

可生物降解润滑剂的研究

武雅丽¹, 姚硕强²

(1. 长安大学 信息工程学院, 陕西 西安 710064; 2. 西安科技学院 机械工程系, 陕西 西安 710064)

摘要: 论述了可生物降解润滑剂的研究意义及生物降解性、生物降解润滑剂的定义, 介绍了生物降解性及生态毒性试验法, 对具有生物降解性润滑剂的基础油进行了初步研究, 认为以植物油作基础油的润滑剂具有很好的生物降解性。

关键词: 生物降解; 润滑剂; 生态毒性; 基础油; 植物油

中图分类号: TK411+.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-274 X (2002)02-0169-03

润滑剂被广泛用于减少两相对运动的接触表面之间的摩擦和磨损。但是, 在使用过程中由于润滑剂渗透、泄露、溢出和处理不当, 易造成对环境的污染。目前, 全世界使用的润滑剂, 除一部分由机械运动正常消耗掉及部分回收再利用和用作燃料外, 每年大约有 500 万到 1 000 万 t 石油基化学品进入生物圈, 仅欧共体每年就有 60 万 t 润滑剂进入环境。这严重污染陆地、江河和湖泊, 造成自然资源的损失, 影响生态环境和生态平衡^[1]。

在 20 世纪 70 年代末, 国外率先开始“绿色”润滑剂的研究, 到目前为止, 生物降解性润滑剂的种类和数量都有较快的发展。1993 年 3 月, 英国专门召开了“润滑剂与环境”的学术研讨会, 讨论润滑剂的生物降解性问题, 并致力于生物降解性润滑剂的研究与应用^[2]。中国政府也越来越关注润滑剂对环境产生的污染问题, 并且明确规定了地面水中石油类成分含量的质量标准。目前, 国外的生物降解性润滑剂主要有舷外二冲程发动机油、电锯二冲程发动机油、液压油、润滑脂、金属加工用油、齿轮油等, 国内在这方面尚属空白。随着对环境生态问题的重视, 现有的石油基润滑剂必将被可生物降解润滑剂全面取代。因此, 生物降解润滑剂的研究与开发工作迫在眉睫。

1 生物降解性及生物降解性润滑剂

生物降解性的定义很广泛, 如可以解释为大分

子化合物被有机物生化作用后分子的破裂程度。因此, 从一个大分子的小破裂到整个大分子化合物全部降解, 体现了有机物的生物降解能力。用常规的测定分析方法可以比较容易地测定出几个与生物降解相关的因素, 即基础物质损失、水的形成及二氧化碳的产生、氧气耗量、释放的能量(如热能或微生物数量的增加)。显然, 最符合逻辑的表达生物降解性能的途径就是基质损失, 化学上有很多方法来描述它, 如通过萃取进行定量分析、利用计算机对总碳(TOC)及不溶解碳(DOC)的定量分析和使用远红外技术进行定量分析。

生物降解性润滑剂是指在较短的时间内能被活性微生物降解为二氧化碳和水。对润滑油而言, 要符合该种油品的规定性能要求; 对环境而言, 该油品必须是可生物降解的。

环境兼容润滑剂的性能不仅包括生物降解能力, 而且还包括润滑剂的生态毒性^[3]。这是两个不同的方面, 有些有毒物质也可生物降解, 降解后生成非毒性物质, 有些物质降解后的产物比原物质有更强的毒性。因此, 环境兼容润滑剂要求生物降解性要好, 而且生态毒性及毒性累积性要小。

2 生物降解试验法和生态毒性试验法

2.1 生物降解试验法

2.1.1 ECE L-33-T-93 试验方法 它是由 L-33-

收稿日期: 2001-10-01

基金项目: 交通部“九五”行业联合攻关资助项目(95-05-02-05)

作者简介: 武雅丽(1962-), 女, 陕西澄城人, 长安大学副教授, 博士生, 主要从事计算机应用、生物降解润滑材料的研究。

T-82 试验方法发展而来的, L-33-T-82 试验方法是 1982 年建立的暂定试验方法, 1993 年正式确定为 L-33-T-93 试验方法。该方法是针对舷外二冲程发动机油而制定的, 但很快成为润滑油工业的标准, 并且得到欧洲广泛的承认。它是一个相对性生物降解试验, 试验程序是: 在试验瓶中装入润滑剂、营养液和活性污泥细菌, 振荡分散均匀, 在 25℃ 下放置 21 d, 试验结束时, 试瓶用超声波震荡, 并用四氯化碳或 1,1,2-三氯三氟乙烷抽取, 抽取物用红外吸光光度法测定碳氢化合物的残余量, 然后与参考油 DITA (二异十三烷基己二酸酯) 和 WO (白油) 比较。

2.1.2 MITF 法 1973 年, 日本国际贸易和工业部制定的有关化学物质的审查及其制造规则的法律, 是以法律形式规定的生态降解试验方法(化审法), 主要对象是化学物质。其试验程序是: 将试验物质与活性污泥搅拌混合, 在 25℃ 下放置 14 d, 从开始到结束连续测定化学耗氧量(COD) 及对试样的残留量进行分析。参考物为苯胺, 7 d 内生物降解 40% 以上, 试验物质的生物降解大于 60% 为通过。

2.2 生态毒性试验法

2.2.1 半致死量(LD₅₀) 或半致死浓度(LC₅₀) 生态毒性的大小是以 LD₅₀ 或 LC₅₀ 来表示的。LD₅₀ 或 LC₅₀ 是染毒动物半数死亡的剂量(mg/kg) 或浓度(mg/L), 是由动物试验所得的数据经统计处理而得。按照 LC₅₀(mg/L) 进行的化学物质的急性分析共分为 5 级, 见表 1。

表 1 LC₅₀ 毒性分析

Tab. 1 LC₅₀ toxicity analysis mg · L⁻¹

毒性分级	剧毒	高毒	中等毒	低毒	微毒
LC ₅₀	<1	>1	>50	>500	>5 000

环境兼容的润滑剂是易生物降解和 LC₅₀ 或 LD₅₀ 值应大于 100 mg/L, 如果生物毒性累积很低, 在水生类中, LC₅₀ 在 10~100 mg/L 之间也可以接受。

2.2.2 WGK 分类 物质对水生环境影响的毒性分类是以德国的 WGK 为基础的, 是通过水污染分类(WGK) 体系确定物质对水污染的能力。水污染分类的规定是以水污染数值(WEN) 为基础的, WEN 是从配方的推算和从建立的试验方法中测得的毒性值得到的。水污染分类的评价和分类由德国联邦环境部执行, 标准体系由生物降解能力和其他生物累积特性而产生。1991 年中期, 德国有 713 种物质被列为水污染物, 表 2 列出了水污染分类。

表 2 环境兼容润滑剂污染评价(水污染分类)

Tab. 2 Appraisalment for pollution of environmentally friendly lubricants

水污染分类(WGK)	水污染评价	水污染数值(WEN)	水污染物
0	一般无水污染	0~1.9	新一代润滑剂
1	轻微水污染	2~3.9	不含添加剂的矿物油
2	一般水污染	4~5.9	含添加剂的矿物油
3	严重水污染	6	润滑剂, 可水浮化型

3 具有生物降解性润滑剂的基础油

国外对“绿色”润滑剂的研究主要包括润滑剂基础油、添加剂和生物降解性试验的研究。基础油是影响润滑剂生物降解性能的决定因素, 作为润滑剂的基础油有矿物油、合成油(合成酯、合成烃)和植物油, 一般基础油在润滑剂中约占 95%。以矿物油做基础油的润滑油已经达到很高的技术水平, 但它直接污染水和土壤, 而且生物降解性差, 能长期留在水和土壤中, 对环境造成不良影响, 不宜作为环境兼容润滑剂的基础油^[1]。合成油中的合成烃的生物降解性与矿物油差不多, 合成酯做高性能润滑剂的基础液已经应用了很长时间, 它的热稳定性及低温性能均佳、粘度指数高、粘温性能好, 挥发性很低, 大多数易生物降解, 但价格较高。植物油粘度指数高, 粘温性能好, 抗磨性好, 无毒, 易生物降解, 对环境没有不良影响, 但热氧化稳定性、水解稳定性和低温流动性不好, 价格比矿物油高。国外对可生物降解润滑剂基础油进行了大量研究。表 3 和表 4 列出了几种基础油和合成酯的生物降解性。

根据表中的数据知, 矿物油生物降解性较差, 不适合做环境兼容的润滑剂; 合成烃中的聚 α-烯烃的生物降解性随粘度增加而下降, 40℃ 时的聚 α-烯烃是易生物降解的; 合成酯的生物降解性取决于结构, 多羟基酯、双酯和聚环氧乙烷二醇的生物降解好; 由聚环氧乙烷与聚环氧丙烷共聚的聚亚烷二醇中, 聚环氧丙烷在共聚物中的比例越大, 其生物降解性越差。通常, 易生物降解的化合物是线性、非芳烃和无支链的短链分子。大多数合成酯生物降解性较好, 且毒性较小, 是环境上被广泛接受的液体, 但价格高。植物油的生物降解性好, 粘度指数高, 毒性小, 但它的热氧化稳定性不好, 主要是由于植物油由脂肪酸甘油酯组成, 其脂肪酸有油酸(1 个双键)、亚油酸(2 个双键)和亚麻酸(3 个双键)。一般来说, 油酸含量

越高,亚油酸和亚麻酸含量越低,其热氧化稳定性越好。植物油的缺点可通过精制及化学改质来提高其质量,还可以加添加剂来弥补,并且植物油价格比合

成酯便宜,能从再生资源中获得,因而将取代合成酯。

表3 几种基础油的生物降解性

Tab. 3 Some biodegradability of base oil

基础油种类	生物降解性	基础油种类	生物降解性
矿物油(MO)	约 10~40	菜籽油/天然油脂(RAPE)	70~100
白油(WO)	约 15~45	双酯+聚酯(di+poly)	68~100
聚 α -烯烃(PAO)	约 5~30	聚乙二醇(PEG)	65~100
聚异丁烯(PIB)	约 0~25	线性结构新戊基多元酯	100
氧乙烷/环氧丙烷聚乙二醇(EO/PO)	约 0~25	球形结构新戊基多元酯	2
邻苯二甲酸酯+三苯酯(ph+Tri)	约 5~80	新戊基多元醇混合酸酯(OXE)	94

表4 合成酯的生物降解性

Tab. 4 Biodegradability of compound ester

酯的类型	21 d 的生物降解能力	酯的类型	21 d 的生物降解能力
单酯	91~100	聚合油酸酯	80~100
二元酯	75~100	邻苯二甲酸酯	45~90
多元醇酯	70~100	二聚酸酯	20~80

目前,全世界每年生产 7 000 万吨植物油。高油性向日葵油及低芥酸菜籽油正在被研究作为“绿色”润滑剂基础油。总之,植物油作为“绿色”润滑剂基础油具有无毒性、优良的生物降解性、资源再生能力、价廉、良好的润滑性及高的粘度指数等优点。植物油的不良性能可通过现代种植技术、精致加工得以改进,获得具有更好的热稳定性和氧化稳定性,通过加入适当的降凝剂及助溶剂改进油品的低温流动性。

越来越受到人们的重视。目前,全世界的生物降解润滑剂的产量还不足润滑剂总量的 1%,但增长很快,特别是欧洲更受到重视。德国在 2000 年,生物降解润滑剂增加到总润滑剂量的 10%~15%。然而,我国生物降解润滑剂目前还是空白,因此,我们必须加快进行生物降解润滑剂的研究与开发工作,与环保部门合作,共同开发生物降解润滑剂市场。相信在不久的将来,生物降解润滑剂在我国将会有较快的发展。

4 结 语

由于保护环境意识的增强,可生物降解润滑剂

参考文献:

- [1] 王毓民. 汽车燃料、润滑油及其应用[M]. 北京:人民交通出版社,1994.
- [2] 李 荡. 国内外生物降解润滑剂现状及发展趋势[J]. 石油商技,1997,15(4):20-22.
- [3] 黄文轩. 环境兼容润滑剂的综述[J]. 润滑油,1997,12(4):1-8.
- [4] 李芳芳,董浚修. 可生物降解并对环境无害的润滑剂基础油[J]. 摩擦学,1997,(1):7-10.

(编辑 姚 远)

A research on biodegradable lube oil

WU Ya-li, YAO Wan-qiang

(The College of Information Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: The research purpose of biodegradable lubricant, the definition of biodegradability and biodegradable lubricant is presented. The test method of biodegradability and biotoxicology is described. It also studies the biodegradable base oil basically.

Key words: biodegradable lubricant; biotoxicology; base oil; vegetable oil