

PROCES DESTRUKCJI USZCZELNIACZY ELASTOMEROWYCH STOSOWANYCH W SILNIKACH W KONTAKCIE Z BIOPALIWEM RME

Bogusław Cieślikowski

Katedra Inżynierii Mechanicznej i Agrofizyki, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

Streszczenie. Badania próbek uszczelniaaczy polimerowych miały na celu wyznaczenie zmian cech wytrzymałościowych materiałów poddanych czasowemu oddziaływaniu paliwa RME oraz oleju silnikowego wzbogaconego udziałem RME. Pomiary wykonano z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej MTS Insight2 uzyskując zapis spadku wytrzymałości na rozciąganie próbek po 105 dniach cyklu pomiarowego na tle zmiany kwasowości oleju. Zaobserwowano równoczesny wzrost masy próbek poddanych działaniu biopaliwa jako wynik destrukcji elastomeru.

Słowa kluczowe: biopaliwo RME, destrukcja elastomerów, uszczelniaacze elastomerowe

Wstęp

Prace badawcze prowadzone na Wydziale Agrotechnologii przy współpracy z Instytutem Technologii Nafty w Krakowie wykazały znaczne rozbieżności parametrów badanych próbek RME pochodzących z różnych rafinerii w stosunku do wartości określonych normą EN 14214:2003 i jej krajowym odpowiednikiem PN-EN 14214:2004. Ponadto należy uwzględnić wyniki badań laboratoryjnych procesów starzeniowych RME w określonych warunkach i czasie przechowywania a także podatność na rozkład mikrobiologiczny i właściwości niskotemperaturowe [Bocheński 2003].

Parametry fizyko-chemiczne RME wynikają już z cech wytłoczonego oleju rzepakowego z rozróżnieniem wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, zwłaszcza kwasu linolowego i linolenowego o odpowiednio dwóch i trzech wiązaniach podwójnych w łańcuchu węglowym. Obecność tych kwasów skutkuje przy produkcji biopaliw skłonnością do utleniania i polimeryzacji [Jakóbiec 2005]. Badania procesów destrukcji elastomerów przeprowadzone zostały z udziałem otrzymanego RME z dogodnej do produkcji biodiesla odmiany rzepaku jaką jest odmiana Kontakt ze względu na wymaganą wysoką zawartość kwasu oleinowego (o jednym podwójnym wiązaniu) wyższą o ok. 70% w stosunku do pozostałych odmian. Ponad dwukrotnie mniejsza ilość kwasów wielonienasyconych – linolowego ($C_{18:2}$) i linolenowego ($C_{18:3}$) w oleju rzepakowym nadaje odmianie Kontakt właściwą przydatność do produkcji biodiesla. Zawartość tych kwasów zależy nie tylko od rodzaju i stopnia dojrzałości ziarna, ale również od miejsca upraw i warunków klimatycznych. Oleje niskiej jakości mogą zawierać więcej zanieczyszczeń, takich jak: fosfolipidy, wolne kwasy tłuszczowe, barwniki, wodę. Liczba kwasowa przy obecno-

ści wolnych kwasów tłuszczowych nie powinna przekraczać wartości dopuszczalnej ze względu na zwiększenie ilości mydeł w procesie transestryfikacji. Niezbędne jest ograniczenie liczby jodowej wskazującej na obecność nienasyconych kwasów tłuszczowych, odpowiedzialnych za odkładanie osadów.

Właściwości fizyko-chemiczne RME ulegają zmianie, zwłaszcza w wyniku niekorzystnych warunków ich przechowywania [Cieślowski, Ślipek 2006]. Tymi niekorzystnymi warunkami są: wysoka temperatura, dostęp światła i powietrza oraz obecność metali katalizujących proces utleniania. Skala tego procesu zależy nie tylko od jakości surowca, ale także od wyboru technologii produkcji RME, oraz sposobu oczyszczania produktu. Według Prankla optymalne warunki przechowywania RME to: temperatura +4°C, pojemnik z utwardzonego polietylenu i ograniczony dostęp powietrza [Prankl 1999].

Zagadnienia destrukcji elastomerów

Zasilanie silników biopaliwami stanowi zagadnienie złożone i dlatego wszelkie analizy powinny być dokonywane w trzech współzależnych aspektach poznawczych:

- rozpoznanie cech fizyko-chemicznych biopaliw,
- kształtowanie procesu wtrysku i faz spalania paliwa w przyjętym typoszerze konstrukcyjnym silnika,
- proces destrukcji materiałów konstrukcyjnych silnika i oleju smarującego.

Proces destrukcji metali, z których wykonane są elementy aparatury paliwowej silnika ciągnika rolniczego podlegał ocenie (opracowania KIMiA) metodą spektrometryczną biorąc za podstawę zawartość metalu w paliwie estrowym przy zachowaniu zgodności metodyki z wymogami EN ISO 3696 przy równoczesnej kontroli liczby kwasowej paliwa wg PN-EN 14104. Istotnym etapem prac badawczych prowadzonych w KIMiA są zagadnienia destrukcji elastomerów tj.: uszczelniaczy pompy wtryskowej, pierścieni uszczelniających wał korbowy i wał rozrządu silnika oraz uszczelki miski olejowej poddanych działaniu oleju silnikowego z dodatkiem RME jako skutków przedmuchów paliwa do skrzyni korbowej.

Łańcuchy polimerów w temperaturze pracy uszczelniaczy posiadają zdolność tzw. ruchów segmentalnych, które polegają na skoordynowanej zmianie konformacji grup 3-5 merów. Dzięki możliwości wykonywania ruchów segmentalnych łańcuchy polimerów mogą pod wpływem zewnętrznych naprężeń ulegać deformacjom co powoduje zmianę wymiarów zbudowanych z nich elementów. Destrukcja może następować w wyniku pęknięcia łańcuchów lub depolimeryzacji zmieniając stopień usieciowania, przez co w zależności od gatunku może wystąpić wzrost kruchości, zmniejszenie elastyczności, zmniejszenie wytrzymałości oraz pęknięcie i zmiana koloru.

Zastosowanie elastomerów w przemyśle musi być poprzedzone badaniami środowiska, oraz środków chemicznych z którymi będzie miał kontakt ten element [Janowska 1998].

Badania laboratoryjne

Celem opracowania jest wyznaczenie tempa destrukcji uszczelki i przewodów elastycznych paliwowych w funkcji czasu i temperatury w procesie oddziaływania RME. Wnioskowanie zostanie ukierunkowane na potrzebę ewentualnych modyfikacji składu mieszanek elastomerowych. Zakres prac obejmował opracowanie procedury testów kon-

trolnych w przedziałach czasu wyznaczonych okresem prac polowych i przestoju sprzętu rolniczego. Ocenie poddano proces destrukcji wybranych materiałów aparatury paliwowej i uszczelniaczy silnika. Istotne jest określenie czasu, w którym następują największe zmiany cech elastomerów wg przyjętej skali procentowej oceny procesów destrukcji materiałów.

Badania przeprowadzono dla próbek testowych pobranych z uszczelnień silnika ciągnika, poddanych czasowemu działaniu paliwa RME w warunkach laboratoryjnych i eksploatacyjnych. Sporządzono procedurę badań procesu destrukcji elastomerów, na którą składają się serie trzech pomiarów próbek materiałów w aspekcie:

- zmiany masy, zmiany wymiarów geometrycznych, zmiany właściwości
- wytrzymałościowych przy rozciąganiu [wg PN-ISO1817:2001].

Pierwsza seria pomiarów wykonywana była na odpowiednio przygotowanych próbkach pobranych z uszczelniaczy wału korbowego, które poddano działaniu RME. Po okresie 50 i następnie 105 dni wykonano drugą i trzecią serię pomiarów. Do badań właściwości wytrzymałościowych wykorzystano maszynę firmy MTS Insight2, w której odczyt siły i wydłużenia jest wykonywany podczas nieprzerwanego rozciągania próbki do chwili jej zerwania. Masę próbek określano za pomocą wagi laboratoryjnej a pomiary wielkości geometrycznych wyznaczano za pomocą suwmiarki oraz mikrometra. Badanie cech RME ograniczyło się do oznaczenia liczby kwasowej zaraz po wyprodukowaniu paliwa oraz po okresie 105 dni. Paliwo do badań uzyskano w laboratorium na WA UR w Krakowie, przy zastosowaniu metody jednostopniowego tłoczenia w prasie firmy KOMET i transestryfikacji w reaktorze W60 firmy PROMAR. Parametry testowego paliwa to: gęstość w temperaturze 15°C 884 kg·m⁻³, wartość opałowa 40,4 MJ·kg⁻¹, liczba kwasowa 0,35 mgKOH·g⁻¹ (wg PN-EN 14104), ciepło spalania 38,9 MJ·kg⁻¹.

Po upływie czasu testowego wykonano ponownie pomiary liczby kwasowej, które wykazały, iż dla wszystkich warunków termicznych przechowywania próbek liczba kwasowa przekroczyła wartości dopuszczone wg normy PN-EN 14213. W temperaturze -1°C wartość liczby kwasowej wzrosła do 0,8 mg KOH·g⁻¹, w temperaturze pokojowej do 0,7mg KOH·g⁻¹ a w warunkach komory silnika do 0,9 mg KOH·g⁻¹.

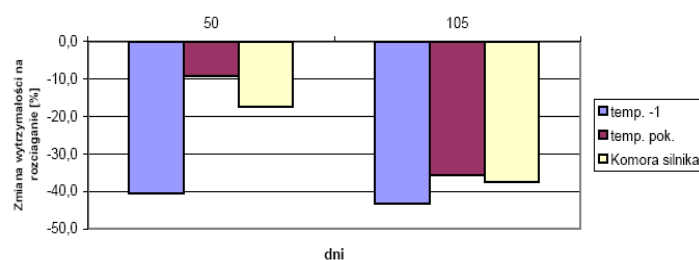
Oznaczenie wybranych właściwości badanych elastomerów

Procedura testów kontrolnych do oceny destrukcji elastomerów, oparta była na metodyce zawartej w normie PN-ISO1817:2001. Wybrane do badań elastomery używane w silnikach z zapłonem samoczynnym pochodziły z uszczelki miski olejowej, uszczelniacza wału korbowego oraz przewodu paliwowego silnika ciągnika rolniczego MF 255. Za pomocą prasy i wykrojnika wykonano do każdej serii pomiarów po trzy próbki w kształcie „wioselki” zgodnie z procedurą normy PN-ISO37. Podstawowymi wartościami zaleconymi przez PN-ISO 37:1998 mierzonymi podczas testu są:

- wytrzymałość na rozciąganie TS jako maksymalne naprężenie przy rozciąganiu, zarejestrowane podczas rozciągania próbki do chwili jej zerwania,
- wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu TS_b jako naprężenie przy rozciąganiu, zarejestrowane w chwili zerwania,
- długość odcinka pomiarowego („wioselka”) oraz wydłużenie przy zerwaniu E_b.

Wyniki badań

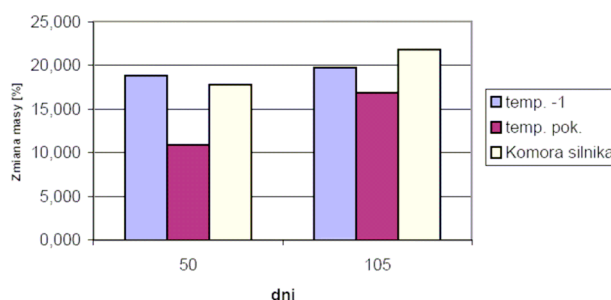
Wyniki pomiarów pierwszej serii zostały uznane za wartości bazowe (0%), przy kolejnych pomiarach (po 50 i 105 dniach) każde odchylenie wartości w górę to +X % a spadek w stosunku do wartości odniesienia to -X%. Największy spadek wytrzymałości na rozciąganie (rys. 1) pokrywający się ze zmianą wytrzymałości przy zerwaniu próbki wystąpił już po 50 dniach oddziaływania RME w temperaturze -1°C (spadek o 40,5%). Próbki przechowywane w strefie głowicy silnika wykazały spadek wytrzymałości o ok. 17,3%, natomiast próbki pozostawione w temp. pokojowej wykazały najniższy spadek na poziomie 9,3%. W drugiej serii pomiarowej (po 105 dniach) nastąpił dalszy spadek wyżej wymienionych parametrów i dla próbki umieszczonej w temperaturze pokojowej zanotowano obniżenie wytrzymałości na rozciąganie do 26%. Wartości wytrzymałości na rozciąganie i wytrzymałości na rozciąganie przy zerwaniu są identyczne co oznacza, że po osiągnięciu granicy plastyczności próbka jest zerwana. Analogicznie próbki umieszczone w temperaturze ujemnej wykazały największy spadek wydłużenia przy zerwaniu.



Rys. 1. Zmiana wytrzymałości na rozciąganie próbki uszczelnacza wału korbowego silnika – analogia w stosunku do przebiegu wytrzymałości na rozciąganie przy zerwaniu próbki

Fig. 1. Change in engine crank shaft leak stopper sample tensile strength – analogy to the trajectory of tensile strength at the sample rupture

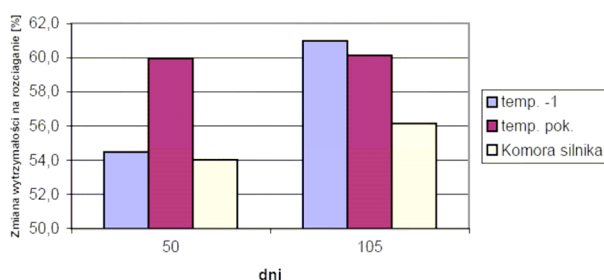
Największy przyrost masy (rys. 2) odnotowały próbki umieszczone w komorze silnika; po pierwszej serii pomiarowej; wartości oscylowały w zakresie 18% a podczas drugiej serii nastąpił przyrost masy średnio o 3%.



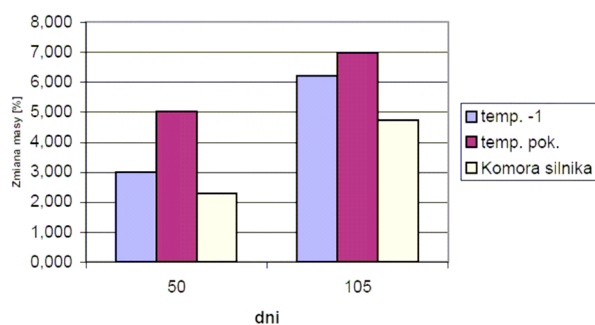
Rys. 2. Zmiana masy badanego uszczelnacza wału korbowego

Fig. 2. Change in the examined crank shaft leak stopper mass

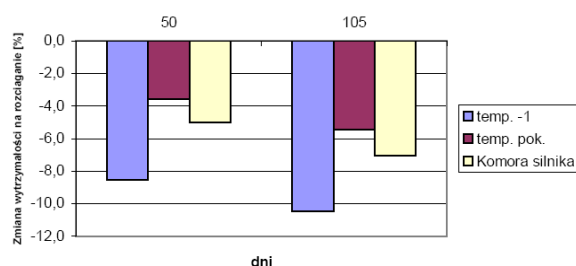
W silnikach ZS, przecieki paliwa do układu smarowania mają wpływ na zmianę właściwości fizykochemicznych oleju silnikowego; w tym obniża się jego lepkość ale również występuje destrukcja uszczelzek wykonanych z elastomerów i kompozytów na bazie elastomerów. Podczas przeprowadzonych badań próbki pobrane z uszczelki miski olejowej wykazały wprawdzie wysoki przyrost wytrzymałości na rozciąganie (rys.3), lecz równocześnie zaznaczył się przyrost masy badanej uszczelki (rys.4) co wywołuje efekt wypływania uszczelnienia poza granice krawędzi uszczelnień na złączach miski olejowej ze skrzynią korbową silnika prowadząc do wzrostu naprężeń złączy śrubowych. Badania wytrzymałości na rozciąganie (rys. 5) i wytrzymałości na rozciąganie przy zerwaniu wykazały, że elastomer z którego wykonany jest przewód paliwowy jest najbardziej odporny spośród badanych elastomerów na warunki założone w doświadczeniu. Spadek tych parametrów mieścił się w granicy 11%. Anomalią w stosunku do poprzednich badanych elastomerów można nazwać wzrost wydłużenia przy zerwaniu o 29,3%. Największy wzrost masy (rys. 6) odnotowały próbki będące w warunkach panujących w komorze silnika prawie o 30%.



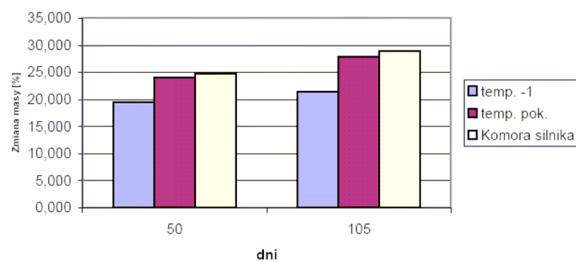
Rys. 3. Zmiana wytrzymałości na rozciąganie próbki pobranej z miski olejowej
 Fig. 3. Change in tensile strength of the sample taken from oil sump



Rys. 4. Zmiana masy próbki pobranej z uszczelki miski olejowej
 Fig. 4. Change in mass of the sample taken from oil sump sealing



Rys. 5. Zmiana wytrzymałości na rozciąganie próbki pobranej z przewodu paliwowego silnika
 Fig. 5. Change in tensile strength of the sample taken from engine fuel line



Rys. 6. Zmiana masy próbki pobranej z przewodu paliwowego silnika
 Fig. 6. Change in mass of the sample taken from engine fuel line

Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- dla założonych warunków testów, w istotny sposób zmieniają się właściwości wytrzymałościowe elastomerów w kontakcie z RME. Po 50 dniach kontaktu z biopaliwem wystąpiły największe zmiany parametrów u wszystkich badanych elastomerów, natomiast po 105 dniach zmiany pogłębiły się średnio o 15%,
- nastąpił wzrost masy badanych elastomerów średnio o 20% co może być spowodowane procesem absorpcji związków zawartych w RME,
- pomiary liczby kwasowej RME wykazały przekroczenie wartości dopuszczalnych podczas przechowywania paliwa w założonych warunkach badań,
- wystąpiła konieczność modyfikacji i doboru materiałów zwłaszcza na pierścieniu uszczelniającym wału silnika oraz całkowite wyeliminowanie gumowych przewodów paliwowych.

Bibliografia

- Bocheński C.I.** 2003. Biodiesel paliwo rolnicze. WSGGW Warszawa. s. 48-53.
- Cieślikowski B., Ślipek Z.** 2006. Zmienność cech oleju rzepakowego w warunkach przechowywania Inżynieria Rolnicza. Nr 13(88). Kraków. s. 61-68.
- Jakóbiec J.** 2002. Raport z badań laboratoryjnych paliw silnikowych rzepakowych Nr 71/BE/05/ITN/2005. Maszynopis do użytku wewnętrznego. ITN. Kraków.
- Janowska G.** 1998. Stabilność termiczna i palność elastomerów. Wyd. Politechniki Łódzkiej. s.112-137.
- Prankl H., Schindlbauer H.** 1999. Oxidation Stability of FAME; Proceedings of the International Conference "Biomass for Energy and Industry". Würzburg. Germany.
- Normy branżowe:
- EN 14214:2003 Automotive fuels – Fatty Acid – Requirements and test methods.
 - PN-EN 14213 Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME). Wymagania i metody badań.
 - PN-EN 14104 Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) Oznaczenie liczby kwasowej.
 - PN-ISO 37:1998 Oznaczenie właściwości wytrzymałościowych przy rozciąganiu.
 - PN-ISO 1817:2001 Guma. Oznaczenie odporności na działanie cieczy.

DESTRUCTION PROCESS OF ELASTOMER LEAK STOPPERS USED IN ENGINES IN CONTACT WITH RME BIOFUEL

Abstract. The samples of polymer leak stoppers were examined in order to determine changes in strength properties of materials temporarily exposed to contact with the RME fuels and engine oils enriched with RME. The measurements were carried out using universal testing machine MTS Insight2. Tensile strength decrease was observed after 105 days of the measuring cycle against oil acidity changes. At the same time the mass of samples exposed to biofuel increased as a result of elastomer destruction.

Key words: RME biofuel, elastomer destruction, elastomer leak stoppers

Adres do korespondencji:

Bogusław Cieślikowski; e-mail: bcieslikowski@ar.krakow.pl
Katedra Inżynierii Mechanicznej i Agrofizyki
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie
ul. Balicka 120
30-149 Kraków