

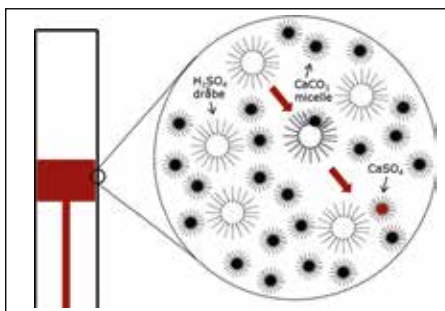
# Syrekorrosion i store maritime dieselmotorer

For at opnå en højere brændelseffektivitet er der sket betydelige ændringer i skibsdrift og motordesign i de senere år. Det har betydet, at en optimal smøring af cylinderforingerne er nødvendig for at opretholde en god beskyttelse mod korrosive angreb fra den svovlholdige bunkerolie. Men hvordan fastlægges retningslinjer for optimal smøring i de komplekse to-takts dieselmotorer, og hvad er de bagvedliggende mekanismer for syrekorrosionen?

Af Kasper Hartvig Lyng Lejre<sup>1</sup>,  
Henrik Christensen<sup>2</sup>,  
Stefan Mayer<sup>2</sup>,  
Peter Glarborg<sup>1</sup> og Søren Kiil<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut for Kemiteknik, DTU  
<sup>2</sup>MAN Energy Solutions

Den maritime transportsektor har gennemgået betydelige ændringer i de senere år. En af de mest markante er, at skibene nu kan sejle med reducerede hastigheder, hvorved de sparer brændstof i et marked med overskud af oceangående containerskibe. De nye forhold, i kombination med forbedrede motordesign og anlægsjusteringer, har resulteret i en stigende kondensering af vand og syre på cylinderforingerne i motorerne, hvilket fremmer en kombination af korrosion og slid (såkaldt "kold korrosion"). Som en konsekvens er levetiden af foringerne faldet betydeligt. Den kondenserende svovlsyre, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, stammer i øvrigt fra svovl bundet i brændslet.



Figur 1. Illustration af hvordan omvendte CaCO<sub>3</sub>-holdige miceller kan neutralisere H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-dråber i en smøreolieemulsion på cylinderforingen i en to-takts dieselmotor efter følgende reaktion: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+CaCO<sub>3</sub> → CaSO<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O. Efter [4].

For at modvirke korrosion, formuleres smøreolien med kalkholdige additiver, såkaldte omvendte miceller med en diameter på 5-10 nm [1], som vist i figur 1. Kalken, CaCO<sub>3</sub>, neutraliserer svovlsyren under dannelse af gips.

Flere motorforbedringer, med henblik på at øge brændelseffektiviteten yderligere, er på vej, og indvirkningerne af disse på korrosivt slid er ukendte og vanskelige at forudsige. Derudover, drevet af tilgængelighed, pris og strengere udledningsreguleringer, vil forskellige brændsler kunne bringes i spil, både svovlfattige og svovlrige, som kan forbrændes i motoren med efterfølgende rensning af udstødningsgassen. De ændringer/forbedringer stiller yderligere krav til optimal smøring af motoren.

## En samlet indsats

Forståelse og kvantificering af de underliggende mekanismer bag dannelse, kondensation og neutralisering af SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> samt det korrosive slid fra SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i to-taktsmotorerne har været hovedfokus i det netop afsluttede SULCOR-projekt (se faktaboks). Ved brug af matematiske modeller og eksperimentelle undersøgelser er der fundet løsninger, som kan bidrage til at sikre en optimal smøreoliestrategi. I alt bidrog fire ph.d.-studerende og to postdocs til projektet.

Indeværende arbejde har bidraget med studier i, hvordan SO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutraliseres af kalkholdige omvendte miceller i smøreoliefilmen i en marin dieselmotor. Det indebar at designe og konstruere eksperimentelt udstyr og analysemetoder samt udvikle matematiske modeller. Detaljer fra forskningen kan findes i en

## ■ SULCOR - Svovlsyrekorrosion i store maritime dieselmotorer

### Partnere:

DTU Kemiteknik  
DTU Mekanik  
MAN Energy Solutions  
Universität Rostock  
Lunds Universitet  
University of Southampton

### Projektfokus:

Forstå og formulere de mekanismer, som ligger bag dannelsen og kondensationen af svovlsyre i to-takts dieselmotorerne med henblik på at vise veje til at minimere korrosion og smøreolieforbrug.

ph.d.-afhandling [2] og i de tre artikler, der indtil videre er udgivet [3-5]. De udviklede værktøjer kan anvendes i modeller, som beskriver en komplet to-taktsmotor, se figur 2, side 10, herunder estimering af kondensationshastigheden af svovlsyre og korrosionshastigheden af cylinderforingsoverfladen af det ikke-omsatte SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i smøreolieemulsionen med det formål at bestemme optimale smøringsstrategier.

## Hvordan nedskaleres interaktionen mellem syredråber og kalkmiceller fra motorcylinder til laboratoriet?

Da det er meget vanskeligt at undersøge, hvad der sker på en cylinderforing i en marin dieselmotor under drift på grund af det vertikalt hurtiggående stempel

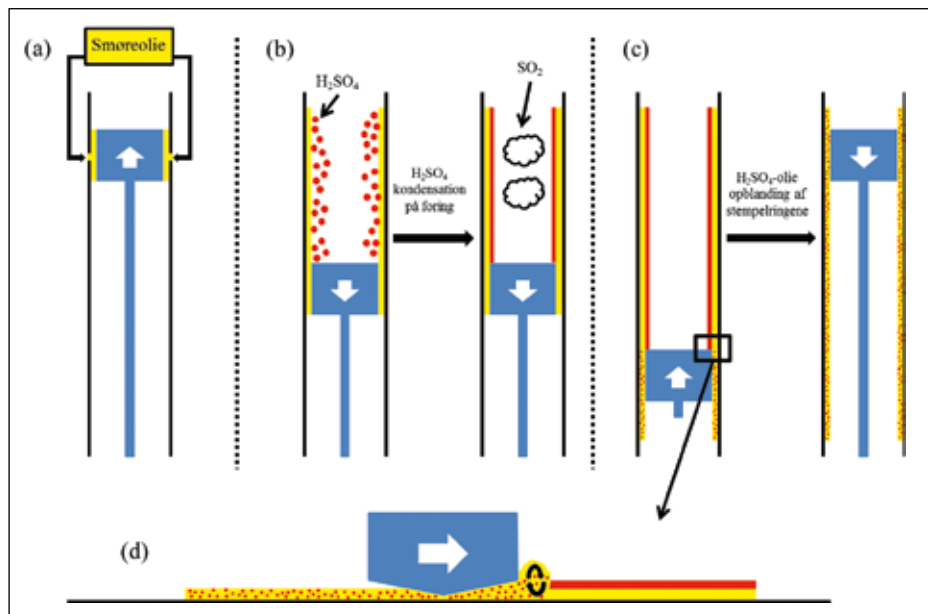


Figur 2. En ottecylindret to-takts marin dieselmotor. Foto: Lektor Philip Loldrup Fosbøl. Gængivet med tilladelse.

(lukket system ved op til 260°C og 180 bar [6]), blev det fundet nødvendigt at designe forsøgsopstillinger til at kortlægge reaktionerne mellem syredråber og kalkmiceller i en smøreolie under kontrollerede betingelser. Ved samtidig opstilling af matematiske modeller for processen blev det muligt at relatere forsøgene fra de simple laboratorieopstillinger til fuldskala motorforhold.

I figur 3 er vores antagelse vist vedrørende opblanding af syredråber i smøreolie. Det foregår effektivt på grund af de forbigående stempelpetinger; en velomrørt hvirvel dannes foran stempelpetingerne, figur 3d. Ydermere ses det, at ny syre og smøreolie hele tiden trækkes ind i hvirvlen og det formodes derfor, at reaktionen mellem syredråber og kalkmiceller i smøreolie i en motor kan beskrives ved brug af en velomrørt reaktor med kontinuerlig fødnings af syredråber og smøreolie. Forsøgsopstillingen kan ses i figur 4.

Betragtes derimod reaktionen mellem  $\text{SO}_2$  og kalkmiceller i smøreolien, så ses det i figur 3, at  $\text{SO}_2$  først skal absorberes af smøreoliefilmen, før en reaktion kan finde sted. Derfor valgte vi en batchreaktor forsøgsopstilling til denne reaktion, figur 5. De anvendte analysemetoder var Fourier Transform Infrarød (FTIR) spektroskopi og en titreringsmetode til at kvantificere omdannelsen af kalk under de specifikke forsøgsbetingelser.



Figur 3. Illustration af (a) smøreoliedosering, (b) dannelse af  $\text{H}_2\text{SO}_4$  og  $\text{SO}_2$  under forbrændingen samt kondensering af  $\text{H}_2\text{SO}_4$  på cylinderforingen, (c) opblanding mellem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  og smøreolie og (d) nærbillede af en stempelring (hvirvlen angiver, hvor opblandingen finder sted).

## Resultater af forsøg og simuleringer

For  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{CaCO}_3$  reaktionen i den velomrørte reaktor viste resultaterne, at det første trin i reaktionen er emulgering af  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i smøreolien efterfulgt af reaktion mellem de emulgerede  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -dråber og de  $\text{CaCO}_3$ -omvendte miceller. For de undersøgte opholdstider blev det fundet, at reaktionen mellem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  og  $\text{CaCO}_3$  var betydeligt reduceret, når et kritisk lavt indløbsmolforhold for  $\text{CaCO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  blev anvendt. En vis grad af omrøring viste sig at være nødvendig for at igangsætte og opretholde reaktionen. En fortynding af indgangskoncentrationen

af  $\text{H}_2\text{SO}_4$  førte til en reduceret omdannelse af  $\text{CaCO}_3$ , sandsynligvis på grund af tilsætningen af en stor mængde vand, hvilket resulterede i nedsat emulgering af  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -dråberne. En matematisk model for processen kunne beskrive forsøgene i den velomrørte reaktor. En temperaturafhængig reaktionshastighed for reaktionen blev bestemt kvantitativt og den validerede matematiske model blev brugt til at forudsige omdannelse af  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i en smøreolie under betingelser, der er relevante for en fuldskalaapplikation. Beregningerne viste, at  $\text{H}_2\text{SO}_4$  muligvis interagerer med cylinderforingsoverfladen, uafhængigt af hvor godt



Figur 4. Venstre: Billede af den velomrørte reaktoropstilling med indfødnings af  $\text{H}_2\text{SO}_4$  og smøreolie. Højre: Billede af reaktoren under et forsøg.

befugtet overfladen er. Det ses i figur 6, hvor koncentrationen af  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i smøreliefilmen er vist for forskellige temperaturer; en højere temperatur resulterer i en højere omdannelse (lavere koncentration) af  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i smøreolien. De  $260^\circ\text{C}$  svarer til foringstemperaturen i toppen af cylinderen ved fuld motorlast. Selvom det meste af  $\text{H}_2\text{SO}_4$  er omdannet ved denne temperatur, ifølge figur 6, så er det også i denne position, at det meste af svovlsyren kondenserer [7,8].

Ved undersøgelse af  $\text{SO}_2$ - $\text{CaCO}_3$  reaktionen i batchreaktoren blev det fundet, at  $\text{CaSO}_3$  dannes til at begynde med, efterfulgt af  $\text{CaSO}_4$  dannelse ved længere opholdstider og stigende temperatur. En matematisk model er blevet udledt og kinetiske parametre bestemt ved at tilpasse modellen til de eksperimentelle data. Batchreaktormodellen blev anvendt til beregning af  $\text{CaCO}_3$  omdannelse i en smørelieemulsion fra reaktion med  $\text{SO}_2$  under de værste tænkelige betingelser, der er relevante for en fuldskalaapplikation. Simuleringerne viste, at forbruget af  $\text{CaCO}_3$  fra reaktion med  $\text{SO}_2$  er ubetydelig i en to-takts dieselmotor og at  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{CaCO}_3$  reaktionen er langt hurtigere end  $\text{SO}_2$ - $\text{CaCO}_3$  reaktionen.

## Konklusion

Det viste sig muligt at undersøge reaktionerne mellem  $\text{SO}_2$ - $\text{CaCO}_3$  og  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{CaCO}_3$  i smørelie under kontrollerede betingelser i to forskellige, nye forsøgsopstillinger. Matematiske modeller er blevet opstillet og efterfølgende brugt til at forudsige omsætningen af  $\text{CaCO}_3$  omvendte miceller for betingelser relevant for en motorapplikation. Resultaterne har relevans for fremtidigt arbejde til udledning af en overordnet motormodel, som kan estimere det resulterende slid af cylinderforingen ved specifikke motorbetingelser. Den nye viden kan anvendes til at bestemme optimale motordesign og smøringsstrategier til yderligere formindskelse af smørelie- og brændselsforbrug.

For en uddybende beskrivelse af emnet henvises til nedenstående referencer.

Tak til Innovationsfonden (4106-00028B) for støtte til forskningsarbejdet.

E-mail:  
Søren Kiil, sk@kt.dtu.dk

### Referencer

1. CIMAC Working Group 8 "Marine Lubricants," "CIMAC Recommendation 31: The lubrication of two-stroke crosshead diesel engines." 2017.
2. K.H.L. Lejre, "Mechanisms of sulfur dioxide

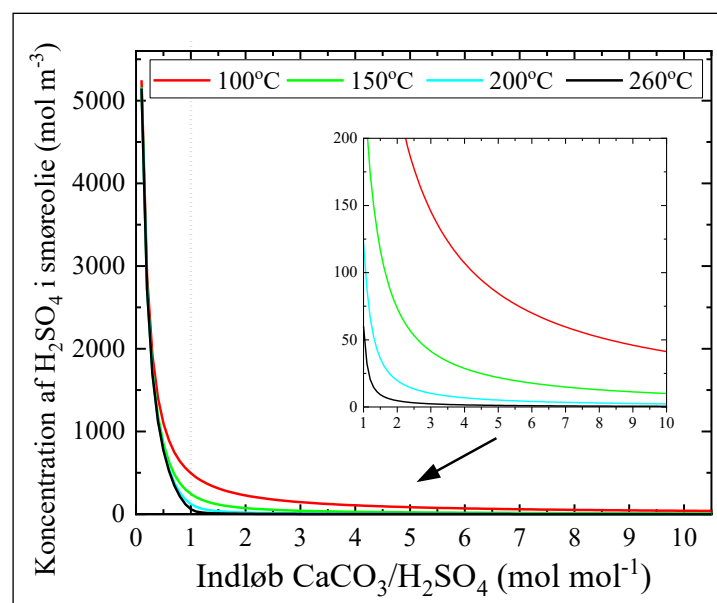


Figur 5. Venstre: Billede af batchreaktoropstillingen, hvor følgende komponenter ses: varmekappe, stålreaktor, omrører, indfødningslinjer samt trykmåler. Højre: Billede af glasforing med en reageret smørelieprøve. Foringen blev placeret inde i stålreaktoren og herefter opvarmet og tryksat med  $\text{SO}_2$  og luft.

- and sulfuric acid neutralization in lube oil for marine diesel engines. Ph.D. Afhandling," Danmarks Tekniske Universitet, DTU, Kgs. Lyngby, 2019.
3. K.H.L. Lejre, S. Kiil, P. Glarborg, H. Christensen, and S. Mayer, "Reaction of Sulfuric Acid in Lube Oil: Implications for Large Two-Stroke Diesel Engines," in *Proceedings of the ASME 2017 Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference*, 2017, vol. 1, pp. 1-10.
  4. K.H.L. Lejre, P. Glarborg, H. Christensen, S. Mayer, and S. Kiil, "Mixed Flow Reactor Experiments and Modeling of Sulfuric Acid Neutralization in Lube Oil for Large Two-Stroke Diesel Engines," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 1, pp. 138-155, Jan. 2019.
  5. K.H.L. Lejre, P. Glarborg, H. Christensen, S. Mayer and S. Kiil, "Experimental Investigation and Mathematical Modeling of the Reaction between  $\text{SO}_2(\text{g})$  and  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ -containing Micelles in Lube Oil for Large Two-Stroke Marine Diesel Engines," *Chem.*

*Eng. J.*, er blevet accepteret til udgivelse. Jan. 2020.

6. L. García, S. Gehle, and J. Schakel, "Impact of Low Load Operation in Modern Low Speed 2-Stroke Diesel Engines on Cylinder Liner Wear Caused by Increased Acid Condensation," *J. JIME*, vol. 49, no. 1, pp. 100-106, 2014.
7. K.M. Pang, N. Karvounis, J.H. Walther, J. Schramm, P. Glarborg, and S. Mayer, "Modelling of temporal and spatial evolution of sulphur oxides and sulphuric acid under large, two-stroke marine engine-like conditions using integrated CFD-chemical kinetics," *Appl. Energy*, vol. 193, pp. 60-73, 2017.
8. N. Karvounis, K.M. Pang, S. Mayer, and J.H. Walther, "Numerical simulation of condensation of sulfuric acid and water in a large two-stroke marine diesel engine," *Appl. Energy*, vol. 211, pp. 1009-1020, Feb. 2018.



Figur 6. Simuleringsresultater som viser koncentration af  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i en smøreliefilm som funktion af indløbsmolforhold mellem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  og  $\text{CaCO}_3$  ved motorbetingelser (temperaturer mellem 100 og  $260^\circ\text{C}$ ).