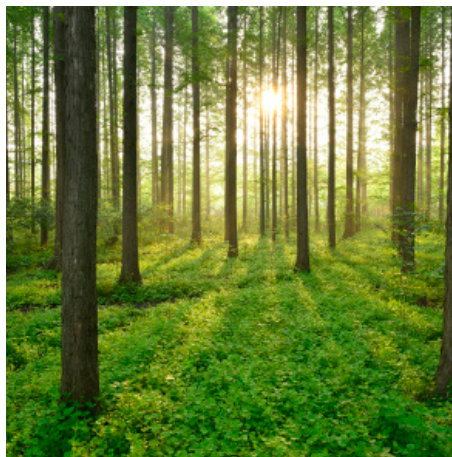
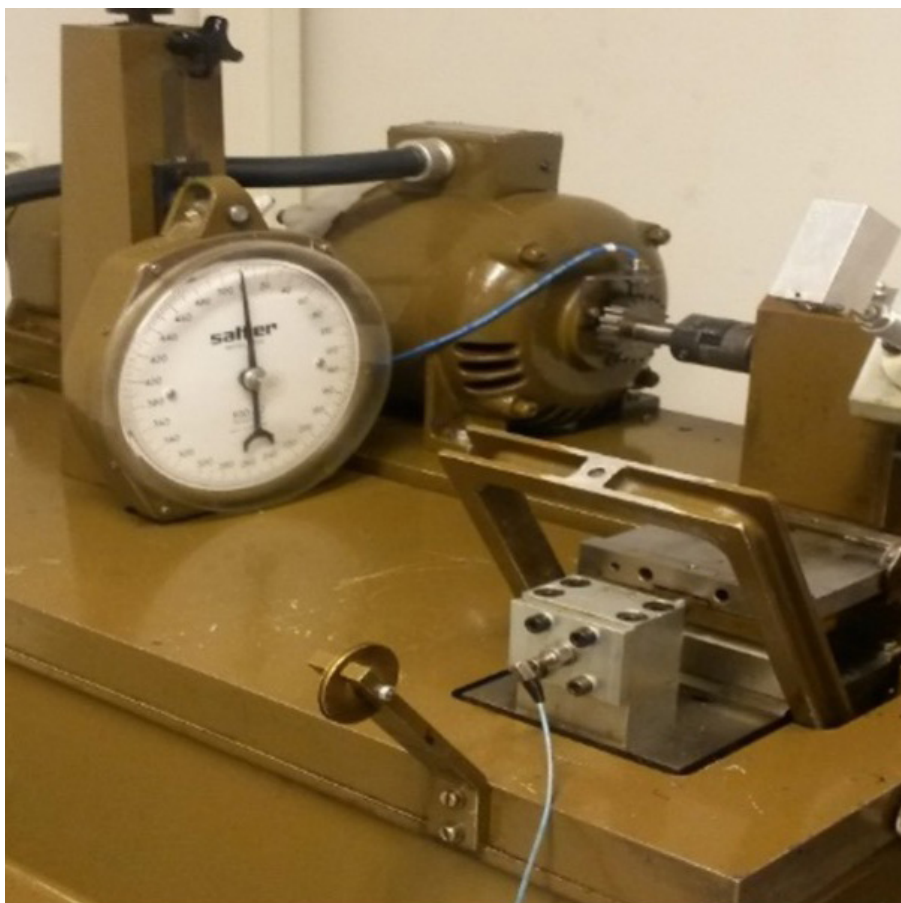
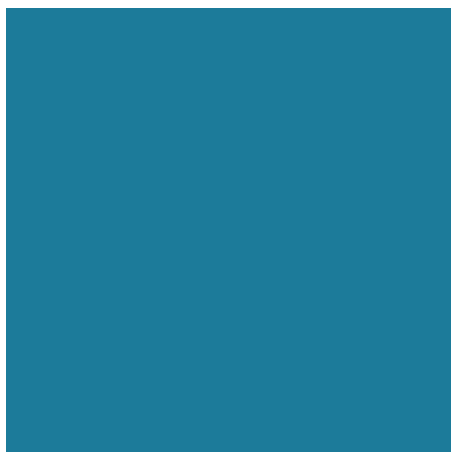


LIVSLÄNGDSASPEKTER PÅ GLYCEROLBASERAT SMÖRJMEDEL FÖR VATTENKRAFTEN

RAPPORT 2023:941



 SVENSKT
VATTENKRAFTCENTRUM



Livslängdsaspekter på glycerolbaserat smörjmedel för vattenkraften

KIM BERGLUND

ISBN 978-91-7673-941-9 | © Energiforsk April 2023

Energiforsk AB | Telefon: 08-677 25 30 | E-post: kontakt@energiforsk.se | www.energiforsk.se

Förord

Miljöanpassning av vattenkraften behöver inte alltid handla om fiskvandring och flöden utan kan även handla om det som finns inne i stationen. Det här projektet har undersökt egenskaper hos ett miljövänligt smörjmedel för Kaplanturbiner och är en viktig pusselbit i arbetet med att minska negativ miljöpåverkan från vattenkraften.

Inom Svenskt vattenkraftcentrum har Kim Berglund, LTU, under flera år arbetat med att arbeta fram bättre kunskap kring olika alternativ för smörjmedel i vattenkraftapplikationer. I det här projektet har han tittat särskilt på glycerolens prestanda som medel för smörjning och hur den påverkas med åldring. Jan Ukonsaari, Vattenfall och Mikael Sendelius, Sweco har varit med i projektets industrigrupp. Svenskt vattenkraftcentrum som står bakom projektet är ett kompetenscentrum finansierat av Energimyndigheten, Svk, industrin och ett antal lärosäten.

Här redovisas resultat och slutsatser från ett projekt inom ett forskningsprogram som drivs av Energiforsk. Det är rapportförfattaren som ansvarar för innehållet.

Sammanfattning

Har glycerol, ett ämne som idag används i bland annat hudkrämer och tandkräm, potential att användas som smörjmedel inom vattenkraften?

Glycerol, även känd som glycerin, är en trevärd alkohol, erkänd som den mest utbredda flervärda alkoholen i naturen. För närvarande används glycerol i flera vardagliga produkter såsom hudkrämer och olika livsmedelsprodukter. Glycerol är känt som E422 och anses vara giftfritt och säkert.

Intresset för glycerol som smörjmedel har ökat på grund av fördelaktiga miljöegenskaper samt under vissa arbetsförhållanden låga friktion och nötningsegenskaper¹. Samtidigt har vissa typer av bronsbaserade lagermaterial visat på ökade friktionsnivåer över tid vilket medfört ökade reglerkrafter i Kaplanlöphjul. Tidigare forskning har visat på mycket låga friktion- och nötningsnivåer när glycerol används under samma arbetsförhållanden som i löphjulen. Det finns dock frågetecken med vad som händer med smörjegenskaperna med åldring.

Målet med detta arbete var därför att utvärdera hur prestandan för glycerol som smörjmedel påverkas av åldring. Detta för att i förlängningen kunna ta fram ett glycerolbaserat smörjmedel som kan förlänga livslängden hos självsmorda lager med förhöjda friktionsnivåer.

De genomförda testerna med ett glycerolbaserat smörjmedel visar att åldringen har begränsad negativ påverkan på prestandan hos glycerol som smörjmedel. Friktionsegenskaper påverkas snarare i positiv utsträckning. Det kan dock finnas problem med initialt höga friktionsnivåer samt beteende som eventuellt kan ge upphov till vibrationer. Framtida forskning bör därför utreda om detta kan motverkas med hjälp av lämplig tillsats till glycerol.

Nyckelord

EAL; miljöanpassade smörjmedel, glycerol

¹ (de Barros'Bochet *et al.* 2007a, 2007b; Joly-Pottuz *et al.* 2007; Habchi *et al.* 2011; Chen *et al.* 2013; Li *et al.* 2013; Shi *et al.* 2014; Björling and Shi 2019)

Summary

Can glycerol, a substance that is currently used in e.g. skin creams and toothpaste, be used as a lubricant in hydropower?

Glycerol, also known as glycerin, is a trihydric alcohol, recognized as the most abundant polyhydric alcohol in nature. Currently, glycerol is used in several everyday products such as skin creams and various food products. Glycerol is known as E422 and is considered non-toxic and safe.

Interest in glycerol as a lubricant has increased due to favorable environmental properties and, under certain working conditions, low friction and wear properties². At the same time, in Swedish hydropower, certain types of bronze-based bearing materials used in Kaplan hubs have shown increased friction levels over time. Previous research has shown very low levels of friction and wear when glycerol is used under the same operating conditions. However, there are questions about what happens to the lubricating properties with aging.

The goal of this work is therefore to evaluate how the performance of glycerol as a lubricant is affected by aging. The long-term goal is to produce a glycerol-based lubricant that can extend the life of self-lubricated bearings with increased friction levels.

The tests carried out with a glycerol-based lubricant show that aging has a limited negative impact on the performance of glycerol as a lubricant. Friction properties are rather affected to a positive extent. However, there can be problems with initially high friction levels and behavior that could possibly give rise to vibrations. Therefore, it should be investigated whether a suitable additive can be used to lower the initial friction characteristics.

² (de Barros'Bochet *et al.* 2007a, 2007b; Joly-Pottuz *et al.* 2007; Habchi *et al.* 2011; Chen *et al.* 2013; Li *et al.* 2013; Shi *et al.* 2014; Björling and Shi 2019)

Innehåll

1	Introduktion	7
2	Livslängdsaspekter kring smörjmedel	8
2.1	Smörjmedlets uppbyggnad och funktion	8
2.2	Åldring av smörjmedel	9
3	Metod och material	10
3.1	Åldring av smörjmedel	10
3.2	Bedömning av friktionsegenskaper	10
3.3	Bedömning av smörjmedlets korrosiva egenskaper	11
3.4	Mätning av viskositet	11
3.5	Material och smörjmedel	12
4	Resultat	13
4.1	Resultat friktion	13
4.2	Korrosiva egenskaper och viskositet	15
5	Slutsatser	16
6	Referenslista	17

1 Introduktion

Glycerol, även känd som glycerin, är en trevärd alkohol, erkänd som den mest utbredda flervärda alkoholen i naturen. För närvarande används glycerol i flera vardagliga produkter såsom hudkrämer och olika livsmedelsprodukter. Glycerol är känt som E422 och anses vara giftfritt och säkert.

Det har skett en stor ökning av produktionen av biodiesel som ersättning för den traditionella fossilbaserade dieseln (den globala mängden biodiesel var ~25 miljoner ton 2013). Teoretiskt genererar produktionsprocessen för biodiesel cirka 1 kg glycerol för varje 10 kg producerad biodiesel³. Den snabbt växande produktionen av biodiesel har genererat ett överutbud av glycerol på marknaden.

Intresset för glycerol som smörjmedel har ökat på grund av fördelaktiga miljöegenskaper samt, under vissa arbetsförhållanden, låga friktion och nötningsegenskaper⁴. Glycerol kan också lösas i vatten i vilken koncentration som helst och på detta sätt kan även viskositeten styras. Glycerol i ren form (utan vatteninblandning) har hög viskositet; ca 280 mPas vid 40 grader Celsius.

För att minska risken för oljeläckage så har konventionellt fett eller oljesmorda lager i Kaplanlöphjul till stor del ersatts med självsmörjande lagermaterial inom svensk vattenkraft. För att kontrollera omgivningen och arbetsförhållandena för lagren tillsätts ofta vatten i löphjulen. Detta görs eftersom vatten tenderar att komma in i luftfyllda nav över tid. Vatten är inte något bra smörjmedel och kan också försämra smörjegenskaperna hos de självsmörjande materialen. Det kan därför vara en utmaning att uppnå tillfredsställda friktions- och nötningsegenskaper när vatten används i kombination med självsmörjande material. Mer specifikt, så har vissa typer av bronsbaserade lagermaterial visat på ökade friktionsnivåer över tid, vilket medfört ökade reglerkrafter i löphjul⁵. Detta kan i förlängningen innebära att reglerfunktionen i löphjulet kan sluta fungera och att lagerbyte krävs för att återställa funktionen. Det finns därför ett intresse för att utvärdera om ett glycerolbaserat smörjmedel skulle kunna användas för att sänka de ökande friktionsnivåerna och därmed förlänga lagerlivslängden. Tidigare forskning har visat att ett glycerolbaserat smörjmedel kan förbättra friktions- och slitageegenskaperna hos de självsmörjande lager som vanligtvis används i Kaplan-nav⁶. Osäkerhet finns dock gällande livslängden för glycerolbaserade smörjmedel och denna rapport syftar därför till att undersöka hur åldring påverkar de mest kritiska egenskaperna vad gäller:

- Friktion
- Risk för korrosion
- Viskositet

³ (Chi *et al.* 2007; Katryniok *et al.* 2011)

⁴ (de Barros'Bochet *et al.* 2007a, 2007b; Joly-Pottuz *et al.* 2007; Habchi *et al.* 2011; Chen *et al.* 2013; Li *et al.* 2013; Shi *et al.* 2014; Björling and Shi 2019)

⁵ (Ukonsaari *et al.* 2013)

⁶ (Berglund and Shi 2017)

2 Livslängdsaspekter kring smörjmedel

För att kunna analysera och förstå resultaten i denna rapport bör lite grundläggande smörjmedelskunskap gås igenom. I detta avsnitt ges en förenklad bild av ett smörjmedels funktion, uppbyggnad och livslängd igenom för att förenkla förståelsen av resultaten i rapporten.

2.1 Smörjmedlets uppbyggnad och funktion

Ett smörjmedel har en rad olika funktioner i ett mekaniskt system; exempelvis:

- Minimera eller kontrollera friktionsnivån. Vilket av dessa två alternativen beror på vad som ska smörjas; i en våt koppling eller broms är kontrollerad hög friktion önskvärd medan i många andra system är minimerad friktion önskvärd för att minska förlusterna.
- Minimera nötning.
- Kyla kontakten d.v.s. transportera bort värme från kritiska områden i maskinen.
- Rengöra ytor och hålla partiklar lösliga i oljan så att de inte fäller ut och sätter igen filter eller oljekanalerna.

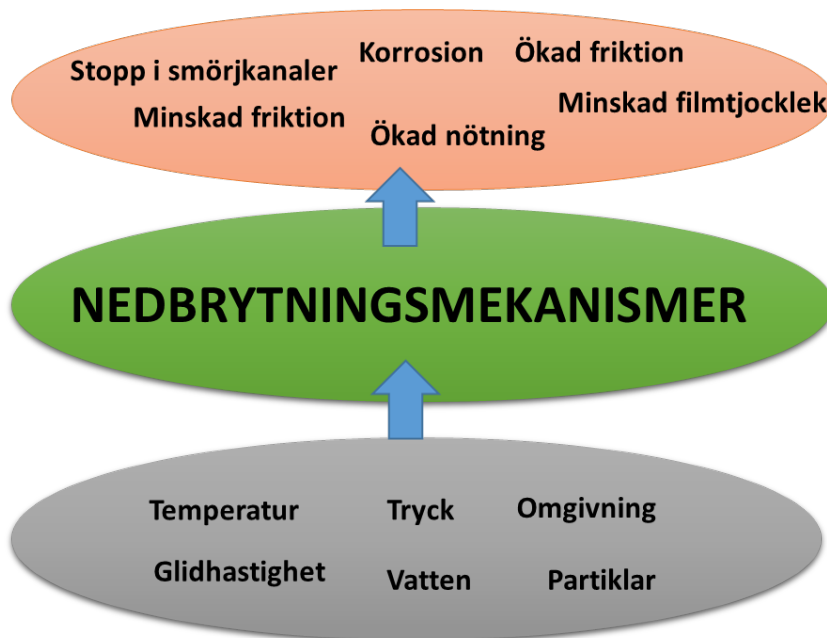
Ett smörjmedel består av dels en basolja och dels tillsatser, s.k. additiv, som används för att förbättra smörjmedlets prestanda. Exempel på några typer av additiv är:

- Anti-oxidanter som förbättrar en basoljas motstånd mot oxidation d.v.s. förbättrar livslängdsegenskaper.
- Friktionsmodifierare som förbättrar friktionsbeteende och kan på så sätt motverka fenomen som vibrationer till följd av stick-slip.
- Anti-nötnings tillsatser som motverkar nötning.
- Korrosionsinhibitorer som motverkar korrosion.
- Detergenter och dispersanter som "rengör" ytor och håller nötningspartiklar i lösning istället för att fällas ut och sätta igen oljekanalerna.
- ...

Basoljan står för de fysikaliska egenskaperna hos oljan och kan vara av olika typer; mineraloljor, syntetolja som PAO exempelvis. De vanligaste basoljorna som används för miljöanpassade smörjmedel inkluderar vegetabiliska oljor, polyglykoler, syntetiska estrar och syntetiska kolväten. Alla dessa basoljor har alla en teknisk prestanda i ren form men det är viktigt att notera att smörjmedlets slutliga prestanda beror på både basoljan och additivens egenskaper. Det som är intressant med glycerol är att det har uppvisat mycket bra friktion- och nötningssegenskaper utan några additiv. Hur pass många varianter av additiv samt hur stor mängd som behövs beror på arbetsförhållanden och vad för typer av komponenter som ska smörjas.

2.2 Åldring av smörjmedel

När prestandan för ett smörjmedel ska analyseras över tid så är det viktigt att ha en grundläggande förståelse av hur nedbrytningen sker. Smörjmedlets arbetsförhållande, exempelvis temperatur, påverkar en eller flera nedbrytningsmekanismer. Dessa nedbrytningsmekanismer leder till att smörjmedlets egenskaper förändras vilket kan resultera i haveri. En principbild över detta kan ses i Figur 1. Den åldringsmekanism som i många system är dominant och därmed tas stor hänsyn till är oxidation. Förenklat sett kan man säga att i oxidationsprocessen, som är temperaturberoende samt beroende av tillgång till syre för att kunna fortgå, omvandlas basoljemolekylerna till nya ämnen. Dessa nya ämnen kan leda till problem som exempelvis ökad friktion, korrosion, ökad viskositet och utfällningar i oljan som ger upphov till stopp i smörjkanaler. Det finns en rad olika standardiserade sätt att accelerera åldring till följd av oxidation. Ett av dessa sätt är Turbine Oil Oxidation Stability Test (TOST), ASTM D943. Principen för att accelerera åldrandet i denna typ av testmetod är att höja temperaturen till en förutbestämd nivå samtidigt som syre tillförs oljan kontinuerligt under åldringen. För att ytterligare påskynda nedbrytningen används katalysatorer i form av koppar och järn. I den konventionella TOST-proceduren tillsätts också vatten i oljan. För applikationer med begränsat problematik kring vattenkontamination finns också den modifierade dry-TOST-metodiken där vatten inte används för att accelerera åldringen.



Figur 1. En exempelbild över vilka parametrar som kan påverka nedbrytningen av ett smörjmedel och vilka typer av problem som uppstår till följd av åldringen. Notera att hur denna bild ser ut kommer att variera mellan olika smörjmedel och applikationsområden.

3 Metod och material

I följande avsnitt beskrivs metoderna för att åldra smörjmedlet samt hur smörjmedelsegenskaperna utvärderats i detta projekt.

3.1 Åldring av smörjmedel

Åldringen genomfördes genom att värma ren glycerol till en förutbestämd temperatur vilket sedan vidhölls under en viss tid. Torr luft tillfördes under hela testet och det specifika luftflödet var ~17.5 liter/timmen. Nedbrytningen av smörjmedlet accelererades alltså genom både förhöjd temperatur och tillförsel av syre som påskyndar oxidationsprocessen. Testuppställningen i Figur 2 togs fram inom projektet för att kunna utföra åldringen. Åldringen genomfördes vid två olika temperaturer, 100 och 120 grader, under 336 timmar.

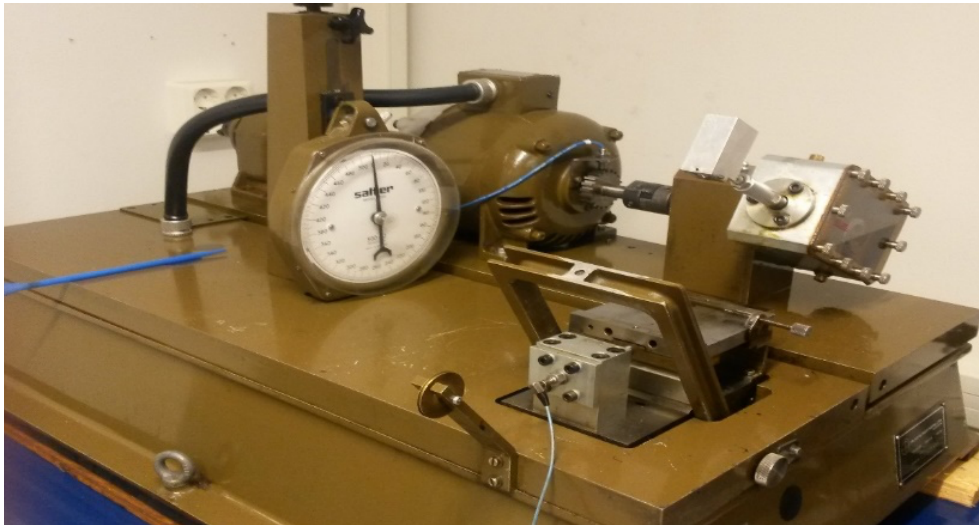


Figur 2. Försökuppställning för åldring av glycerol. Torr luft tillförs kontinuerligt till 200 ml glycerol vid en förhöjd temperatur.

3.2 Bedömning av friktionsegenskaper

För att undersöka friktionskoefficient användes en testutrustning vid namn Cameron-Plint machine, Plint-TE77, se Figur 3. En 4x4x4 mm provbit av tennbrons pressas mot en motyta av rostfritt stål samtidigt som provbiten rör sig fram och tillbaka. Övriga arbetsförhållanden inkluderar:

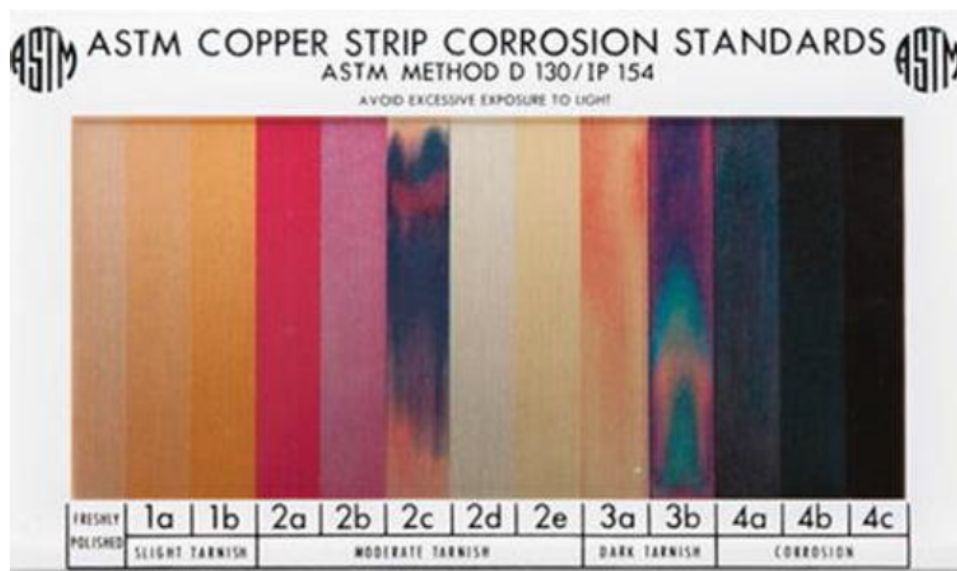
- ett kontaktryck på 14 respektive 20 MPa.
- en rörelsefrekvens på 2 Hz.
- en slaglängd på 5 mm.
- att testen genomfördes vid rumstemperatur.



Figur 3. Cameron-Plint machine, Plint-TE77.

3.3 Bedömning av smörjmedlets korrosiva egenskaper

De korrosiva egenskaperna hos smörjmedlet utvärderades genom att en polerad kopparbit placeras i 30 ml av smörjmedlet. Provbiten och smörjmedlet får vara i en ugn uppvärmd till 100 grader Celsius under 3 timmar. Efteråt utvärderas utseendet på kopparbiten och jämförs med skalan som kan ses i Figur 4.



Figur 4. Skala för att utvärdera kopparkorrosion enligt ASTM D130.

3.4 Mätning av viskositet

Viskositeten mättes med en reometer, Bohlin's CVO100. Den dynamiska viskositeten mättes vid både 40 och 100 grader Celsius för både åldrad och icke åldrad glycerol.

3.5 Material och smörjmedel

Materialkombinationen som testades var tennbrons, CuSn6, samt rostfritt stål, SS2333. Ren glycerol användes i åldringen. För att utvärdera effekten av vatteninnehåll på korrosionsegenskaper så blandades glycerol efter åldring med avjoniserat vatten i olika koncentrationer varefter korrosionstester genomfördes. Undersökta koncentrationer vatten var 0, 10, 20, 30, 40 och 50 viktprocent.

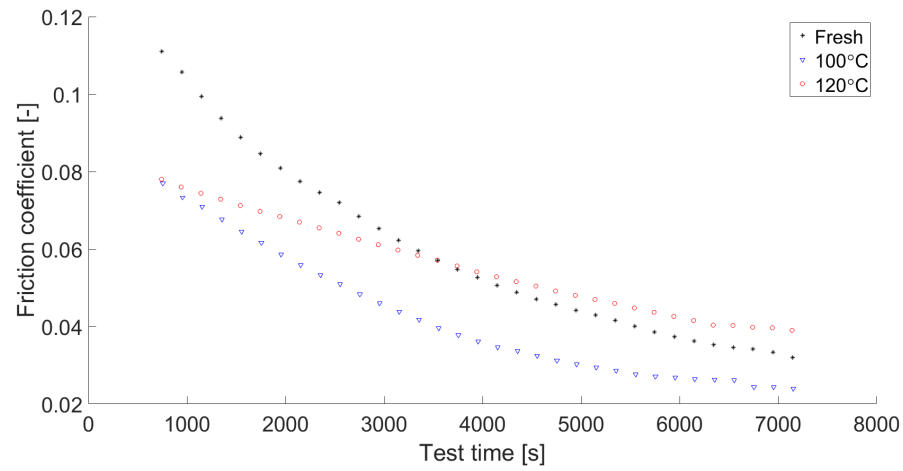
4 Resultat

I kommande avsnitt så redovisas de huvudsakliga resultaten från projektet i termer av hur åldring av glycerol påverkar friktion, korrosiva egenskaper och viskositet.

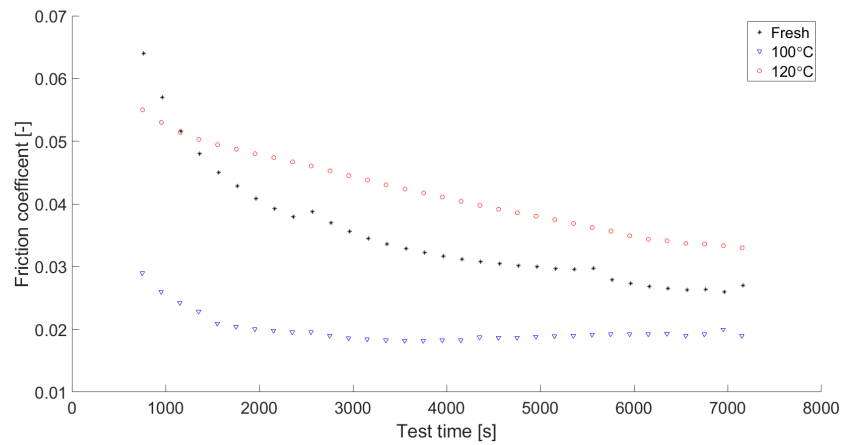
4.1 Resultat friktion

Utvecklingen av friktionskoefficienten med tid under ett test (yttryck 14 MPa) för ej åldrad glycerol och åldrad glycerol vid två olika temperaturer ses i Figur 5. Oanvänd olja har den högsta friktionskoefficienten vid början av testet vilket visar på att åldringen verkar ha en positiv inverkan på den initiala friktionsnivån. Det krävs alltså en viss inkörning av systemet innan friktionsnivåerna sjunker och åldringen verkar skynda på denna process. Den höga friktionen vid start kan bli problem vid användning i löphjul om friktionsnivån är så hög att hydraulsystemet inte kan gå upp tillräckligt i tryck för att initiera rörelse. Detta beteende kan förbättras genom lämplig tillsats av friktionsmodifierare, men detta behöver utprovas. Själva åldringen förbättrar dock friktionsnivån vid start.

En annan aspekt som är viktig vad gäller friktionen är hur friktionskoefficienten beror på glidhastigheten. Den statiska friktionen, d.v.s. friktionsnivån som krävs för att initiera rörelsen, bör inte vara för hög i jämförelse med den dynamiska friktionen, d.v.s. friktionen vid rörelse. En hög statisk friktion jämfört med dynamisk friktion kan ge upphov till ett fenomen som kallas stick-slip och innebär vibrationer i systemet. Uppkomst av dessa vibrationer och hur stora de blir beror dock inte bara på friktionsbeteende utan också på mekaniska egenskaper såsom styvhet och dämpning i systemet. I Figur 6 visas friktionsbeteendet för en rörelse från start till stopp. Den ej åldrade glycerolen visar på en högre statisk friktion än dynamisk friktion vilket skulle kunna leda till problem med stick-slip. Åldringen förbättrar dock detta beteende betydligt. Problem med stick-slip brukar i konventionella oljor lösas genom att tillsätta friktionsmodifierare vilket sänker den statiska friktionskoefficienten.

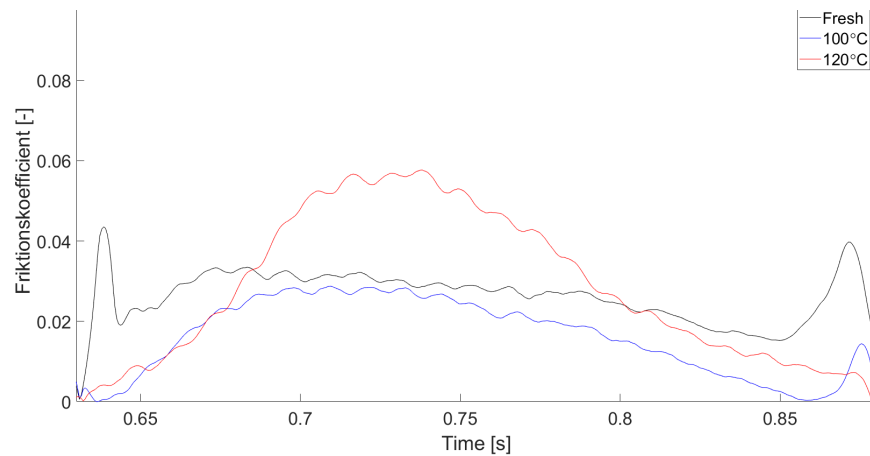


a)



b)

Figur 5. Friktionsutveckling under friktionstestet. Tid för åldringen vid 100 respektive 120 grader Celsius är 360 timmar. a) 14 MPa kontakttryck b) 20 MPa kontakttryck.



Figur 6. Friktionsutveckling under friktionstestet (20 MPa kontakttryck).

4.2 Korrosiva egenskaper och viskositet

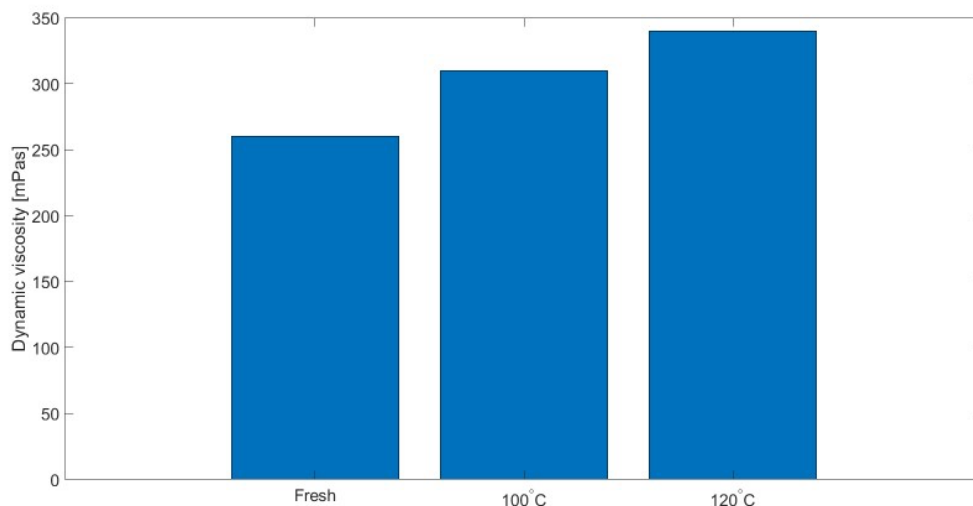
Glycerol är som nämnt tidigare vattenlösligt och en viktig aspekt är huruvida smörjmedlet kan vara korrosivt. När vattenfyllda löphjul används tillsätts additiv till vattnet för att minska korrosionsrisk. Risken för korrosion kan påverkas av både andel vatten samt till följd av åldringen av smörjmedel.

Kopparkorrosionresultaten ses i Tabell 1 och visar framför allt på att vattenhalten i glycerolet påverkar risken för korrosion. Åldringen har under dessa förutsättningar ingen påverkan på risken för korrosion.

Tabell 1. Bedömning av kopparkorrosion enligt skalan som anges i ASTM-D130 för åldrad glycerol. Destillerat vatten har efter åldring tillförts till glycerolet.

	0 wt%	10 wt%	20 wt%	30 wt%	40 wt%	50 wt%
Ny glycerol	1a	1a	1a	1b	1b	1b
100°C / 336h	1a	1a	1a	1a	1a	1b
120°C / 336h	1a	1a	1a	1a	1a	1b

Viskositeten hos glycerol visar en tydlig ökning med åldring av smörjmedlet där temperaturen påverkar åldringen, se Figur 7. Viskositetsökning till följd av oxidation brukar också ses vid åldring av konventionella smörjmedel. Denna typ av ökning bör kunna bromsas upp vid användning av lämplig anti-oxidant.



Figur 7. Viskositetsutveckling till följd av åldring.

5 Slutsatser

Utvärderingen av resultaten i denna rapport visar på lovande resultat då de undersökta smörjmedelsegenskaperna inte påverkas negativt av åldringen. Det ska också noteras att i denna studie har ren glycerol använts och det går att tillsätta antioxidanter för att fördröja åldringen. En hydraulvätska baserad på glycerol utvecklad av SustainaLube har enligt information från SustainaLube visat på TOST-resultat enligt ASTM D943 på ca 700 timmar. Detta uppnår inte kraven på 1000 timmar enligt SS155434:2020 (Hydraulvätskor - Tekniska krav, miljöegenskaper och provningsmetoder). Det är dock värt att notera att TOST är en kraftigt accelererad testmetod och antalet timmar inte kan översättas till driftstimmar då åldringen i applikationen beror på de exakta arbetsförhållandena. Vid användning av glycerol för att smörja skovellager i löphjul är arbetsförhållandena fördelaktiga på grund av låga smörjmedelstemperaturer.

För framtida undersökningar skulle det vara värdefullt att undersöka om tillsats av friktionsmodifierare kan sänka initiala friktionsnivån samt sänka den statiska friktionskoefficienten för att motverka problem med vibrationer till följd av stick-slip.

6 Referenslista

- de Barros'Bochet MI, Matta C, Le-Mogne T *et al.* Improved mixed and boundary lubrication with glycerol-diamond technology. *Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces* 2007a;**1(1)**:28–32.
- de Barros'Bochet MI, Matta C, Le-Mogne T *et al.* Superlubricity mechanism of diamond-like carbon with glycerol. Coupling of experimental and simulation studies. *J Phys Conf Ser* 2007b;**89(1)**:Art. no. 012003-Art. no. 012003.
- Berglund K, Shi Y. Friction and Wear of Self-Lubricating Materials for Hydropower Applications under Different Lubricating Conditions. *Lubricants* 2017, Vol 5, Page 24 2017;**5**:24.
- Björling M, Shi Y. DLC and Glycerol: Superlubricity in Rolling/Sliding Elastohydrodynamic Lubrication. *Tribol Lett* 2019;**67(23)**.
- Chen Z, Liu Y, Zhang S *et al.* Controllable Superlubricity of Glycerol Solution via Environment Humidity. *Langmuir* 2013;**29**:11924–30.
- Chi Z, Pyle D, Wen Z *et al.* A laboratory study of producing docosahexaenoic acid from biodiesel-waste glycerol by microalgal fermentation. *Process Biochemistry* 2007;**42**:1537–45.
- Habchi W, Matta C, Joly-Pottuz L *et al.* Full Film, Boundary Lubrication and Tribochemistry in Steel Circular Contacts Lubricated with Glycerol. *Tribol Lett* 2011;**42(3)**:351–8.
- Joly-Pottuz L, Matta C, Bouchet MIDB *et al.* Superlow friction of ta-C lubricated by glycerol: An electron energy loss spectroscopy study. *J Appl Phys* 2007;**102(6)**:64912.
- Katryniok B, Kimura H, Zbieta E *et al.* Green Chemistry CRITICAL REVIEW Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals †. 2011, DOI: 10.1039/c1gc15320j.
- Li J, Chang C, Ma L *et al.* Superlubricity Achieved with Mixtures of Acids and Glycerol. *Langmuir* 2013;**29(1)**:271–5.
- Shi Y, Minami I, Grahm M *et al.* Boundary and elastohydrodynamic lubrication studies of glycerol aqueous solutions as green lubricants. *Tribol Int* 2014;**69**:39–45.
- Ukonsaari J, Boberg V, Skagerstrand A *et al.* *Erfarenheter Med Miljöanpassade Kaplanlöphjul.*, 2013.

LIVSLÄNGDSASPEKTER PÅ GLYCEROLBASERAT SMÖRJMEDEL FÖR VATTENKRAFTEN

Målet med detta arbete var att utvärdera hur prestandan för glycerol som smörjmedel påverkas av åldring. Detta för att i förlängningen kunna ta fram ett glycerolbaserat smörjmedel som kan förlänga livslängden hos självsmorda lager med förhöjda friktionsnivåer.

De genomförda testerna med ett glycerolbaserat smörjmedel visar att åldringen har begränsad negativ påverkan på prestandan hos glycerol som smörjmedel. Friktionsegenskaper påverkas snarare i positiv utsträckning. Det kan dock finnas problem med initialt höga friktionsnivåer samt beteende som eventuellt kan ge upphov till vibrationer.

Vi gör energivärlden smartare!

Genom samarbete och dialog bedriver vi energiforskning så att ny kunskap skapar värde för näringsliv, kunder och samhället i stort. Vi är det naturliga navet i energiforskningen – en opartisk aktör till nytta för framtidens energisystem.



Energiforsk