



Badanie stabilności oksydacyjnej olejów napędowych

KAZIMIERZ BACZEWSKI, PIOTR SZCZAWIŃSKI

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Inżynierii Mechanicznej,
Instytut Pojazdów Mechanicznych i Transportu, ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa,
kazimierz.baczewski@wat.edu.pl, piotr.szczawinski@wat.edu.pl

Streszczenie. W artykule przedstawiono krótką analizę problemów stabilności oksydacyjnej olejów napędowych, opisano czynniki determinujące tę stabilność oraz metody jej badań. Podano wyniki badań stabilności oksydacyjnej próbek oleju napędowego bazowego, handlowego oraz mieszanin oleju napędowego bazowego i estrów metylowych oleju rzepakowego. Badano wpływ rodzaju paliwa oraz działania tlenu, ciepła, światła i obecności wody na zmianę stabilności oksydacyjnej badanych paliw. Stwierdzono, że decydujący wpływ na zmianę właściwości funkcjonalnych badanych paliw ma działanie tlenu z powietrza i ciepła, a w niewielkim stopniu obecność wody.

Słowa kluczowe: inżynieria mechaniczna, paliwa silnikowe, olej napędowy, stabilność oksydacyjna, starzenie olejów napędowych

DOI: 10.5604/01.3001.0013.9719

1. Wprowadzenie

Współczesne oleje napędowe (ON) składają się ze średnich destylatów naftowych, uzyskiwanych w trakcie pierwotnej przeróbki ropy naftowej oraz w procesach hydrokrakingu. Ponadto nie zawierają związków siarki. Powoduje to, że są mało stabilne podczas przechowywania, dystrybucji i użytkowania, to znaczy mało odporne na zmiany chemiczne w rezultacie działania różnych wymuszeń, głównie tlenu z powietrza i ciepła. Dlatego ważnym problemem jest zapewnienie odpowiedniej stabilności termicznej, oksydacyjnej i termooksydacyjnej ON. Jest to szczególnie istotne dla ON, które zgodnie z obowiązującymi przepisami mogą zawierać do 7%

obj. estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME), cechujących się bardzo małą odpornością termooksydacyjną.

Problemy stabilności, utleniania i autoutleniania ON były przedmiotem wielu badań, analiz i dyskusji [1, 2, 3, 4, 5]. Wynika z nich, że olej napędowy, w tym zawierający FAME, ulega rozkładowi chemicznemu:

- w wyniku działania tlenu z powietrza — utlenianie i autoutlenianie,
- w wyniku działania ciepła — rozkład termiczny i termooksydacyjny,
- w kontakcie z wodą i wilgocią — hydroliza estrów.

Decydującym procesem wpływającym na stabilność ON jest jego stabilność oksydacyjna. Utlenianie składników ON to proces rodnikowo-łańcuchowy [2, 3, 5] składający się z reakcji inicjowania, propagacji i zakończenia. Reakcja jest inicjowana działaniem tlenu na wiązanie C-H. W rezultacie powstają nadtlenki i hydroksynadtlenki, które są bardzo reaktywne. W dalszej kolejności powstają aldehydy, ketony, alkohole i kwasy organiczne, które mogą tworzyć żywice i osady. Ponadto może występować polimeryzacja nienasyconych węglowodorów i heterozwiązków siarki, azotu i tlenu zawartych w ON oraz ich kondensacja [6], a to także przyczynia się do powstawania żywic i osadów.

Stabilność oksydacyjna ON zależy od wielu czynników, do najważniejszych należą:

- skład węglowodorowy — stabilność zmniejsza się ze wzrostem zawartości kolejno: parafin, naftenów, aromatów, olefin i diolefin;
- rodzaj przeróbki ropy naftowej — stabilne są produkty destylacji atmosferycznej, a niestabilne otrzymywane z procesów krakingowych;
- warunki magazynowania i użytkowania — dostęp powietrza, temperatura, działanie światła, obecność wody;
- katalityczne działanie metali zawartych w paliwie lub stykających się z paliwem — są to miedź, cynk, aluminium, które powodują rozkład hydroksynadtlenków w niskiej temperaturze [2, 6].

Utlenianie ON zachodzi głównie podczas jego przechowywania w zbiornikach baz i stacji paliw, a także w zbiornikach sprzętu technicznego. Dodatkowo ON w układach zasilania i wtryskowych wysokociśnieniowych, a zwłaszcza Common Rail, jest ogrzewany do temperatury 70-80°C, w rezultacie jego sprężania do ciśnienia rzędu 200 MPa oraz spływania nadmiaru paliwa z rozgrzanych elementów układu wtryskowego [7].

Produkty utleniania oleju napędowego powodują:

- powstawanie osadów oraz korozję zbiorników magazynowych i elementów układów dystrybucyjnych;
- tworzenie lepkich osadów oraz osadów o charakterze laków na precyzyjnych elementach układu wtryskowego, przyczyniając się do korodowania i blokowania wtryskiwaczy, a to prowadzi do awarii silnika;

- korozję zbiorników, układów dystrybucyjnych i elementów układu zasilania paliwem silników przez substancje o charakterze kwasów;
- zwiększanie lepkości ON, co zakłóca przebieg wtrysku.

W rezultacie zmian właściwości ON następuje zakłócenie procesu spalania paliwa, co prowadzi do niepełnego spalania, wzrostu zużycia paliwa i toksyczności spalin, zmniejszenia osiągnięć, nierównomiernej pracy silnika i trudności z jego uruchomieniem.

Miarą odporności na utlenianie (stabilności oksydacyjnej) ON są: liczba nadtlenkowa, liczba jodowa, zawartość żywic, liczba kwasowa, zmiana lepkości i okres indukcyjny.

Odpowiednią odporność na utlenianie ON uzyskuje się poprzez: dobór odpowiednich, stabilnych chemicznie produktów przeróbki ropy naftowej oraz stosowanie dodatków przeciwutleniających — są to substancje, które blokują reakcje łańcuchowe wodorotlenków i rodników nadtlenkowych, prowadząc do powstania związków nieaktywnych.

Stabilność oksydacyjną paliw bada się według procedur normatywnych, w ramach badań jakości paliw. Najczęściej są to metody opisane w normach:

- ASTM D 4625 — dla paliw destylatowych o temperaturze zapłonu poniżej 38°C, których 90% oddestylowuje do 340°C;
- ASTM D 2274 i PN-EN ISO 12205 — dla paliw destylatowych o zakresie temperatury wrzenia powyżej 175°C, których 90% oddestylowuje do 370°C;
- PN-EN 15751 — mająca zastosowanie do olejów napędowych i ich mieszanin z FAME;
- ASTM D 7545 i PN-EN 16091 — metoda PetroOxy, zastosowanie jak wyżej.

Do badania stabilności oksydacyjnej olejów napędowych są także wykorzystywane inne metody analizy chemicznej, w tym spektrofotometria w podczerwieni, analiza termogravimetryczna, plazmowa spektrometria emisyjna i inne.

Spotykane w literaturze wyniki badań stabilności oksydacyjnej olejów napędowych z reguły dotyczą wpływu jednego parametru na zmianę właściwości ON, np. składu chemicznego, obecności miedzi, temperatury. Nie ma ilościowych charakterystyk stabilności oksydacyjnej przy jednoczesnym uwzględnieniu działania większej liczby czynników.

W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu składu chemicznego ON, działania ciepła i światła oraz obecności wody na stabilność oksydacyjną oleju napędowego. W badaniach laboratoryjnych starano się odwzorować warunki logistyki ON (dostęp powietrza, działanie światła i ciepła oraz obecność wody), a także użytkowania ON w układzie zasilania paliwem silnika (działanie ciepła).

2. Cel, program i zakres badań

Celem badań było określenie wpływu składu chemicznego (domieszki FAME) oleju napędowego oraz działania ciepła, światła i wody na jego stabilność oksydacyjną. Badania obejmowały:

- określenie stabilności oksydacyjnej próbek bazowego oleju napędowego (HON), handlowego oleju napędowego (ONH) i bazowego ON z domieszką 2%, 5% i 20% objętości estrów metylowych oleju rzepakowego (RME);
- określenie wpływu tlenu z powietrza, światła słonecznego i wody na stabilność oksydacyjną tych paliw.

Wybrane parametry jakościowe paliw poddanych badaniom znajdują się w tabeli 1.

TABELA 1

Wartości wybranych parametrów jakościowych badanych paliw

Parametr	ON bazowy (HON)	ON handlowy (ONH)	RME
Indeks cetanowy	50,0	52,8	–
Gęstość w temperaturze 15°C, kg/m ³	841	832	877
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C, mm ² /s	4,90	2,72	4,38
Zawartość siarki, mg/kg	21,0	7,5	5,1
Zawartość zanieczyszczeń, mg/kg	11,0	10,0	14,0
Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,05	0,09	0,27
Skład frakcyjny:			
— do 250°C destyluje, % obj.	14,0	32,0	–
— do 350°C destyluje, % obj.	92,0	94,6	88,0
— 95% obj. destyluje do temperatury, °C	356	349	–
Temperatura mętnienia, °C	2,7	-12,6	-4,2
Temperatura zablokowania zimnego filtra, °C	-3	-16	-12

3. Metodyka badań

Przeprowadzono badania następujących próbek paliw:

- A — olej napędowy bazowy (HON),
- B — olej napędowy handlowy (ONH),
- C — estry metylowe oleju rzepakowego (RME).

Mieszanki o stężeniu objętościowym:

- D — 98% HON + 2% RME,
- E — 95% HON + 5% RME,
- F — 80% HON + 20% RME.

Każda próbka paliwa została przefiltrowana przez filtr membranowy 0,8 μm , aby usunąć z niej cząstki zanieczyszczeń stałych. Następnie wykonano oznaczenie badanych parametrów każdej próbki w stanie wyjściowym. Próbki paliw (A, B, C) i mieszaniny (D, E, F) umieszczono w szklanych naczyniach o pojemności 2 dm^3 , wypełnionych w 75% i 37,5% objętości. Do części próbek dodano 1% objętości wody. Każde naczynie zostało szczelnie zamknięte, aby uniemożliwić wymianę powietrza nad powierzchnią paliwa. Połowa naczyń z próbkami była utrzymywana w temperaturze pokojowej (20–25°C) w obecności światła słonecznego (dziennego). Drugą połowę umieszczono w zamkniętej komorze ciepła w temperaturze $55 \pm 2^\circ\text{C}$. Tak przygotowane próbki utrzymywano przez 15 tygodni (poddano procesowi starzenia).

Po okresie starzenia każdą z próbek energicznie wstrząsano i poddawano filtracji, a następnie zawartość każdego naczynia przelewano do szczelnie zamkniętych kolb stożkowych, z których pobierano paliwo do badań laboratoryjnych. Badano następujące parametry próbek paliw po procesie starzenia:

- odporność na utlenianie (OU),
- liczba kwasowa (L_K),
- zawartość osadów nierozpuszczalnych filtrowanych (ONF) i przylegających (ONP),
- gęstość w temperaturze 15°C (ρ_{15}),
- lepkość kinematyczna w 40°C (ν_{40}),
- temperatura mętnienia (T_M),
- temperatura zablokowania zimnego filtra (T_{ZZF}).

Gęstość badano metodą z areometrem zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 3675:2004. Lepkość oznaczano metodą opisaną w normie PN-EN ISO 3104:2004, a liczbę kwasową mierzono w oparciu o normę PN-C-04049:1998 oraz PN-EN 14104 metodą miareczkowania potencjometrycznego. Temperaturę mętnienia mierzono w oparciu o normę PN-ISO 3015, a temperaturę zablokowania zimnego filtra zgodnie z normą PN-EN 116.

Odporność na utlenianie określono zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 16091:2011 na urządzeniu PetroOxy (test przyspieszonego utleniania w małej skali). Badano próbki paliw o objętości 5 cm^3 , umieszczone w komorze testowej zawierającej tlen pod ciśnieniem (700 ± 5) kPa. Następnie komora była ogrzewana do temperatury 140°C. W rezultacie reakcji tlenu ze składnikami paliwa następowało zmniejszanie ciśnienia. Wartości ciśnienia były rejestrowane co sekundę, do momentu spadku jego wartości o 10% w stosunku do jego najwyższej wartości. Jako wynik badania przyjmowano czas, który upłynął od rozpoczęcia testu do chwili spadku wartości ciśnienia w komorze o 10% wartości maksymalnej po ogrzaniu jej do temperatury ($140 \pm 0,1$)°C. Czas ten jest miarą odporności na utlenianie badanego paliwa — im jest dłuższy, tym lepsza odporność na utlenianie (stabilność oksydacyjna).

Zawartość osadów nierozpuszczalnych filtrowalnych (ONF) i osadów nierozpuszczalnych przylegających (ONP), które powstały podczas procesu starzenia

próbek paliw, oznaczano w oparciu o metodykę podaną w normach PN-ISO 12205 i PN-ISO 6246. Jako ONF przyjmowano substancje wydzielane na filtrach nitrocelulozowych o nominalnej średnicy porów 0,8 μm po przefiltrowaniu starzonego paliwa. Natomiast jako ONP przyjmowano osady przylegające do powierzchni szklanych pojemników po wypłukaniu z nich próbek paliw, usuwane rozpuszczalnikiem trójskładnikowym (toluen, aceton, metanol). Sumę ONF i ONP przyjęto jako całkowitą zawartość osadów nierozpuszczalnych.

4. Wyniki badań i ich analiza

Wyniki badań gęstości, lepkości, liczby kwasowej, odporności na utlenianie oraz temperatur mętnienia i zablokowania zimnego filtra paliw w stanie wyjściowym podano w tabeli 2.

TABELA 2

Wyniki badań parametrów próbek paliw w stanie wyjściowym

Parametr	Badana próbka					
	A	B	C	D	E	F
Gęstość w 15°C, kg/m^3	841	832	877	842	845	851
Lepkość kinematyczna w 40°C, mm^2/s	4,90	2,72	4,38	4,89	4,83	4,72
Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,05	0,09	0,27	0,05	0,06	0,11
Odporność na utlenianie, minuta	73,2	92,4	29,8	71,3	69,8	62,9
Temperatura mętnienia, °C	2,7	-12,6	-4,2	2,9	3,6	3,1
Temperatura zablokowania zimnego filtra, °C	3	-16	-12	2	1	-1

Z danych w tabeli 2 wynika, że najmniejszą gęstość i lepkość miał olej napędowy handlowy (próbka B), większą lepkość bazowy olej napędowy (próbka A), a największą gęstość RME (próbka C). Najlepsze parametry niskotemperaturowe cechują próbkę ONH, następnie RME i najgorsze HON. Z kolei wartość liczby kwasowej była najmniejsza dla HON, dwukrotnie większa dla ONH i największa dla RME. Największą odporność na utlenianie (najlepszą stabilność oksydacyjną) miała próbka ONH, mniejszą HON i najmniejszą RME. Analizowane parametry dla mieszanin oleju napędowego bazowego i RME (próbki D, E i F) mają wartości zawarte pomiędzy wartościami dla każdego z tych składników mieszaniny, zależnie od ich udziału w niej.

Wyniki badań tych samych parametrów próbek paliw po procesach starzenia w ciągu 15 tygodni przedstawiono w tabelach 3-7 i na rysunkach 1-3 (na wykresach

słupkami błędu oznaczono niepewność rozszerzoną pomiaru danej wielkości przy wartości współczynnika rozszerzenia $k = 2$). Po okresie starzenia odporność na utlenianie wszystkich badanych próbek paliw zmniejszyła się, ale w różnym stopniu (tabela 3, rys. 1). Największe zmniejszenie tej odporności zaobserwowano dla próbek RME i HON, a najmniejsze dla oleju napędowego handlowego (ONH), który zawierał w swoim składzie dodatki przeciwutleniające.

Największy spadek odporności na utlenianie miał miejsce dla czystego RME po starzeniu w temperaturze $55 \pm 2^\circ\text{C}$, mniejszy w temperaturze $20\text{--}25^\circ\text{C}$, ale przy większym dostępie powietrza (wypełnienie pojemników w 37,5%).

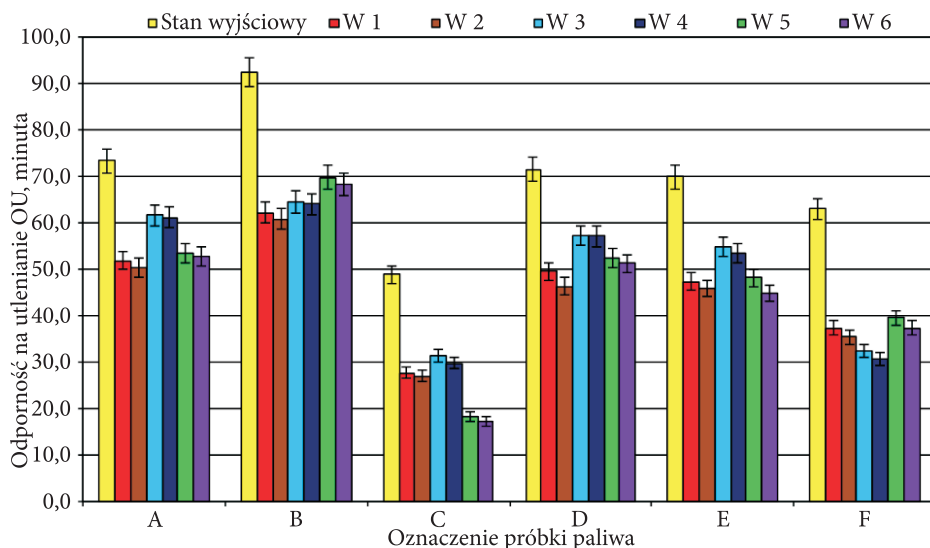
Natomiast dla paliw węglowodorowych (HON i ONH) największy spadek odporności na utlenianie wystąpił dla próbek starzonych w temperaturze $20\text{--}25^\circ\text{C}$ i przy wypełnieniu pojemników w 37,5% (przy większej obecności powietrza). Można zatem przyjąć, że podczas starzenia paliw węglowodorowych decydujący wpływ na pogorszenie odporności na utlenianie ma dostęp tlenu, a mniejszy oddziaływanie ciepła. Natomiast na pogorszenie odporności na utlenianie RME większy wpływ ma działanie ciepła, a mniejszy oddziaływanie tlenu z powietrza.

TABELA 3

Odporność na utlenianie próbek paliw po 15-tygodniowym procesie starzenia w różnych warunkach, minuty

Lp.	Warunki starzenia	Badana próbka					
		A	B	C	D	E	F
1.	Próbki w stanie wyjściowym	73,2	92,4	48,7	71,3	69,8	62,9
2.	W 1 — światło słoneczne, temperatura $20\text{--}25^\circ\text{C}$, wypełnienie 37,5%	51,7	62,1	27,6	49,5	47,2	37,2
3.	W 2 — światło słoneczne, temperatura $20\text{--}25^\circ\text{C}$, wypełnienie 37,5%, 1% obj. wody	50,2	60,7	26,9	46,2	45,8	35,3
4.	W 3 — światło słoneczne, temperatura $20\text{--}25^\circ\text{C}$, wypełnienie 75%	61,5	64,4	31,3	57,1	54,6	32,4
5.	W 4 — światło słoneczne, temperatura $20\text{--}25^\circ\text{C}$, wypełnienie 75%, 1% obj. wody	61,0	63,9	29,7	57,0	53,2	30,5
6.	W 5 — światło słoneczne, temperatura $55 \pm 2^\circ\text{C}$, wypełnienie 75%	53,4	69,7	18,1	52,4	48,1	39,4
7.	W 6 — światło słoneczne, temperatura $55 \pm 2^\circ\text{C}$, wypełnienie 75%, 1% obj. wody	52,7	68,1	17,0	51,1	44,7	37,2

Obecność wody powodowała niewielkie pogorszenie odporności na utlenianie dla wszystkich próbek RME i wszystkich wariantów starzenia. W przypadku próbek HON i ONH obecność wody w zasadzie nie powodowała zmiany odporności na utlenianie.



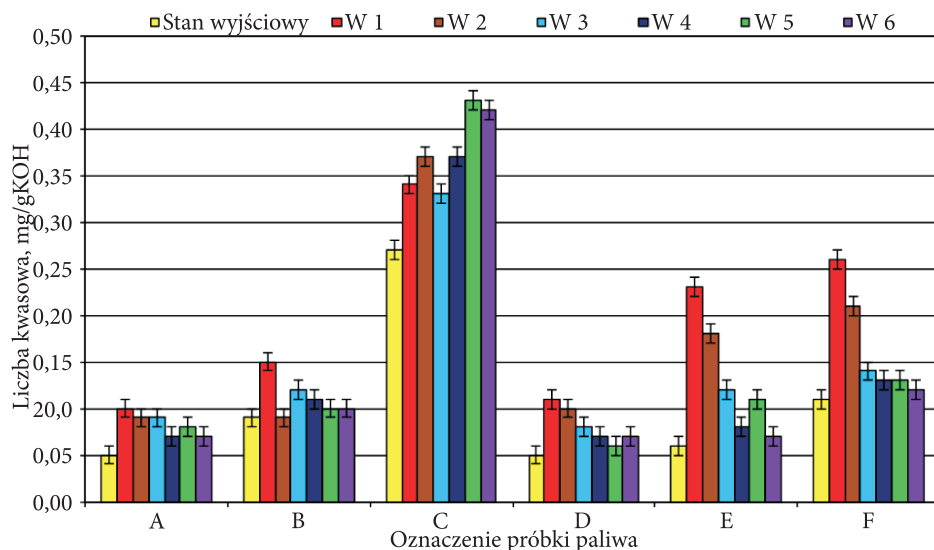
Rys. 1. Odporność na utlenianie próbek paliw po 15-tygodniowym procesie starzenia

Spośród wszystkich badanych paliw największą wartość liczby kwasowej miały próbki RME — były one ok. trzy razy większe niż dla ONH i ponad pięć razy większe niż dla HON (tabela 4 i rys. 2). Także przyrosty wartości L_K były największe dla RME, najmniejsze dla ONH i nieco większe dla HON (ale zbliżone do ONH) dla wszystkich wariantów procesu starzenia. Największy przyrost wartości L_K dla próbek RME miał miejsce przy starzeniu w temperaturze 55°C (przy oddziaływaniu ciepła), zarówno bez, jak i w obecności wody.

Dla paliw węglowodorowych (HON i ONH) największy przyrost wartości L_K zaobserwowano dla próbek starzonych w temperaturze 20–25°C i przy wypełnieniu pojemników w 37,5% (przy większej obecności powietrza), czyli można przyjąć, że przy utlenianiu paliw węglowodorowych decydujący wpływ ma dostęp powietrza, a mniejszy wpływ ciepła. Natomiast na intensywność utleniania RME większy wpływ ma oddziaływanie ciepła, a mniejszy dostęp powietrza. Oznacza to, że stosując RME do zasilania silników o ZS z układem wtryskowym Common Rail, w którym paliwo podlega najintensywniejszym wymuszeniom cieplnym (osiąga temperaturę powyżej 80°C), należy liczyć się z intensywnym starzeniem się RME i wzrostem jego L_K , a to może zwiększać jego agresywność korozyjną. Dla próbek HON i ONH obecność wody nie powodowała istotnych zmian wartości L_K .

TABELA 4
Zmiana wartości liczby kwasowej próbek paliw w zależności od warunków starzenia, mg KOH/g

Lp.	Warunki starzenia	Badana próbka					
		A	B	C	D	E	F
1.	Próbki w stanie wyjściowym	0,05	0,09	0,27	0,05	0,06	0,11
2.	W 1 — światło słoneczne, temperatura 20–25°C, wypełnienie 37,5%	0,10	0,15	0,34	0,11	0,23	0,26
3.	W 2 — światło słoneczne, temperatura 20–25°C, wypełnienie 37,5%, 1% obj. wody	0,09	0,09	0,37	0,10	0,18	0,21
4.	W 3 — światło słoneczne, temperatura 20–25°C, wypełnienie 75%	0,09	0,12	0,33	0,08	0,12	0,14
5.	W 4 — światło słoneczne, temperatura 20–25°C, wypełnienie 75%, 1% obj. wody	0,07	0,11	0,37	0,07	0,08	0,13
6.	W 5 — światło słoneczne, temperatura 55 ±2°C, wypełnienie 75%	0,08	0,10	0,43	0,06	0,11	0,13
7.	W 6 — światło słoneczne, temperatura 55 ±2°C, wypełnienie 75%, 1% obj. wody	0,07	0,10	0,42	0,07	0,07	0,12



Rys. 2. Liczba kwasowa próbek paliw po 15-tygodniowym procesie starzenia

W mieszaninach paliwa węglowodorowego (HON) z RME można zauważyć duży wpływ RME na wzrost L_K mieszanin. Szczególnie wyraźnie widać to dla próbek mieszanin tych paliw starzonych w temperaturze 20–25°C i przy wypełnieniu pojemników w 37,5% (zarówno z wodą, jak i bez niej). Wzrost wartości liczby kwasowej jest nieistotny przy zawartości 2% obj. RME w mieszaninie, ale jest znaczny przy zawartości 5% obj. RME w mieszaninie z HON. Dalszy wzrost udziału RME w mieszaninie z HON powoduje już tylko niewiele większy wzrost L_K takiej mieszaniny — wzrost zawartości RME z 5% obj. do 20% obj. (czterokrotny) wywołuje co najwyżej dwukrotny przyrost wartości L_K mieszaniny.

Zawartość osadów filtrowalnych i przylegających jest stosowana jako miara odporności na utlenianie paliw pochodzących z przeróbki ropy naftowej, poddanych wymuszonemu utlenianiu (norma ASTM D 2274). Ilość tak wydzielonych osadów z próbek paliw poddanych procesom starzenia przedstawiono w tabeli 5. Z danych tych wynika, że sumaryczna ilość osadów, które powstały podczas starzenia, jest zróżnicowana zależnie od rodzaju paliwa i warunków procesu starzenia. Najmniej osadów zaobserwowano dla wszystkich paliw przy wymuszeniach cieplnych i małej zawartości powietrza, przy czym dla tych próbek więcej jest osadów filtrowalnych niż przylegających. Spośród wszystkich badanych próbek paliw najwięcej osadów występuje w próbkach RME, dla wszystkich wariantów starzenia, a najmniej dla oleju napędowego handlowego, który ma w swoim składzie dodatki przeciwutleniające. Obecność RME w mieszaninie z bazowym olejem napędowym powoduje zwiększenie ilości osadów w takich próbkach, przy czym dodanie 2% obj. RME praktycznie nie ma wpływu na zwiększenie ilości osadów. Istotny przyrost ilości osadów ma miejsce przy zawartości 5% obj. RME, największy przy zawartości 20% obj. RME w mieszaninie z HON. Nie zaobserwowano zależności między warunkami procesu starzenia i składem próbki paliwa a ilością powstających osadów filtrowalnych i przylegających.

Brakuje wyraźnej zależności między zwiększaniem się wartości liczby kwasowej a zawartością osadów w procesach starzenia. Bardzo duży przyrost wartości L_K przy niewielkiej ilości osadów oznacza, że w procesach starzenia badanych paliw tworzą się głównie produkty o charakterze kwasów, a w mniejszej ilości substancje o charakterze żywic i innych związków o dużej masie cząsteczkowej.

Procesy utleniania, w rezultacie których tworzą się substancje o charakterze kwasów, żywic i innych związków, nie powodują istotnych zmian innych właściwości (tabela 6-7 i rys. 3).

TABELA 5

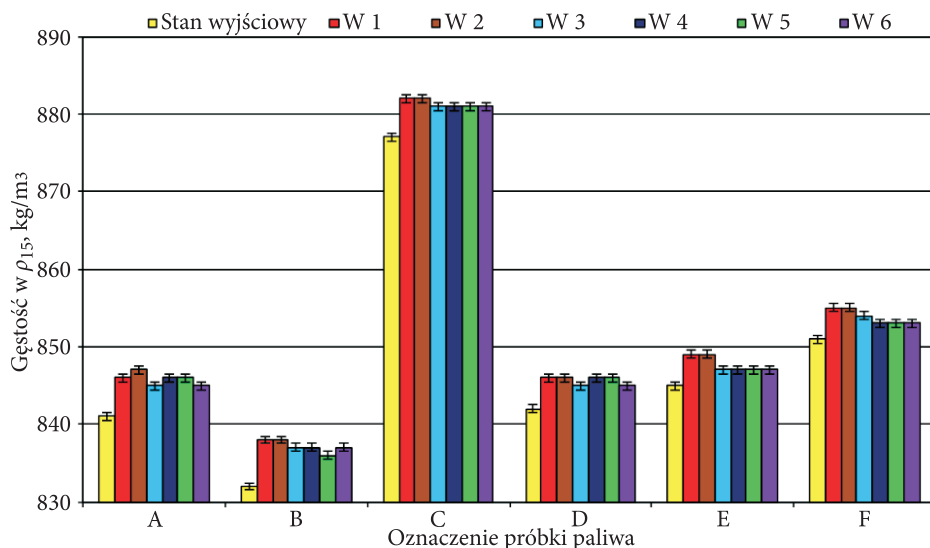
Zawartość osadów filtrowalnych (F), przylegających (P) i sumaryczna (S)
w próbkach paliw po procesie starzenia, g/m³

Lp.	Warunki starzenia	Rodzaj osadów	Badana próbka					
			A	B	C	D	E	F
1.	W 1 — światło słoneczne, temperatura 20–25°C, wypełnienie 37,5%	F	8,7	5,1	26,0	9,1	13,1	24,0
		P	33,4	34,9	19,9	32,3	30,7	21,0
		S	42,1	40,0	45,9	41,4	43,8	45,0
2.	W 2 — światło słoneczne, temperatura 20–25°C, wypełnienie 37,5%, 1% obj. wody	F	11,8	8,1	58,3	11,6	22,3	36,8
		P	32,1	26,3	10,5	33,2	30,1	17,9
		S	43,9	34,4	68,8	44,8	52,4	54,7
3.	W 3 — światło słoneczne, temperatura 20–25°C, wypełnienie 75%	F	19,2	15,3	23,1	18,6	20,5	24,0
		P	10,1	10,2	18,7	9,3	15,2	18,4
		S	29,3	25,5	41,8	27,9	35,7	42,4
4.	W 4 — światło słoneczne, temperatura 20–25°C, wypełnienie 75%, 1% obj. wody	F	19,1	17,8	20,2	19,7	21,0	22,3
		P	16,4	11,7	17,8	17,1	16,7	18,4
		S	35,5	29,5	38,0	36,8	37,7	40,7
5.	W 5 — światło słoneczne, temperatura 55 ±2°C, wypełnienie 75%	F	16,4	12,0	22,4	17,2	17,0	17,9
		P	3,1	2,1	13,4	4,5	9,2	10,1
		S	19,5	14,1	35,8	21,7	26,2	28,0
6.	W 6 — światło słoneczne, temperatura 55 ±2°C, wypełnienie 75%, 1% obj. wody	F	18,6	16,9	28,2	19,5	20,3	16,2
		P	4,3	0,2	8,3	5,0	6,1	12,2
		S	22,9	17,1	36,5	24,0	26,4	28,4

TABELA 6

Zmiany wartości gęstości badanych próbek paliw w zależności od warunków starzenia, kg/m³

Lp.	Warunki starzenia	Badana próbka					
		A	B	C	D	E	F
1.	Próbki w stanie wyjściowym	841	832	877	842	845	851
2.	W 1 — światło słoneczne, temperatura 20–25°C, wypełnienie 37,5%	846	838	882	846	849	855
3.	W 2 — światło słoneczne, temperatura 20–25°C, wypełnienie 37,5%, 1% obj. wody	847	838	882	846	849	855
4.	W 3 — światło słoneczne, temperatura 20–25°C, wypełnienie 75%	845	837	881	845	847	854
5.	W 4 — światło słoneczne, temperatura 20–25°C, wypełnienie 75%, 1% obj. wody	846	837	881	846	847	853
6.	W 5 — światło słoneczne, temperatura 55 ±2°C, wypełnienie 75%	846	836	881	846	847	853
7.	W 6 — światło słoneczne, temperatura 55 ±2°C, wypełnienie 75%, 1% obj. wody	845	837	881	845	847	853



Rys. 3. Gęstość próbek paliw w temperaturze 15°C po 15-tygodniowym procesie starzenia

Gęstość (ρ_{15}) wszystkich badanych próbek zwiększyła się w każdym wariancie starzenia (tabela 6). Przyrost gęstości po 15 tygodniach starzenia był podobny dla wszystkich próbek i niewielki — wynosił 2...6 kg/m³ (0,2...0,7%) w stosunku do gęstości próbek w stanie wyjściowym. Większe przyrosty gęstości miały miejsce dla próbek starzonych w temperaturze 20–25°C, przy wypełnieniu pojemników w 37,5% (większy dostęp tlenu).

Także wartości lepkości kinematycznej zwiększały się dla wszystkich warunków starzenia w dość szerokim zakresie od 0,01 do 0,46 mm²/s (od 0,2% do 16,9%). Największe przyrosty lepkości miały miejsce dla próbek oleju napędowego handlowego (ONH) — od 2,1% do 16,9% i dla próbek RME — od 0,7% do 6,7%. Dla pozostałych próbek przyrost lepkości zawierał się w przedziale 0,2–3,7%.

Największy przyrost lepkości zaobserwowano dla wszystkich próbek, które były poddane działaniu światła i tlenu z powietrza. Przyrost lepkości dla tego wariantu starzenia jest związany także ze wzrostem liczby kwasowej paliw (tabela 4 i 7).

Nie stwierdzono wpływu procesów starzenia na zmianę właściwości niskotemperaturowych wszystkich badanych próbek paliw — zmiany wartości temperatury mętnienia (T_M) i temperatury zablokowania zimnego filtra (T_{ZZF}) mieściły się w granicach niepewności pomiaru tych parametrów.

TABELA 7

Zmiany wartości lepkości kinematycznej badanych próbek paliw w zależności od warunków starzenia, mm²/s

Lp.	Warunki starzenia	Badana próbka					
		A	B	C	D	E	F
1.	Próbki w stanie wyjściowym	4,90	2,72	4,38	4,89	4,83	4,72
2.	W 1 — światło słoneczne, temperatura 20–25°C, wypełnienie 37,5%	4,96	3,18	4,64	4,96	5,01	4,76
3.	W 2 — światło słoneczne, temperatura 20–25°C, wypełnienie 37,5%, 1% obj. wody	4,98	2,81	4,69	5,01	4,96	4,81
4.	W 3 — światło słoneczne, temperatura 20–25°C, wypełnienie 75%	4,91	2,78	4,55	5,00	4,93	4,77
5.	W 4 — światło słoneczne, temperatura 20–25°C, wypełnienie 75%, 1% obj. wody	4,94	3,15	4,53	4,94	4,90	4,79
6.	W 5 — światło słoneczne, temperatura 55 ±2°C, wypełnienie 75%	4,92	3,14	4,41	4,98	4,88	4,68
7.	W 6 — światło słoneczne, temperatura 55 ±2°C, wypełnienie 75%, 1% obj. wody	4,93	2,79	4,52	4,92	4,89	4,65

Wnioski

1. Istotne zmiany liczby kwasowej w procesie starzenia dowodzą, że utlenianie badanych paliw prowadzi do powstawania głównie kwasów organicznych.
2. Małe wartości zawartości osadów nierozpuszczalnych filtrowalnych i nierozpuszczalnych przylegających świadczą o tworzeniu się żywic i osadów (o charakterze kwaśnym) z mniejszą intensywnością niż kwasów organicznych. Osady i żywice są głównie produktami polimeryzacji i kondensacji węglowodorów i związków nienasyconych.
3. Głównym czynnikiem wymuszającym starzenie olejów napędowych jest działanie tlenu i ciepła, natomiast wpływ wody jest niewielki.
4. Obecność RME w mieszaninie z bazowym olejem napędowym powoduje zwiększenie ilości powstających osadów nierozpuszczalnych filtrowalnych i nierozpuszczalnych przylegających.
5. Na pogorszenie stabilności oksydacyjnej olejów napędowych węglowodorowych decydujący wpływ ma działanie tlenu z powietrza, a RME — działanie ciepła.
6. Procesy utleniania badanych olejów napędowych powodują niewielkie zmiany ich gęstości i lepkości. Nie mają istotnego wpływu na pogorszenie właściwości niskotemperaturowych ON i ich mieszanin z RME.

Źródło finansowania pracy — działalność statutowa Wojskowej Akademii Technicznej.

Artykuł wpłynął do redakcji 18.03.2019 r. Zweryfikowaną wersję po recenzjach otrzymano 11.10.2019 r.

Kazimierz Baczewski <https://orcid.org/0000-0002-2018-9635>

Piotr Szczawiński <https://orcid.org/0000-0002-9494-8470>

LITERATURA

- [1] MIŻIKOWA Z., PROCHÁSKA F., POSPIŠIL M., *Storage stability of FCC light cycle oil*, vol. 89, iss. 11, November 2010, pp. 3534-3539.
- [2] BATTIS B.D., ZUHDAN FATHONI A., *A literature review on fuel stability studies with particular emphasis on diesel oil*, *Energy Fuels*, 5, 1, 1991, pp. 2-21.
- [3] CZARNOCKA J., MATUSZEWSKA A., ODZIEMKOWSKA M., *Autoxidation of fuels during storage*, [in:] *Storage stability of Fuels*, ed. K. Biernat, Intech, 2015, pp. 157-188.
- [4] CZARNOCKA J., ODZIEMKOWSKA M., *Diesel fuel degradation during storage process*, *Chemik*, t. 69, nr 11, 2015, 771-776.
- [5] OWCZUK M., KOŁODZIEJCZYK K., *Liquid fuel ageing processes in long-term storage conditions*, [in:] *Storage stability of Fuels*, ed. K. Biernat, Intech, 2015, pp. 101-129.
- [6] DOYLE A., TRISTAO M.L.B., FELCMAN J., *Study of fuel insolubles: Formation conditions and characterization of copper compounds*, *Fuel*, vol. 85, iss. 14-15, October 2006, pp. 2195-2201.
- [7] BACZEWSKI K., KAŁDOŃSKI T., *Paliwa do silników o zapłonie samoczynnym*, WKŁ, Warszawa, 2008.

K. BACZEWSKI, P. SZCZAWIŃSKI

Experimental testing of oxidation stability of diesel fuels

Abstract. The article presents a short analysis of oxidation stability problems of diesel fuels, it describes the factors determining this stability and methods of its research. The results of investigations of base diesel fuel oxidation stability, commercial diesel fuel, basic diesel fuel, and rapeseed methyl ester mixtures are given. The effect of the fuel type and the influence of oxygen, heat, light, and the presence of water on the change of oxidation stability of the examined fuels was investigated. It was found that the decisive influence on the change of functional properties of the tested fuels has the effect of air and heat, and to a small extent the presence of water.

Keywords: mechanical engineering, engine fuels, diesel fuel, oxidation stability, aging of diesel fuels

DOI: 10.5604/01.3001.0013.9719