

Michał Krasodomski, Wojciech Krasodomski

Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Wydzielanie sadzy z olejów przepracowanych

Omówiono wyniki badań czterech sposobów analitycznego usuwania sadzy z oleju silnikowego po eksploatacji. Na wstępie przedstawiono przegląd metod zabezpieczania silnika przed nadmiernym gromadzeniem się sadzy w smarującym go oleju silnikowym. Przyjęto, że do badania jakości eksploatowanego oleju zostanie zastosowana metoda ITN 91.06, oparta na normie ASTM E 2412-04, pozwalająca na ocenę stopnia oksydacji i nitrooksydacji oleju silnikowego. W tym oznaczeniu poważne trudności powoduje obecność dużej ilości sadzy, podnosząc poziom tła w obszarze pomiarowym. Wprawdzie zastosowanie wirowania do usuwania sadzy nie dało oczekiwanych wyników, bowiem nie usunięto całości sadzy z badanego oleju, lecz zmniejszono jej zawartość. Ułatwiło to jednak przeprowadzenie pomiarów, ponieważ zostało obniżone tło widma, związane z obecnością sadzy. Można przypuszczać, że zastosowanie wirówki o wyższym współczynniku rozdziału umożliwi uzyskanie próbek o znacznie mniejszej zawartości sadzy. Metoda dializy pozwoliła na całkowite usunięcie sadzy z próbki, lecz jednocześnie usuwane są substancje wielkocząsteczkowe (np. dodatki), a zatem nie nadaje się ona do przeprowadzenia takiego oczyszczania próbki. Metoda ekstrakcyjna co prawda podobnie pozwala na całkowite usunięcie sadzy, jednak uzyskiwane wyniki pomiarów również są wyraźnie niższe niż w przypadku oznaczenia bezpośredniego. Praktycznie najciekawszym jest sposób wykorzystujący do oczyszczania próbki sorpcję na bibule szklanej, lecz i tu obserwuje się pewne obniżenie mierzonych wartości parametrów oksydacji i nitratacji, czego powodem może być sorpcja części polarnych produktów destrukcji oleju silnikowego na powierzchni szkła lub usuwanej sadzy. Obniżony poziom parametrów oksydacji i nitrooksydacji jest obserwowany przy stosowaniu wszystkich badanych metod usuwania sadzy. Najmniejsze różnice zaobserwowano przy stosowaniu metody wirówkowej, lecz metodą to usuwana jest tylko część sadzy z próbki.

Soot separation from used oils

Four analytical methods of soot removing from analytical samples of engine oil in use were tested. The methods of the engine protection against excessive concentration of soot in engine oils by removing this contamination were described at the beginning. It was accepted that the FT-IR spectrometric ITN Method 91.06, based on ASTM E 2412-04 standard, for estimate of used lubricants condition by measurement of oxidation and nitration levels was applied. In this test the large soot content is cause of serious difficulties because the samples have very low transparency in measured IR region. The use of centrifuge for the soot removing from sample did not give satisfied results because the removing of soot was incomplete, but measurements were easier because the soot background was lowered. The use of higher rpm value will probably give the samples with smaller soot concentration. The dialysis method let to remove the soot from sample completely, but together with it a large molecules from oil (for example additives) were eliminated, and therefore dialyse is not suitable procedure for purifying of sample. The extraction method alike dialysis completely remove the soot, and the results of IR measurements are significantly lower than in case of direct measurement. The sample purification on glass blotting-paper is the most interesting method of soot removing but was observed a small lowering of measuring values too, due to sorption on glass or in soot some polar products of oil degradation. This lowered level of oxygenation and nitration values was observed in samples obtained from all applied methods after removal of soot. The smallest difference was observed in centrifugation method, but this method remove only a part of soot.

Wstęp

Ponieważ jednym z narzędzi monitorowania zmian oleju silnikowego w trakcie eksploatacji jest analiza spektralna w podczerwieni, a poważnym utrudnieniem jej wykonania jest gromadząca się w oleju silnikowym sadza, podjęto próbę opracowania analitycznych metod

jej usuwania. Ponieważ nie napotkano w literaturze informacji na ten temat, prace rozpoczęto od zapoznania się z metodami zabezpieczania silnika przed nadmiernym gromadzeniem się sadzy, opartymi na usuwaniu jej nadmiaru.

Przegląd metod usuwania sadzy z olejów silnikowych

Sadza w olejach silnikowych jest zanieczyszczeniem niepożądanym, którego wzrastająca zawartość powoduje znaczące zmiany właściwości oleju smarującego

i wskazuje na konieczność jego wymiany. We wcześniejszej pracy została opanowana i wdrożona metoda spektrometryczna oznaczania zawartości sadzy [8],

a w kolejnej zajmowaliśmy się problemem oznaczania stopnia oksydacji i nitrooksydacji eksploatowanych olejów [9], i stwierdziliśmy, że poważnym utrudnieniem w oznaczaniu jest obecność sadzy, zwłaszcza w przypadku olejów eksploatowanych przez dłuższy czas lub w wyczerpanych warunkach pracy.

Przegląd danych literaturowych wykazał, że procesy usuwania zanieczyszczeń (w tym również sadzy) z eksploatowanych olejów koncentrują się na zapewnieniu odpowiedniej jakości oleju w czasie pracy silnika i polegają głównie na filtracji. Jest rzeczą oczywistą, że tego rodzaju operacja może usuwać z pracującego oleju smarowego substancje o rozmiarach większych niż średnica porów materiału filtracyjnego, a zatem zdyspergowane cząstki sadzy pozostają w oleju, nadając mu charakterystyczną czarną barwę.

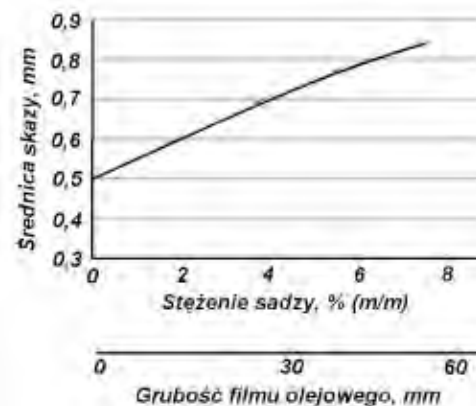
Poniżej, na rysunku 1, pokazano przykładową budowę filtra olejowego grupy Mahle-Knecht [10].

Zawartość sadzy w oleju silnikowym jest jednym z ważnych czynników określających przydatność oleju do dalszej eksploatacji, ze względu na to, że wzrost stężenia sadzy prowadzi do wzrostu lepkości oleju silnikowego [7] i pogorszenia jego właściwości przeciwzużyciowych, co ilustruje rysunek 2 [3].

Sadza i pośrednie produkty spalania paliw mają charakter kwaśny i nie tylko zwiększają istotnie zużycie elementów silnika [21], lecz powodują również znaczące zmiany w pakietach dodatków uszlachetniających oleje silnikowe [5] – stąd istotne jest usuwanie sadzy z oleju silnikowego. W praktyce, do usuwania sadzy stosowane są filtry bocznikowe (*by-pass soot removal device*), których schemat zaprezentowano na rysunku 3.



Rys. 1. Filtr oleju silnikowego (schemat budowy) [10]



Rys. 2. Korelacja pomiędzy zawartością sadzy a zużyciem elementów [3]



Rys. 3. Schemat filtra bocznikowego (*by-pass*) na przykładzie rozwiązania firmy AMSOIL

Sadza jest chemicznie aktywna, łatwo adsorbuje cynkowe dodatki przeciwzużyciowe i wraz z nimi adsorbuje się na powierzchniach trących, stanowiąc dodatkowy czynnik zwiększający zużycie. Efektywność filtra bocznikowego, usuwającego według deklaracji 98,7% cząstek sadzy o średnicach powyżej 2 μm , wynosiła (w odniesieniu do całkowitej zawartości sadzy) około 39%. Istotnym elementem badanego filtra jest pofalowana blacha cynkowa, która umożliwia neutralizację kwaśnych produktów spalania (tlenki siarki i azotu) i niepełnego spalania (np. merkaptany pochodzące z LPG), lecz nie stwierdzono jej wpływu na efektywność usuwania sadzy.

Do usuwania sadzy z pracującego oleju silnikowego zaproponowano również filtry wirówkowe [17, 18], jednak na podstawie opisu urządzenia trudno wnioskować o jego efektywności w oczyszczaniu eksploatowanego oleju z cząstek sadzy; jakkolwiek firma Mann & Hummel [19] podaje, że przy zastosowaniu filtrów o prędkości

obrotowej 10 000 rpm (siła odśrodkowa rzędu 2000 G) można z oleju usunąć zanieczyszczenia o rozmiarach poniżej 1 μm , podczas gdy filtr konwencjonalny usuwa cząstki sadzy o rozmiarach powyżej 40 μm . Filtr taki pokazano na rysunku 4.



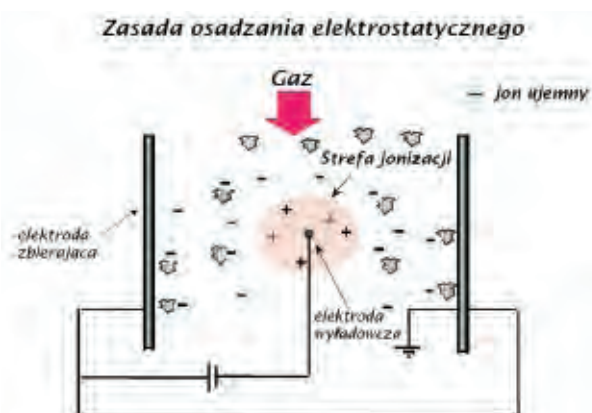
Rys. 4. Filtr odśrodkowy Mann and Hummel (Mann & Hummel Centrifuge Oil Cleaner)

W pracy Amirkhaniana [2] opisano zastosowanie filtracji odśrodkowej przy utrzymaniu w czystości olejów silnikowych. Przy usuwaniu zanieczyszczeń z fazy ciekłej są stosowane urządzenia o nazwie Centriguard™. Olej silnikowy, w temperaturze 200°F i przy ciśnieniu w zakresie od 40 do 70 psi, jest kierowany do wirówki, znajdującej się we wtórnym obiegu oleju silnikowego. Typowa prędkość wirówki mieści się w granicach od 5000 do 8000 rpm. Dodatki obecne w oleju nie są w tych warunkach usuwane, jakkolwiek eliminowane są produkty degradacji detergentów popiołowych, wypadające jako osady.

Interesujące informacje dotyczące możliwości usuwania sadzy z gazów wydechowych silników Diesla przedstawił Mizuno [1]. Na rysunku 4 pokazano schemat przedstawiający podstawy wykorzystywanych oddziaływań elektrostatycznych.

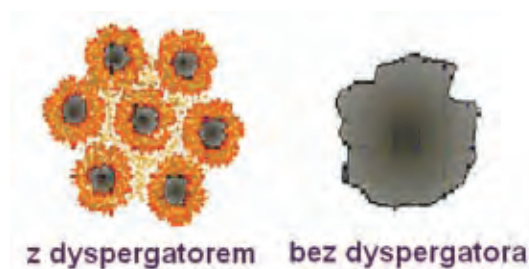
Podobną technikę, stosującą pole elektryczne [16], które może być wytwarzane zarówno przez prąd stały jak i zmienny, wykorzystano do aglomeracji cząstek sadzy w oleju silnikowym. Interesujące są zamieszczone w patencie dane dotyczące wydajności usuwania sadzy z oleju silnikowego różnymi metodami. I tak próbka zawierająca ~6,6% (*m/m*) sadzy, po odwirowaniu w 25°C (15 000 rpm) wykazała zawartość sadzy ~6,5% (*m/m*); wirowana przy 40°C (25 000 rpm) wykazała ~4,3% (*m/m*), a zastosowanie pola elektrycznego obniżyło zawartość sadzy do ~2,8% (*m/m*). Próbka po wykorzystaniu pola i wirowana w 25°C (15 000 rpm) dała

wynik ~2,9% (*m/m*) sadzy, a przy 40°C (25 000 rpm) – poniżej 1% (*m/m*). Zbadano również wpływ czasu działania pola na obniżenie poziomu sadzy w przetworzonym oleju, stwierdzając, że po 120 min działania pola, wytworzonego przez napięcie 15 kV, zawartość sadzy spada z ~6,6% (*m/m*) do ~1,3% (*m/m*), a po 240 min – do ~0,8% (*m/m*).



Rys. 5. Elektrostatyczne usuwanie sadzy z gazów wydechowych, z silnika wysokoprężnego [1]

Jako rozproszona faza stała, sadza jest utrzymywana w formie dyspersji przez wprowadzane do olejów silnikowych dodatki uszlachetniające typu dyspergatorów, stąd spowodowanie jej aglomeracji jest trudne.



Rys. 6. Zmiany struktury zawieszonych cząstek sadzy w zależności od obecności dyspergatora

Ilość sadzy gromadzonej w oleju silnikowym może być stosunkowo duża. Jej oznaczanie prowadzi się zwykle kilkoma metodami.

Najprostszą metodą, jednak nie dającą ścisłych wyników ilościowych, jest test bibułowy. Umożliwia on wizualne oszacowanie poziomu nagromadzenia sadzy w oleju silnikowym, jest metodą subiektywną, lecz ze względu na prostotę oznaczenia wykorzystywany jest w badaniach polowych.

Stosowane niekiedy wirówkowe oznaczenie sumy substancji nierozpuszczalnych w oleju jest metodą nie-

specyficzną, nadającą się jedynie do oznaczania sadzy tworzącej koagulat, pomijając sadzę zdyspergowaną.

Dla ilościowej oceny zawartości sadzy stosuje się metodę wykorzystującą analizę spektralną w podczerwieni [8], lub metody analizy termicznej [4].

Interesującym urządzeniem, służącym do spektrometrycznego oznaczania zawartości sadzy, jest oferowany

przez firmę Wilks Enterprise [20] przenośny analizator sadzy w olejach, wykorzystujący przy analizie w podczerwieni technikę wielokrotnego wewnętrznego odbicia (IR-ATR).

Metoda termogravimetryczna (TGA) jest jedyną metodą absolutną, pozwalającą na bezpośredni pomiar zawartości sadzy w postaci węgla elementarnego.

Poszukiwania analitycznej metody wydzielenia sadzy z oleju silnikowego

Jak wspomniano, istotą podjętych badań była potrzeba wyeliminowania niekorzystnego wpływu obecności sadzy zawieszonych w oleju, stosowanym w silnikach wysokoprężnych, na ocenę stopnia jego zużycia, dokonywaną metodami spektralnymi, takimi jak oznaczanie stopnia nitrooksydacji czy utlenienia.

Podczas pracy oleju silnikowego, oprócz gromadzenia się w nim produktów niepełnego spalania paliwa (sadzy, biokomponentów), wody i zanieczyszczeń pochodzących ze środowiska, powstaje cały szereg produktów degradacji termicznej lub termooksydacyjnej, wskazujących na stopień jego zużycia i przydatności do dalszej eksploatacji. Informacje tego rodzaju mogą skutecznie wspomagać obserwacje zmian jakościowych stosowanych środków smarowych i uwiarygodnić prawidłowość prognoz związanych z ich przedłużoną eksploatacją. Powodowane przez sadzę podwyższenie rozpraszania promieniowania podczerwonego, będące funkcją długości fali, wiąże się ze wzrostem szumów tła i obniżeniem czułości oznaczeń. Znaczna zawartość sadzy, charakterystyczna dla długo eksploatowanych olejów smarowych w silnikach wysokoprężnych, prak-

tycznie uniemożliwia dokonanie wiarygodnych pomiarów zmian absorbancji, związanych z gromadzeniem się w oleju silnikowym takich produktów starzenia jak związki tlenowe, czy azotany. Obecnie pojawia się dodatkowe utrudnienie w postaci niespalonych resztek biokomponentów paliwa – estrów kwasów karboksylowych, których sygnały analityczne pojawiają się w obszarze oceny stopnia oksydacji oleju.

Należy tu podkreślić, że eliminacja sadzy z oleju nie rozwiązuje problemu obecności resztek FAME w oleju silnikowym, może jednak pozwolić na ocenę wpływu ich obecności na wyniki oznaczeń innych produktów degradacji eksploatowanego oleju.

Powyższe przyczyny stały się bodźcem do poszukiwania takiego sposobu usuwania sadzy z eksploatowanych olejów silnikowych, który nie zakłócałby wyników badań w podczerwieni innych, charakterystycznych cech starzenia olejów silnikowych.

Jako perspektywiczne uznano opisane dalej sposoby rozdziału, mogące ułatwić oddzielenie sadzy od medium olejowego. Problemem może tu być możliwość sorpcji analitów na powierzchni usuwanej sadzy.

Technika wirówkowa

W przypadku zawiesiny sadzy w oleju silnikowym, różnica gęstości pomiędzy substancją zawieszoną a rozpuszczalnikiem jest wyraźna. W pracy Maricq'a i Ning Xu [11] pokazano, że gęstość rzeczywista sadzy wydzielanej bezpośrednio z gazów wydechowych silnika zmniejsza się w zależności od wielkości jej ziaren; od $\sim 1,2 \text{ g/cm}^3$ przy około 30 nm, do $< 0,3 \text{ g/cm}^3$ przy $\sim 300 \text{ nm}$. Ta zależność ma związek ze średnicą fraktalną tworzonych cząsteczek, która w przypadku sadzy emitowanej z silnika Diesla (PM) wynosi około $2,3 \pm 0,1$. Autorzy stwierdzili, że różnice pomiędzy rzeczywistą gęstością sadzy emitowanej z samochodowych silników Diesla (*light-duty*) i benzynowych są praktycznie niemierzalne.

Nasze obserwacje wielu próbek olejów eksploatowanych i zużytych (odpadowych) zawierających sadzę wykazały, że w polu grawitacyjnym praktycznie nie obserwuje się ani zjawiska sedymentacji, ani flotacji. Można zatem przypuszczać, że efektywna gęstość cząstek sadzy zawieszonych w oleju różni się mniej, niż w przypadku fazy gazowej, od gęstości samego oleju silnikowego. Dochodzą do tego jeszcze efekty dyfuzji, związane z ruchami termicznymi cząstek, co jest istotne zwłaszcza w przypadku nanocząstek sadzy (do 100 nm). Należy również mieć na uwadze wysoką lepkość badanych substancji, co dodatkowo utrudnia ich rozdział sedymentacyjny w normalnych warunkach. Poddanie takiej zawiesiny działaniu sił odśrodkowych

może zatem doprowadzić do wystąpienia zjawiska sedymentacji, co wykorzystywane jest we wcześniej omówionych filtrach wirówkowych stosowanych w silnikach samochodowych.

W polu sił odśrodkowych zawieszane cząsteczki mogą ulegać sedymentacji lub flotacji. Jeżeli gęstość cząstek zawiesiny jest większa od gęstości rozpuszczalnika to ulegają one sedymentacji, w przeciwnym przypadku cząsteczki ulegają flotacji, czyli kierują się w stronę menisku fazy dyspergującej.

Posiadana przez nas mikrowirówka MPW-320, produkcji Spółdzielni Pracy „Mechanika Precyzyjna” z Warszawy, jest wirówką kątową, w której probówka jest nachylona do osi obrotu pod kątem $\alpha = 60^\circ$.

Zgodnie z informacjami producenta, stabilizowana prędkość obrotowa wirówki wynosi 1100 rad/s (11 000 obr/min), co przy odległości 5 cm środka probówki od osi obrotu daje przyspieszenie równe:

$$a = \omega^2 r = 60\,500$$

Współczynnik rozdziału wirówki jest wielkością, która pokazuje ilokrotnie wartość uzyskiwanego przyspieszenia przekracza siłę ciężkości. Opisuje go wzór:

$$F = \frac{\omega^2 r}{g} \quad (1)$$

gdzie:

r – promień rotora wirówki [m],

g – przyspieszenie siły ciężkości [m/s^2] (9,81 m/s^2),

ω – prędkość kątowa rotora wirówki [rad/s].

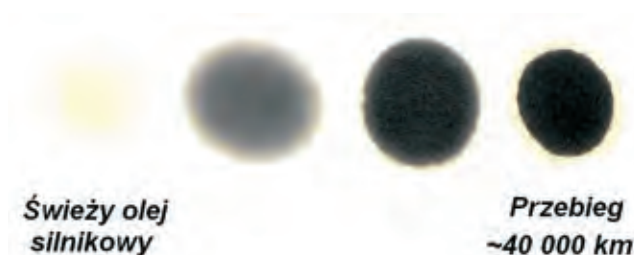
Stąd, dla cząstki sadzy w środku probówki (~5 cm), wartość współczynnika rozdziału wynosi około 6200.

Przeprowadzona próba odwirowania sadzy z próbki oleju silnikowego w ciągu 360 min (6 h), wykazała spadek stężenia sadzy o ~29% (oznaczenie zawartości sadzy zgodnie z DIN 51452-94) [6]. Wskazuje to, że metoda wirówkowa może prowadzić do usunięcia sadzy z badanego oleju silnikowego. Konieczne jest jednak stosowanie wirówki o większej zdolności rozdzielczej, przynajmniej rzędu kilkudziesięciu tysięcy, pozwalającej na przeprowadzenie wirowania w dłuższym okresie czasu. Alternatywą może być zastosowanie odpowiedniego rozpuszczalnika węglowodorowego, obniżającego lepkość badanej próbki, co powinno poprawić wydajność wirowania

Techniki sorpcyjne

Metody sorpcyjne teoretycznie nie powinny umożliwiać oddzielenia cząstek sadzy od składników oleju silnikowego, ponieważ podział w chromatografii jest uwarunkowany powinowactwem substancji rozdzielanej do sorbenta, a to z kolei jest związane z polarnością substancji.

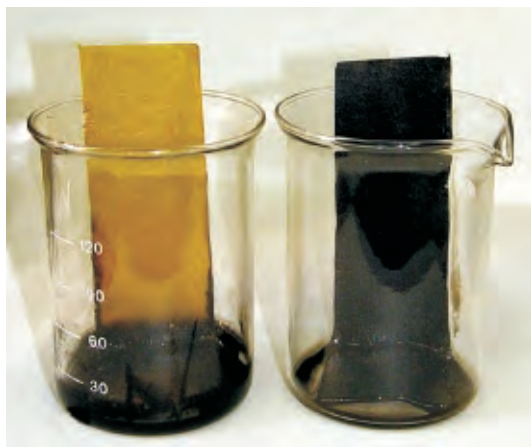
W przypadku sadzy mogą jednak wystąpić inne zjawiska. Obserwuje się mianowicie, że przy zastosowaniu **bibuły celulozowej** można przeprowadzić najprostszy test stopnia zużycia oleju [15] i wyraźnie można zaobserwować (rysunek 7) obszar o wzbogaczonej zawartości sadzy (czarny) i pasmo oleju (żółtawe). Można przypuszczać, że oddzielenie cząstek sadzy jest wynikiem różnej prędkości migracji cieczy i zawiesiny, powodowanej oddziaływaniem sił kapilarnych. Obserwowane zjawisko, w przypadku testu kropkowego zachodzi dopiero po utraceniu przez olej silnikowy właściwości detergentycznych, czyli faktycznie nie nadaje się do monitorowania zmian produktów oksydacji w oleju eksploatowanym, ponieważ zdyspergowana sadza migruje wraz z niezdegradowanym olejem silnikowym.



Rys. 7. „Rozdział” współczesnego oleju silnikowego na bibule celulozowej – test kropkowy

Badania zachowania się eksploatowanego oleju silnikowego na **bibule szklanej**, która wykazuje stosunkowo słabe właściwości sorpcyjne, nasunęły podejrzenie, że w tym przypadku główną przyczyną oddzielenia się oleju silnikowego od sadzy są siły kapilarne i elektrostatyczne. Podjęto zatem próbę zastosowania do rozdziału bibuły szklanej, o znikomej powierzchni sorpcyjnej, a do zmniejszenia lepkości eksploatowanego oleju zastosowano dostępne rozpuszczalniki. Nieoczekiwanie zauważono, że przy zastosowaniu dichlorometanu, chloroformu lub tetrachlorku węgla, niekiedy obserwuje się wyraźne oddzielenie frakcji zawierającej olej, od sadzy. Na rysunku 8 przedstawiono porównanie oleju

migrującego po włókninie szklanej w obecności rozpuszczalnika i bez dodatku rozpuszczalnika.



Rys. 8. Porównanie oleju migrującego po włókninie szklanej w obecności chlorku etylenu i bez dodatku rozpuszczalnika

Metoda pozwala na usunięcie większości sadzy i otrzymanie oczyszczonego oleju. Po dokładniejszym zbadaniu warunków rozdziału zauważono, że rozdział następuje dopiero po odpowiednim rozcieńczeniu oleju silnikowego. Stwierdzono, że optymalnym warunkiem rozcieńczenia oleju chlorowcopochodną jest stosunek nie mniejszy niż 1:10.

Migrująca wzdłuż paska szklanej bibuły w górę, faza olejowa w rozpuszczalniku, po opuszczeniu obszaru pary nasyconej rozpuszczalnika ulega zatężaniu. Transportowany siłami kapilarnymi roztwór dostarcza do strefy odparowania kolejne partie oleju silnikowego, pozbawione sadzy. Do części pozostałej w naczyniu dodawano stosowany rozpuszczalnik, do wymycia całej ilości oleju. Następnie mechanicznie oddzielano część bibuły zawierającej fazę olejową, którą z kolei wmywano podczas ekstrakcji dichlorometanem.

Technika ekstrakcji ciecz-ciecz

Sadza jest hydrofobowym, niepolarnym zanieczyszczeniem oleju silnikowego. W związku z tym jej zdolność do zawieszania się w rozpuszczalnikach silnie polarnych (takich jak np. ketony) i protonowych (jak alkohole) jest niewielka. Z kolei inne składniki olejów silnikowych są lepiej rozpuszczalne w ketonach niż w alkoholach. Zbadano zatem zastosowanie wielokrotnej ekstrakcji ciecz-ciecz w układzie olej-keton, w celu oddzielenia sadzy od innych składników oleju, pochodzącego z eksploatacji. Zastosowanie do wstępnych ekstrakcji acetonu pozwoliło, ze względu na różnicę gęstości, na łatwe oddzielenie składników

węglowodorowych i dodatków o niższych masach cząsteczkowych obecnych w oleju. Wymycie związków o wyższych masach cząsteczkowych prowadzono przy użyciu izobutylometyloketonu, a ostateczne oddzielenie pozostałych, zaglomerowanych cząstek sadzy, następowało w czasie filtracji ekstraktu przez sączek szklany, o średnicy porów 0,8 μm .

Stwierdzono, że w czasie opisanej ekstrakcji ciecz-ciecz świeżego oleju, w pozostałości gromadzi się około 1% (*m/m*) niewymytych przez ketony składników, co utrudnia wykorzystanie metod różnicowej analizy spektralnej w podczerwieni.

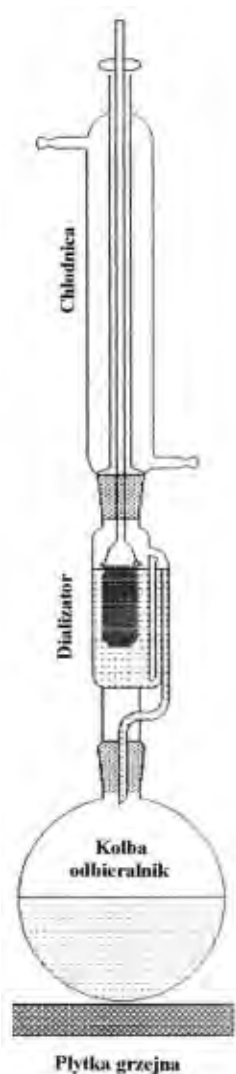
Technika dializy

Dializa przez błonę lateksową (rysunek 9) jest znaną i stosowaną metodą wydziałania z produktów naftowych substancji wielkocząsteczkowych [14]. Metoda ta opiera się na zjawisku dyfuzji przez błonę półprzepuszczalną substancji znajdujących się w roztworze. W przypadku rozpuszczalnika węglowodorowego takie właściwości ma błona lateksowa, po napęcznieniu w alkanach. W zależności od stopnia usieciowania lateksu, przez powstałą błonę mogą przenikać związki o różnych masach cząsteczkowych. Przy stosowaniu błony lateksowej z rękawic lub palców chirurgicznych podział mas następuje około wartości 1000 daltonów. Zatem co prawda cząstki sadzy z oleju powinny zostać zatrzymane, jednakże jednocześnie zostaną z oleju usunięte

dodatki typu detergentów popiołowych oraz wielkocząsteczkowe dodatki dyspergująco-myjące. Szybkość transportu substancji jest zależna od różnicy jej stężeń po obu stronach błony półprzepuszczalnej, stąd często do dializy wykorzystywany jest aparat Soxhleta (który umożliwia cykliczną wymianę rozpuszczalnika) lub jego modyfikacja, pracująca w trybie ciągłym. Dializę prowadzono w ciągu 8 h, a następnie z dializatu oddestylowano rozpuszczalnik, przy obniżonym ciśnieniu w temperaturze około 70°C, stosując wyparkę obrotową. Pozbawiony rozpuszczalnika dializat pozostawiono do następnego dnia, po czym zaobserwowano, że na dnie kolby zgromadziła się śladowa ilość czarnego osadu (rysunek 10). Oznacza to, że najdrobniejsze cząstki

sadzy, nagromadzonej w oleju silnikowym, przedostają się podczas dializy przez błonę lateksową. Co prawda większość sadzy utrudniającej przeprowadzenie pomiarów zmian oleju silnikowego podczas eksploatacji została usunięta, jednak nie udało się jej całkowicie wyeliminować, lecz usunięcie z oleju dyspergatorów pozwoliło na szybką aglomerację cząstek sadzy w dializacie.

Można stwierdzić, że metoda dializy pozwala na usunięcie przeważającej ilości sadzy z badanego eksploатовanego oleju silnikowego. Jej wadą jest to, że z oleju są również usuwane dodatki uszlachetniające o masach cząsteczkowych przekraczających około 1000 daltonów, a zatem powszechnie stosowane detergenty i dyspergatory co – utrudnia zauważenie zmian widm w podczerwieni, spowodowanych tworzeniem się produktów oksydacji, w odniesieniu do widma oleju świeżego. Z drugiej strony,



Rys. 9. Zestaw do dializy



Rys. 10. Pozostałość z dializy, z wydzielającymi się aglomeratami sadzy

podczas badań nie związanych z monitorowaniem zmian oleju rzadko dysponuje się próbką oleju wzorcowego, zatem uzyskanie koncentratu związków o niskich masach cząsteczkowych, pozbawionego typowych pasm niektórych grup dodatków uszlachetniających, może ułatwić rozpoznanie pochodzenia pojawiających się sygnałów analitycznych. Może to mieć szczególnie duże znaczenie przy badaniu kierunków degradacji komponentów oleju silnikowego, zwłaszcza, że istnieje możliwość badania również oddzielonych substancji wielocząsteczkowych pozostałych w koncentracji. Interesujące również mogą być wyniki badań olejów z silników zasilanych paliwem zawierającym biokomponenty, zawierające struktury estrowe, które w widmie w podczerwieni są obserwowane w odpowiednim obszarze drgań wiązań grupy C=O. Komponenty takie mogą bowiem ulegać polimeryzacji i gromadzeniu się w koncentracji z dializy.

Badania uzyskanych produktów metodą analizy spektralnej w podczerwieni

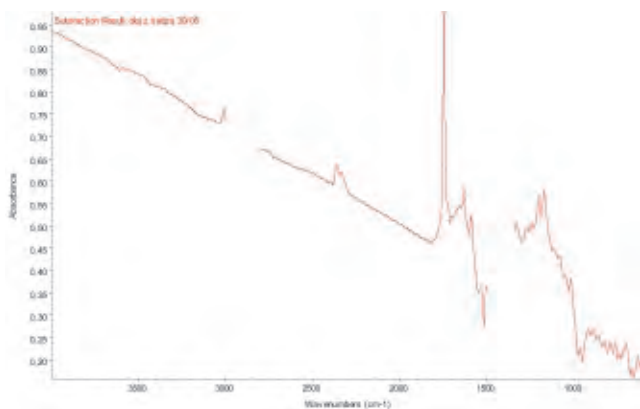
Badania przeprowadzono dla próbek oleju silnikowego świeżego i eksploатовanego, zawierającego 1,11% sadzy, stosując technikę analizy różnicowej i korekcję sygnału sadzy. Na rysunku 11 wyraźnie zaznacza się obecność sadzy, powodująca nachylenie linii bazowej widma różnicowego, oraz zanieczyszczenie estrami pochodzącymi z paliwa.

Po skorygowaniu linii bazowej ze względu na obecność sadzy (rysunek 12), co zaleca metoda ITN 91.06 [12], opracowana na podstawie normy ASTM E 2412-04 [13], w celu określenia stopnia oksydacji oznaczono absorbancję najsilniejszego pasma z zakresu drgań grupy C=O ($1800\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$) względem jednopunktowej linii bazowej (1950 cm^{-1}). Ze względu na obecność estrów w oleju,

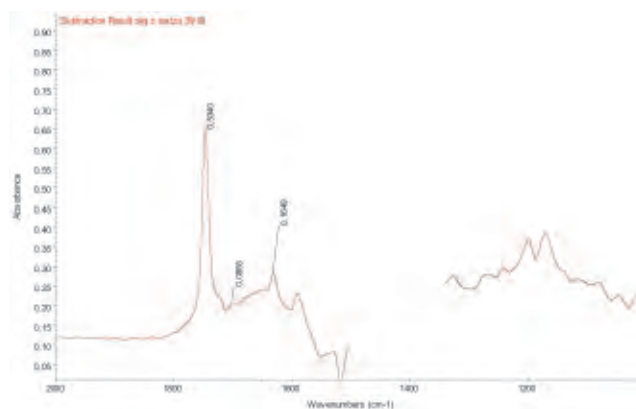
zmierzono również absorbancję dla drugiego – co do intensywności – pasma w badanym zakresie, to jest ok. 1705 cm^{-1} . Ujemna wartość stopnia oksydacji wskazuje na usuwanie dodatków podczas dializy.

W celu określenia stopnia nitrooksydacji (nitratacji) oznacza się absorbancję najsilniejszego pasma z zakresu drgań grupy azotanowej --O--NO_2 (ok. 1630 cm^{-1}) względem jednopunktowej linii bazowej (1950 cm^{-1}).

W podobny sposób badano wszystkie uzyskane podczas badań próbki frakcji pozbawionych sadzy z eksploатовanego oleju silnikowego; z tym, że poza produktem po odwirowaniu nie stosowano korekcji widma związanej z obecnością sadzy. Uzyskane wyniki zebrano w tablicy 1.



Rys. 11. Widmo różnicowe w podczerwieni: świeżego oleju odnośnikowego i oleju z eksploatacji



Rys. 12. Rozszerzone widmo różnicowe po korekcji, związanej z obecnością sadzy

Tablica 1. Zestawienie uzyskanych wyników pomiaru oksydacji i nitrooksydacji dla badanej próbki eksploatawanego oleju silnikowego

	Stopień oksydacji*	Stopień nitrooksydacji	Pasmo estrowe*	Obecność sadzy
Olej świeży				
Ekstrakt ketonowy	0,012	0,012	—	—
Dializat	-0,073	—	—	—
Olej z eksploatacji				
Bezpośrednio wg metody ITN [12]	0,086	0,165	0,534	1,11
Ekstrakt ketonowy	0,048	0,072	0,520	Brak
Dializat	-0,072	0,012	0,503	Ślad***
Oczyszczany na bibule szklanej	0,056	0,080	0,508	Brak
Po wirowaniu	0,085	0,157	0,535	0,79

* pasmo ok. 1705 cm⁻¹
 ** pasmo ok. 1745 cm⁻¹
 *** resztki sadzy łatwo ulegające aglomeracji i sedymentacji

Podsumowanie

Praktycznie wszystkie zaproponowane sposoby analitycznego usuwania sadzy z oleju silnikowego po eksploatacji są interesujące. Przy założeniu zastosowania metody odpowiadającej procedurze ASTM [13], najciekawszym jest sposób wykorzystujący sorpcję na bibule szklanej; z tym, że wymaga on dodatkowego dopracowania w zakresie desorbowania składników oleju silnikowego i produktów jego degradacji, ponieważ obserwuje się pewne obniżenie uzyskiwanych wartości pomiarowych. Może to być spowodowane silniejszą adsorpcją silnie polarnych produktów degradacji oleju na powierzchni szkła.

Zastosowanie wirowania do usuwania sadzy co prawda nie dało oczekiwanych wyników, tzn. nie usunięto sadzy z badanego oleju, lecz zmniejszono

jej zawartość. Ułatwiło to jednak przeprowadzenie pomiarów, ponieważ zostało obniżone tło widma, związane z obecnością sadzy. Można przypuszczać, że zastosowanie wirówki o wyższym współczynniku rozdziału umożliwi uzyskanie próbek o znacznie mniejszej zawartości sadzy.

Metoda dializy nie nadaje się do przeprowadzenia oznaczania zgodnie ze stosowanymi procedurami. Należy jednak zauważyć, że usunięcie części wielkocząsteczkowych komponentów dodatków z oleju silnikowego może ułatwić interpretację uzyskiwanych widm w podczerwieni, a także przygotować próbkę do dalszych badań przy zastosowaniu innych metod rozdziału (na przykład chromatografii w cienkiej warstwie, czy ekstrakcji), w celu określenia charakteru chemicz-

nego połączeń powstających podczas degradacji oleju silnikowego. Zaproponowana metoda ekstrakcyjna pozwala na całkowite usunięcie sadzy, jednak uzyskiwane wyniki pomiarów również są wyraźnie niższe niż w przypadku oznaczenia bezpośredniego.

Można stwierdzić, że w przypadku wszystkich badanych metod rozdziału obserwuje się pewne obniżenie

wartości oznaczanych parametrów oksydacji i nitracji (najmniejsze w przypadku wirowania). Nasuwa to przypuszczenie, że część polarnych produktów destrukcji oleju silnikowego może pozostawać zaadsorbowana na powierzchni usuwanej sadzy. Stąd obserwowane różnice w poziomie obniżenia oznaczanych wartości parametrów oksydacji i nitrooksydacji.

Recenzent: doc. dr inż. Andrzej Froński

Literatura

- [1] Akira Mizuno: *Application of atmospheric discharge plasma in combination with catalyst for exhaust gas and indoor air cleaning*. 7th APCPST, <http://rdecw.nifs.ac.jp>.
- [2] Amirkhanian H., Fleetguard Inc.: *Advances in Centrifugal Filtration*. Machinery Lubrication Magazine, July 2004.
- [3] AMSOIL, prospekt firmowy, *Dual-Garg Oil Filtration System*, wg Sato H., Yamamoto H., Sasaki, M.: *Study on Wear Mechanism by Soot Contamination in Engine Oil*.
- [4] ASTM D 5966, *Standard Test Method for Evaluation of Engine Oils for Roller Follower Wear in Light-Duty Diesel Engine*, Anex A8 Enhanced Thermal Gravimetric Analysis (TGA).
- [5] Birch B.L.: *Soot & acid control in Diesel lubricating systems*. SAE 2004-01-3014.
- [6] DIN 51452-1994, *Prüfung von Schmierstoffen; Bestimmung des Rußgehaltes in gebrauchten Dieselmotorenölen; Infrarotspektrometrie*.
- [7] George Sam, Balla Santhosh, Gautam Vishaal, Gautam Mridul: *Effect of diesel soot on lubricant oil viscosity*. Tribology international, vol. 40, nr 5, s. 809-818, 2007.
- [8] Krasodomski M., Mazur-Badura X.: *Oznaczanie zawartości sadzy w olejach pracujących*. Dok. ITN nr 3937/2005.
- [9] Krasodomski W., Krasodomski M.: *Opracowanie metodyki wyznaczania stopnia oksydacji i nitracji dla olejów pracujących*. Dok. ITN nr 3944/2005.
- [10] Mahle Knecht – *Filter program. Product information*: <http://www.mahle.com>.
- [11] Matti Maricq M., Ning Xu: *The effective density and fractal dimension of soot particles from premixed flames and motor vehicle exhaust*, Journal of Aerosol Science Volume 35, Issue 10, s. 1251-1274, October 2004.
- [12] METODA ITN 91.06 – *Oznaczanie stopnia oksydacji i nitracji w eksploatowanych olejach silnikowych*.
- [13] Norma ASTM E 2412-04 – *Standard Practice for Condition Monitoring of Used Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektrometry*.
- [14] Norma DIN 51814 – *Bestimmung des Anteiles an Mineralöl und Seife von Schmierfetten, Dialyse Verfahren*.
- [15] Odnośnik do spot-testu Norii.
- [16] Patent US 2008/0060949 A1 – *Apparatus and method for removal of soot from lubricating oil*.
- [17] Patent US 6 517 475 B1 2003 – *Centrifugal filter for removing soot from engine oil*.
- [18] Patent US 6 520 902 B1, 2003 – *Centrifuge cartridge for removing soot from engine oil*.
- [19] Professional engineering services, Mann + Hummel Centrifuge Oil Cleaner; <http://www.proserve-egypt.com>
- [20] Wilks P.: *Using a portable infrared analyser to measure soot in diesel engine oil*, Wilks Enterprise Inc. www.wilks-sir.com.
- [21] Yamaguchi E.S., Unterman M., Roby S.H., Ryason P.R., Yeh S.W.: *Soot wear in diesel engines*, Proc. IMechE, vol. 220, Part J: J. Engineering Tribology, s. 463-469, <http://www.ae-plus.com>.



Doc. dr Michał KRASODOMSKI – główny analityk w Zakładzie Analiz Naftowych Pionu Technologii Nafty INiG, specjalista w dziedzinie chemii organicznej i badań identyfikacyjnych.



Dr Wojciech KRASODOMSKI – lider Kierunku Badania Identyfikacyjne w Zakładzie Analiz Naftowych Pionu Technologii Nafty INiG. Zajmuje się badaniami eksperckimi.