

■ www.energy.sintef.no ■

**SINTEF Energiforskning AS**

Postadresse: 7465 Trondheim
Resepsjon: Sem Sælands vei 11
Telefon: 73 59 72 00
Telefaks: 73 59 72 50

www.energy.sintef.no

Foretaksregisteret:
NO 939 350 675 MVA

TEKNISK RAPPORT

SAK/OPPGAVE (tittel)

Organofosfater i hydraulikk- og turbinoljer. Del I: Bakgrunn og teori.

SAKSBEARBEIDER(E)

Bjarne Malvik, Olav Bjørseth

OPPDRAAGSGIVER(E)

NFR/Statoil

TR NR.	DATO	OPPDRAAGSGIVER(E)S REF.	PROSJEKTNR.
TR A6233	2005-12-10	Signy Midtbøe Riisnes	16X432.01
ELEKTRONISK ARKIVKODE		PROSJEKTANSVARLIG (NAVN, SIGN.)	GRADERING
050118113522		Bjarne Malvik <i>Bjarne Malvik</i>	Åpen
ISBN NR.	RAPPORTTYPE	FORSKNINGSSJEF (NAVN, SIGN.)	OPPLAG SIDER
82-594-2943-8		Inge R. Gran <i>Inge R. Gran</i>	17 27
AVDELING	BESØKSADRESSE	LOKAL TELEFAKS	
Energiprosesser	Kolbjørn Hejes vei 1d		

RESULTAT (sammendrag)

Rapporten oppsummerer en del bakgrunnsinformasjon knyttet til hydraulikk- og turbinoljer. Dette omfatter ulike produktgrupper, hvor de anvendes, fordeler og begrensninger. Fokus er rettet mot additiver av organofosfattyten.

Det er videre sett på risiko for dekomponering av både oljer og additiver under drift og hvilke krav som stilles til oljene for å sikre optimal drift av prosessutstyr under krevende forhold.

Bruken av organofosfater som additiv til slike oljer synes å avta. I den grad de benyttes er det i økende grad fokus på de enkelte forbindelsers mulige negative helseeffekter. Tendensen er overgang til varianter som er vurdert å ha lavere risiko for å gi helseskader.

STIKKORD

EGENVALGTE	Olje	Oil
	Organofosfater	Organophosphates

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
1 INNLEDNING	3
2 HVA ER HYDRAULIKK.....	4
3 HYDRAULIKKVÆSKER.....	5
3.1 EGENSKAPER OG KLASSIFISERING	5
3.2 MINERALOLJEBASERTE HYDRAULIKKVÆSKER	7
3.3 BRANNRESISTENTE HYDRAULIKKVÆSKER	8
3.4 POLYOLESTERE.....	9
4 ORGANOFOSFATER	10
5 TURBINER	12
5.1 TURBINTYPER.....	12
5.2 TURBINOLJER	12
6 ADDITIVER TIL HYDRAULIKK- OG TURBINOLJER	14
6.1 KORROSJONSINHIBITORER.....	14
6.2 ANTISLITASJEADDITIVER (ANTI-WEAR).....	14
6.3 OKSIDASJONSINHIBITORER/ANTIOKSIDANTER	15
6.4 SKUMINHIBITORER	16
6.5 TRYKKADDITIVER (EP ADDITIVER)	16
6.6 VISKOSITETSFORBEDRER (VI-FORBEDRER)	16
7 HYDRAULIKK- OG TURBINVÆSKERS STABILITET	18
7.1 GENERELT	18
7.2 FAKTORER SOM BESTEMMER OLJENS LEVETID OG FUNKSJON	18
7.3 TERMISK NEDBRYTNING.....	19
7.4 OKSIDASJON	21
7.5 HYDROLYSE.....	21
7.6 KATALYSE	22
7.7 MIKROBIELL OMDANNING	23
8 LITTERATUR	24
VEDLEGG 1:	25
AKTUELLE STANDARDER FOR TESTING AV HYDRAULIKK- OG TURBINOLJER	25
VEDLEGG 2:	26
STRUKTURFORMLER FOR ORGANOFOSFATER	26

1 INNLEDNING

Diverse oppslag i media, bl. annet om akutte sykdomstilfeller hos flygere, har rettet oppmerksomheten mot eksponering for hydraulikk- og turbinoljer som inneholder organofosfater (OF, på engelsk forkortet OP). Det er stilt spørsmål om mulige sammenhenger mellom eksponering for smøremidler som inneholder OF og sykdomstilfeller med nevrotoksiske symptomer, inklusive utvikling av multippel sklerose. Oljearbeidernes fellessammenslutning (OFSA), så en mulig sammenheng mellom bruken av OF-holdige hydraulikk- og turbinoljer og enkelte rapporterte sykdomstilfeller fra offshorebransjen. Omfattende oppslag i media våren 2003 førte etter hvert til at saken ble tatt opp i Stortingets spørretime i slutten av mai samme år. I begrunnelsen for spørsmålet uttales bl. annet:

”I en rapport fra SFT i 1979 ble det, i følge Dagbladet, slått fast at organofosfater i hydraulikkoljer kan føre til lammelser på mennesker. Giftstoffene finnes bl.a. i hydrauliske oljer, hydrauliske væsker, som mykningsmiddel i kunststoffer og som tilsetning i maling, lakk og PVC. Rapporten trekker, fremdeles i følge Dagbladet, spesielt fram organofosfatet trikresylfosfat som er meget giftig for mennesker, og som kan føre til lammelser og død ved inntak av store doser. I rapporten ser forskerne behovet for å kartlegge forbruk og faren for eksponering blant mennesker. Denne anbefalingen er aldri blitt tatt til følge. Mange arbeidstakere er blitt og blir fortsatt utsatt for påvirkning av disse stoffene. Arbeidstilsynet har nå bedt Statens Arbeidsmiljøinstitutt (STAMI) utrede omfanget av de giftige organofosfatene, som til Dagbladet uttaler at de skal rapportere tilbake til Arbeidstilsynet når de har dannet seg et bilde av situasjonen.”

Organofosfater er en stor gruppe kjemikalier med ulik sammensetning og egenskaper, de første ble syntetisert i 1850. Fellesnevneren er fosfatgruppen. De produseres i utgangspunktet ved en reaksjon mellom alkoholer, fenoler eller epoksider og fosforoksidklorid (POCl_3). Anvendelsesområdet kan være flammehemmere, slitasjehemmere i smøreoljer (hydraulikk- og turbinoljer), myknere i plast, additiver til lim/maling, trepreservering, plantevernmidler/insektmidler og stridsgasser (Sarin, Tabun). Strukturformler for enkelte forbindelser fra noen av disse gruppene er vist i vedlegg 2.

Som insektmidler ble de benyttet allerede på 1930-tallet. Tyskerne utviklet OF- baserte stridsgasser under 2. verdenskrig. De virker som cholinesterasehemmere og påvirker følgelig nevromuskulære signaler. Ikke alle typer organofosfater har nevrotoksisk virkning. Tri ortho kresylfosfat (TOCP), en isomer av Trikresylfosfat (TCP) som kan forekomme som additiv til smøreoljer, er ikke en cholinesteraseinhibitor. Den kan imidlertid gi OPIDN (Organophosphorus ester-induced delayed neuropathy).

STAMI's rapport ”Vurdering av helseeffekter ved eksponering for hydraulikkoljer/væsker og turbinoljer” ble oversendt departementet 16. mai 2003.

I juni 2003 ble det hos Oljedirektoratet i Stavanger avholdt en konsensusmøte om temaet. Møtet er rapportert i SINTEF rapport STF38 A03417.

2 HVA ER HYDRAULIKK

Ordet hydraulikk kommer fra det greske ordet for vann og rør. Det er følgelig ingen stor overraskelse at de første hydraulikkvæsker var rent vann. Vann er et meget velegnet medium til å overføre kraft fra et sted til et annet gjennom et rør eller en hydraulikkslange. Begrensningene ligger imidlertid i at vann fryser ved 0 °C, koker ved 100 °C og at korrosjonsskadene kan bli betydelige.

Utover det å kunne overføre kraft er det imidlertid en del andre egenskaper som en god hydraulikkvæske må besitte. Industrielle behov har styrt utviklingen av væsker med ulike egenskaper. Dette har endt opp i det store utvalget av væsker som er tilgjengelig for hydraulisk anvendelse i dag.

Joseph Bramah bygget det første kjente hydrauliske system i 1795. Det benyttet vann som hydraulisk medium. Først i 1910 ble de overlegne smøreegenskapene til mineraloljer påkrevet på grunn av en ny pumpekonstruksjon av Armstrong, Williams & James.

Det var imidlertid gjennom utviklingen av et oljeresistent syntetisk pakningsmateriale (elastomer av nitril gummi) på 1930 tallet, at det ble mulig med en overgang til hydrauliske systemer som var fullt konkurransedyktige med mekaniske og elektriske kraftoverføringer.

I bestrebelsene på å oppnå økt effektivitet ble det nødvendig med høyere arbeidstrykk. Dette førte igjen til høyere temperatur i væskene, med påfølgende behov for væsker som tålte høye temperaturer. Omkring 1940 ble de første oljene som inneholdt additiver for å hindre oksidativ nedbrytning og korrosjon lansert.

I 1950 kom de første brannresistente væsker. Disse var vannbaserte. Siden er det utviklet flere typer brannresistente syntetiske væsker, bl. annet basert på OF.

3 HYDRAULIKKVÆSKER

3.1 EGENSKAPER OG KLASSIFISERING

Hydraulikk anvendes innen ulike områder og under ulike betingelser. Væskene som benyttes må derfor dekke mange funksjoner. De primære funksjoner omfatter følgende egenskaper:

- Overføring av trykk og bevegelsesenergi. Dette er hovedfunksjonen til hydraulikkvæsker. Væskene må flyte lett og være inkompressible.
- Smøremiddel
 - Redusere slitasje på glidende flater
 - Redusere friksjon
 - Beskytte komponenter mot korrosjon
 - Forlenge levetiden til maskineriet
- Kjøling, dvs. væsken må ha evne til å lede bort varme
- Fungere ved varierende temperaturer
- Tetting. I mange hydraulikksystemer, som for eksempel kontrollventiler, opereres det med så små klaringer mellom bevegelige deler at pakninger ikke benyttes. I slike tilfeller er det væsken som er forseglingen mellom høytrykks- og lavtrykkssiden.

Sekundære egenskaper skal sikre:

- Stabilitet mot aldring
- Termisk stabilitet
- Inaktivitet overfor materialer som kommer i kontakt med væsken
- Kompatibilitet med metaller og elastomere (pakningsmaterialer)
- God luft separasjon
- Lav skumming
- Gode filtreringsegenskaper
- God vannutskilling (water release)
- God skjærkraft stabilitet

Tertiære egenskaper:

- Lav fordamping, dvs. lavt damptrykk
- Lav toksisitet
- Økologisk sikker
- Lite brennbare

Sterkt forenklet kan hydraulikkvæsker og systemer deles inn i to hovedgrupper:

- Vannholdige væsker
- Oljebaserte væsker

De oljebaserte kan igjen deles inn i mineraloljer og syntetiske oljer. Vanlige brukte syntetiske oljer er:

- Polyalfaolefiner
- Polyolestere

- Fosfatestere
- Polyalkylenglykoler
- Silikoner/silikatestere
- Halogenerte oljer

Syntetiske oljer ble først introdusert på det sivile markedet i begynnelsen av 1970-årene. Prosessen med å utvikle syntetiske oljer ble oppfunnet allerede under 2. verdenskrig. Det ble tidlig erfart at syntetiske oljer hadde bedre egenskaper enn mineralske, særlig på temperatursiden. På grunn av høyere produksjonskostnader ble de i den første tiden hovedsakelig benyttet som smøreolje i militære fly.

Syntetiske oljer vil være mer homogene enn mineraloljer, det vil si de har en mer ensartet molekyloppbygging. Når det gjelder bruksegenskaper har de syntetiske følgende fortrinn:

- Bedre flyteegenskaper ved lave temperaturer
- Mer stabile ved høye temperaturer
- Viskositeten påvirkes mindre av temperaturendringer
- Lav fordamping (mindre forbruk)
- Lavere friksjon
- Mer oksidasjonsstabile (tåler høyere temperatur lengre, dvs. lengre levetid/skiftintervall)

Ulemper ved syntetiske oljer kan være dårligere løselighet overfor additiver og at de er mer aggressive overfor enkelte pakningsmaterialer og maling. En annen begrensning er blandbarheten med andre oljer.

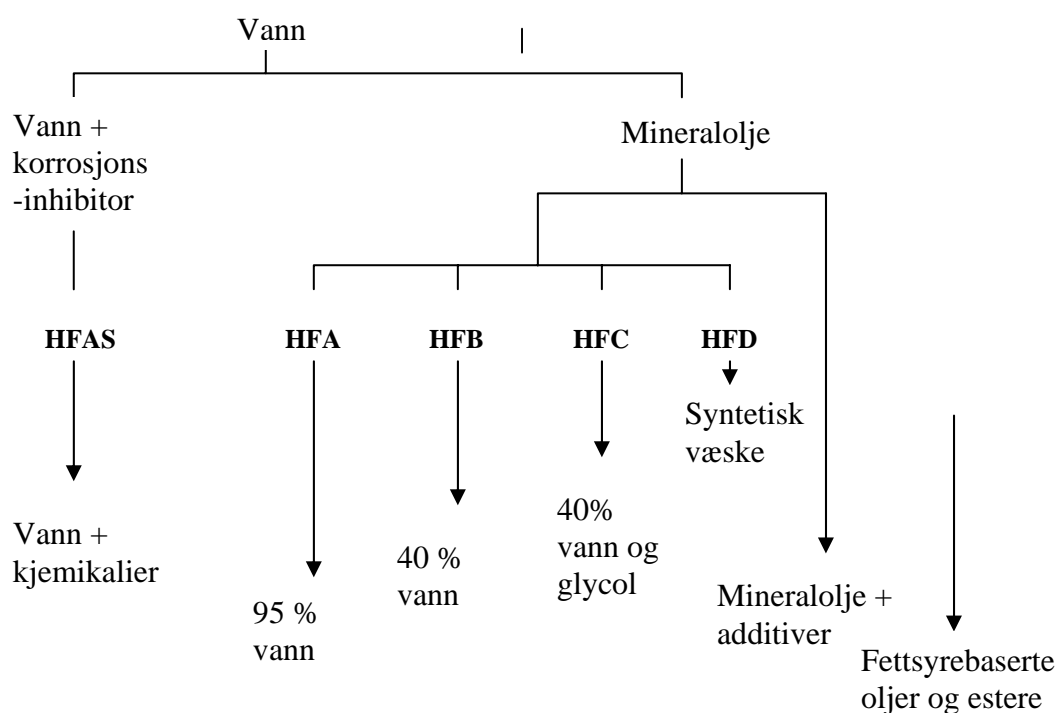


Fig. 1: Utvikling av hydrauliske medier. (kilde: Peter K. B. Hodges, Hydraulic Fluids.)

Klassifisering og koding av ulike væsketyper er foretatt gjennom ISO 6734 og DIN 51 502. De to standardiseringsorganisasjonene benytter noe forskjellige benevnelser.

Tabell 1: Klassifisering av ulike hydraulisk væsker i henhold til ISO 6734 og DIN 51 502.

Beskrivelse av oljen	ISO	DIN
Ren mineralolje (ingen additiver)	HH	H
Type HH + oksidasjon/korrosjons inhibitor	HL	H-L
Type HL + antislitasje	HM	H-LP
Type H-LP + detergent	-	HLP-D
Type HM + viskositetsindeksforbedrer	HV, HR	HVLP
Type HM + antislipp middel	HG	-
Syntetisk væske, ikke brannresistent	HS	-
Olje i vann emulsjon (95 % vann)	HFAE	HS-A
Vandig løsning av kjemikalier	HFAS	-
Vann i olje emulsjon (40 % vann)	HFB	HS-B
Vandig polymerløsning (40 % vann)	HFC	HS-C
Syntetisk væske, fosfat ester	HFDR	HS-D
Syntetisk væske (klorert hydrokarbon)	HFDS	HS-D
Syntetisk væske (blanding av HFDR/HFDS)	HFDT	HS-D
Andre syntetiske væsker (Ikke vandige)	HFDU	HS-D

De aller fleste systemer og anvendelser krever tilsats av ulike additiver for at væsken skal oppnå de ønskede egenskaper. Som navnet indikerer var de opprinnelige hydraulikksystemer basert på vann. Systemer med økt ytelse krevde imidlertid etter hvert langt bedre smøreevne, noe som bare kunne oppnås gjennom oljebaserte væsker.

3.2 MINERALOLJEBASERTE HYDRAULIKKVÆSKER

Den største klassen av hydraulisk væsker i dag utgjøres av mineraloljer. Disse har vist seg å besitte en rekke av de egenskaper som er nødvendige for å fungere som gode hydraulikkvæsker. Som regel må baseoljen tilsettes ulike additiver for å forbedre og supplere de iboende egenskapene. Det er imidlertid meget viktig for væskens funksjon at baseoljen er av god kvalitet. Tilsats av additiver kan bare i begrenset omfang kompensere for en dårlig baseolje. De må derfor gjennom en raffineringsprosess for å fjerne uønskede komponenter som kan være tilstede i den opprinnelige oljefraksjonen. Gjennom raffineringsprosessen kan det også lages produkter med ulik viskositet.

Mineraloljene består i det alt vesentlige av molekyler som er bygd opp av karbon- og hydrogenatomer. Det tilstrebes å oppnå produkter med høyest mulig innhold av mettede forbindelser. Umettede molekyler, det vil normalt si molekyler som inneholder dobbelbindinger, har dårligere kjemisk stabilitet enn de mettede. De oksyderes og brytes lettere ned. Unntaket fra dette er aromatiske ringstrukturer som til tross for dobbelbindinger er meget stabile.

Baseoljer for hydraulikkvæsker består normalt av molekyler som inneholder fra 20 til 50 karbonatomer og har en gjennomsnittlig molekylvekt i området 350 til 550.

3.3 BRANNRESISTENTE HYDRAULIKKVÆSKER

Uttrykket brannresistent oppfattes ofte i samme betydning som ikke brennbart. Dette er ikke alltid tilfelle. De fleste brannresistente væsker vil kunne brenne under gitte betingelser. Brannresistente væsker motstår eller hindrer utbredelse av brann enten gjennom innholdet av vann eller på grunn av deres kjemiske struktur. Det er mange anvendelser, knyttet for eksempel til smelteovner, støperier og sveiseoperasjoner, hvor lekkasjer og søl kan føre til antennelse med store konsekvenser. Bruk av brannresistente kjemikalier i slike miljø synes i mange tilfeller påkrevet. I andre sammenhenger kan bruken av slike forbindelser være ønsket også ut fra andre egenskaper enn de rent branntekniske.

Etter 2. verdenskrig er det utviklet flere alternativer til mineraloljebaserte væsker. Bakgrunnen for ønsket om mer brannresistente systemer var flere tragiske branner i hydraulikkvæsker. Særlig var stålverk og støperier utsatt. Også kullgruvedriften var hjemsoekt av slike ulykker. Dette motiverte til en betydelig forskningsinnsats for å utvikle væsker som kunne erstatte oljebaserte til en rimelig pris og uten betydelig redusert ytelse. Det ble satset i to retninger – den ene var vannbaserte systemer og den andre gikk mot syntetiske forbindelser hvis kjemiske egenskaper kunne hemme brannutvikling. Enkelte av disse, som PCB, er ikke lengre i bruk på grunn av uønskede helse- og miljøegenskaper. I dag er det i henhold til ISO's klassifisering 4 hovedgrupper av brannresistente hydraulikkvæsker. På engelsk benyttes forkortelsen FRHF (fire resistant hydraulic fluids). De grupperes ut fra den kjemiske sammensetningen. Disse er:

HFA væsker som står for "high-water containing fluids". De kalles også high-water-content-fluids (HWCF) eller 95/5 væsker fordi de opprinnelig var en 5 % emulsjon av olje i vann. Oljen bidrar med smøreegenskaper og korrosjonsbeskyttelse, men hovedmengden av væsken er vann. Følgelig er styrkene og svakhetene til vann i stor grad tilstede. HFA væsker er meget brannresistente men krever utstyr som er spesielt tilpasset vann. De kan derfor ikke uten videre erstatte oljebaserte systemer. HFA systemer er brukt mye i stålverk og gruveindustri.

HFB væsker er også emulsjoner. I disse væskene er vann fordelt i en mineralolje som kan utgjøre ca. 60 % av produktet. Slike væsker gir mye bedre smøreegenskaper enn HFA væskene. I noen tilfeller gir de tilnærmet samme ytelse som oljebaserte væsker. Det er vanninnholdet som gir den brannhemmende effekten. HFB væsker krever regelmessig vedlikehold for å sikre stabil funksjon. Temperaturen bør heller ikke bli for høy slik at vann begynner å fordampe.

HFC væsker er vann/glycol blandinger og blant de mest brukte brannresistente hydraulikkvæsker. De inneholder ofte 35 til 60 % vann, dietylen-, trietylen- eller propylenglycol og fortykningsmiddel som skal gi ønsket viskositet. Som i HFB væsker er det vanninnholdet som bidrar til brannbeskyttelsen. Vanninnholdet i væsken må derfor kontrolleres og holdes på optimalt nivå. HFC væskene har rimelig gode smøre- og antislitasjeegenskaper. De kan benyttes i det meste av utstyr som er konstruert for mineraloljebaserte væsker, men pumpehastighet, temperaturer og trykk må tilpasses. Driftstemperaturen for vann/glycol væsker anbefales holdt under 49 °C (120 °F) for å hindre fordamping og nedbrytning av væsken. For å forebygge separasjon av væsken eller alvorlige skader på additivene, bør temperaturen ikke komme under 0 °C (32 °F).

Alle vannbaserte systemer, inklusive HFC væsker, er lite kompressible. Dette kan føre til korte "trykktopper". Slike ekstreme topper kan skade enkelte komponenter i hydraulikksystemet.

Vann/glycol blandinger benyttes blant annet til å styre subsea ventiler. På grunn av væskens gode nedbrytbarhet er det gitt tillatelser til utslipp til havet av mindre mengder. Systemer med lav

”aktivitet” kan derfor bygges uten returledninger. Dette gir betydelige innsparinger, både når det gjelder driftstrykk og ved at ledningslengdene bare blir halvparten.

HFD væsker omfatter flere forekjellige produkttyper som alle betraktes som syntetiske da de ikke inneholder mineraloljer eller vann.

HFDR væsker, som er basert på fosfatestere, er de mest brannresistente væskene i **HFD** gruppen. Mest kjent er disse under samlebetegnelsen **organofosfater**. Denne gruppen omfatter et stort antall kjemikalier med en fosfatgruppe som fellesnevner, men med betydelige forskjeller når det gjelder kjemiske og biologiske egenskaper.

3.4 POLYOLESTERE

Fosfatestere er i betydelig grad blitt erstattet med polyolestere. Disse er de mest brukte HFD væsker i dag og kom for alvor inn på markedet tidlig på 1970 tallet. Polyolestere er godt kompatible med de vanligste materialene i et hydraulikksystem, de kan lett erstatte mineraloljer og har meget gode hydrauliske egenskaper. I tillegg vil den kjemiske sammensetningen til disse væskene innebære biodegraderbarhet og lav vandig toksisitet. De koster omtrent det dobbelte av mineraloljer slik at de fortsatt i hovedsak anvendes når det er påkrevet ut fra branntekniske hensyn eller når biologisk nedbrytning er viktig.

Det finnes også andre typer syntetiske brannhemmende væsker. Slike er i hovedsak utviklet for spesielle applikasjoner. Vannfrie polyalkalenglycoler (PAG) og silikonoljer er eksempler på slike.

4 ORGANOFOSFATER

Organofosfatene er som nevnt innledningsvis en stor gruppe kjemikalier som anvendes til flere ulike formål. Som additiv til hydraulikk- og turbinoljer utnyttes i første rekke egenskaper som bedrer baseoljenes funksjon under store belastninger. De brannhemmende egenskapene er i offshoresammenheng av liten interesse. Rene organofosfater anvendes i begrenset omfang til spesielle formål. Eksempler på slike er pakningsfornyere (Seal saver), som kan være rene OF bestående av for eksempel isopropylert trifenylfosfat (CAS 68937-41-7) og trifenylfosfat (CAS 115-86-6). Tilsatte mengder i smøreljeprodukter er i dag relativt lave, som regel < 3,0 %, i mange produkter under 1 %.

Bekymringene for mulige helseskader ved bruk av slike produkter er i hovedsak knyttet til den nevrotoksiske virkningen til enkelte av organofosfatene. Mye av kunnskapen om helseskader er basert på erfaringer fra bruk av enkelte typer OF'er i landbruks- og husholdningsprodukter som insektmidler og også som stridsgasser. Et velkjent eksempel på nevrotoksiske problemer som hevdes å være forårsaket av OF'er er landbrukets anvendelse av slike til "sheep dip". Disse midlene har forårsaket en rekke nevrologiske effekter, særlig muskelsvekking. Selv om eksponering for noen spesifikke OF'er er vist å fremkalle nevrotoksiske reaksjoner, er det ikke dokumentert en entydig sammenheng med multipel sklerose. Diazinon og Propetamphos som er de vanlige OF forbindelser i "sheep dip", har en kjemisk sammensetning og molekylstruktur som avviker betydelig fra de vanligst brukte OF-er i smøremidler (se strukturformler i vedlegg 2).

Molekylstrukturen til de OF'er som besitter nevrotoksiske egenskaper hevdes å være forskjellig fra de som i dag er vanligst brukt som tilsats til hydraulikk- og turbinoljer. De sistnevnte er ofte fosforsyreestere av rettkjedede eller forgrenede alkoholer. Arylfosfater som trikresylfosfat (TCP), forekommer fortsatt i en del produkter. TCP har fått spesiell oppmerksomhet på grunn av mulig innhold av orto-isomeren TOCP (tri-orto kresylfosfat). Det synes som om toksisiteten er knyttet til metylgrupper i orto-posisjon. I alt finnes det 6 ulike TCP'er med orto-isomere, men bare tri-orto formen har fått en Adm.norm (0,1 mg/m³). Det hevdes at di-orto og mono-orto formene er mer toksiske enn tri-formen

(<http://www.aopis.org/balouetTHE%20TOXICOLOGY%20OF%20JET%20OILS.html>). Pr i dag foreligger imidlertid ingen norm eller grenseverdi for disse. Selv om TCP er dokumentert å være tilnærmet fri for TOCP kan det følgelig være et visst innhold av strukturelt nær beslektede forbindelser som hevdes å være betydelig mer toksiske. Det er i dette arbeidet ikke funnet god dokumentasjon for denne påstanden.

For de fleste anvendelsesområder for slike oljer i dag er risikoen for helseskadelig eksponering lav forutsatt bruk av normale forhåndsregler både når det gjelder inhalasjon og hudkontakt. Det er imidlertid usikkert hva som har vært situasjonen for 20 – 25 år siden. Oljene har nok i hovedsak ikke blitt så mye endret, men additivenes mengde og kvalitet kan ha vært noe forskjellig.

Bruken av organofosfater i smøremidler kan synes å være redusert på grunn av helse- og miljøproblemer, begrenset kompatibilitet og høy kostnad. Noen forbindelser har meget høy selvantennelsestemperatur. Disse brukes fortsatt på enkelte felter som for eksempel innen luftfart og i kraftproduksjon. Som additiver er de imidlertid å finne i en rekke smøreprodukter.

I tillegg til de teknisk gunstige og ønskede egenskaper har fosfaterbaserte væsker en del ulemper som har bidratt til å redusere bruken. De viktigste av disse ulempene er:

- Behov for spesielle pakningsmaterialer og slanger
- Behov for spesialmalinger
- Mulig helserisiko
- Høy spesifikk vekt
- Hydrolyse
- Kraftig røykdannelse (heavy smoke formation)
- Høyt flytepunkt (high pour point)
- Lav viskositetsindeks
- Høy pris

Det har vært benyttet rene OF oljer, men vanligvis har OF blitt anvendt som tilsetning til andre basisoljer. OF benyttes bl. annet som EP-tilsetning (Extreme Pressure) i mineraloljer, polyalfaolefinoljer og polyolesteroljer

Tabell 2: Oversikt over fosfatestere som har vært eller blir benyttet i hydraulikk-og turbin væsker.

Fosfater:	Kokepunkt °C	Damp- trykk	CAS nummer:
Tri-n-butylfosfat *	180 (22mm)		126-73-8
Trifenylfosfat*	370	0,17 kPa	115-86-6
Trikresylfosfat , isomerblanding (TCP)*			1330-78-5
o-Trikresylfosfat*	420		78-30-8
m-Trikresylfosfat			78-32-0
p-Trikresylfosfat			563-04-2
Butyl difenylfosfat*			2752-95-6
Dibutyl fenylfosfat*			2528-36-1
Isopropylert triphenylfosfat (isomerblanding)			63848-94-2
Tri(t-butylfenyl) fosfat			28777-70-0
Di(t-butylfenyl) fenylfosfat			?
t-Butylfenyl difenylfosfat (butylert triphenylfosfat)*			56803-37-3
Trixylenylfosfat (TXP)*			25155-23-1
Nonylfenyl difenylfosfat			38638-05-0
2-Etylheksyl difenylfosfat			1241-94-7
bis(2-etylheksyl) fenylfosfat			16368-97-1
Isodecyl difenylfosfat			29761-21-5
4-Metylphenyl difenylfosfat (p-kresyl difenylfosfat)*			26444-49-5
Triisobutylfosfat*			126-71-6
Isopropylert triarylfosfat, Tris(isopropylfenylfosfat), isomerblanding* (Isopropylert fenylfosfat) (TN 600 og 610)			68937-41-7
Triaryl fosfat			273-066-3

*: Aktuelle organofosfater som kan finnes i dagens smøremidler i Norge. (kilde: Norsk Petroleumsinstitutt, kartlegging av organofosfater i smøreoljer, mai 2004)

5 TURBINER

5.1 TURBINTYPER

Det eksisterer flere hovedgrupper av turbiner. De vanligste er:

- Dampturbiner
- Hydroturbiner/vannturbiner
- Gassturbiner
 - Industriturbiner
 - Flyturbiner (Aero-Derivative Gas Turbines)

Dampturbiner har eksistert i mer enn 90 år. Dampturbiner er motorer med roterende elementer som overfører energien fra damp til mekanisk arbeid i ett eller flere trinn. Temperaturen på dampen kan nå opp til 560 °C og trykket varierer fra 130 til 240 bar. Slike høye trykk og temperaturer stiller store krav til smøremidlene som brukes. Uten additiver er det umulig å lage oljer som fungerer under slike betingelser.

Gassturbiner er kjennetegnet av høyt turtall og høye temperaturer. Trykk opp til 40 bar og temperatur i forbrenningsgassen opp til 2000° K forekommer. Dagens store gassturbiner opererer med lagertemperaturer i området 71° C til 121° C (160 °F til 250 °F) (ref. Hannon). Gassturbiner, særlig flyturbiner, har lav vekt i forhold til avgitt effekt og vil av den grunn være ønskelig i mange anvendelser. Energieffektiviteten er imidlertid relativt lav. En vanlig gassturbin består av 3 hoveddeler:

- Kompressor som komprimerer den inngående luften
- Forbrenningskammer, hvor gassblandingen forbrenner under høyt trykk og temperatur
- Turbin som overfører energien fra gassblandingen til mekanisk/elektrisk energi

For å generere elektrisitet og drive kompressorer på plattformer i Nordsjøen benyttes i hovedsak en variant av flyturbiner, såkalte Aero-Derivative Gas Turbines. Dette er små kompakte enheter med høy ytelse i forhold til vekten. Disse stiller store krav til smøremidlene som anvendes da de kommer i direkte kontakt med metalloverflater med temperatur i området 204-316 °C (400-600 °F) (ref. Hannon). Oljesumptemperaturen kan ligge i området 71° C til 121° C (160° F til 250° F) (ref. Hannon). Slike kompakte gassturbiner benytter oljen både til smøring og til å overføre varme til smøreoljesumpen. Den sykliske driften medfører betydelig termisk og oksidativ belastning på oljen. Dette innebærer krevende utfordringer for smøremiddelet og nødvendiggjør bruk av syntetiske oljer med høy renhet. Et oljeforbruk som krever gjennomsnittlig tilsats av 0,5 liter/time pr turbin medvirker til å fornye oljen.

Flyturbiner har relativt små oljesumper, typisk 50 gallons (ca. 200 liter) eller mindre. Turbinenes turtall varierer mellom 8000 og 20000. (ref. Hannon).

5.2 TURBINOLJER

Turbinoljer er såkalte sirkulasjonsoljer som er spesielt beregnet på turbinlagre, reduksjonsgir og styringssystemer. Oljene må oppfylle en rekke mekanisk-dynamiske krav til smøreevne, varmeledning og friksjonsreduksjon. I tillegg kommer fysisk-kjemiske krav som omfatter aldringsstabilitet, hydrolytisk stabilitet, korrosjonsbeskyttelse, utskilling av vanddamp og luft samt lav skumming og gode filtreringsegenskaper. Kravene er i hovedsak sammenfallende med de

som stilles til hydraulikkvæskene. Oljene som anvendes i turbiner betegnes som R&O oljer (Rust & Oxidation inhibited oils).

I motsetning til oljer beregnet på forbrenningsmotorer er turbinoljene utviklet for ikke å oppta vann og for å sedimentere partikler slik at de kan fjernes gjennom sump drains eller kidney loop filtrering under drift. Turbinoljer er i liten grad tilsatt detergenter eller dispergeringsmidler som renser og fjerner forurensninger. Turbinoljer blir ikke eksponert for drivstoff eller sot og behøver derfor ikke erstattes så ofte som olje i vanlige forbrenningsmotorer. Oljens levetid kan følgelig være lang, 5 til 15 år. Behovet for etterfylling grunnet tap, lekkasjer etc. er angitt til ca. 5 % på årsbasis. Dette vil variere, blant annet pga oljetankenets størrelse.

I og med at forurensningen av turbinoljer er beskjedent blir hovedkravet en god oksidasjonsstabilitet for å sikre lang levetid. Oksidasjonsstabiliteten påvirkes av temperaturen, vann/luft innblanding og partikkelforurensning. Store gassturbiner opererer med lagertemperaturer på 71 til 121 °C (160 til 250 °F). Informasjon om LM 2500 turbiner fra General Electric (GE) som benyttes på norsk sokkel, oppgir lagertemperaturer på 120 – 150 °C som normalområde. Det blir derfor brukt spesielle baseoljer, i hovedsak syntetiske estere som har god termisk stabilitet. Disse tilsettes vanligvis antioksidiserende og korrosjonsbeskyttende additiver. Antioksidanten kan være aromatiske aminer. Dette er en kjemikaliegruppe som kan ha betydelig potensiale for helseskader.

Kravene til turbinoljer er gitt i militære spesifikasjoner. US Navy utviklet MIL – L (PRF) – 236999. Oljer som fyller disse kravene omtales ofte som type II oljer. Type I oljer var diesterbaserte syntetiske oljer. De fleste turbiner i dag benytter polyesterbaserte baseoljer som samsvarer med kravene til type II oljer.

Forbedrede type II oljer ble markedsført tidlig på 1980-tallet for å imøtekomme kravene til økt høytemperaturstabilitet. Dette førte til utvikling av en ny spesifikasjon; MIL - L (PRF) – 23699HTS. I 1993 ble MOBIL Jet Oil 291 kommersialisert som den første 4. generasjons turbinoljen for å sikre systemer med høy temperatur og høy belastning.

Oljenes sammensetning og egenskaper bestemmes av hvilken turbintype det dreier seg om. OF som trikresylfosfat (CAS. no: 1330-78-5) har vært mye brukt som EP additiv (1-5 % tilsetning i følge datablad). OF benyttes enten alene eller sammen med svovelforbindelser. Innholdet av ortho-trikresylfosfat (TOCP) angis i nyere Helse og Miljødatablad (HMS datablad) å være < 0,1% for de aller fleste produkter av denne type hvor TCP er tilsatt.

Aromatiske aminer, opp til 5 %, tilsettes esterbaserte smøremidler for gassturbiner som antioksidant.

En hovedforskjell på hydraulikk- og turbinolje er at turbinoljen ikke inneholder anti-wear og viskositetsforbedrer.

6 ADDITIVER TIL HYDRAULIKK- OG TURBINOLJER

Den endelige formuleringen av hydraulikk- og turbinoljer inkluderer tilsats av additiver for å forsterke og supplere basevæskens naturlige egenskaper og oppnå de ønskede spesifikasjoner. Før 1950 var bruken av slike additiver relativt begrenset. Tilsatsen var primært rettet mot økt driftstid gjennom bruk av oksidasjonsinhibitorer. De seneste årenes utvikling av høytrykksystemer med komplekse ventilsystemer og høye driftstemperaturer, har gitt betydelige utfordringer. Utvikling og testing av moderne oljer for sofistikerte systemer er komplekst og kostbart.

Mange additiver har bedre effekt i enkelte baseoljer enn i andre. En slik additiv effekt er av stor betydning i arbeidet med å utnytte additivene maksimalt. Løseligheten i baseoljen er ofte helt avgjørende for effektiviteten til det enkelte additiv.

De viktigste additiver til hydraulikk- og turbinoljer kan klassifiseres i to grupper:

- **Overflateaktive additiver** som omfatter blant annet korrosjonsinhibitorer, metall deaktivatorer, slitasjeinhibitorer, friksjonsmodifikatorer, detergenter/dispergeringsmidler.
- **Baseoljeaktive additiver** som omfatter antioksidanter, antiskum midler, viskositetsforbedrere, pour-point forbedrere.

6.1 KORROSJONSINHIBITORER

Korrosjonsinhibitorer omfatter polare forbindelser, metall passiverende kjemikalier og forbindelser som er i stand til å nøytralisere sure komponenter i væsken. Rustdannelse i hydraulikksystemer er et mulig problem på grunn av fukt-kondensasjon grunnet temperaturvariasjoner ved relativt lave driftstemperaturer. Korrosjonsinhibitorer er ofte molekyler med lange alkylkjeder og polare grupper som kan adsorbere på metalloverflaten og danne tettpakkede hydrofobe sjikt. Den polare gruppen er rettet mot metallet mens den lipofile (fettløselige) delen vender ut mot oljefasen.

Eksempler på slike forbindelser er oljeløselige karboksylsyrer som har evnen til å danne sterkt adsorberende multimolekylære lag på overflater av jern og derved danne en effektiv barriere mot penetrerende oksygen og vann. Sulfonater med høy molekylvekt er også mye brukt. I dag foretrekkes ofte syntetiske alkylbensensulfonater på grunn av høy og stabil kvalitet.

6.2 ANTISLITASJEADDITIVER (ANTI-WEAR)

Det er forsket mye på utvikling av antislitasjeadditiver. En hovedmålsetting har vært å utvikle generelle additivsystemer med høy termisk stabilitet. Tidligere formuleringer som inneholdt arylfosfater ga for dårlig slitasjebeskyttelse i nye mer krevende pumpekonstruksjoner.

Vanlige additiver kan være basert på

- Kjemisk bundet fosfor (arylfosfater) fra 1950
- Sekundære sinkdithiofosfater (ZDTP) 1960
- Organiske svovel/fosfor forbindelser (1975)
- Svovel-fosfor eller stabilisert ZDTP (1985)

Disse reduserer mekanisk slitasje gjennom en form for kjemisk polering. Ulike metaller og legeringer krever ulike anti wear additiver.

Normalt benyttes forbindelser med kjemisk bundet fosfor (arylfosfater) eller svovel-fosfor forbindelser. Den mekaniske slitasjen reduseres gjennom en form for kjemisk polering. OF i form av trikresylfosfat har vært og er benyttet som additiv. Trikresylfosfat er angitt å gi en økt poleringseffekt (Kjølle). Additivene reagerer med metalloverflaten ved høy temperatur (friksjonstemperatur).

Sinkdialkyldithiofosfat forbindelser som inneholder sekundære alkoholgrupper gir meget god antislitasje for stål-stål kontakt. Kjemisk aktive sekundære dithiofosfater kan imidlertid gi dårlig termisk stabilitet og er lite kompatible med komponenter som inneholder bronse. Den termiske stabiliteten kan imidlertid modifiseres ved å velge de riktige kombinasjoner mellom alkyl og aryl grupper. Økende termisk stabilitet kan imidlertid gå på bekostning av slitasjeegenskapene.

Moderne antislitasje additiver for hydrauliske oljer blir vanligvis laget med primære dithiofosfater. Dette gir oljer med høy termisk stabilitet samtidig som det oppnås gode antislitasje resultater.

De siste årene har bruken av sink avtatt mens systemer med svovel og fosfor har fått økt anvendelse. Zn-forbindelser i oljene var brukt ved store flatetrykk.

En annen måte for å oppnå en akseptabel kombinasjon av termisk stabilitet og antislitasje egenskaper er funnet i nye organiske svovel/fosfor forbindelser.

Ulik kjemisk sammensetning av anti-wear additiver innebærer at det bør utøves en viss forsiktighet med blanding av oljetyper, selv om de har de samme spesifikasjoner.

6.3 OKSIDASJONSINHIBITORER/ANTIOKSIDANTER

God oksidasjonsstabilitet er en meget viktig egenskap, særlig ved høy driftstemperatur. Oksidasjonsstabiliteten bestemmer oljens aldringsforløp. For høy oksidasjon kan føre til:

- Økt viskositet
- Dannelse av korrosive organiske syrer
- Dannelse av resinbelegg

Oksidasjonsforløpet er komplekst og går via peroksider og hydroperoksider. Via alkoholer og ketoner går prosessen videre til karboksylsyrer.

Katalyserende metaller aksellererer prosessen. Særlig effektive er metallsåper som kan dannes fra kobber, bly, sink og jernholdige metaller. Mange hydraulikkoljer inneholder spesielle additiver som skal motvirke metallers katalytiske effekt (metallpassivatorer) og løselige såper (chelaterende additiver).

Som oksidasjonsinhibitorer benyttes:

- Sterisk hindrede fenoler
- Alkylerte difenylaminer
- Metallpassiverte svovel/fosfor forbindelser (dithiofosfater)

I turbinoljer benyttes ofte fenolforbindelser sammen med aromatiske aminer.

6.4 SKUMINHIBITORER

Det er viktig at alle oljer som benyttes i sirkulasjonssystemer ikke skummer. Skum dannes når det piskes luft inn i oljen. Hvis oljen skummer mye kan konsekvensen bli at det ikke sirkulerer tilstrekkelige mengder olje i systemet, det kan derfor oppstå driftsproblemer og skader.

Et annet problem med skumming er at det oppstår større risiko for oksidasjon. Skummet inneholder store mengder luft og derved oksygen, noe som øker faren for oksidasjon. Tilsetning av antiskum-midler er derfor viktig i turbin-/sirkulasjonsoljer.

Som skuminhibitorer i hydraulikkoljer benyttes normalt silikonoljer i lave konsentrasjoner (2-20 ppm). De er lite løselige i mineraloljer og blir derfor fordelt i oljen som meget små partikler (diameter < 1 mikrometer). De virker ved at de på grunn av sin lave overflatespenning utgjør svake punkter i bobler/skum som dannes.

6.5 TRYKKADDITIVER (EP ADDITIVER)

Ved mekanisk kraftoverføring er det store krefter som skal overføres. Det kan derfor oppstå høye flatetrykk mellom for eksempel tannhjul når disse er i inngrep. Hvis trykket blir tilstrekkelig høyt kan oljefilmen bryte, det blir kontakt metall mot metall med slitasje som konsekvens. EP tilsetninger, også kalt smørefilmforsterkere, forhindrer at dette inntreffer. Til dette formålet har vært bruk additiver inneholdende klor, svovel og fosfor.

En lang rekke kjemikalier kan benyttes som EP additiver. Vanlig tilsetning ligger i dag i området 1 – 5 %. Fosforholdige EP additiver kan være: Bariumsalt av fosforsulfurisert polybuten, isopropylfenyl difenylfosfat, kresyl difenylfosfat, trifenylfosfat, trifenylfosfotionat, trikresylfosfat (< 0,1 % ortotrikresylfosfat) og trixylylfosfat.

Produkter som inneholder ortotrikresylfosfat (TOCP) skal merkes helsefarlig hvis konsentrasjonen ligger mellom 0,2 og 1,0 %, og skal merkes giftig hvis konsentrasjonen er > 1,0 %. Normalt innhold av TOCP i TCP angis til 0,1 til 1,0 %. I en olje hvor det er tilsatt 3 % TCP vil forventet innhold av TOCP være 0,003 til 0,03 %.

6.6 VISKOSITETSFORBEDRER (VI-FORBEDRER)

Denne type additiver har som formål å gjøre oljens tykkelse (viskositeten) mindre følsom for temperaturvariasjoner.

Tabell 3: Oversikt over additiver til hydraulikk- (og turbin)væsker

Type additiv	Kjemisk gruppe	Tilsats i %
Oksidasjonsinhibitor	Sterisk hindrede fenoler, metall dithiofosfater, svovelholdige olefiner, arylaminer	0,2 – 1,5
Korrosjons inhibitorer	Karboksylsyrer, bensotriazol, metall sulfonater, alkylerte karboksylsyrer	0,05 – 1,0
Antiskum dannere	Polysiloksaner, organiske estere	2 – 20 ppm
Slitasjehemmere	Arylfosfater, sink dialkyldithiofosfater, organiske svovel/fosfor forbindelser	0,5 – 2,0
Viskositets (VI) forbedrer	Polymetakrylatestere, styren/isopren kopolymere, polyolefiner	3 - 25
Pour point depressant	Polymetakrylatestere, naftalen/voks kondensasjonsprodukter	0,05 – 1,5
Friksjons modifikator	Estere av fettsyrer, fettsyrer	0,1 – 0,75
Detergenter	Metallsalisylater, metallsulfonater	0,02 – 0,2
Pakningssvelling	Organiske estere, aromater	1 - 5

kilde: Peter K. B. Hodges, Hydraulic Fluids.

7 HYDRAULIKK- OG TURBINVÆSKERS STABILITET

7.1 GENERELT

Baseoljene som anvendes i hydraulikk- og turbinvæsker er normalt meget stabile. Det opereres ofte med driftstider på inntil 3000 timer eller mer før det kan påvises endringer av væskens egenskaper som kan medføre økt slitasje eller feilfunksjon. Om slike endringer i væskens sammensetning kan føre til økt risiko for helseskader er i liten grad undersøkt. Endringer i kjemisk sammensetning vil normalt være meget små og av den grunn er det så langt ikke etablert måle- og analyserutiner som er rettet inn mot å avdekke denne type endringer. Når det gjelder den tekniske tilstanden til væsken blir det i første rekke fokusert på:

- pH verdi (surhet)
- Viskositet
- Vanninnhold (for ikke vannbaserte systemer)
- Partikkelinnhold
- Bakterievekst

Tilstandskontrollen av væskene omfatter vanligvis partikkeltelling (mikroskopering), vannanalyse og kontroll av tilsats av fremmede væsker. Diesel og andre ikke godkjente væsker blir fra tid til annen utilsiktet tilført hydraulikksystemer.

Nye oljer kan inneholde 100000 partikler pr. 100 ml (partikkelstørrelse 5 – 50 µm), i henhold til ISO KOD 4406 17/14 (kilde Europafilter). Oljene kan også inneholde 100 – 500 ppm vann. Vanninnholdet kan 10 dobles ved ugunstig lagring.

Ved normal drift påvises ingen store forandringer i væsken. Det vanligste avviket er såkalt fremmed forurensning, som regel vann eller annen olje og partikler.

Bakterievekst, som oftest kan forekomme i vannbaserte systemer, vil gi en surere olje, dvs. lavere pH.

7.2 FAKTORER SOM BESTEMMER OLJENS LEVETID OG FUNKSJON

Nedenfor er i stikkordsform opplistet mulige konsekvenser av driftsforhold og forurensninger i smøreoljer.

Temperatur

- Bestemmer oljens viskositet
- Styrer tilsetningsstoffenes (additivenes) reaksjoner
- Påvirker oljens liv og levetid
- Påvirker risikoen for skjæring og havari
- Påvirker effektoverføringen i hydraulikk
- Påvirker oljetrykk

Hastighet

- Påvirker oljens temperatur
- Påvirker oljefilmtykkelsen
- Påvirker forurensningenes skadeomfang

Fuktighet (vann)

- Aksellerer oksidasjonsprosessen
- Påvirker oljens rustbeskyttende egenskaper og danner korrosjon i utsatte områder
- Øker syretallet
- Svekker oljefilm - øker slitasjen
- Avgjørende for bakteriell tilstedeværelse i oljen
- Økt friksjon
- Økt lydnivå

Partikler

- Forårsaker slitasje, som igjen skaper flere skadelige partikler
- Øker friksjonen, energiforbruket og varmeutviklingen
- Øker syretallet
- Reduserer oljens levetid
- Tetter filtre
- Forårsaker avleiringer i systemet og tank.
- Forårsaker (medvirkende til) skumdannelse
- Er indirekte med på å øke oksidasjonshastigheten
- Reduserer komponenters levetid dramatisk
- Små partikler (diameter < 1µm) er en vesentlig bestanddel i oksidasjonsprosessen
- Påvirker risikoen for skjæring og havari
- Økt lydnivå

7.3 TERMISK NEDBRYTNING

Termisk dekomponering er en kjemisk reaksjon hvor en enkelt kjemisk forbindelse på grunn av oppvarming spaltes i to eller flere enklere forbindelser eller elementer. Det er en endoterm reaksjon da det må tilføres varme for å bryte kjemiske bindinger i det molekylet som dekomponerer. Slike reaksjoner er irreversible.

Mineraloljer består av et utall forskjellige hydrokarboner. De fleste av disse tåler høye temperaturer før de begynner å dekomponere. Mange tåler langt over 400 °C før termisk nedbrytning starter. Til anvendelser hvor det er ekstra stor belastning på oljene, for eksempel høye temperaturer, benyttes syntetiske baseoljer som kan være mer temperaturbestandige enn mineraloljene. De syntetiske oljene er fettsyreestere som består av et langt mindre antall enkeltkomponenter og har et smalere kokepunktsområde enn en mineralolje. Avdampingen ved høye driftstemperaturer vil følgelig være lavere.

I et "inert hydraulikk-eller turbinsystem", hvor det bare er normal driftstemperatur som påvirker oljen vil følgelig termisk nedbrytning være minimal. Temperaturen vil imidlertid få "hjelp" av en rekke andre faktorer som oksygen, vann og metallpartikler som kan ha katalytisk effekt. Lang brukstid av væsken vil også forsterke den termiske påvirkningen. Temperaturen blir derfor bare et element i et komplekst system av ulike nedbrytende krefter. Som regel er det temperaturen som er hastighetsbestemmende for nedbrytningen.

Enkelte additiver som er tilsatt kan være mindre termisk stabile enn selve baseoljene. Konsentrasjonen av disse kan følgelig reduseres under normal bruk. Organofosfater er termisk meget stabile forbindelser, dekomponeringstemperaturen er normalt over 400 °C. Det har vært

reist en del hypoteser omkring termisk nedbrytning av organofosfater til mer toksiske forbindelser. Som nevnt i innledningen produseres slike forbindelser gjennom reaksjon mellom fosforoksid og alkoholer. Ved oppvarming kan det inntreffe en form for reversering av denne prosessen. Spalting ved høy temperatur kan følgelig gi fosforsyre og ulike alkoholer, for eksempel hydroksylerte fenoler som kan oksideres videre til syrer.

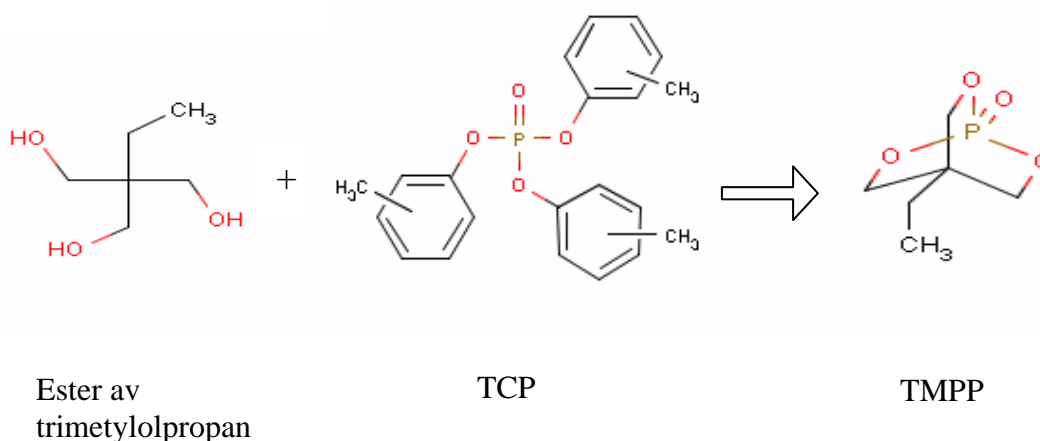
Både organiske og uorganiske fosforforbindelser er mye benyttet som brannhemmere. Den aktivt brannhemmende komponenten er i begge tilfeller fosforsyre (H_3PO_4). En brannhemmer som Pyrovatex[®] hvis strukturformel er gjengitt i vedlegg 2, danner følgelig fosforsyre ved oppvarming pga brann. Additiver til smøremidler som trikresyl-, trifenyl-, tributylfosfat etc., må følgelig forventes å frigi fosforsyre ved termisk spalting.

I følge HMS-datablader for ulike organofosfater oppgis at det dannes ulike fosforoksider ved termisk dekomponering. Eksakt hvilke forbindelser det dreier seg om er ikke kjent. Mest kjent av denne gruppe oksider er fosforpentoksid med angitt administrativ norm på 1 mg/m^3 .

Et annet forbrenningsprodukt som det har vært fokusert på er dannelsen av trimetylolpropanfosfat (TMPP). Dette er et potent nevrotoksin som er vist dannet under ekstreme betingelser for termisk dekomponering (Centers, 1992; Wyman et al., 1993). TMPP dannes ved at trikresylfosfat reagerer med trimetylolpropanestere som kan inngå i smøreoljeprodukter. Temperaturområdet hvor dette kan inntreffe angis til $250 - 750^\circ\text{C}$, med maksimum teoretisk utbytte på 15 % ved 550°C (Wright 1996). Forsøkene til Wright har funnet sted i gassfase i en kvartsreaktor i det angitte temperaturområdet og med en oppholdstid på 2 sekunder.

Centers angir at TMPP først dannes ved temperaturer over 350°C .

Normale bruksbetingelser for oljer vil ikke gi grunnlag for slike reaksjoner. Forbrenningsforsøk med oljer inneholdende trimetylolpropanestere og TCP har imidlertid ført til dannelse av TMPP (Rubey, 1996; Wyman, 1993).



En annen studie med oppvarming av turbinoljer (van Netten) har ikke vist dannelse av TMPP. I denne studien er benyttet Castrol 5000 og Exxon 2380 som også anvendes i Nordsjøen.

Ut fra en kjemisk vurdering av normal temperaturstabilitet til de aktuelle komponenter synes det noe uventet at slike reaksjoner kan finne sted ved så lav temperatur som 250°C . Erfaringsmessig vil de tåle denne temperaturen med mindre det er en katalysator tilstede.

7.4 OKSIDASJON

Evnen til å motstå kjemisk nedbrytning gjennom reaksjoner med atmosfærisk oksygen er en meget viktig egenskap til hydraulikk- og turbinoljer. Særlig viktig er dette under bruk ved høye temperaturer. Oksidasjon av mineraloljer er en progressiv kjemisk prosess hvor hydrokarbonets molekyler angripes av oksygen og brytes ned til en rekke ulike oksygenerte forbindelser. Alkoholer og fettsyrer er de vanlige reaksjonsproduktene. Disse kan danne resiner/harts som er meget tungt løselige og blir til belegg inne i systemene. Dette erfares gjennom koksing og økt viskositet. Lavmolekylære fettsyrer kan være årsak til endret lukt av oljene.

Oksidasjon er normalt ikke et stort problem med dagens høykvalitets oljer. Ulike kilder angir at oksidasjonshastigheten dobles omtrent for hver 8-9 °C økning i temperatur. Forutsatt at temperaturen holdes på et lavt nivå, er dette ingen trussel mot oljens kvalitet. Normal drifttemperatur vil for de fleste hydraulikksystemer sjelden overstige 65 °C. Her kan det imidlertid være enkelttilfeller med betydelige avvik. Enkelte systemer vil ha en normaltemperatur som er betydelig høyere, mens andre på grunn av høy belastning eller spesiell funksjon, kan nå høye temperaturer i enkelte perioder eller i begrensede deler av systemet. Turbiner opererer som regel med høyere driftstemperaturer enn hydraulikksystemer.

De fleste konvensjonelle mineraloljer vil få en betydelig økning av oksidasjonshastigheten ved temperaturer over 82 °C (180 °F).

For systemer som er beregnet på høy driftstemperatur stilles det strengere krav til både baseolje og additiver. Kvalitetsoljer kan fungere godt ved 90 °C. Oljene bør imidlertid ikke brukes for lenge ved denne temperaturen. Ved temperaturer over 90 °C vil enkelte syntetiske oljer, for eksempel polyalfaolefiner gi betydelig bedre oksidasjonsstabilitet enn mineraloljer. Dette er en vesentlig grunn til at turbiner så å si utelukkende anvender syntetiske oljer.

Oksidasjonsinhibitorer som sterisk hindrede penoler, alkylerte difenylaminer og metallpassiverende svovel/fosfor forbindelser vil forsinke dannelsen av systemskadelige oksidasjonsprodukter.

Oksidasjon av mineraloljer er en meget kompleks prosess, ikke minst på grunn av at vanlige mineraloljer består av et stort antall ulike hydrokarboner. Syntetiske baseoljer består av et lite antall ulike molekylstrukturer, det kan følgelig være enklere å få oversikt over mulige oksidasjonsprodukter.

7.5 HYDROLYSE

Akkumulering av vann i oljen kan føre til emulsjoner og dannelse av slam. Vann kan reagere med væsken og gi sure eller basiske reaksjonsprodukter. Organofosfater kan nedbrytes ved hydrolyse og gi fenoler og fosforsyre. Betingelsene for at dette inntreffer er i liten grad til stede både i hydraulikkanlegg og i turbiner. Ved normal drift vil vanninnholdet være meget lavt på grunn av høy temperatur og avdamping, eller gjennom aktiv fjerning/filtrering. Ved henstand over måneder kan det skje en nedbrytning, dette er imidlertid helt uvanlig. Under normal drift vil det, spesielt for turbiner, være rutinemessig kontroll av syretallet (TAN-value = the quantity of base, expressed in milligrams of potassium hydroxide, that is required to neutralize all acidic constituents present in 1 gram of sample. (ASTM Designation D 974)).

Når TAN-verdien overskrider 2 mg KOH/g blir oljen skiftet. TAN-verdien er ikke et uttrykk for eller en funksjon av mengde organofosfat, det er i hovedsak selve baseoljen som er kilden til disse syrene.

7.6 KATALYSE

Den primære oppgaven til en katalysator er å få en gitt kjemisk reaksjon til å forløpe ved lavere temperatur enn normalt. En annen oppgave er å fremme spesielt ønskede reaksjoner i forhold til andre. Hvor lavt det går an å komme i temperatur avhenger både av den kjemiske strukturen til stoffet som skal omdannes og egenskapene til katalysatoren. Oksidasjon av CO til CO₂ over en platinakatalysator ved romtemperatur, er et eksempel på et stoff som lett oksideres ved hjelp av en meget effektiv katalysator. Det kreves imidlertid effektiv kontakt med katalysatoren, dvs. det er en fordel med stor kontaktflate og lang kontakttid.

Katalytisk omdanning av lite reaktive hydraulikkoljer stiller langt større krav, både til temperatur og kontakttid. I et hydraulikksystem vil det primært være metallpartikler i oljen eller overflater som kan ha katalytisk effekt. Et slikt system begrenser i stor grad mulighetene for katalytisk omdanning bl. annet på grunn av:

- Få aktive katalytiske punkter
- Liten katalysatoroverflate
- Lav temperatur
- Lite reaktive kjemikalier
- Tilsats av metallpassiverende additiver
- Bruk av effektive partikkelfilter

Oksidasjonsprosesser er de omdanninger som synes lettest å inntreffe i hydraulikkoljer. Kjemisk sett er oksidasjon av hydrokarboner en autokatalytisk reaksjon som initieres gjennom dannelse av peroksider eller hydroperoksider. Denne prosessen fortsetter som en kjedereaksjon.

Dannede mellomprodukter som alkoholer og ketoner kan utsettes for videre degradering og danner karboksylsyrer, keto- og hydroksikarboksylsyrer. Andre mellomprodukter som aldehyder kan eventuelt danne resiner gjennom komplekse kondensasjonsreaksjoner.

Oksidasjonsprosesser påvirkes av katalyserte metaller som er til stede. Særlig effektive kan metallsåper være. Slike kan dannes gradvis av kopper, bly, sink og jern gjennom reaksjon med korrosive oksidasjonsprodukter. Mange hydraulikkoljer tilsettes derfor metallpassiverende additiver for å hindre den katalytiske effekten.

Bruk av mer effektive partikkelfilter fjerner metallpartikler, forlenger levetiden og reduserer risikoen for katalytiske prosesser.

Et hydraulikksystem vil som katalytisk reaksjonskammer ha meget liten virkningsgrad. All erfaring viser at oljen beholder sine tekniske egenskaper selv etter flere tusen timers driftstid. Oksiderte molekyler vil være de mest sannsynlige reaksjonsprodukter. Det kan imidlertid ikke utelukkes at det dannes små mengder av andre forbindelser, også forbindelser som kan innebære økt risiko for helseskade. Hva slags forbindelser dette i så fall kan være er ikke kjent. Systemer med ulike oljer, høyt trykk, driftstemperatur opp til 100 – 150 °C og kontakt med metall er og har vært benyttet i global utstrekning i mange 10-år uten at det har kommet fram opplysninger som dokumenterer dannelse av toksiske forbindelser. Det er først når temperaturen når flere hundre

grader at slik omdanning har inntruffet (ref. mulig dekomponering av OF-holdige oljer benyttet innen sivil luftfart). Da er det imidlertid primært en termisk reaksjon og ikke en katalytisk.

Organofosfater betraktes som aktive additiver. Som EP tilsetning vil de reagere med metalloverflater og danne et mono-atmomært sjikt. Den mengden som reagerer på denne måten er meget liten, ofte er den for liten til å kunne påvises som en reduksjon av innholdet i oljen. Fordamping vurderes å være en større kilde til tap.

7.7 MIKROBIELL OMDANNING

Mikroorganismer kan finne livsvilkår i de fleste miljøer. Særlig bakterier synes å ha en forunderlig evne til å overleve og vokse. Offshore er sulfatreduserende bakterier et velkjent problem. Når det gjelder hydraulikk- og turbinoljer må det forventes at også disse kan gi grobunn for mikroorganismer. Visse betingelser må imidlertid være oppfylt for at overleving og vekst skal forekomme. En av betingelsene er at det er vann tilstede. "Dieselbakterier" som for en del år siden var et problem gjennom tetting av drivstoff-filter, fant sin nisje i drivstoff-tanker hvor det var vann til stede.

Rene hydrokarbonbaserte oljer hvor det også er relativt høy temperatur vil representere liten risiko. Da kan vann/glycol systemer være mer utsatt. Det er fra bransjehold opplyst at det i denne type væsker tilsettes kjemikalier som er klassifisert som helseskadelige for å hindre groing. Vanlig brukte kjemikalier er aldehyder (glutaraldehyd), kvaternære ammoniumforbindelser og isothiazolinoner. Dette er relativt giftige forbindelser med bred baktericid effekt. Lave brukskonsentrasjoner gjør det lite sannsynlig at disse tilsetningene representerer økt helserisiko under normal drift, i forhold til væsker uten slike additiver.

Mineralolje- eller syntetisk baserte væsker med OF tilsetninger vil i liten grad være utsatt for mikrobiell nedbrytning. Slike systemer kan bli å sammenligne med vanlige forbrenningsmotorer hvor smøreoljen slites og forurenses, men ikke endres pga bakterier.

Olje som er forurenset med vann kan imidlertid gi bakteriell vekst som blokkerer ventiler, filter, etc. Resultatet av slik bakteriell aktivitet i oljen vil vise seg som slim på komponentfiltrene. For å finne ut om det er bakterier i oljen må det tas separat oljeprøve hvor det tas hensyn til denne type forurensning.

Det er svært vanlig at silt forveksles med bakterievekst. Prøvetakning mht bakterier må gjøres helt sterilt. Noen prøvetakingsmetoder er ikke gode eller sterile nok hvis prøveflasken med innhold kommer i kontakt med omgivende luft eller andre potensielle forurensningskilder før korken er satt på. Dette kan føre til påvisning av bakterier som ikke stammer fra oljeprøven.

8 LITTERATUR

Bjørseth, Olav og Paulsen, Truls. (3. juni 2003): "Organofosfater – en trussel mot arbeidstakernes helse?" SINTEF rapport fra rundebordskonferanse, OD. STF38 A03417. ISBN 82-14-02719-5.

Centers, P.W. (1992): Potential neurotoxin formation in thermally degraded synthetic ester turbine lubricants. *Archives of Toxicology*, **66**:679-680.

Hannon, James B. (July 2001): Exxon Mobil Corporation, "How to Select and Service Turbine Oils". *Machinery Lubrication Magazine*.

Hodges, Peter K. B. (1996): "Hydraulic fluids". Arnold/John Wiley & Sons.

Mang, Theo and Dresel, Wilfried (2001): "Lubricants and Lubrications". Wiley-VCH GmbH, Weinheim,.

National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme (NICNAS) (1999): Mobil Jet Oil II – Overview of Available Scientific Background Information.
<http://www.aopis.org/MobileJetOilIIInquiry.htm>

Norsk Petroleumsinstitutt (Mai 2004): "Resultat av oljeselskapenes kartlegging av organofosfater i smøremidler".

Rubey, W.A., Stribich, R.C., Bush, J., Centers, P.W., Wright, R.L. (1996): Neurotoxin formation from pilotscale incineration of synthetic ester turbine lubricants with a triaryl phosphite additive. *Archives of Toxicology*, **70**:508-509.

Wright R.L. (1996): Formation of the neurotoxin TMPP from TMPE-phosphate formulations. *Tribology Transactions*, **39**:827-834.

Wyman, J., Pitzer, E., Williams, F., Rivera, J., Durklin, A., Gehringer, J., Serve, P., von Minden, D., Macys, D. (1993): Evaluation of shipboard formation of a neurotoxin (trimethylolpropane phosphate) from thermal decomposition of synthetic aircraft lubricant. *American Industrial Hygiene Association Journal*, **55**:584-592.

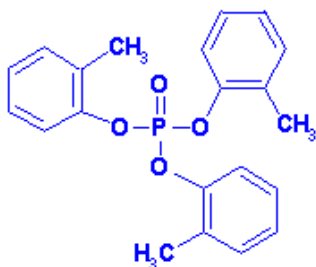
Van Netten C., Leung V. (2000): Comparison of the Constituents of Two Jet Engine Lubricating Oils and Their Volatile Pyrolytic Degradation Products. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, Volume 15(3): 277-283.

Øvrebø, S., Kirkereit, J., Kristiansen, P., Molander, P. og Thorud, S. (2003): "Vurdering av helseeffekter ved eksponering for hydraulikkoljer/-væsker og turbinoljer. Statens arbeidsmiljøinstitutt.

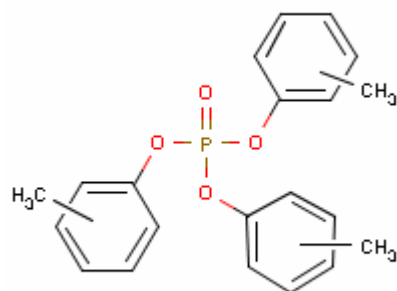
VEDLEGG 1:
AKTUELLE STANDARDER FOR TESTING AV HYDRAULIKK- OG TURBINOLJER

Testparametre smøremidler	Standard
Tetthet	DIN 51757/ASTM D1298
Viskositet -kapillar viskosimeter -Rotasjons viskosimeter	DIN 51562/ASTM D445 ASTM D3829 (minirotasjonsviskosimeter) ASTM 2983/DIN 51398 (Brookfield viskosimeter) ASTM D4741 (Ravenfield)
Brytningsindeks	DIN 51423/ASTM D1218
Strukturanalyse	DIN 51378/ASTM D2140
Flash point	DIN ISO 2592/ ASTM D92
Overflatefenomen -Air release -Demulsibility -Foaming characteristics	DIN 51381/ASTM D3427 DIN ISO 6614/ASTM D1401 ASTM D892
Cloud point	ASTM D2500
Pour point	ASTM D97
Aniline Point	DIN 51775/ASTM D611
Vann innhold	ASTM D95 (0,05% og høyere) DIN 51777/ASTM D1744 (Karl Fisher)
Aske innhold	DIN EN 7/ASTM D482
Syre/base	ASTM D974 TAN/ ASTM D664
Aging (aldringstest)	TOST (turbine oxidation stability test) ASTM D2272 DIN 51554
Hydrolytisk stabilitet	ASTM D2619
Korrosjonstest	ASTM D130/DIN 51759 ASTM D665/ DIN 51585 ASTM D1748/DIN 51359
Pakningskompatibilitet	
Fordampingstap	ASTM D5800/DIN 51581

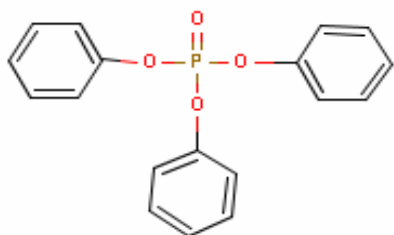
VEDLEGG 2: STRUKTURFORMLER FOR ORGANOFOSFATER



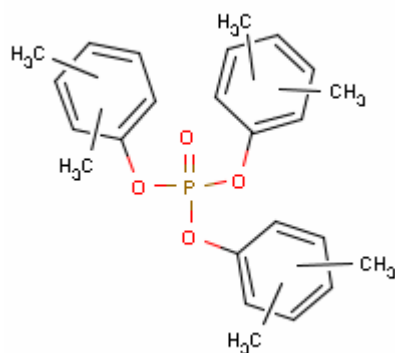
Orto Trikresylfosfat (TOCP)
Cas no: 78-30-8



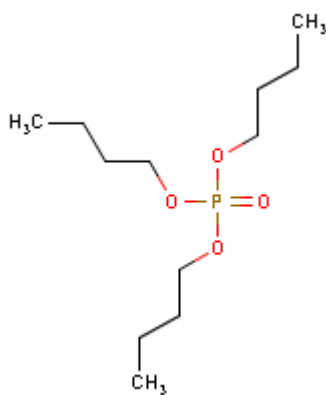
Tri kresylfosfat (TCP)
Ca sno: 1330-78-5



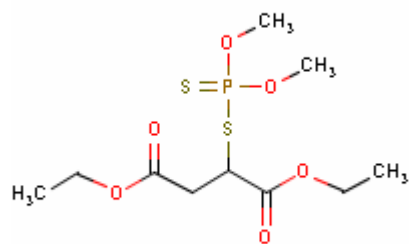
Trifenylfosfat
Cas no: 115-86-6



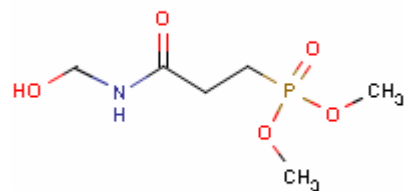
Trixylenylfosfat
Cas no: 25155-23-1



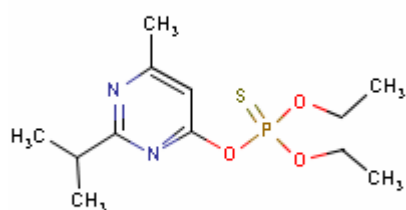
Tributylfosfat
Cas no:
126-73-8



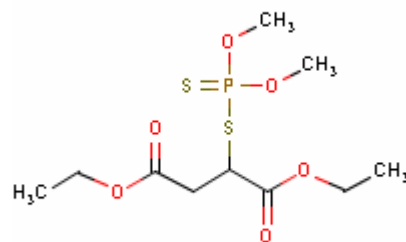
Malathion
Cas no:
121-75-5



Pyrovatex
Cas no:
20120-33-6



Diazinon
Cas no:
333-41-5



Propetamphos
Cas no:
31218-83-4

SINTEF Energiforskning AS
Adresse: 7465 Trondheim
Telefon: 73 59 72 00

SINTEF Energy Research
Address: NO 7465 Trondheim
Phone: + 47 73 59 72 00