

## EKOLOGICZNE PŁYNY NISKOKRZEPNĄCE W UKŁADACH CHŁODZENIA SILNIKÓW SPALINOWYCH

Barbara Wronko, Tomasz Jeleń, Andrzej Wojciechowski

Instytut Transportu Samochodowego,  
ul. Jagiellońska 80, 03-301 Warszawa, [zlg@its.waw.pl](mailto:zlg@its.waw.pl)

### Abstract

*The aspects of ecology and environmental protection linked with exploitation of engine antifreeze coolants were presented in the article. The division of ecological antifreezes according to their components as well as their properties and test methods was presented. The attention was paid to toxicology of used glycols and inhibitors.*

### Streszczenie

*W referacie przedstawiono zagadnienia ekologii i ochrony środowiska związane z eksploatacją płynów niskokrzepnących do układów chłodzenia silników spalinowych. Przedstawiono podział ekologicznych płynów ze względu na ich skład oraz ich właściwości i metodyki badawcze. Zwrócono uwagę na toksyczność stosowanych glikoli i inhibitorów.*

Płyny do chłodzenia silników spalinowych stanowią ważny czynnik wpływający na prawidłową pracę silnika, odprowadzając ciepło wytworzone przez pracujący silnik. Jest to złożony produkt, który musi sprostać wielu wymaganiom stawianym przez współczesne silniki spalinowe, których coraz bardziej zwarta konstrukcja nie ułatwia odprowadzania ciepła. Aby ten proces przebiegał sprawnie, stosowany płyn nie może w ujemny sposób oddziaływać na znajdujące się w układzie i stykające się z płynem elementy metalowe, z tworzywa czy też z gumy. Płyn musi być stabilny, by w trakcie eksploatacji nie wytrąciły się osady. Powstające produkty korozji bądź wytrącające się osady osadzają się na wewnętrznych ściankach układu chłodzącego powodując ograniczenie efektywności wymiany ciepła. W wyniku tego następuje przegrzewanie silnika, co prowadzi do jego uszkodzenia.

Płyny do chłodzenia silników spalinowych podlegają badaniom w ramach certyfikacji wyrobów[1]. Od roku 2001 podstawą oceny płynów do chłodzenia silników spalinowych jest norma PN-C-40007 "Płyny niskokrzepnące do układów chłodzenia silników spalinowych. Wymagania i badania", w której przedstawiono wymagania i metody badań. Przyjęte w PN-C-40007 metody są zgodne z metodami przywołanymi w wymienionych poniżej normach, na podstawie których została ona opracowana:

- ASTM D 3306 Standard Specification for Ethylene Glycol Base Engine Coolant for Automobile and Light-Duty Service (Znormalizowane wymagania dla koncentratu płynu niskokrzepnącego na bazie glikolu etylenowego przeznaczonego do samochodu osobowego i dostawczego)
- ASTM D 4656 Standard Specification for Prediluted Aqueous Ethylene Glycol Base Engine Coolant (50 Volume % Minimum) for Automobile and Light-Duty Service (Znormalizowane wymagania dla płynu niskokrzepnącego zawierającego minimum 50 % glikolu etylenowego przeznaczonego do samochodu osobowego i dostawczego)
- ASTM D5216 Standard Specification for Propylene Glycol Base Engine Coolant for Automobile and Light-Duty Service (Znormalizowane wymagania dla koncentratu płynu niskokrzepnącego na bazie glikolu propylenowego przeznaczonego do samochodu osobowego i dostawczego)

- ASTM D 4985 Standard Specification for Low Silicate Ethylene Glycol Base Engine Coolant for Heavy Duty Engines Requiring a Pre-Charge of Supplemental Coolant Additive (SCA)) (Znormalizowane wymagania dla koncentratu płynu niskokrzepnącego na bazie glikolu etylenowego o niskiej zawartości krzemianów i z zestawem dodatków SCA, przeznaczonego dla silników wysokoobciążonych)

W tabeli przedstawiono wymagania i metody badań koncentratów i płynów o stężeniu eksploatacyjnym decydujące o właściwościach płynów do chłodnic.

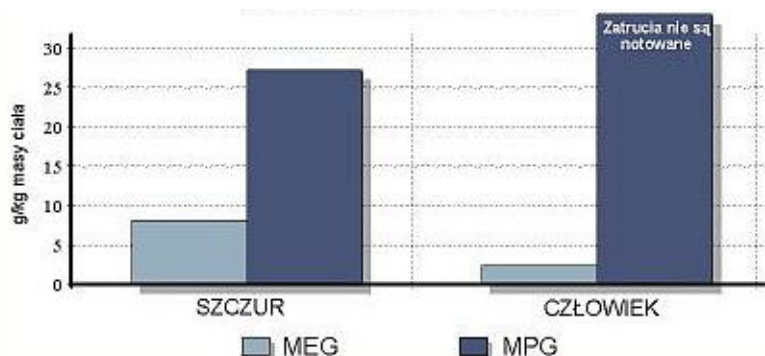
Właściwość	Wymaganie	Metoda badania wg
1	2	3
Stabilność w czasie przechowywania płyn o stężeniu eksploatacyjnym, koncentratu i koncentratu po rozcieńczeniu wodą destylowaną w stosunku objętościowym 1:1: - objętość wydzielonego osadu, - wygląd cieczy	nie zawiera dopuszcza się lekką opalescencję	PN-C-40008-13
Pozostałość po spopieleniu, nie większa niż - koncentrat - płyn o stężeniu eksploatacyjnym	5 % (m/m) 2,5 % (m/m)	PN-92/C-40008/02
Temperatura wrzenia, nie niższa niż: - koncentrat po rozcieńczeniu wodą destylowaną w stosunku objętościowym 1:1: • na bazie glikolu etylenowego • na bazie glikolu propylenowego - płyn o stężeniu eksploatacyjnym: • na bazie glikolu etylenowego • na bazie glikolu propylenowego	107,5 °C 104,0 °C  107,5 °C 106,0 °C	PN-92/C-40008/03
pH koncentratu po rozcieńczeniu wodą destylowaną w stosunku objętościowym 1:1 oraz płynu	od 7,5 do 11,0	PN-92/C-40008/04
Rezerwa alkaliczna ml 0,1 n HCl/10ml koncentratu ml 0,1 n HCl/20 ml płynu	ustala producent ustala producent	PN-93/C-40008/05
Skłonność do pienia : - objętość piany, nie większa niż - czas zaniku piany, nie dłuższy niż	150 ml 5 s	PN-93/C-40008/06
Badanie właściwości korozyjnych w naczyniu szklanym Zmiana masy płytek po badaniu, nie większa niż: - miedź - spoiwo - mosiądz - stal - żeliwo - stop aluminium  Ocena powierzchni płytek	10 mg 30 mg 10 mg 10 mg 10 mg 30 mg  nie dopuszcza się wżerów korozyjnych	PN-93/C-40008/07
Korozja odlewniczych stopów aluminiowych w warunkach przenikania ciepła Zmiana masy po 168 h, nie większa niż	1,0 mg/cm <sup>2</sup>	PN-93/C-40008/08
Badanie właściwości korozyjnych w stanowisku badawczym symulującym pracę układu chłodzenia		PN-93/C-40008/09

Właściwość	Wymaganie	Metoda badania wg
1	2	3
Zmiana masy płytek po badaniu, nie większa niż: - miedź - spoiwo - mosiądz - stal - żeliwo - stop aluminium Ocena powierzchni płytek  Zmiana rezerwy alkalicznej, nie większa niż  pH płynu po badaniu  Ocena wewnętrznych powierzchni pompy wodnej stykających się z badanym płynem	20 mg 60 mg 20 mg 20 mg 20 mg 60 mg nie dopuszcza się wzrów korozyjnych  3 ml  od 7,5 do 11,0  nie dopuszcza się wzrów korozyjnych oraz wyłobień erozyjno-kawitacyjnych	
Temperatura krystalizacji, nie wyższa niż: - koncentrat po rozcieńczeniu wodą destylowaną w stosunku objętościowym 1:1: • na bazie glikolu etylenowego • na bazie glikolu propylenowego - płyn o stężeniu eksploatacyjnym: • na bazie glikolu etylenowego • na bazie glikolu propylenowego	-35,0 °C -32,0 °C -35,0 °C -35,0 °C	PN-93/C-40008/10
Zawartość wody, w koncentracji, nie większa niż	5 % (m/m)	PN-C-40008-11:1994
Mieszalność koncentratu z wodą twardą - wygląd cieczy  - objętość wydzielonego osadu, nie więcej niż	dopuszcza się lekke zmętnienie  0,10 ml	PN-C-40008-12

Coraz większe nacisk kładziony na stosowanie ekologicznych produktów wymusza również na producentach płynów do chłodziw szukanie nowych rozwiązań. Ponad 95 % produkowanych na świecie płynów niskokrzepnących opartych jest na bazie glikoli etylenowych, głównie glikolu monoetylenowego (MEG). Dla pozostałych bazą jest glikol monopropylenowy (MPG). Główną różnicą między tymi glikolami jest ich toksyczność (rys. 1.). Glikol etylenowy jest substancją toksyczną, słodką w smaku, co roku powodującą wiele zatruć zarówno ludzi jak i zwierząt. Wiele z tych zatruć kończy się śmiercią. Zatrucie glikolem etylenowym jest spowodowane przez produkty jego metabolizmu zachodzące w wątrobie, w wyniku którego powstają m. in. aldehyd glikolowy, kwas glikolowy, kwas glioksalowy i kwas szczawowy, które prowadzą do niewydolności nerek. Ponadto aldehyd glikolowy powoduje trwałe uszkodzenie układu nerwowego. Przyczyną zgonu w zatruciu glikolem etylenowym jest niewydolność krążenia na tle wstrząsu toksycznego[2]. Nie zanotowano natomiast przypadków zatrucia glikolem propylenowym, który jest kilkakrotnie mniej toksyczny niż glikol propylenowy. Glikol ten ma zastosowanie m. in. w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym. Ponadto łatwiej ulega biodegradacji, zaś produktem jego metabolizmu jest kwas mlekowy[3].

Pewną "psychologiczną barierą" w stosowaniu płynów na bazie glikolu propylenowego może być ich podwyższona lepkość w ujemnych temperaturach[4]. W I połowie lat 90-tych pod nadzorem ITS zostały przeprowadzone badania płynu Borygo-EKO w warunkach

eksploatacji zimowej, który to płyn jest produkowany na bazie glikolu propylenowego. Badania przeprowadzono na autobusach Ikarus z bazy MZK w Warszawie oraz samochodach osobowych Polonez z bazy transportu Komendy Stołecznej Policji. Nie zaobserwowano negatywnych zjawisk związanych ze stosowaniem płynu o podwyższonej lepkości, natomiast stwierdzono szybsze osiągnięcie przez silnik temperatury eksploatacyjnej.



Rys. 1. Toksyczność MEG i MPG  
Fig. 1. Toxicology of MEG and MPG

Same glikole lub ich wodne roztwory, ze względu na ich korozyjne działanie na metale oraz niską odporność na utlenianie, nie są stosowane do produkcji płynów do układów chłodzenia. Dopiero wprowadzenie odpowiednio dobranego zestawu dodatków, składającego się z inhibitorów korozji, przeciwutleniaczy, stabilizatorów oraz dodatków przeciwpiennych nadaje roztworom glikolowym właściwe walory eksploatacyjne chroniąc metale układu chłodzenia i podzespoły przed korozją i erozją kawitacyjną.

Baza płynów to tylko jedno zagadnienie związane z ekologią płynów. Drugim jest rodzaj zastosowanych inhibitorów korozji. Płyny oparte na tradycyjnych recepturach, oprócz boranów, fosforanów i krzemianów zawierają inne związki nieorganiczne, w tym azotyny i azotany, które są związkami toksycznymi. Obecnie dąży się do zastąpienia toksycznych oraz niezbyt stabilnych inhibitorów ich nową generacją. Z powodzeniem spełniają to zadanie kwasy organiczne, które w postaci soli metali alkalicznych są lepiej rozpuszczalne w roztworach wodno-glikolowych i posiadają równie dobre właściwości buforujące związki nieorganiczne stosowane w tradycyjnych recepturach. Stosowane jako inhibitory kwasy tworzą bardzo trudno rozpuszczalne związki z metalami występującymi w układzie chłodzenia, a więc spełniają rolę czynnika osłonowego lub pasywnego powierzchni metali, jednocześnie nie ulegając tak szybkiemu zużyciu[5].

W warunkach pracy silnika (wysoka temperatura, tlen z powietrza) glikol utlenia się do kwasów, stopniowo zakwaszając płyn i zwiększając jego właściwości korozyjne. Aby temu zapobiec, do płynu dodaje się środki buforujące, które przeciwdziałają obniżaniu się pH płynu. Odporność płynów do chłodziw na zakwaszenie określa *rezerva alkaliczna*. Jest to ilość mililitrów 0,1 n roztworu kwasu solnego, jaka jest potrzebna do zmiareczkowania 10 ml koncentratu lub 20 ml gotowego płynu do wartości pH wynoszącej 5,5. Wartość ta odpowiada punktowi równoważnikowemu buforu boranowego, który był powszechnie stosowany w tradycyjnych recepturach. Natomiast punkt równoważnikowy dla buforu boranowego nie pokrywa się z punktem równoważnikowym dla buforu opartego na kwasach organicznych. Dla tego ostatniego leży on przy niższych wartościach pH i w zależności od użytych kwasów wartość ta może wynosić nawet pH = 3. Dlatego dla płynów na kwasach organicznych rezerwa alkaliczna podawana dla pH = 5,5 może stanowić jedynie parametr identyfikacyjny, który nie dostarcza informacji o właściwościach buforujących płynu[5].

Jednym ze składników płynów do chłodziw jest środek antypienny. Nadmierne pienienie

się płynu w układzie chłodzącym może ograniczyć wymianę ciepła a także powodować powstawanie zjawiska kawitacji prowadzącego do uszkodzenia metalowych elementów układu. Jednakże nie wszystkie preparaty antypienne stosowane w płynach o tradycyjnej recepturze spełniają swoje zadanie w przypadku płynów opartych na kwasach organicznych. Niektóre z nich nie gaszą piany w wystarczającym stopniu, inne zaś po pewnym czasie wytrącają się z płynu powodując, że płyn zaczyna nadmiernie się pienić. Tak więc dobór właściwego środka antypiennego jest istotną rzeczą przy opracowywaniu receptury płynu, w którym inhibitorami korozji są kwasy organiczne[5].

Płyny do chłodziw samochodowych, w których tradycyjne inhibitory korozji zastępowane są kwasami organicznymi, są obecne na rynku od wielu lat. Jednakże wyższa cena tych płynów nie zachęca do ich kupowania. Należy jednak pamiętać, że płyny na kwasach organicznych mogą pracować w układzie chłodzenia o wiele dłużej niż tradycyjne płyny, co obniża koszty eksploatacji pojazdu. Poza względami ekonomicznymi warto zwrócić uwagę na ekologiczny aspekt płynów na kwasach organicznych. Większe udział w rynku takich płynów, w których dodatkowo bazę stanowiłby glikol propylenowy, stanowi szansę na zmniejszenie zanieczyszczenia środowiska toksycznymi produktami, którym są zagrożeni przede wszystkim mieszkańcy dużych aglomeracji miejskich. Ponadto stosowanie glikolu propylenowego eliminuje ryzyko zatrucia spowodowane tak przypadkowym spożyciem glikolu etylenowego jak i w trakcie pracy przy tym glikolu (wdychanie oparów, kontakt przez skórę).

Należy więc mieć nadzieję, że udział w rynku ekologicznych płynów do chłodziw będzie wzrastał, tym bardziej że płyny te nie ustępują jakością tradycyjnym płynom, a często je przewyższają.

## Literatura

- [1] Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 31 grudnia 2002 r. w sprawie warunków technicznych pojazdów oraz zakresu ich niezbędnego wyposażenia (Dz. U. z 2003 r. Nr 32, poz. 262)
- [2] Zofia Olszowy "Badania doświadczalne nad przebiegiem zatrucia glikolem etylenowym w aspekcie toksykologicznym i medyczo-sądowym" Archiwum medycyny Sądowej i Kryminalistyki, 1/2000
- [3] John Turk "Toxicity and Measurement of Alcohols and Glycols Encountered in Clinical Specimens - Part I" Laboratory Medicine Newsletter, March 2002, Vol.8, No. 3
- [4] mgr inż. Maciej Łukasik "Badania eksploatacyjne płynu Borygo-Eko" Prace ITS
- [5] mgr inż. Jerzy Kuśmierk, inż. Wacław Piasecki "Opracowanie płynu ekologicznego do chłodziw samochodowych" Prace statutowe ITS