

Milena Górską, Zbigniew Chmielewski, Jerzy Stobiecki

Właściwości korozyjne wybranych mikroemulsji paliwowych do silników o zapłonie samoczynnym

JEL: L62 DOI: 10.24136/atest.2018.423

Data zgłoszenia: 19.11.2018 Data akceptacji: 15.12.2018

Artykuł przedstawia wyniki badań wybranych mikroemulsji paliwowych. W szczególności skupiono się na ocenie ich właściwości korozyjnych. Niezbędne badanie wykonano zgodnie z wymaganiami normy ASTM D130 dla mikroemulsji paliwowej zawierającej 4 oraz 8 % objętościowo wody destylowanej, którą rozproszone w oleju napędowym. Na podstawie rezultatów przeprowadzonych badań można stwierdzić, że obydwie badane mikroemulsje paliwowe miały niekorzystne właściwości korozyjne w porównaniu do oleju napędowego.

Słowa kluczowe: właściwości paliw, korozja, mikroemulsje paliwowe, surfaktanty, kosurfaktanty.

Wstęp

Postępujące wymagania ekologiczne w zakresie dopuszczalnej emisji szkodliwych składników spalin z silników zachęcają do poszukiwań nowych rodzajów paliw. Wśród nich promowane są przede wszystkim te, które można wytworzyć z odnawialnych źródeł jak np. rośliny oleiste i cukrowe oraz algi. Ich użycie sprzyja obniżeniu emisji CO₂ do otoczenia, co ma istotne znaczenie w aspekcie postępujących zmian klimatycznych. Jednak w dalszym ciągu spalanie takich paliw jest przyczyną emisji wielu innych szkodliwych składników takich jak tlenki azotu (NO_x), niespalone węglowodory (THC) oraz cząstki stałe (PM). W nowoczesnych silnikach stosowane są odpowiednie układy, które umożliwiają uzyskanie znacznego obniżenia emisji wskazanych związków chemicznych do atmosfery. W przypadku NO_x stosowane są układy selektywnej redukcji katalitycznej (SCR). Wykorzystywany w tym systemie roztwór mocznika pod handlową nazwą AdBlue uczestniczy w rozkładzie NO_x do postaci dwuatomowych cząsteczek azotu oraz wody. Układy katalityczne pozwalają również ograniczyć emisję niespalonych węglowodorów. Ponadto filtry cząstek stałych tzw. DPF (ang. Diesel Particulate Filter) umożliwiają oczyszczenie strumienia spalin z sadzy oraz drobnych cząstek o średnicach zbliżonych do 100 – 200 nm. Niestety wszystkie te systemy oczyszczania spalin są kosztowne i zawodne podczas eksploatacji. Dlatego poszukuje się alternatywnych rozwiązań, które sprzyjałyby ochronie środowiska naturalnego przed zanieczyszczeniami pochodzącymi z procesu spalania paliwa w silnikach o zapłonie samoczynnym i iskrowym. Jedną z takich możliwości jest zastosowanie mikroemulsji paliwowych, w których woda jest rozproszona w oleju napędowym przy udziale odpowiednich surfaktantów oraz kosurfaktantów. Wprowadzenie wody do paliwa przyczynia się do poprawy parametrów ekologicznych procesu spalania. W kilku badaniach, które dotyczyły mikroemulsji paliwowych wykazano, że jej użycie pozwala na równoczesne ograniczenie emisji NO_x oraz THC, co nie było możliwe przy użyciu innych technologii. Biorąc to pod uwagę postanowiono przeprowadzić własne badania nad wybraną mikroemulsją wodno-paliwową,

którą można zastosować do spalania w silniku o zapłonie samoczynnym. W szczególności, w niniejszej pracy skupiono się na aspekcie wpływu tej mikroemulsji na procesy korozyjne, które mogą zachodzić w układzie paliwowym silnika.

1. Mikroemulsje wodno - paliwowe

W Polsce nie prowadzono dotychczas rozbudowanych badań, które dotyczyłyby mikroemulsji paliwowych. Jednak dostępne są wyniki badań, które prowadzono m.in. w Instytucie Technicznym Wojsk Lotniczych [1]. We wskazanej pracy opisano technologię uzyskiwania mikroemulsji paliwowej o zawartości wody 10 i 20% (objętościowo). Następnie przeprowadzono pomiary wybranych właściwości fizykochemicznych mikroemulsji z uwzględnieniem aspektów jej oddziaływania korozyjnego. Badania wykonano zgodnie z normą PN-81/C-04082, a uzyskane rezultaty potwierdziły brak oddziaływania korozyjnego. Opis kolejnych krajowych badań nad mikroemulsjami przedstawiono w publikacji pt. Research of Water-Fuel Microemulsions as Fuel for Diesel Engine [2]. Autorzy tej pracy wykonali badania silnikowe, w których potwierdzono korzystny wpływ testowanych mikroemulsji na ograniczenie zaczernienia spalin oraz redukcji NO_x. Podobne rezultaty uzyskano również podczas badań realizowanych przez Instytut Lotnictwa [3].

Mikroemulsje paliwowe były również wielokrotnie testowane w zagranicznych ośrodkach badawczo-rozwojowych. W oparciu o uzyskane rezultaty zaproponowano mechanizm tłumaczący pozytywny wpływ wody na proces spalania. Uznano, że kropelki wody otoczone olejem napędowym, po wtrysnięciu do gorącej komory spalania ulegają gwałtownemu nagrzaniu. W konsekwencji ma dochodzić do mikroeksplozji, co przyspiesza proces odparowania paliwa oraz sprzyja jego lepszemu wymieszaniu z powietrzem. Efektem tego procesu jest poprawa jakości mieszaniny paliwowej, która spala się z większą sprawnością oraz mniejszą emisją szkodliwych składników spalin. Sendilvelan oraz Bhaskar w swojej pracy [4] poświęconej aspektom ekologicznym spalania mikroemulsji potwierdzili, że jej użycie przyczynia się do znaczącego obniżenia emisji NO_x, THC oraz zadymienia spalin w stosunku do silnika zasilanego konwencjonalnym paliwem. Podobne rezultaty opisano w pracy Lif oraz Holmberg [5]. Autorzy przeprowadzili badania dla emulsji zawierającej 15 % wody i uzyskali ograniczenie emisji NO_x do 30% i PM do 60% w stosunku do silnika zasilanego wyłącznie olejem napędowym. Należy jednak zauważyć, że we wskazanej pracy badano emulsję paliwową a nie mikroemulsję. Podstawowa różnica pomiędzy tymi dwoma rodzajami paliw polega na ich odmiennej stabilności oraz wielkości cząstek wody rozproszonej w oleju napędowym. Należy podkreślić, że mikroemulsje są znacznie bardziej stabilne w stosunku do emulsji. W związku z tym nie ulegają one rozwarstwieniu nawet w okresie długotrwałego przechowywania. Ponadto cechą charakterystyczną mikroemulsji jest ich transparentność, podczas gdy emulsje pod względem barwy przypominają mleczną zawiesinę.

2. Metody i materiały badawcze

2.1. Badane paliwa

W badaniach wykorzystano mikroemulsje, które wytworzono w laboratorium chemicznym Wydziału Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa UT-H Radom. Jako bazę do wyprodukowania mikroemulsji wykorzystano olej napędowy spełniający wymagania normy EN590. Wybrane właściwości fizykochemiczne badanego oleju napędowego przedstawiono w Tab. 1.

Tab. 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne oleju napędowego wykorzystanego do przygotowania mikroemulsji paliwowej

Parametr	Wartości	
	zmierzone	EN 590
Gęstość w 15°C, [kg/m ³]	834	820..845
Lepkość kinematyczna w 40 °C, [mm ² /s]	2,60	2.0..4.5
Temp. zapłonu, [°C]	65	min. 56
Temp. krzepnięcia, [°C]	-36	-
Temp. zablokowania zimnego filtra, [°C]	-15	-20..0
Zawartość siarki, [mg/kg]	-	max. 10
Zawartość wody, [mg/kg]	-	max. 200

Aby rozproszyć wodę destylowaną w oleju napędowym wykorzystano surfaktanty na bazie estrów sorbitanu tj. izostearynian sorbitanu (Crillet-6) oraz monolaurynian sorbitanu (Span-20). W temperaturze pokojowej, obydwie wskazane substancje są gęstymi cieczami o ciemnożółtym zabarwieniu. Podstawowe dane tych związków chemicznych przedstawiono w Ra. 2.

Tab. 2. Wybrane właściwości fizykochemiczne testowanych związków powierzchniowo czynnych

Nazwa parametru	Wartość	
	Crillet-6	Span-20
Numer CAS	66794-58-9	1338-39-2
Gęstość w 15°C, [g/cm ³]	1,04	1,03
Temperatura zapłonu, [°C]	-	>113
Masa molowa, [g/mol]	-	346

Obydwa wykorzystane w niniejszych badaniach związki chemiczne należą do grupy niejonowych substancji powierzchniowo czynnych. Dzięki nim możliwe jest uzyskanie wymaganej dyspersji cząstek wody w oleju napędowym. W celu przygotowania mikroemulsji wykorzystano wodę destylowaną, którą wprowadzono do oleju napędowego w ilości 4 i 8 % (m/m). W ten sposób przygotowano paliwa o oznaczeniach kodowych S4 i S8. Ich podstawową kompozycję pokazano w Tab. 3.

Tab. 3. Podstawowy skład badanych paliw mikroemulsyjnych

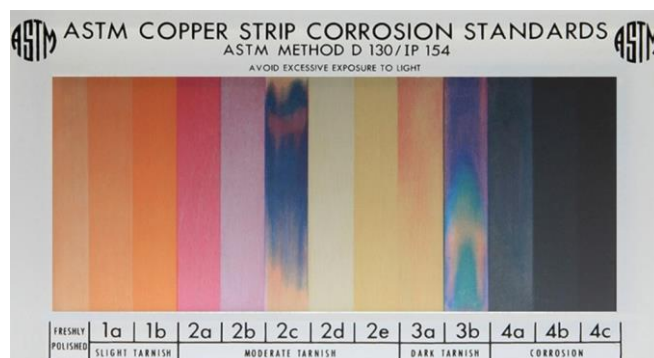
Składnik	Stężenie składnika, [%, m/m]	
	S4	S8
Olej napędowy (ON)	90	86
Izostearynian sorbitanu	4,5	
Monolaurynian sorbitanu	1,5	
Woda	4	8

Szczegółowe informacje w zakresie wpływu zawartości wody na zmianę właściwości fizykochemicznych wytworzonych mikroemulsji S4 i S8 przedstawiono we wcześniejszej publikacji [6]. Ustalono, że dodatek wody wraz z użytym surfaktantem i kosurfaktantem nie powoduje znaczącej zmiany gęstości badanych mikroemulsji w stosunku do oleju napędowego. Zauważono jednak, że większej zawartości wody w paliwie odpowiada wyraźny wzrost lepkości kinematycznej. Ponadto stwierdzono, że obydwie badane mikroemulsje charakteryzowały się wyższą temperaturą zapłonu, co oznacza że są one bezpieczniejsze w transporcie. Nie stwierdzono, aby dodatek wody w mikroemulsji miał niekorzystny wpływ na zmianę

parametrów niskotemperaturowych paliwa takich jak: temperatura krzepnięcia oraz temperatura blokowania zimnego filtra.

2.2. Metodyka badawcza

Badanie paliwa w aspekcie jego oddziaływania korozyjnego przeprowadza się zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 2160, która jest zbieżna z metodą ASTM D130. W obydwu wskazanych metodach wykorzystuje się miedziane płytki, które po wypolerowaniu są zanurzane w badanym paliwie, przechowywanym w szklanym naczyniu o temperaturze 50 °C przez okres 3 godzin. Po tym czasie porównuje się powierzchnię płytek ze wzornikiem, który przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Widok wzornika płytki kontrolnej, zgodnej z wymaganiami metody ASTM D130

Na potrzeby niniejszego badania przeprowadzono test w okresie 3 godzin tj. zgodnie z wymaganiami normy EN2160. Dodatkowo postanowiono wydłużyć okres badania do 24 godzin, co jest niezgodne z wymaganiami wskazanej normy, ale w założeniu powinno pozwolić precyzyjniej określić wpływ badanych paliw na korozję miedzianych płytek.

Według normy EN590, w przypadku olejów napędowych wymaga się, aby rezultat badania oddziaływania korozyjnego na miedzianą płytę odpowiadał klasie 1. Oznacza to, że po przeprowadzeniu testu na powierzchni płytek mogą występować jedynie niewielkie, równomierne zmiany koloru odpowiadające wzornikowi.

Test ASTM D130 jest stosunkowo prosty do wykonania, ale musi być on wykonany starannie. Nawet niewielkie zanieczyszczenie próbki paliwowej lub niestaranne przygotowanie płytki miedzianej mogą zafałszować rezultat badania. Wybrane aspekty tego problemu opisano w literaturze [7]. Należy zauważyć, że metoda ASTM D130 jest szczególnie przydatna w celu identyfikacji związków siarki w badanym paliwie. Współczesne oleje napędowe zawierają jej śladowe ilości, co nie powinno wpływać na rezultat badania oddziaływania korozyjnego na miedzianą płytkę. Jednak w przypadku mikroemulsji, mogą występować efekty synergetyczne o trudnym do przewidzenia rezultacie.

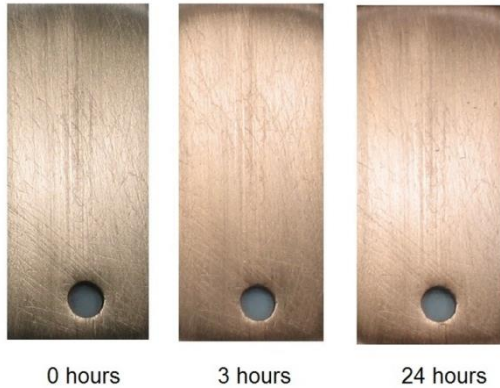
Należy także zauważyć, że paliwa silnikowe mogą zawierać polarne inhibitory korozji. Ich zadaniem jest zabezpieczenie powierzchni układu paliwowego przed oddziaływaniem związków mogących wywoływać korozję. W tym celu stosowane są różne aminy, amidy, sole amoniowe oraz kwasy karboksylowe [8]. Warto zauważyć, że działanie tych substancji może być zmienione pod wpływem surfaktantów i kosurfaktantów, które zastosowano do wyprodukowania mikroemulsji paliwowej.

3. Rezultaty badań

Wyniki badań przedstawiono w postaci rysunków, na których pokazano powierzchnię miedzianych płytek tuż po ich wypolerowaniu oraz po upływie 3 i 24 godzin od chwili rozpoczęcia testu. W

celu przygotowania rysunków wykorzystano aparat fotograficzny. Zdjęcia płytek wykonywano z użyciem lampy błyskowej przy tym samym ustawieniu parametrów ekspozycji.

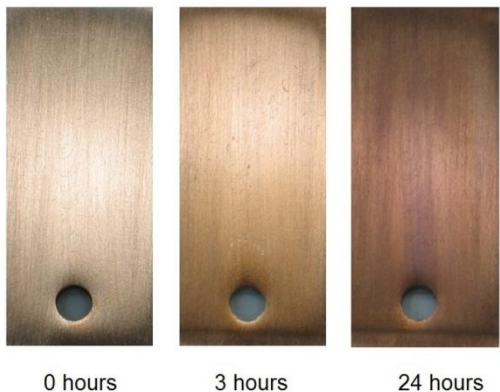
Na rysunku 2 pokazano wygląd powierzchni miedzianej płytki, która była zanurzona w oleju napędowym. Na podstawie oceny tego rysunku można stwierdzić, że badane paliwo nie spowodowało korozji miedzi. W związku z tym można uznać, że testowany olej napędowy spełnia wymagania w zakresie klasy 1a oddziaływania korozyjnego zarówno dla badania trwającego zarówno 3 jak i 24 godziny.



0 hours 3 hours 24 hours

Rys. 2. Widok powierzchni miedzianych płytek na początku testu (0 hours) oraz po 3 i 24 godzinach zanurzenia w oleju napędowym

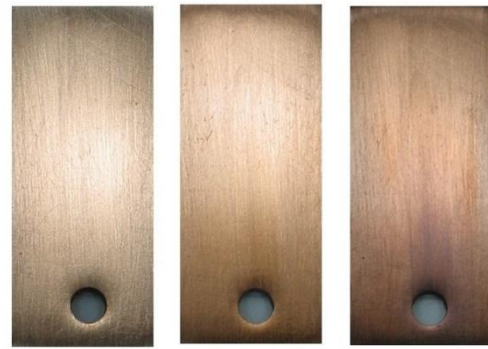
Na rysunku 3 przedstawiono wpływ mikroemulsji S4 na powierzchnię miedzianych płytek. Po 3 godzinach od chwili rozpoczęcia testu jej powierzchnia uległa niewielkiemu przebarwieniu, które można przypisać do klasy 1b. Jednak po 24 godzinach zauważono bardzo wyraźną zmianę, która można przypisać do klasy 2 lub 3 oddziaływania korozyjnego.



0 hours 3 hours 24 hours

Rys. 3. Widok powierzchni miedzianych płytek na początku testu (0 hours) oraz po 3 i 24 godzinach zanurzenia w mikroemulsji S4

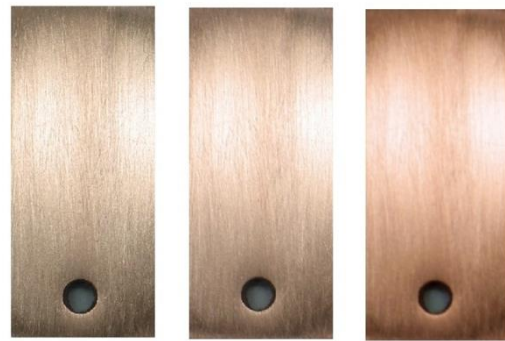
Podobne rezultaty uzyskano dla mikroemulsji S8. Po 3 godzinach od chwili rozpoczęcia badania na powierzchni miedzianej płytki pojawiła się niewielka zmiana koloru (Rys. 4). Można ją przypisać do wzornika ASTM w klasie 1b. Jednak kontynuacja testu uwiarydlała powstanie wyraźnych przebarwień o nierównomiernym rozkładzie. Były one podobne do tych, które uzyskano dla mikroemulsji S4. Porównanie obydwu próbek tj. tych które uzyskano dla paliwa S4 i S8 nie wykazało, aby większa zawartość wody w testowanej mikroemulsji S8 skutkowała większym przebarwieniem powierzchni miedzianej płytki. Może to wskazywać, że przyczyną korozji nie była obecność wody i jej zanieczyszczeń w paliwie mikroemulsyjnym.



0 hours 3 hours 24 hours

Rys. 4. Widok powierzchni miedzianych płytek na początku testu (0 hours) oraz po 3 i 24 godzinach zanurzenia w mikroemulsji S8

Na rysunku 5 pokazano rezultaty oddziaływania wody destylowanej na miedź. Otrzymane wyniki potwierdziły, że woda destylowana którą wykorzystano do przygotowania mikroemulsji S4 i S8 nie powoduje korozji powierzchni miedzianych płytek.



0 hours 3 hours 24 hours

Rys. 5. Widok powierzchni miedzianych płytek na początku testu (0 hours) oraz po 3 i 24 godzinach zanurzenia w wodzie destylowanej

W oparciu o uzyskane rezultaty można stwierdzić, że badane mikroemulsje wodno-paliwowe charakteryzowały się mniej korzystnymi właściwościami w zakresie oddziaływania korozyjnego w stosunku do oleju napędowego. Szczególnie badanie, które trwało 24 godziny uwiarydlało wyraźne zmiany koloru powierzchni miedzianych płytek zanurzonych w testowanych mikroemulsjach.

Podsumowanie

Doniesienia literaturowe potwierdzają, że spalanie mikroemulsji paliwowych pozwala uzyskać wymierne korzyści ekologiczne, m.in. w zakresie redukcji NOx, obniżenia emisji THC oraz sadzy z silników o zapłonie samoczynnym. W literaturze brakuje natomiast publikacji dotyczących wpływu tego rodzaju paliw na procesy korozyjne, które mogą zachodzić w układzie zasilania silnika. W związku z tym w UT-H Radom podjęto inicjatywę wykonania własnych badań dotyczących wielu aspektów użycia mikroemulsji jako paliwa do silników o zapłonie samoczynnym. W ramach tych działań przygotowano kilka mikroemulsji zawierających 4 i 8 % (m/m) wody rozproszonej w oleju napędowym. Dla takich paliw przeprowadzono testy oddziaływania korozyjnego na powierzchnię miedzianych płytek. W tym aspekcie ustalono, że mikroemulsje są mniej korzystne w stosunku do oleju napędowego. W oparciu o zebrane doświadczenia można przypuszczać, że zastosowane surfaktanty i

kosurfaktanty oddziałują nie tylko z wodą, tak aby utworzyć mikroemulsję, ale również z innymi związkami chemicznymi zawartymi w paliwie. Dotyczy to również oddziaływania z inhibitorami korozji, które powszechnie stosuje się w procesie technologicznym produkcji paliwa. Można przypuszczać, że ich funkcja w mikroemulsji jest ograniczona pod wpływem surfaktantu i kosurfaktantu, co prowadzi do intensyfikacji procesów korozyjnych na miedzianej płytce.

Bibliografia:

1. Kaźmierczak U., Kulczycki A., Dzięgielewski W., Jankowski A.: Mikroemulsyjne paliwa do silników tłokowych. Journal of KONBiN 1(21)2012
2. Haller P., Jankowski A., Kolanek Cz., Walkowiak W.: Research of water - fuel microemulsions as fuel for diesel engine. Journal of KONES Powertrain and Transport, Vol. 19, No. 3 2012
3. Jankowski A.: Influence of chosen parameters of water fuel micro emulsion on combustion processes, emission level of nitrogen oxides and fuel consumption of CI engine. Journal of KONES Powertrain and Transport, Vol. 18, No. 4 2011
4. Sendivelan S., Bhaskar K.: Reduction of Nitrous Oxide in Diesel Engine using Diesel-Water Micro Emulsion. Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences. Vol. 10/2017
5. Lif A., Holmberg K.: Water-in-diesel emulsions and related systems. Advanced in Colloid and Interface Science, 123, 2006, 231-239.
6. Górka M., Czerwonka D., Hernik A.: Badania mikroemulsji wodno-paliwowej zawierającej estry sorbitanu. Autobusy nr 12/2017.
7. Altkorn B.: Błędy analityczne w oznaczaniu właściwości korodujących LPG na miedz. Nafta-Gaz nr 1/2010.
8. Markowski J.: Dodatki uszlachetniające do olejów napędowych. Nafta-Gaz nr 3/2017.

The corrosion properties of selected fuel microemulsions for diesel engines

The paper presents research results of selected fuel microemulsions. In particular the corrosion properties of these microemulsions were investigated. Necessary research was carried out in line with requirements of ASTM D130 standard for fuel microemulsions containing 4 and 8 % by volume of distilled water dispersed in diesel oil. On the base of research results, it can be stated that both tested fuel microemulsions had unfavourable corrosion properties when compared to diesel oil and distilled water.

Keywords: fuels properties, corrosion, fuel microemulsions, surfactants, cosurfactants

Autorzy:

dr inż. **Zbigniew Chmielewski** - Uniwersytet Technologiczno - Humanistyczny w Radomiu, Instytut Eksploatacji Pojazdów i Maszyn, Zbigniew.chmielewski@uthrad.pl

mgr. inż. **Jerzy Stobiecki** - Uniwersytet Technologiczno - Humanistyczny w Radomiu, Instytut Eksploatacji Pojazdów i Maszyn

Milena Górka - Uniwersytet Technologiczno - Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu. Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa