mineral Oils, ASTM D 943-18
- Standard Test Method for Hydrolytic Stability of Hydraulic Fluids (Beverage Bottle Method), ASTM D 2619-09(2014)
- Standard Test Method for Oxidation Stability of Steam Turbine Oils by Rotating Pressure Vessel, ASTM D 2272-14a
- Standard Test Method for Rust-Preventing Characteristics of Inhibited Mineral Oil in the Presence of Water, ASTM D 665-14e1.

## INFLUENCE OF VARIOUS TURBIN OIL FORMULATIONS ON THEIR COMPATIBILITY

Mirko Petković<sup>1\*</sup>, Valentina Petković<sup>1</sup>, Tatjana Mirković<sup>1</sup>, Tatjana Botić<sup>2</sup>, Pero Dugić<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Oil refinery Modrica, *Modriča, Bosnia and Herzegovina*, [pmirko@modricaoil.com](mailto:pmirko@modricaoil.com)

<sup>2</sup> *University of Banja Luka, Faculty of Technology, Banja Luka, Bosnia and Herzegovina*

### ABSTRACT

After the turbine oil life cycle has been completed, it is necessary to replace it. The new generation of turbine oils is formulated with Group II and/or III base oils and a package of ashless additives. Such oils are often incompatible with conventional types of turbine oil. The new oil in the system also has the ability to dissolve residual deposits and varnishes. Replacing turbine oil that has been in the system for a long time or adding new oil to the system therefore has some risks.

This paper will present the results of testing/testing the compatibility of turbine oil (used oil) formulated with a classic base (Group I base oil and additive package) and a new turbine oil formulated with an ashless additive package and a mixture of Group II and III base oils (new generation oil).

**Keywords:** turbine oil, additives, base oil, deposit, varnish, compatibility.