

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Badania mikroskopowe krystalizacji paliw konwencjonalnych i biopaliw podczas chłodzenia

KAZIMIERZ BACZEWSKI, PIOTR SZCZAWIŃSKI

**WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA IM. JAROSŁAWA DĄBROWSKIEGO W WARSZAWIE,
WYDZIAŁ MECHANICZNY, INSTYTUT POJAZDÓW MECHANICZNYCH I TRANSPORTU**

Słowa kluczowe: olej napędowy, biopaliwa, estry metylowe oleju rzepakowego, proces krystalizacji, właściwości reologiczne paliw

STRESZCZENIE

Przedstawiono wyniki badań mikroskopowych procesu krystalizacji bazowego oleju napędowego (HON) oraz estru metylowego oleju rzepakowego (RME), obu czystych i z dodatkiem depresatora podczas chłodzenia. Opisano proces krystalizacji i morfologię kryształów. Wykazano, że krystalizacja HON i RME, zarówno czystych, jak i z dodatkiem depresatora, przebiega odmiennie. Podczas krystalizacji HON powstaje więcej kryształów w kształcie płytek, a RME – więcej kryształów w kształcie igieł. Proces krystalizacji determinuje zmianę właściwości reologicznych badanych paliw. Depresator modyfikuje przebieg procesu krystalizacji odmiennie dla HON i RME.

Microscopic research of conventional fuels and biofuels crystallization during cooling

Keywords: diesel fuel, biofuels, rapeseed oil methyl esters, crystallization process, rheological properties of fuels

ABSTRACT

Document contains the microscopic investigations results of crystallization process of base diesel oil (HON), rapeseed oil methyl ester (RME) both pure and with the addition of depressant during cooling. In addition a process of the crystallization and the crystals morphology were described. It has been shown that crystallization HON and RME, either pure or with the depressant addition proceeds differently. HON formed during the crystallization more platelet-shaped crystals and RME – more needle-shaped crystals. The crystallization process determines change in rheological properties of tested fuels. Depressant modifies the crystallization process differently for HON and RME.

1. WSTĘP

Paliwa konwencjonalne pochodzące z przeróbki ropy naftowej oraz biopaliwa cechują się pogorszeniem płynności przy obniżaniu temperatury. Konwencjonalne oleje napędowe (ON) są złożoną mieszaniną wielu węglowodorów, spośród których podstawową grupę stanowią węglowodory parafinowe. Ich obecność korzystnie wpływa na właściwości samozapłonowe ON, ale ich wadą jest ograniczona rozpuszczalność i skłonność do krystalizacji w mieszaninie innych węglowodorów w niskiej temperaturze. Także estry metylo- we wyższych kwasów tłuszczowych (FAME) mają słabe właściwości niskotemperaturowe.

Podczas chłodzenia w obu rodzajach paliw wytrącają się kryształy fazy stałej, które mogą blokować przepływ paliw przez przegrody filtracyjne układów zasilania silników o zapłonie samoczynnym (ZS). Eksploatacyjną miarą właściwości niskotemperaturowych paliw do silników o ZS są: temperatura mętnienia (T_M) i temperatura zablokowania zimnego filtra (T_{ZZF}). Określają one stopień płynności paliw w niskiej temperaturze. Z analizy literatury wynika, że kryształy węglowodorów n-parafinowych ON mogą występować w postaci płytek lub igieł o wymiarach od 20 do kilkuset mikrometrów [1, 2]. Tworzą one przy tym trójwymiarowe struktury szkieletowe, w których oczkach znajduje się paliwo w stanie ciekłym. W następstwie tego paliwo traci płynność i krzepnie. Utrata płynności jest najczęściej spowodowana krystalizacją węglowodorów parafinowych, a nie wzrostem lepkości.

Właściwości niskotemperaturowe paliw do silników o ZS można polepszyć dodając niewielką ilość (do 1000 ppm) substancji o charakterze polarnym, zwanych depresatorami. Jako substancje powierzchniowo aktywne osadzają się one na powierzchni powstających kryształów n-parafin, zapobiegają ich wzrostowi (aglomeracji) oraz tworzą więcej centrów krystalizacji [3]. W rezultacie paliwo mętnieje, ale zachowuje płynność (ma mniejszą wartość T_{ZZF}) i nie traci właściwości użytkowych.

W dostępnej literaturze nie ma wiele informacji dotyczących wyników badań procesów krystalizacji olejów napędowych i FAME. Wyniki badań mikroskopowych krystalizacji mieszanin FAME i ON (Biodiesla) przedstawione w [4] dowodzą, że obserwacje mikroskopowe najlepiej prowadzić w świetle spolaryzowanym. Liczba i wielkość powstają-

cych kryształów fazy stałej w Biodieslu B80 istotnie zależą od temperatury – im niższa temperatura, tym liczba i wymiary powstających kryształów są większe [4]. Wraz ze spadkiem temperatury w zakresie od -5°C do -20°C , wzrost kryształów i ich aglomeracja były coraz intensywniejsze. Autorzy [4] nie podają żadnych informacji o kształcie powstających kryształów fazy stałej, starali się tylko powiązać rozrost i aglomerację kryształów z wartością normatywnych parametrów niskotemperaturowych (T_M i T_{ZZF}) badanych paliw.

Z kolei w [5] podano wyniki badań mikroskopowych krystalizacji wody w paliwie lotniczym Jet A-1 przy ochładzaniu go do -44°C . Stwierdzono, że powstające kryształy lodu mają kształt heksagonalny i wymiary poniżej $5\ \mu\text{m}$.

W wielu pracach [2, 4, 5] podkreśla się, że badania morfologii kryształów paliw i ich składników wymagają specjalistycznej aparatury i wiedzy, a uzyskane wyniki bardzo istotnie zależą od szybkości chłodzenia badanej próbki oraz ruchliwości (mieszania) ciekłego paliwa. Zastosowanie zbyt dużej szybkości chłodzenia powoduje przechłodzenie paliwa i występowanie efektu opóźnienia procesu powstawania i wydzielania się kryształów fazy stałej (węglowodorów n-parafinowych w ON). Nie badano wpływu obecności depresatorów na inicjowanie i przebieg procesów krystalizacji paliw i biopaliw podczas ochładzania.

Dlatego uznano za celowe przeprowadzenie badań mikroskopowych procesu krystalizacji bazowego oleju napędowego oraz FAME podczas ochładzania i porównanie przebiegu tych procesów z ich właściwościami reologicznymi.

2. CEL, ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Celem badań były obserwacje mikroskopowe procesu krystalizacji różnych paliw i próba powiązania przebiegu tego procesu z ich właściwościami reologicznymi.

Wykonano badania mikroskopowe następujących próbek paliw:

- bazowy (hydroodsiarczony) olej napędowy (HON),
- estry metylo- we oleju rzepakowego (RME),
- HON i RME z depresatorem.

Bazowy olej napędowy zawierał: 44,8% węglowodorów parafinowych, 18,1% węglowodorów aromatycznych i 37,1% węglowodorów niefenowych, oznaczonych wg metodyki określonej w PN-EN 15553:2009. Wybrane parametry normatywne badanych paliw podano w Tabeli 1.

Tabela 1 Wybrane parametry normatywne badanych paliw

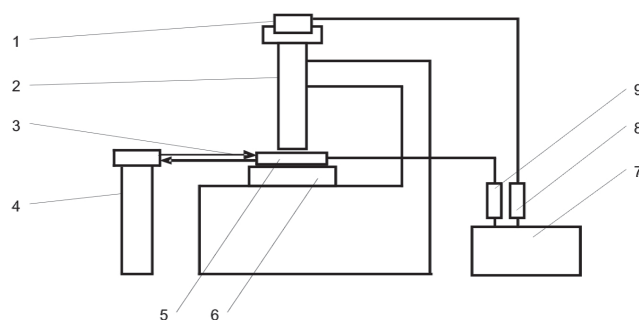
Table 1 Basic properties of tested fuels

Parametr	JM	HON	RME	Metoda badań
Gęstość w temperaturze 15°C	kg/m ³	840	882	PN-EN ISO 3675:2004
Lepkość kinematyczna w 40°C	mm ² /s	4,30	4,84	PN-EN ISO 3104:2004
Temperatura mętnienia	°C	1,0	-6,0	PN-ISO 3015:1997
Temperatura zablokowania zimnego filtra	°C	1,0	-10,0	PN-EN 116:2001
Temperatura płynięcia	°C	-3	-11	PN-ISO 3016:2005
Zawartość siarki	mg/kg	50	9	PN-EN ISO 20846:2012
Temperatura zapłonu	°C	74	174	PN-EN ISO 2719:2007
Pozostałość po spoieleniu	% mas.	0,002	0,007	PN-EN ISO 6245:2008

Badano proces krystalizacji HON i RME w stanie czystym oraz po dodaniu do każdego z paliw depresatora o nazwie handlowej Keroflux 5486 (kopolimer typu olefina-ester nasyconego kwasu) w stężeniu 500 ppm. Użyty depresator nie zmienił wartości T_M badanych paliw, ale wyraźnie obniżył wartość ich temperatury T_{ZZF} (o 14°C dla HON i o 5°C dla RME) oraz temperatury płynięcia (o 21°C dla HON i o 4°C dla RME).

Przebieg procesu krystalizacji wszystkich próbek paliw w niskiej temperaturze badano za pomocą mikroskopu Nikon Eclipse LV100, wyposażonego w przystawkę LTS 120, która umożliwiała swobodną obserwację próbki paliwa w zakresie wartości temperatury -40°C do +30°C bez zaburzeń związanych ze szronieniem i bez zniekształceń związanych ze zmianami cieplnymi. Schemat blokowy stanowiska do badań mikroskopowych podano na Rysunku 1.

Przebieg procesu krystalizacji badanych paliw obserwowano w świetle odbitym, techniką jasnego pola z kontrastem interferencyjno-różniczkowym (DIC – differential interference contrast) Nomarskiego. Badania prowadzono przy powiększeniach od 270 do 1350 razy, przy czterech szybkościach schładzania: 0,2°C/min, 0,5°C/min, 2,0°C/min, 5,0°C/min (dla HON). Badania te miały na celu ustalenie warunków chłodzenia, które zapewniłyby realizację procesu krystalizacji badanych próbek paliw bez przechłodzenia i zachodzenia przejść fazowych w stanie zbliżonym do równowagi. Badania pozostałych próbek prowadzono przy ustalonej (0,5°C/min) szybkości chłodzenia. Badaniom poddawano próbkę paliwa o objętości



Rysunek 1 Schemat blokowy stanowiska do badań mikroskopowych przebiegu procesu krystalizacji paliw w niskiej temperaturze

1 – kamera cyfrowa Nikon DS-5M, 2 – mikroskop Nikon Eclipse LV 100, 3 – węże silikonowe doprowadzające wodę do przystawki LTS 120, 4 – cyrkulator wody ECP, 5 – przystawka LTS 120 z płytką peltiera i szkiełkiem mikroskopowym z „łezką” oraz próbką badanego paliwa, 6 – stół przedmiotowy mikroskopu, 7 – PC z oprogramowaniem NIS Elements AR 3.0 oraz Linksys 32, 8 – interfejs Nikon DS-U1, 9 – kontroler temperatury PE 94

Figure 1 Block diagram of the experimental station for microscopic observations used during crystallization process of fuels at low temperature

1 – digital camera Nikon DS-5M, 2 – microscope Nikon Eclipse LV 100, 3 – silicone hoses supplying water to LTS 120 snap, 4 – ECP water circulator, 5 – snap LTS 120 with the peltier plate and microscopic slide with „tear” and a sample of the examined fuel, 6 – table of the microscope, 7 – PC with the NIS Elements AR 3.0 and Linksys 32 software, 8 – Nikon DS-U1 interface, 9 – PE 94 temperature controller

ok. 0,1 cm³, która była umieszczana na szkiełku mikroskopowym z „łezką”. Temperaturę próbki paliwa w czasie badań procesu krystalizacji mierzono za pomocą czujnika termoelektrycznego

umieszczonego w przystawce LTS 120 (pod szkłem mikroskopowym z „łezką”) i połączonego z kontrolerem temperatury PE 94. Wyniki pomiaru temperatury przesyłano przez szeregowe złącze komunikacyjne typu RS 232 do PC z oprogramowaniem Linksys 32 V5.8 umożliwiającym rejestrację w czasie zmian wartości temperatury próbki badanego paliwa z dokładnością $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Badania mikroskopowe procesu krystalizacji prowadzono poddając badaną próbkę paliwa odpowiedniemu cyklowi zmiany temperatury: próbkę podgrzewano do temperatury $30,0^{\circ}\text{C}$ z szybkością $10,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$, termostatowano w ciągu 5 minut, następnie schładzano z szybkością $5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do temperatury o 2°C wyższej od temperatury mętnienia badanego paliwa. Po takim cyklu rozpoczynano schładzanie z właściwą szybkością do całkowitego skryształizowania, po czym próbkę podgrzewano z szybkością $2,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do zniknięcia fazy stałej. Podczas schładzania próbki z zadaną szybkością ($0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $2,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$,

$5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dla HON oraz $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dla pozostałych próbek) rejestrowano sekwencję obrazów procesu krystalizacji kamerą cyfrową Nikon DS-5M po każdym obniżeniu temperatury próbki paliwa o $0,1^{\circ}\text{C}$.

Wykonano także badanie naprężeń ścinających próbek paliw w funkcji temperatury. Badania przeprowadzono na lepkościomierzu Brookfielda LVT DV-II z przystawką typu ULA do badania cieczy o małej lepkości wg metodyki własnej [6], przy ustalonej prędkości ścinania równej $3,67\text{ s}^{-1}$ dla wartości temperatury w zakresie od 20°C do $+5^{\circ}\text{C}$.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Badania mikroskopowe procesu krystalizacji próbki bazowego oleju napędowego (HON) przeprowadzono przy szybkości schładzania $0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $2,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ i $5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Parametry charakteryzujące proces krystalizacji podano w Tabeli 2.

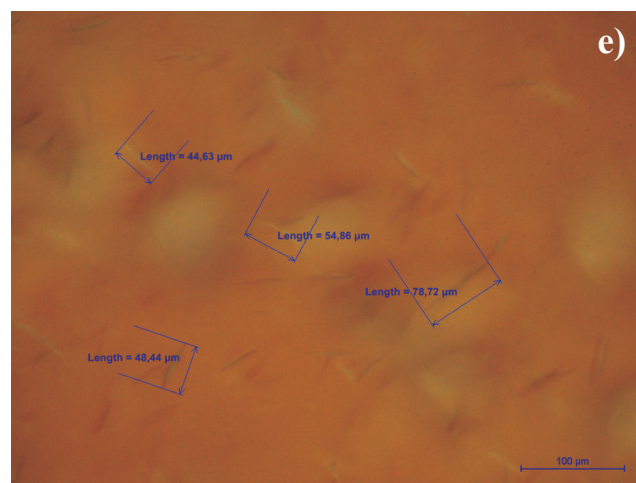
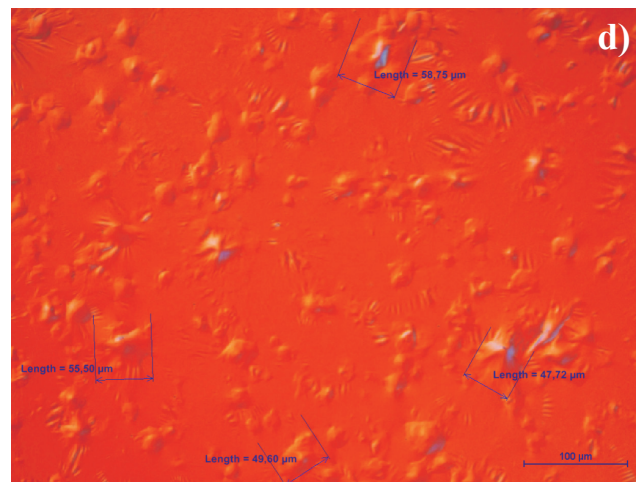
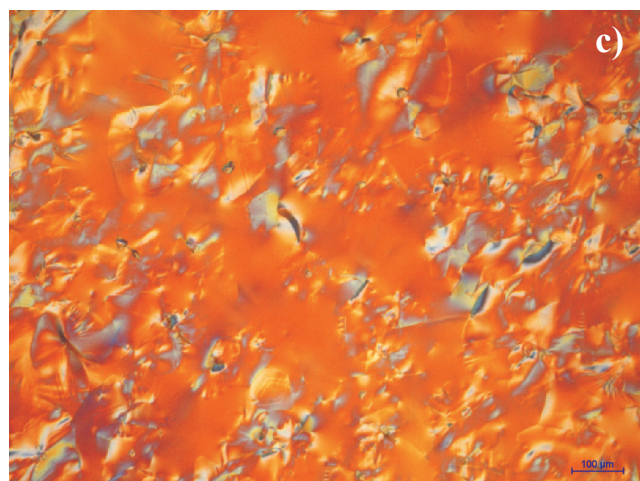
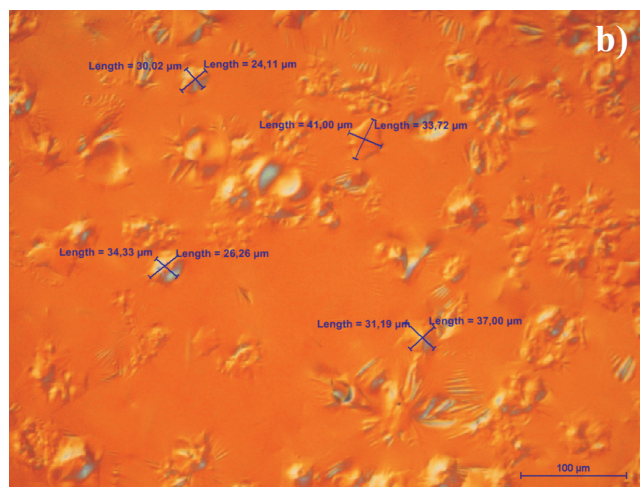
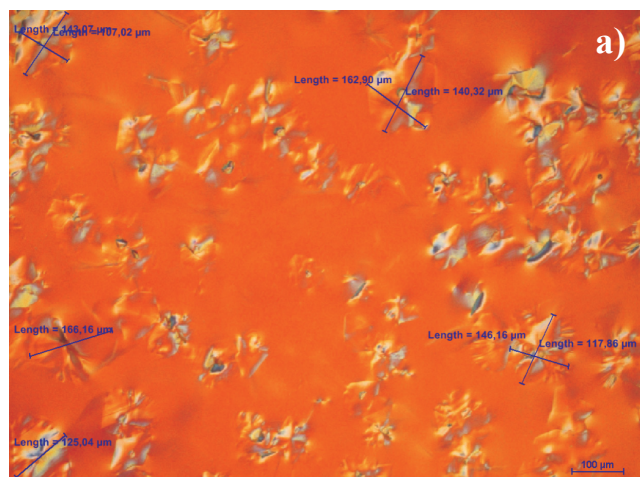
Tabela 2 Charakterystyka przebiegu procesu krystalizacji próbek HON przy różnych szybkościach schładzania
Table 2 Characteristics of the crystallization process of HON samples at different rates of cooling

Parametr	Szybkość schładzania, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.			
	0,2	0,5	2,0	5,0
Temperatura powstawania pierwszych kryształów podczas schładzania, $^{\circ}\text{C}$	0,3	0,2	-0,4	-1,4
Temperatura zanikania kryształów podczas podgrzewania, $^{\circ}\text{C}$	5,7	5,5	4,7	3,4
Kształt kryształów na powierzchni próbki	wypukłe płytki (nieregularne, romby)			
Kształt kryształów w objętości próbki	igły, płytki płaskie			
Liczba powstałych kryształów na powierzchni próbki w polu $400 \times 400\ \mu\text{m}$ po obniżeniu temperatury o ¹⁾ :				
1,0 $^{\circ}\text{C}$	12	12	19	32
2,0 $^{\circ}\text{C}$	14	14	63	86
Max. wymiary płytek (μm) po obniżeniu temperatury o ¹⁾ :				
1,0 $^{\circ}\text{C}$	do 130	do 120	do 30	do 30
2,0 $^{\circ}\text{C}$	do 220	do 170	do 60	do 40
4,0 $^{\circ}\text{C}$	²⁾	do 240	do 90	do 60

¹⁾ – obniżenie temperatury próbki mierzone od temperatury powstania pierwszych kryształów podczas jej schładzania,

²⁾ – całkowite skryształizowanie przed obniżeniem temperatury o $4,0^{\circ}\text{C}$.

Efekt przechłodzenia i opóźnienia procesu powstawania i wydzielania się kryształów węglowodorów parafinowych występował przy szybkości chłodzenia większej niż $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – powstaje wtedy większa liczba kryształów, a pierwsze kryształy tworzą się przy niższej temperaturze (Tab. 2). Krystalizacja HON na powierzchni i w objętości jest różna (Rys. 2a-c i 2e). Kryształy tworzą się w miejscach przypadkowych. Początkowo utworzone kryształy przemieszczają się, a następnie zostają unieruchomione.



Rysunek 2 Widok kryształów HON na powierzchni (a-d) i w objętości (e) podczas schładzania, po obniżeniu temperatury o:

- a) $2,0^{\circ}\text{C}$ (szybkość schładzania $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 270x),
- b) $2,0^{\circ}\text{C}$ (szybkość schładzania $5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 540x),
- c) $5,0^{\circ}\text{C}$ (szybkość schładzania $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 270x),
- d) $1,0^{\circ}\text{C}$, próbka z depresatorem Keroflux 5486 (szybkość schładzania $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 540x), e) $2,0^{\circ}\text{C}$ (szybkość schładzania $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 540x)

Figure 2 View of HON crystals on the sample surface (a-d) and in the sample volume (e) during cooling, after lowering the temperature by:

- a) $2,0^{\circ}\text{C}$ (cooling rate of $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 270x),
- b) $2,0^{\circ}\text{C}$ (cooling rate of $5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 540x),
- c) $5,0^{\circ}\text{C}$ (cooling rate of $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 270x),
- d) $1,0^{\circ}\text{C}$ (cooling rate of $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 540x), sample with depressant Keroflux 5486,
- e) $2,0^{\circ}\text{C}$ (cooling rate of $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 540x)

Kryształy powstające na powierzchni mają postać płytek uwypuklonych, o kształcie nieregularnym oraz zbliżonym do rombów. Im większa szybkość chłodzenia paliwa, tym kryształy fazy stałej mają mniejsze wymiary (Rys. 2a i 2b). Ze wzrostem szybkości chłodzenia tworzy się więcej centrów krystalizacji i powstaje więcej kryształów o mniejszych wymiarach (Tab. 2). Powstałe krysz-

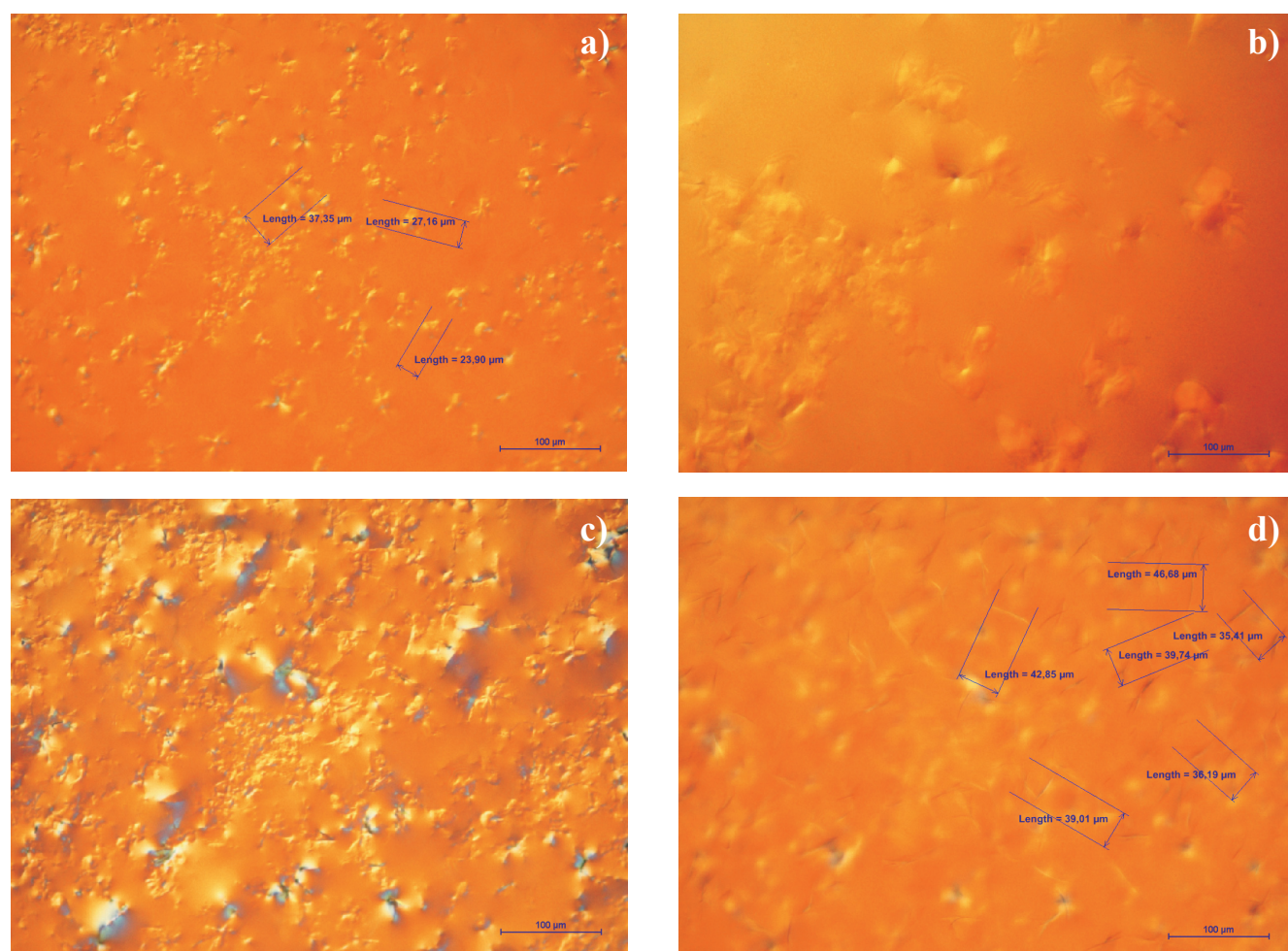
tały zwiększają swoje wymiary w każdym kierunku, a pomiędzy zbliżającymi się sąsiednimi kryształami tworzą się swoiste „linie” (Rys. 2b). Taki wzrost trwa do zetknięcia się sąsiednich kryształów. W miejscu zetknięcia kryształów następuje zablokowanie kierunku wzrostu (Rys. 2a). Dalszy wzrost kryształów prowadzi do pokrywania przez nie coraz większej powierzchni, lecz między nimi znajdują się obszary występowania fazy ciekłej. Rozrost kryształów następuje do całkowitego skryształizowania powierzchni próbki (Rys. 2c). W objętości schładzanych próbek stwierdzono powstawanie kryształów w kształcie igieł i płytek (Rys. 2e).

Podczas podgrzewania skryształizowanego paliwa kryształy zmniejszają się, zanikają „linie” między kryształami, a następnie kryształy rozdzielają się.

Topniejące kryształy mają kształty podobne jak podczas krystalizacji, lecz są „postrzępione”. Zaobserwowano efekt histerezy pomiędzy wartością temperatury krystalizacji pierwszych kryształów i wartością temperatury zaniku kryształów zmierzonej podczas schładzania i podgrzewania próbek HON (Tab. 2).

Badania mikroskopowe procesu krystalizacji próbek HON z depresatorem, podobnie jak próbek RME czystych i z depresatorem, przeprowadzono przy szybkości schładzania 0,5°C/min. Parametry charakteryzujące przebieg procesu krystalizacji przedstawiono w Tabeli 3, a przykładowe mikrofotografie na Rysunku 3.

Przebieg krystalizacji RME jest podobny jak HON. Kryształy powstające na powierzchni mają postać płytek uwypuklonych, o kształcie nieregularnym



Rysunek 3 Widok kryształów RME podczas schładzania z szybkością 0,5°C/min

- a) kryształy RME na powierzchni po obniżeniu temperatury o 2,0°C (540x), b) kryształy RME na powierzchni po obniżeniu temperatury o 2,0°C (135x), c) kryształy RME na powierzchni po obniżeniu temperatury o 10,0°C (540x), d) kryształy (igły) RME w objętości po obniżeniu temperatury o 5,0°C (540x)

Figure 3 View of RME crystals during cooling rate of 0,5°C/min

- a) RME crystals on the surface after lowering the temperature by 2,0°C (540x), b) RME crystals on the surface after lowering the temperature by 2,0°C (135x), c) RME crystals on the surface after lowering the temperature by 10,0°C (540x), d) RME crystals (needles) in volume after lowering the temperature by 5,0°C (540x)

Tabela 3 Charakterystyka przebiegu procesu krystalizacji próbek HON i RME czystych i z depresatorem przy szybkości chłodzenia 0,5°C/min

Table 3 Crystallization process features of the HON and RME samples, both pure and with depressant, at a cooling rate of 0,5°C/min

Parametr	HON	HON z depresatorem	RME	RME z depresatorem
Temperatura powstawania pierwszych kryształów podczas schładzania, °C	0,2	-0,5	-8,0	-8,5
Temperatura zanikania kryształów podczas podgrzewania, °C	5,5	4,5	-3,5	-5,2
Kształt kryształów na powierzchni próbki	wypukłe płytki (nieregularne romby)	wypukłe płytki (nieregularne)	nieregularny	nieokreślony, tworzą się uwypuklenia na powierzchni
Kształt kryształów w objętości próbki	igły, płytki płaskie		igły	igły
Liczba powstałych płytek na powierzchni próbki w polu 400x400 µm po obniżeniu temperatury o ¹⁾ :				
0,5°C	8	8	0	brak płytek
0,75°C	10	92	85	
1,0°C	12	120	100	
2,0°C	14	sp	122	
5,0°C	sp	sp		
Max. wymiary płytek (µm) po obniżeniu temperatury o ¹⁾ :				
0,5°C	do 80	do 5		brak płytek
0,75°C	do 110	do 35	do 30	
1,0°C	do 120	do 60	do 40	
2,0°C	do 170	do 105	do 40	
5,0°C	do 280	sp		
Max. długość igieł (µm) po obniżeniu temperatury o ¹⁾ :				
0,5°C	do 45	nk		<1 µm do 8 do 10 do 15
0,75°C	do 60	nk		
1,0°C	do 70	nk	do 30	
2,0°C	do 80	do 7	do 40	
5,0°C	do 130	do 10	do 50	
10,0°C	sp	do 12		
15,0°C	sp	do 15		
20,0°C	sp	do 18		
25,0°C	sp	do 27		

¹⁾ – obniżenie temperatury próbki mierzone od temperatury powstania pierwszych kryształów podczas jej schładzania, nk – nie krystalizuje, sp – skryształizowana cała powierzchnia próbki.

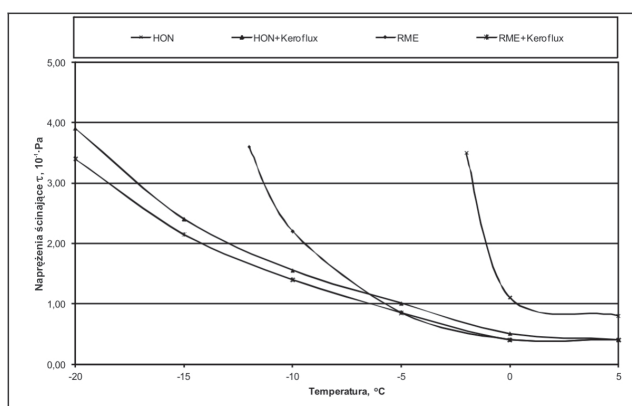
(Rys. 3a i 3b). Liczba płytek zwiększa się podczas obniżania temperatury i jest 6-7 razy większa niż dla HON w takich samych warunkach przebiegu procesu krystalizacji (szybkość schładzania $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. i obniżenie temperatury próbki o taką samą wartość mierzone od temperatury powstania pierwszych kryształów podczas jej schładzania, Tabela 3). Powstałe kryształy zwiększają nieznacznie swoje wymiary, w miejscu zetknięcia kryształów następuje zablokowanie kierunku wzrostu (Rys. 3a i 3b). Dalszy wzrost kryształów prowadzi do pokrywania przez nie coraz większej powierzchni (lecz między nimi występują obszary fazy ciekłej) aż do jej całkowitego skryształowania (Rys. 3c). W objętości schładzanych próbek RME stwierdzono powstawanie kryształów w kształcie igieł w bardzo dużej liczbie (Rys. 3d). Powstałe igły zwiększają swoją długość. Zarówno płytki, jak i igły powstające podczas krystalizacji RME, mają mniejsze wymiary niż w przypadku HON, w takich samych warunkach (szybkości schładzania i obniżenia temperatury próbki poniżej temperatury powstania pierwszych kryształów, Tabela 3).

Krystalizacja HON z depresatorem przebiega podobnie jak czystego HON. Jednak dla takich samych warunków procesu krystalizacji w HON z depresatorem powstaje więcej kryształów i o mniejszych wymiarach (Tab. 3, Rys. 2d). Tworzące się kryształy rozrastają się głównie wzdłuż kątów, a nie wzdłuż krawędzi, a to prowadzi do ich „pogrubienia”, tzn. tworzy się więcej kryształów, które przy podobnej objętości mają mniejszą powierzchnię. Zaobserwowano większą liczbę płytek powstających na powierzchni próbki w porównaniu do HON bez depresatora (nawet dziesięciokrotnie po obniżeniu temperatury o $1,0^{\circ}\text{C}$, Tabela 3).

Natomiast podczas krystalizacji RME z depresatorem najpierw powstają kryształy w postaci bardzo małych igieł (trudno mierzalnych po obniżeniu temperatury próbki o $1,0^{\circ}\text{C}$ poniżej temperatury powstania pierwszych kryształów ze względu na bardzo małe wymiary, mniejsze od $1\ \mu\text{m}$), wydłużających się podczas obniżania temperatury. W porównaniu z HON z depresatorem, w próbkach RME z depresatorem, dla tych samych warunków krystalizacji, powstawało dużo więcej kryształów i to o mniejszych wymiarach (Tab. 3). Na powierzchni próbek RME z depresatorem raczej nie tworzą się w sposób wyraźny kryształy – w początkowej fazie krystalizacji powierzch-

nie tych próbek są prawie „gładkie”, a następnie pojawiają się „uwypuklenia” w coraz większej liczbie, zwiększające swoje wymiary przy obniżaniu temperatury i prowadzące do deformacji powierzchni schładzanej próbki.

Proces krystalizacji wpływa na zmianę właściwości reologicznych badanych paliw (Rys. 4). Można zauważyć, że jeżeli paliwo krystalizuje głównie w postaci dużych płytek (HON), to następuje intensywny przyrost naprężeń ścinających przy małym zakresie spadku temperatury. Jeżeli przeważa krystalizacja w postaci płytek i igieł o średnich wymiarach, intensywność przyrostu naprężeń ścinających w funkcji spadku temperatury jest mniejsza (RME – Rys. 4).



Rysunek 4 Zależność naprężeń ścinających τ HON, RME i ich mieszanin z depresatorem Keroflux od temperatury przy prędkości ścinania $D_r=3,67\ \text{s}^{-1}$

Figure 4 Shear stress of HON, RME pure and with depressant Keroflux at shear rate of $3,67\ \text{s}^{-1}$ as a function of temperature

Natomiast krystalizacja w postaci drobnych igieł i płytek powoduje łagodny przyrost naprężeń ścinających przy spadku temperatury (RME i HON z depresatorem – Rys. 4).

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Proces krystalizacji bazowego oleju napędowego (HON) i estru metylowego oleju rzepakowego (RME) podczas obniżania temperatury przebiega inaczej. RME krystalizuje praktycznie w określonej temperaturze, proces rozpoczyna się od powstania bardzo dużej liczby małych kryształów w postaci igieł w objętości próbki oraz kryształów o kształcie nieregularnym na powierzchni próbki (liczba 6-7 razy większa niż dla HON). Natomiast

HON krystalizuje w pewnym zakresie wartości temperatury z wytworzeniem znacznie mniejszej liczby płytek w postaci nieregularnych rombów na powierzchni próbki oraz igieł i płytek w objętości próbki. Wymiary kryształów RME są 2-4 razy mniejsze niż wymiary kryształów HON powstałych w zbliżonych warunkach krystalizacji.

2. Węglowodory zawarte w HON krystalizowały w postaci wielościanów o kształcie nieregularnym, a także zbliżonym do romboidalnego i igieł. Im większa jest szybkość chłodzenia, tym mniejsze są wymiary i większa liczba tworzących się kryształów węglowodorów parafinowych.

3. Podczas krystalizacji RME powstaje więcej kryształów w kształcie igieł, a mniej w kształcie

płytek – odwrotnie niż przy krystalizacji HON.

4. Dla tych samych warunków (szybkości schładzania i obniżenia temperatury próbki poniżej temperatury powstania pierwszych kryształów) krystalizacja HON i RME z depresatorem przebiega z powstaniem większej liczby kryształów, ale o mniejszych wymiarach niż dla HON i RME czystych.

5. Ten sam depresator działa bardziej efektywnie (zmniejsza wartość T_{ZZF}) w stosunku do HON (zmniejszenie T_{ZZF} o 14°C) niż do RME (zmniejszenie T_{ZZF} o 5°C).

6. Kształt, wymiary i liczba powstających kryształów mają istotny wpływ na zmianę naprężeń ścinających w funkcji spadku temperatury dla wszystkich badanych paliw.

LITERATURA

- [1] Coutinho J. A. P., Dauphin C., Daridon J. L., Measurements and modelling of wax formation in diesel fuels., *Fuel*, vol. 79, Issue 6, 2000, 607-616.
- [2] Киприянова Е. Н., Гундырева А. А., Гришин А. П., Александрова Э. А., О кристаллизации и структурно-механических свойствах смесей n-алканов. *Химия и технология топлив и масел*, 7, 1989, 36-37.
- [3] Baczewski K., Kałdoński T., Paliwa do silników o zapłonie samoczynnym, Warszawa, WKŁ, 2008.
- [4] Boshui C., Yuqiu S., Jianhua F., Jiu W., Jiang W., Cold flow properties and crystal morphologies of biodiesel blends. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, vol. 46, No. 1, 2010, 52-57.
- [5] Lam J. K. W., Hetherington J. I., Carpenter M. D., Ice growth in aviation jet fuel., *Fuel*, vol. 113, 2013, 402-406.
- [6] Baczewski K., Seroka M., Szczawiński P., Badania właściwości reologicznych mieszanin estrów metyloowych oleju rzepakowego z paliwem lotniczym Jet A-1, *Aparatura Badawcza i Dydaktyczna*, 4, 2013, 285-290.