

# APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

## Rozpoznanie możliwości opracowania nowej metody wykrywania procesów starzeniowych w paliwach ciekłych

*JERZY KALWAS<sup>1</sup>, PAWEŁ BUKREJEWSKI<sup>2</sup>, MACIEJ LESZCZYŃSKI<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>CENTRALNY OŚRODEK BADAWCZO ROZWOJOWY APARATURY BADAWCZEJ I DYDAKTYCZNEJ COBRABID SP. Z O.O. W WARSZAWIE

<sup>2</sup>PRZEMYSŁOWY INSTYTUT MOTORYZACJI PIMOT W WARSZAWIE

**Słowa kluczowe:** paliwa płynne, jakość produktu, metody kontroli, starzenie się paliwa, magazynowanie długoterminowe

### STRESZCZENIE:

Opisano wstępne próby pomiaru wybranych próbek paliw będących w różnych stadiach procesów starzeniowych. Celem pracy było wyznaczenie nowych metod możliwości detekcji procesów starzeniowych w długoterminowo magazynowanych paliwach płynnych. Nowe metody detekcji powinny umożliwiać opracowanie prostszej aparatury niż ta, która jest wykorzystywana podczas badań określonych normami.

### Exploration of the possibilities of development the new method for aging processes detection in liquid fuels

**Key words:** liquid fuels, product quality, control methods, aging of fuel, long-term storage

### ABSTRACT:

The trial measurement experiments of selected liquid fuels which have different ageing conditions were described. The main aim of this work was determination of new methods of detection of ageing processes in long term stored liquid fuels. The new methods of detection should enable elaboration of less complicated apparatus than standard one.

Magazynowane paliwa poddawane są systematycznej kontroli mającej na celu określenie spełnienia norm. Szeroki opis metod kontrolnych stosowanych do wyznaczania parametrów starzeniowych paliw płynnych można znaleźć w pracach [1-3, 5, 6]. Stosowane metody kontrolne właściwości paliw płynnych wyznacza m.in. PN-EN 14078. Opisane w niej metody polegają na wykorzystywaniu spektrometrii w podczerwieni do oznaczania estrów metyloowych kwasów tłuszczowych (FAME). Norma ta podaje m.in. zakres pomiaru widma ON w przedziale  $(4000...400) \text{ cm}^{-1}$ , co odpowiada zakresowi długości fali  $(2,5...25) \mu\text{m}$ . Pomiar absorpcji dla mieszaniny FAME 4% przy zakresie  $(1900...1750...1600) \text{ cm}^{-1}$ , co odpowiada  $(5,26...5,7...6,25) \mu\text{m}$ , wykazuje charakterystyczne maksimum przy długości  $1750 \text{ cm}^{-1}$ , czyli ok.  $5,7 \mu\text{m}$ . Problemem w szerszym stosowaniu tej metody jest wysoka cena aparatury pomiarowej i jej osprzętu, która uniemożliwia opracowanie tanich urządzeń działających w tym zakresie widmowym. Jednym z ograniczeń są źródła promieniowania wykorzystywane w spektroskopii w podczerwieni IR, takie jak pręt Nernsta wykonany z tlenku cyrkonu z dodatkami tlenku itru, toru lub ceru albo GLOBAR – pręt z węgliku krzemu, które mają temperatury żarzenia na poziomie  $(1000...1800)^\circ\text{C}$  i emitują promieniowanie IR  $(4...15) \mu\text{m}$ . Dla porównania w zwykłych żarówkach temperatura żarnika mieści się w granicach  $(2200...2700)^\circ\text{C}$ . Celem zadania było opracowanie metody umożliwiającej wykorzystanie znacznie tańszej i prostszej aparatury w celu określenia zmiany takich

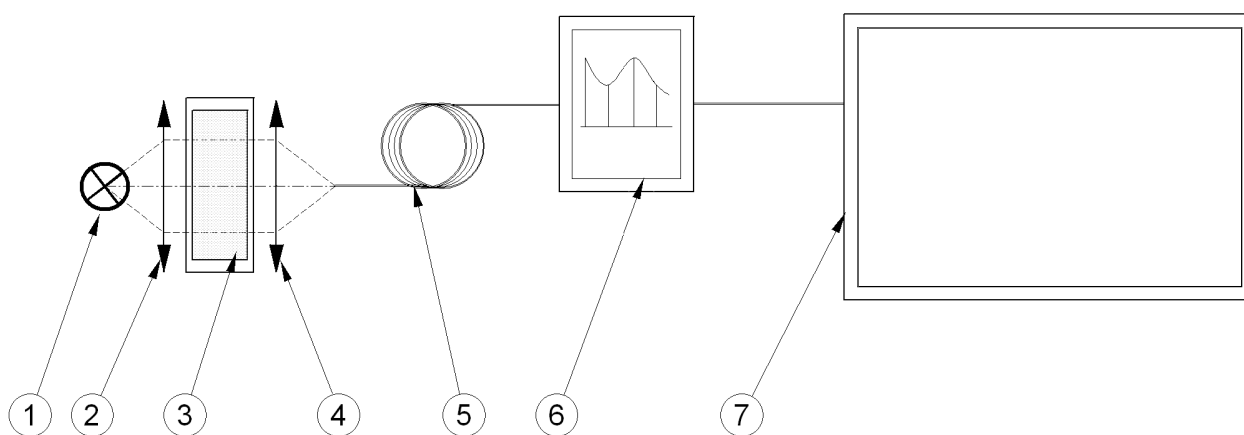
parametrów paliw, aby możliwe było ich skorelowanie z właściwościami określonymi w normach.

## 1. STAN WIEDZY W ZAKRESIE PLANOWANYCH BADAŃ I INTERPRETACJI ICH WYNIKÓW

Ponieważ obserwacje gołym okiem wskazują na różnice w wyglądzie próbek paliwa świeżego i po procesach starzeniowych, stwierdzono, że należy poszukiwać rozwiązania problemu w analizie spektralnej z zakresu promieniowania widzialnego. Metodę pomiarów widmowych omówiono szeroko w pracy [4]. Aparatura pracująca w tym zakresie jest znacznie tańsza, zarówno w zakupie, jak i w eksploatacji.

Wykonano stanowisko przedstawione schematycznie na Rysunku 1, składające się ze źródła światła (1), układu optycznego formującego wiązkę (2), kuwety pomiarowej (3), układu optycznego (4) wprowadzającego wiązkę przechodzącą przez kuwetę do światłowodu (5) wielomodowego typu o średnicy rdzenia  $50 \mu\text{m}$ , którym sygnał pomiarowy prowadzony był do spektrometru (6). Spektrometr poprzez złącze USB przekazywał wyniki pomiarów do komputera (7). Wstępnie wykorzystywano różnego rodzaju źródła światła, takie jak żarówka halogenowa, oświetlacz halogenowy z wyprowadzeniem sygnału światłowodem model FLQ 150 firmy Hund-Wetzlar, żarówka kryptonowa, diody elektroluminescencyjne.

Do badań wykorzystywano dwa modele spektrometrów światłowodowych CCS100 i CCS200 firmy Thorlabs pracujących odpowiednio w zakresach  $(350...700) \text{ nm}$  oraz  $(200...1000) \text{ nm}$ .



**Rysunek 1** Schemat stanowiska badawczego: 1) źródło światła, 2) układ optyczny do formowania wiązki, 3) kuweta pomiarowa, 4) układ optyczny, 5) światłowód wielomodowy, 6) spektrometr, 7) komputer.

Źródło: opracowanie własne

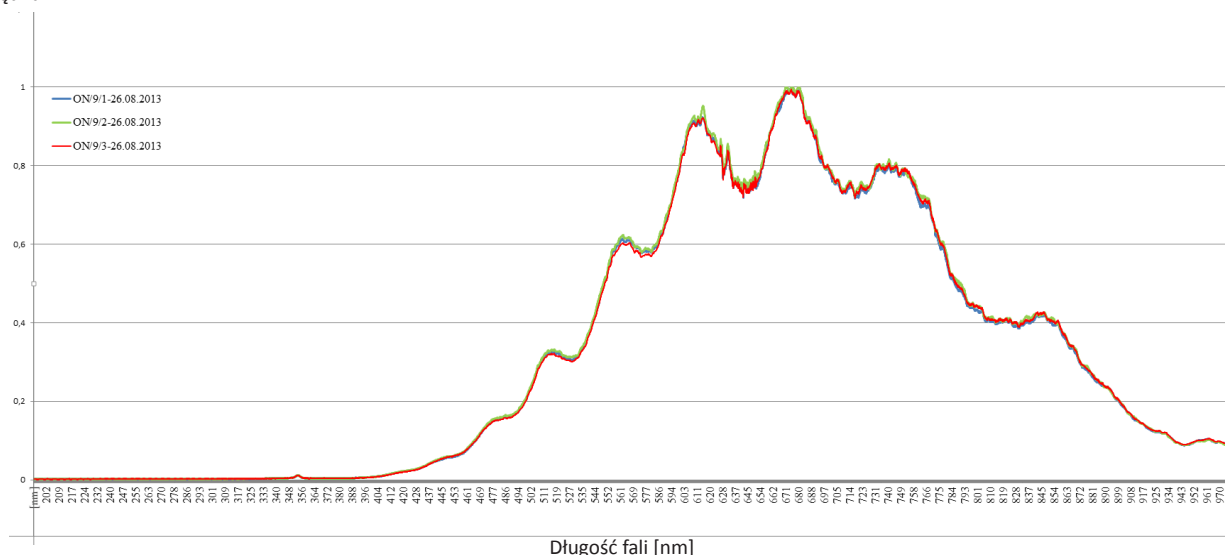
Przy pomocy przedstawionego stanowiska dokonano pomiarów szeregu próbek paliw płynnych w celu wyznaczenia charakterystycznych cech mogących mieć powiązanie z informacją o zmianach starzeniowych paliw. Badania prowadzono w różnych konfiguracjach elementów składowych stanowiska pomiarowego. Poniżej przedstawiono niektóre wyniki obrazujące zakres przeprowadzonych prac, które miały pozwolić na wyodrębnienie charakterystycznych parametrów mogących mieć związek z procesami odpowiedzialnymi za starzenie się paliw w trakcie magazynowania. Badania przeprowadzono nie tylko dla olejów napędowych i benzyn bezołowiowych, ale również dla różnego rodzaju olejów, próbek o różnych liczbach cetanowych i oktanowych.

## 2. WPŁYW WYSOKOŚCI POBIERANIA PRÓBK

Badane było czy nie dochodzi do zmian w miarę zagłębiania się w badanej cieczy. Olej napędowy pobrano z dwóch zbiorników. Jeden zawierał olej napędowy pochodzący z rafinerii (Rys. 2) – na rysunkach przyjęto oznaczenia ON, a drugi zbiornik zawierał olej napędowy dostarczony z obiegu handlowego, czyli ze stacji benzynowej, (Rys. 3) i na rysunkach przyjęto oznaczenia ON-H. Po szczególne wysokości poboru oznaczono kolejnymi cyframi.

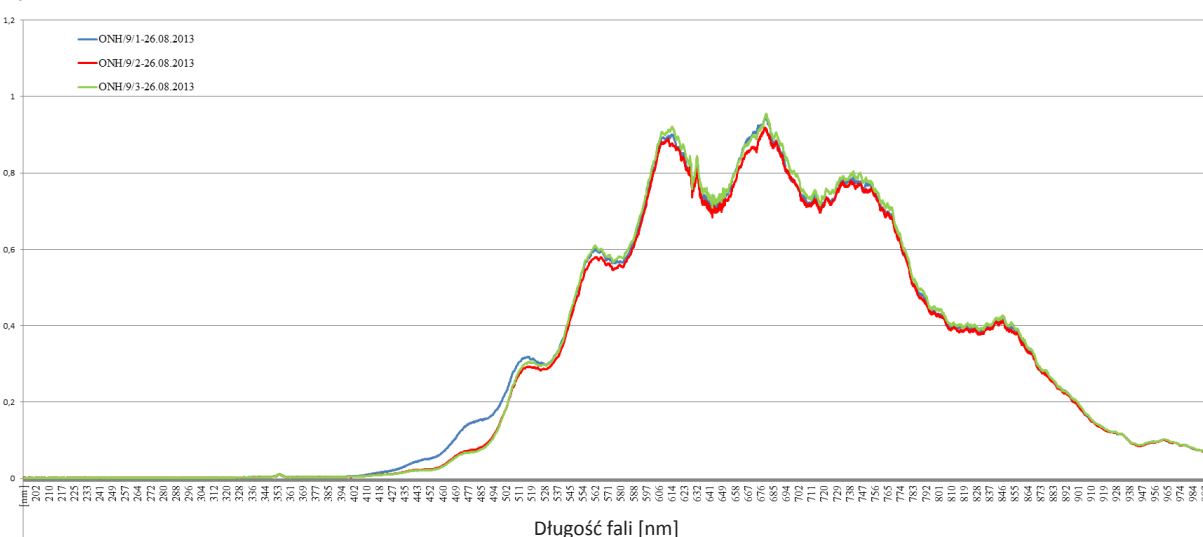
Jak widać, przy paliwie wzorcowym, pochodzącym z rafinerii, nie daje się zauważyć istotnych różnic. Natomiast pomiar widma po przejściu przez paliwo handlowe wykazuje pewne zmiany dla najwyższej warstwy obserwowane w zakresie spektralnym (410...520) nm.

Intensywność względna



**Rysunek 2** Widmo źródła halogenowego po przejściu przez próbki ON pobierane z różnych wysokości zbiornika. Źródło: opracowanie własne

Intensywność względna



**Rysunek 3** Widmo źródła halogenowego po przejściu przez próbki ON-H pobierane z różnych wysokości zbiornika. Źródło: opracowanie własne

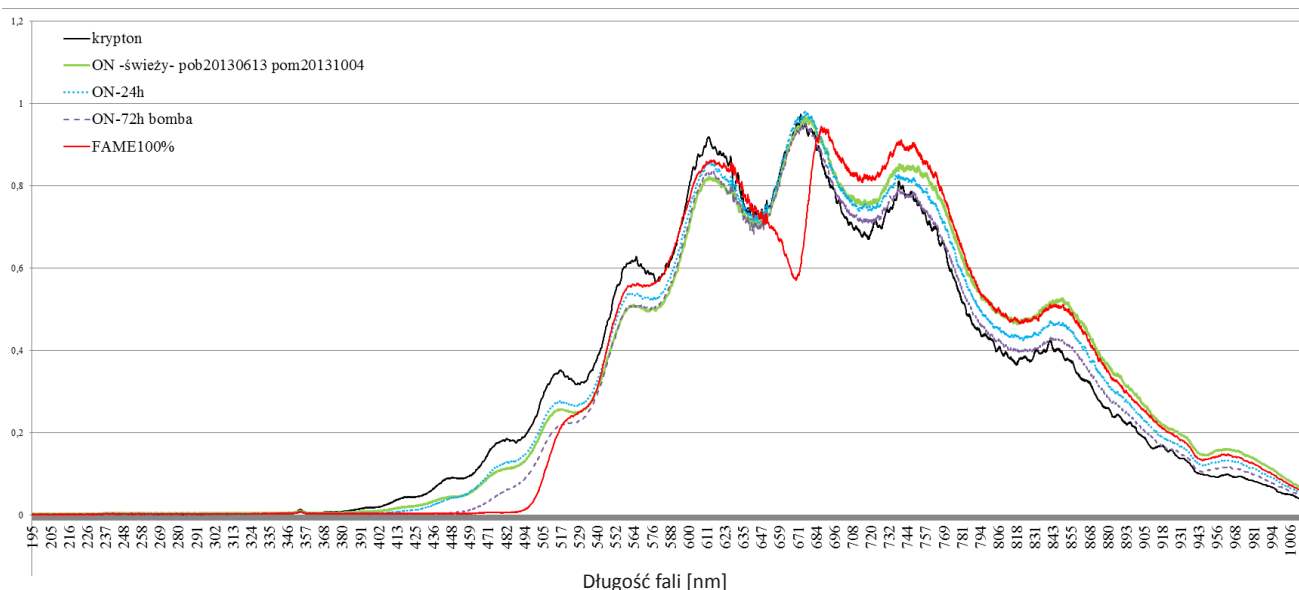
### 3. WPŁYW STARZENIA SIĘ PALIWA

Na Rysunkach 4 i 5 przedstawiono widmo źródła kryptonowego po przejściu przez próbki ON – oleju napędowego wzorcowego i oleju napędowego handlowego ON-H. Jako dodatkowe odniesienie zastosowano próbki 100% FAME.

Analiza obydwu wykresów pozwala na stwierdzenie, że procesy starzeniowe zbliżają charakterystykę widmową próbek paliwowych do widma FAME100% w zakresie ok. (400...540) nm.

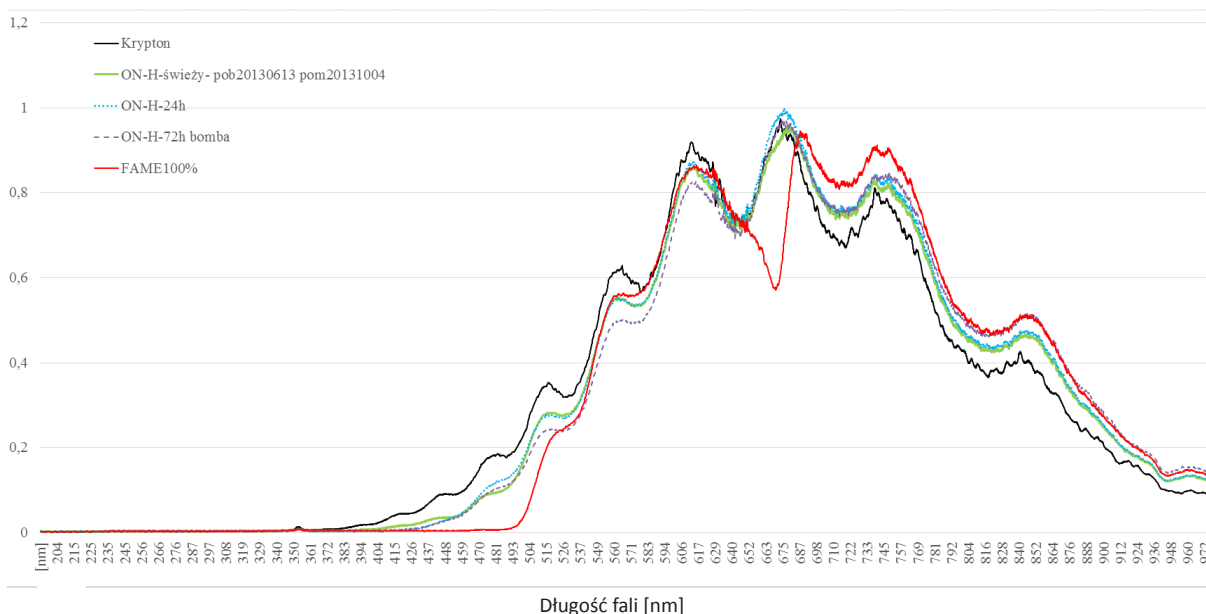
Nie pojawia się w nich charakterystyczne minimum dla 675 nm obserwowane dla FAME100%. Natomiast widoczna jest ogólna tendencja do przesunięcia w kierunku podczerwieni w stosunku do źródła, zarówno dla ON, ON-H, jak również FAME100%. Daje się zauważyć większą prawidłowość przy postępowaniu tłumienia w zakresie krótszych fal widzialnych z zakresu (400...500) nm w przypadku oleju napędowego wzorcowego niż w przypadku oleju napędowego handlowego. Po raz kolejny stwierdzono

Intensywność względna



Rysunek 4 Widmo źródła kryptonowego po przejściu przez olej napędowy wzorcowy ON po procesach starzeniowych. Źródło: opracowanie własne

Intensywność względna



Rysunek 5 Widmo źródła kryptonowego po przejściu przez olej napędowy handlowy ON-H po procesach starzeniowych. Źródło: opracowanie własne

zatem, że olej napędowy handlowy wykazuje cechy mniej regularne niż ten pochodzący prosto od producenta, co intuicyjnie również wydaje się oczywiste, a przyczyny tego zjawiska mogą mieć charakter niezwiązany bezpośrednio z procesami chemicznymi zachodzącymi w związku ze starzeniem się paliwa.

#### 4. PRÓBKİ RÓŻNE

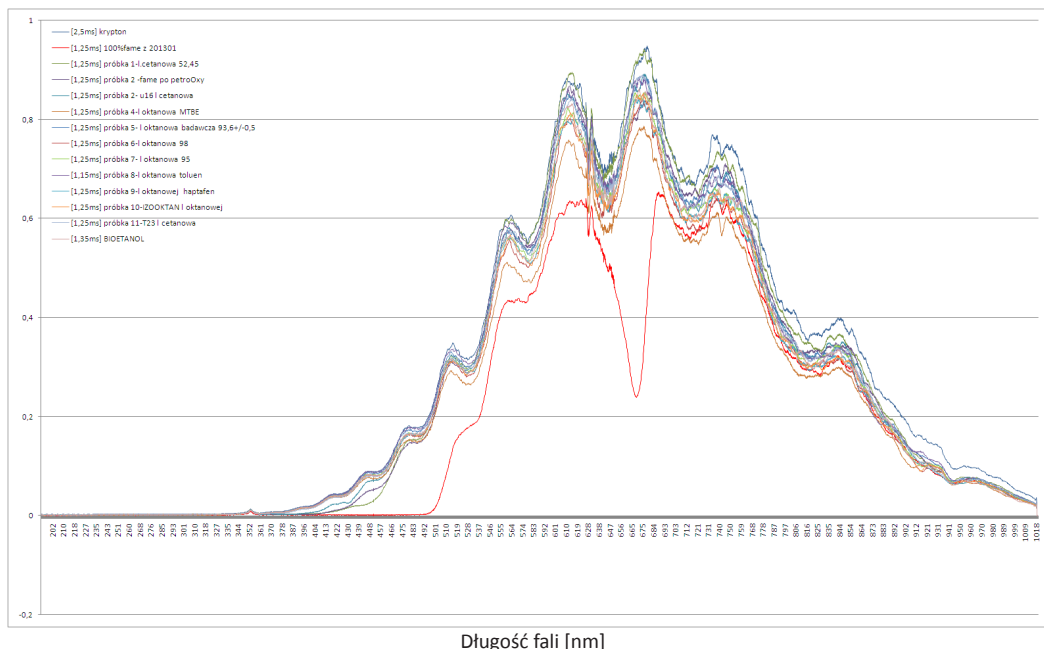
Przebadano próbki o różnej liczbie oktanowej i cetanowej oraz różne oleje w celu stwierdzenia występowania prawidłowości podobnych do tych obserwowanych w starzejących się paliwach. Zgodnie z Rysunkiem 6 stwierdzono, że badane próbki tak jak w przypadku ON i ON-H nie wykazu-

ją minimum charakterystycznego dla FAME100% przy długości fali 670 nm.

Obserwowane zmiany dla benzyn bezołowiowych nie pozwalają na stwierdzenie tak wyraźnego mechanizmu tłumienia krótszych długości fal widzialnego zakresu promieniowania, jak w przypadku olejów napędowych. Każde to szukać dalszych sposobów wizualizacji zmian starzeniowych dla tej grupy paliw płynnych.

Pomiary widma źródła kryptonowego wykazują pojawienie się minimum dla 670 nm dla próbek wzorcowego RME (estry metylowe oleju rzepakowego) i wzorcowej próbki oleju rzepakowego. Ponadto widać wyraźne tłumienie krótszego zakresu fal widzialnych w przedziale (400..520) nm i podbicia w zakresie bliskiej podczerwieni.

Intensywność  
względna



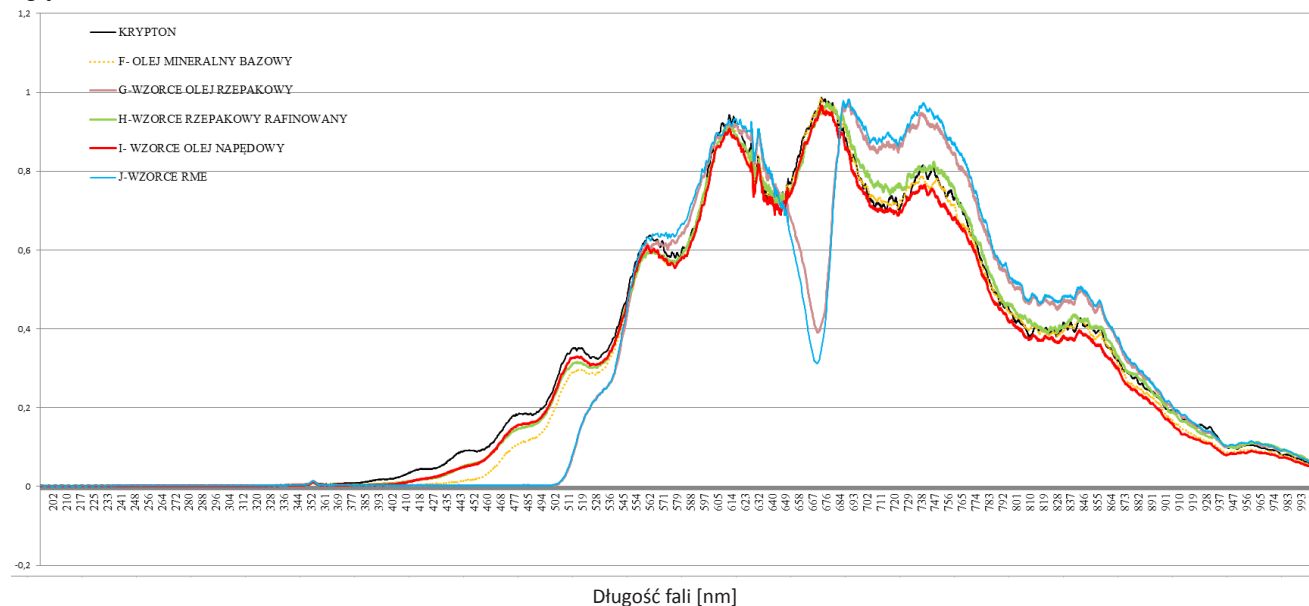
**Rysunek 6** Widmo źródła kryptonowego po przejściu przez olej napędowy handlowy ON-H po procesach starzeniowych. Źródło: opracowanie własne

Dotychczas przedstawiane były wykresy widma fal pochodzących ze źródła światła po przejściu przez badaną próbkę. Stosowano ten sposób po to, by łatwiej zaobserwować ewentualne zjawiska, zanim zostanie wykonana matematyczna analiza wyników.

Ponieważ najwięcej efektów związanych było z krótszym zakresem fal promieniowania widzialnego, dokonano pomiarów widma różnych źródeł światła w celu oszacowania wstępnego, jaki rodzaj źródła należałoby stosować w nowej metodzie pomiarowej. Wyniki pomiaru widma źródeł przedstawia Rysunek 8. Jak widać, źródła kryptonowe i halogenowe mają najszerszy zakres

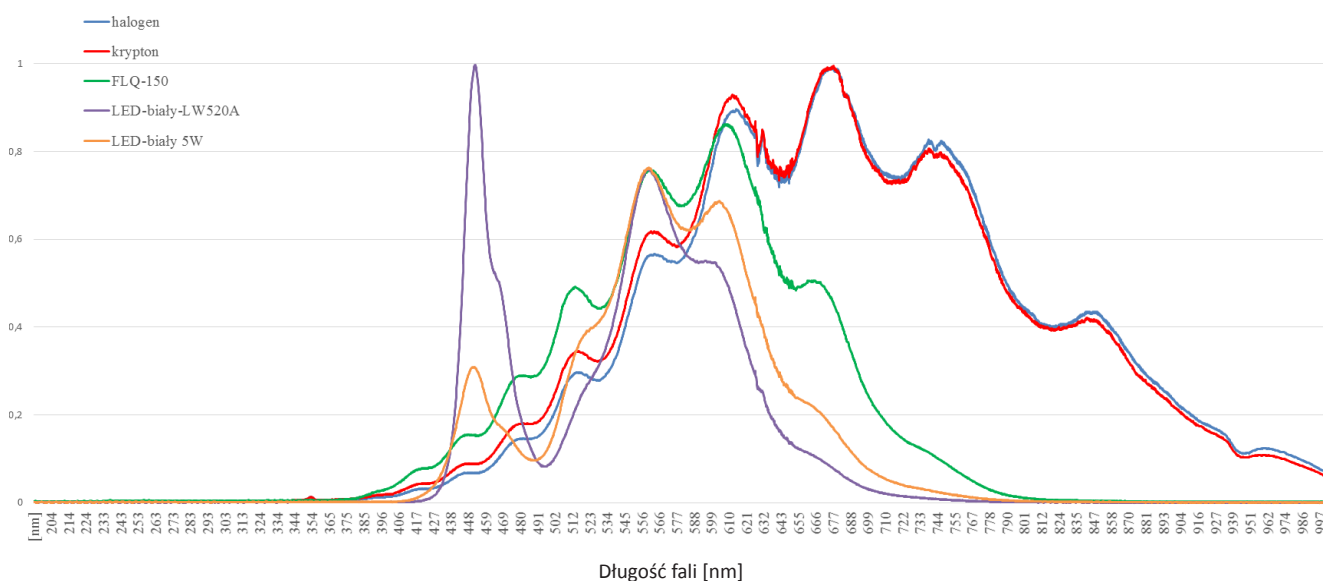
emisji. Osobno należy rozważyć źródło FLQ150, którego widmo mimo zastosowania lampy halogenowej pozbawione jest zakresu bliskiej podczerwieni. Wynika to z konstrukcji oświetlacza, który zawierał dodatkowe filtry tłumiące ten zakres promieniowania. Na szczęście bez problemu można stosować miniaturowe lampki halogenowe bądź kryptonowe, które nie grzeją się w takim stopniu i można w pełni korzystać z ich spektrum. Te aspekty muszą być rozważane w trakcie budowy urządzeń pomiarowych, które miałyby być alternatywą dla metod pomiarowych określanych obowiązującymi normami.

Intensywność  
względna



**Rysunek 7** Widma różnych olejów.  
Źródło: opracowanie własne

Intensywność  
względna



**Rysunek 8** Widma spektralne wybranych źródeł światła.  
Źródło: opracowanie własne

Biorąc pod uwagę fakt, że najbardziej obiecujące efekty zaobserwowano w zakresie (400...500) nm, do opracowywania nowej metody pomiarowej najbardziej powinny nadawać się źródła LED, a wśród nich należy jeszcze poszukać takich, które będą miały maksimum emisji w tym zakresie. Pozwoli to na wykonywanie dokładniejszych pomiarów, a tym samym być może poprawę identyfikacji starzenia paliw handlowych. Podstawowe zależności wykorzystywane w analizie spektralnej:

$$T = I/I_0 \quad (1)$$

$$A = \lg(1/T) = \lg(I_0/I) \quad (2)$$

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (3)$$

gdzie:

T – transmitancja układu [-],

I – intensywność względna światła po przejściu przez próbkę [-],

$I_0$  – intensywność względna wiązki padającej na próbkę [-],

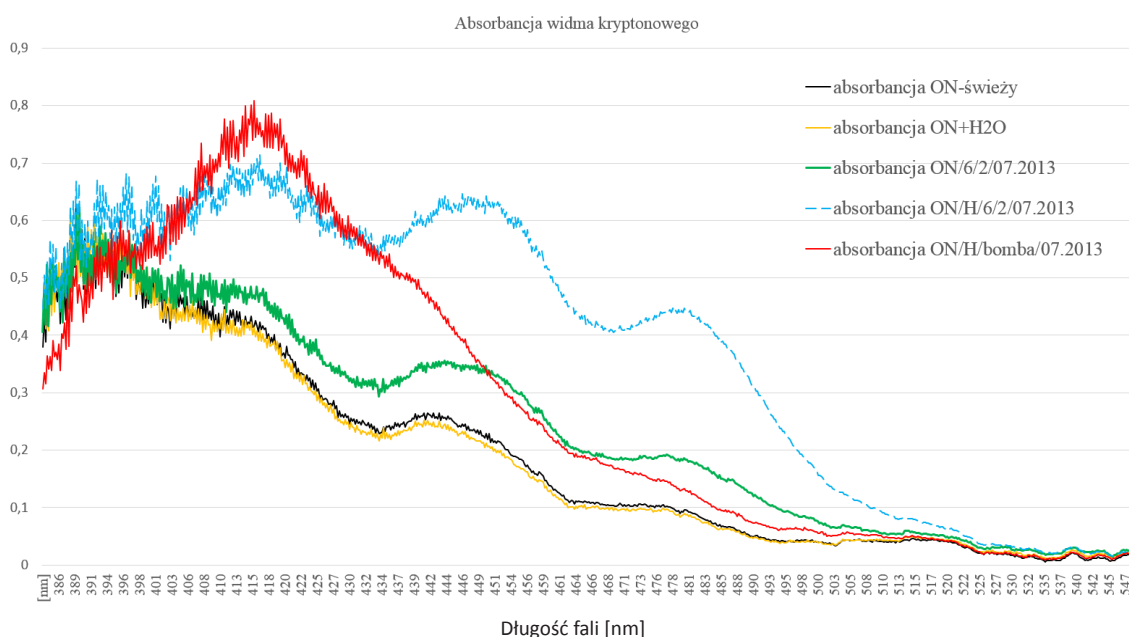


A – absorbanca [-],  
 $\epsilon$  – stała materiałowa [ $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ],  
c – stężenie substancji [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ],  
l – długość drogi, na której dokonywany jest pomiar [cm].

Wzór (3) jest określany prawem Lamberta-Beera i pozwala wyznaczyć stężenie badanej substancji. Stosując wzór (2) otrzymano pokazane na Rysunkach 9 i 10 wartości absorbancji badanych próbek w funkcji długości fali w zakresie krótszych fal widzialnych.

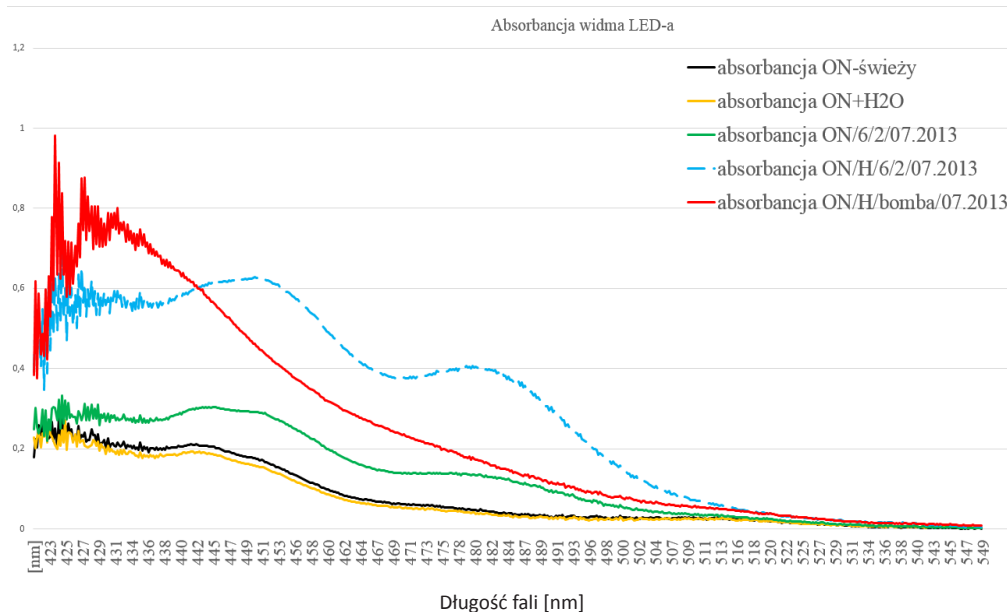
Zgodnie z przedstawionymi na Rysunkach 9 i 10 wynikami można stwierdzić, że istnieje dla paliw wzorcowych zjawisko postępowania absorbancji w kierunku coraz dłuższych fal w miarę starzenia się paliwa. Natomiast paliwa handlowe tej zależności nie podlegają, co może być spowodowane różnymi czynnikami, a przede wszystkim możliwością wymieszania nowego paliwa ze starym. Zakładając, że paliwo pochodzące z rafinerii będzie miało bardziej powtarzalne parametry, można przypuszczać, że tendencja wzrostu absorbancji w kierunku fal dłuższych będzie dla nich obowiązywać.

Absorbanca



**Rysunek 9** Absorbanca widma lampy kryptonowej.  
Źródło: opracowanie własne

Absorbanca

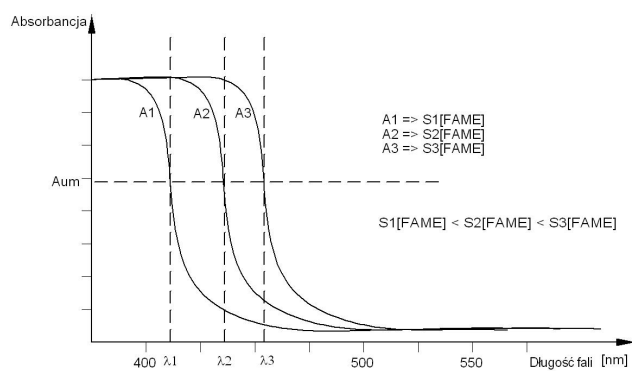


**Rysunek 10** Absorbanca widma LED.  
Źródło: opracowanie własne

## 5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych prac udało się stwierdzić, że można wykryć zmiany starzeniowe w magazynowanych paliwach analizą spektralną z zakresu promieniowania widzialnego, ze szczególnym uwzględnieniem zakresu (400..500) nm. Wyznaczone zakresy stanowią podstawę do opracowania znacznie prostszych i tańszych metod pomiarowych w celu monitorowania stanu magazynowanych paliw.

Proponowana metoda polega na mierzeniu zmian właściwości paliw ciekłych w miarę postępu czasu w zakresie światła widzialnego i powiązaniu tych zmian z parametrami obserwowanymi w zakresie (2,5...25)  $\mu\text{m}$ .



**Rysunek 11** Zmiana absorpcji spowodowana zmianą stężenia FAME.

Źródło: opracowanie własne

W wyniku zrealizowanych badań stwierdzono, że w miarę wzrostu stężenia FAME badane próbki olejów napędowych tłumią promieniowanie o coraz dłuższej fali. Ta tendencja jest szczególnie dobrze widoczna dla olejów wzorcowych. Dla olejów handlowych nie udało się stwierdzić podobnej powtarzalności. Biorąc powyższe pod uwagę, można się dopatrywać szczególnej przydatności nowej metody wszędzie tam, gdzie mamy do czynienia z dużą ilością paliw ciekłych magazynowanych w dłuższym okresie.

W pewnym uproszczeniu można przedstawić nową metodę za pomocą Rysunku 11. Dokonując pomiaru absorpcji i normując wyniki, można przyjąć, że ze wzrostem stężenia FAME, a więc z postępowaniem starzenia się paliwa, tłumione są coraz dłuższe długości fal.

Rysunek uwidacznia, że zakres tłumionych fal przesuwa się w kierunku fal dłuższych wraz ze wzrostem stężenia FAME.



Badania zrealizowane w ramach projektu współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego. Projekt rozwojowy nr POIG 01.03.01-00-106/09.

## LITERATURA

- [1] Czarnocka J., Jakubiak A., Ocena zmian wybranych właściwości paliw w czasie magazynowania, Chemik, nr 6, 2011, 327-337.
- [2] Storage Stability of Fuels, pod red. K. Biernata, Rijeka – Chorwacja, Intech, 2015.
- [3] Kaźmierczak U., Kulczycki A., Procesy starzenia się paliw jako istotny element eksploatacji statków powietrznych i pojazdów, Prace Naukowe ITWL, Zeszyt 32, 2013, 63-73.
- [4] Cygański A., Metody spektroskopowe w chemii analitycznej, Wydawnictwo WNT, Warszawa 2013.
- [5] Baczewski K., Kałdoński T., Paliwa do silników o zapłonie samoczynnym, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, 2004, 2008.
- [6] Baczewski K., Kałdoński T., Paliwa do silników o zapłonie iskrowym, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, 2005.