

Łukasz MACIOSZEK

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI, WYDZIAŁ ELEKTROTECHNIKI, INFORMATYKI I TELEKOMUNIKACJI,
INSTYTUT METROLOGII ELEKTRYCZNEJ, ul. Podgórna 50, 65-246 Zielona Góra

Badanie olejów napędowych metodą dielektrometrii opartą na spektroskopii impedancyjnej

Mgr inż. Łukasz MACIOSZEK

Absolwent Wydziału Elektrotechniki, Informatyki i Telekomunikacji Uniwersytetu Zielonogórskiego (2009). Po studiach pracował na stanowisku konstruktor-programista w ośrodku badawczo-rozwojowym. Obecnie, jako asystent w Instytucie Metrologii Elektrycznej Uniwersytetu Zielonogórskiego, zajmuje się badaniem właściwości materiałów z zastosowaniem spektroskopii impedancyjnej.



e-mail: L.Macioszek@ime.uz.zgora.pl

Streszczenie

W pracy podjęto próbę oceny przydatności dielektrometrii w badaniu właściwości olejów napędowych typu premium. Przy użyciu systemu pomiarowego do spektroskopii impedancyjnej wykonano wstępne badania, na podstawie których wyznaczono względną przenikalność elektryczną badanych próbek. Wyniki badań pozwalają stwierdzić, że przy uwzględnieniu pewnych ograniczeń, dielektrometria oparta o spektroskopię impedancyjną może pozwolić na analizę olejów napędowych.

Słowa kluczowe: dielektrometria, spektroskopia impedancyjna, olej napędowy.

Evaluation of diesel fuels using dielectric spectroscopy

Abstract

In the paper an attempt was made to evaluate the diesel fuels using dielectric spectroscopy to verify experimentally that it can be used to characterize these fuels. Five samples of winter premium diesels from different vendors were examined. Impedance of diesel fuels was measured in the frequency range of 0.01 Hz – 5 kHz with the use of EG&G/Princeton Applied Research laboratory system for impedance spectroscopy. Measurement results are presented in the form of Bode plot in Fig. 1. Complex resistivity of the samples was calculated on the basis of measured impedance and is presented on fig. 2. The simplest electrical equivalent circuit of the measuring cell (parallel R-C circuit) was used to calculate the capacitance and thus dielectric constant of diesel fuels (expression 5) from the collected measurements of impedance. Dielectric constant of diesel fuels' samples is presented in Fig. 3. In the Fig. 1 and 2 one can notice a diversity in the obtained results that depend on the supplier and hence the exact chemical composition of the tested diesel. This diversity is not so noticeable in Fig. 3 what may be very important in cases when dielectric spectroscopy is used to detect some substances that can be harmful for the engine. The tests' findings show that dielectric spectroscopy can be used to determine some of the properties of diesel fuels. Ability to detect additional substances in diesel would however depend on the difference in values of dielectric constant of the matters.

Keywords: dielectric spectroscopy, impedance spectroscopy, diesel fuel.

1. Wprowadzenie

Olej napędowy (ON) jest produktem otrzymywanym w wyniku destylacji ropy naftowej. Jest mieszaniną wielu węglowodorów, będącą paliwem przeznaczonym do silników wysokoprężnych z zapłonem samoczynnym, zwanych silnikami Diesla. Około 75% składu oleju napędowego stanowią węglowodory nasycone (w tym głównie alkany typu n-, iso- i cyklo-). Pozostałe 25% to węglowodory aromatyczne [1]. Jak każdy proces, destylacja nigdy nie przebiega ze sprawnością 100%, a także nie jest za każdym razem w pełni powtarzalna. Ponadto właściwości ON mogą ulec zmianie zarówno poprzez celowe działania nieuczciwych sprzedawców bądź nieumyślnie, na przykład w wyniku nie zapewnienia

odpowiednich warunków, w jakich olej jest transportowany lub przechowywany. Wymienione czynniki mogą się przekładać na parametry użytkowe ON, które to powinny być zawsze powtarzalne. Powszechna motoryzacja wymusiła opracowanie norm pozwalających na ujednoczenie oraz kontrolę sprzedawanych produktów. Olejów napędowych dotyczy norma PN-EN 590. Wyznacza ona standardy, których powinni przestrzegać zarówno dostawcy, sprzedawcy a także producenci ON. Opisane w normie parametry obejmują między innymi: liczbę cetanową, gęstość, skład frakcyjny, temperaturę zapłonu, lepkość, zawartość wody i siarki, temperaturę zablokowania zimnego filtra, a także temperaturę mętnienia.

Wraz ze wzrostem sprawności silników Diesla rosną także wymagania dotyczące jakości paliwa, które zapewniłoby ich długowieczną eksploatację. Od 1997 roku w celu poprawy osiągnięć z powodzeniem stosowane są systemy wtrysku paliwa common rail. Producenci samochodów różnie nazywają silniki oparte o system tak zwanej „wspólnej szyny”. Spotkać można między innymi nazwy: TDI, CDTI, JTD, TDCi, HDi, dCi, D-4D, XPI, CRDi, i-CTDi, VCDi. W systemie common rail ciśnienie paliwa jest wytwarzane cały czas, a odmierzenie dawek polega na elektronicznym sterowaniu czasem otwarcia wtryskiwaczy. Ciśnienie wtrysku osiąga wartości powyżej 1300 barów. W tak precyzyjnym układzie ważne jest, czy paliwo nie zawiera domieszek substancji mogących szkodliwie wpływać na system wtryskowy.

Z faktu, że olej napędowy jest mieszaniną wielu substancji, wynika duża trudność w jego analizie. Dodatkowym problemem jest także niejawność dodawanych składników, takich jak wszelkiego rodzaju środki uszlachetniające, szczególnie obecne w paliwach typu premium. W celu oceny składu oraz właściwości reologicznych ON możliwe jest stosowanie szeregu znormalizowanych metod. Jednak zdecydowana większość z nich może być użyta jedynie w warunkach laboratoryjnych i wymaga drogiego, specjalistycznego sprzętu pomiarowego oraz niejednokrotnie długiego czasu potrzebnego na wykonanie badań. Jedną z tańszych i szybszych metod, która w ostatnim czasie okazuje się być użyteczna w analizie ON, jest spektroskopia impedancyjna (ang. *impedance spectroscopy*, IS) [2]. Jest to powszechnie stosowana metoda do badań właściwości wielu rodzajów materii, we wszystkich stanach skupienia. Jest także z powodzeniem stosowana do analiz mieszanin cieczy. Pozwala na wykrycie nawet niewielkich domieszek mieszanin innymi związkami. Nie mniej jednak, IS jest głównie wykorzystywana w analizie cieczy polarnych i przewodzących, do jakich nie zalicza się oleju napędowego. Niezbędne są modyfikacje tradycyjnie wykorzystywanej metody w celu jej wykorzystania do analizy ON. Zmiany te mogą dotyczyć między innymi fizycznego sposobu wykonywania pomiarów poprzez stosowanie nietypowych elektrod [3] oraz traktowania oleju napędowego jako dielektryka i badaniu jego przenikalności elektrycznej w dziedzinie częstotliwości [2].

2. Dielektrometria oparta o spektroskopię impedancyjną

Dielektrometria jest metodą analityczną opartą na pomiarach przenikalności elektrycznej substancji [4]. Badania mogą być prowadzone w dziedzinie częstotliwości przyłożonego do próbki pola elektrycznego, mogącej się zawierać w bardzo szerokim zakresie, obejmującym wartości od ułamków herców do setek teraherców. Analiza przenikalności elektrycznej może bazować na badaniach wykonanych metodą spektroskopii impedancyjnej, polegającej na pomiarze impedancji próbki [5].

W oparciu o przyjęty zastępczy obwód elektryczny badanego materiału, możliwe jest wyznaczenie wartości elementów obwodu, które odzwierciedlają istniejące zjawiska i struktury elektrochemiczne. Najprostszym obwodem zastępczym celki pomiarowej jest równoległe połączenie rezystora z kondensatorem. W wyniku pomiarów metodą spektroskopii impedancyjnej otrzymywana jest impedancja próbki [5], wyrażana jako suma części rzeczywistej i urojonej (1):

$$\underline{Z}(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega). \quad (1)$$

Często stosowana w literaturze jest także odwrotność impedancji, admitancja (2):

$$\underline{Y}(\omega) = Y'(\omega) - jY''(\omega) = 1/\underline{Z}(\omega). \quad (2)$$

Do analizy właściwości dielektryków w dziedzinie częstotliwości stosuje się zespoloną przenikalność elektryczną (3):

$$\underline{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega). \quad (3)$$

Jej część rzeczywista nazywana jest względną przenikalnością elektryczną (stałą dielektryczną), która jest określona zależnością (4) [4]:

$$\varepsilon'(\omega) = C(\omega) / C_0, \quad (4)$$

gdzie $C_0 = \varepsilon_0 A/h$ i odnosi się do wartości pojemności celki z próżnią pomiędzy elektrodami ($\varepsilon_0 = 8,854 \text{ pF/m}$ oznacza przenikalność elektryczną próżni, A – pole powierzchni elektrody, h – odległość między elektrodami). W niniejszej pracy wartości względnej przenikalności elektrycznej wyznaczono według zależności (5) [6]:

$$\varepsilon'(\omega) = C(\omega) / C_0 = -\frac{Z''(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2 C_0}. \quad (5)$$

Jeżeli celem badań jest określenie lub potwierdzenie szybkości i typu reakcji elektrochemicznych zachodzących w próbce, wtedy zebrane wyniki podlegają innym analizom, przy użyciu odpowiednich równań [5]. Niemniej użyty do pomiarów system pomiarowy może być ten sam w obu przypadkach, jeśli tylko cechuje się wystarczającymi do tego celu parametrami.

3. System pomiarowy

Do badań impedancji próbki metodą spektroskopii impedancyjnej w warunkach laboratoryjnych używane są skomputeryzowane systemy pomiarowe. Pomiaru mogą być wykonywane przy użyciu potencjostatu-galwanostatu oraz detektora fazoczułego. Istnieją konstrukcje łączące funkcje obu tych urządzeń, jak ma to miejsce na przykład w systemie Autolab firmy Metrohm. Mogą to być również osobne elementy systemu, a ich praca jest synchronizowana i sterowana oprogramowaniem uruchomionym na komputerze. Przykładem takiego rozwiązania może być system użyty w badaniach, których wyniki przedstawiono w niniejszej pracy. Jest to produkt firm EG&G/Princeton Applied Research, składający się z potencjostatu-galwanostatu 263A, detektora fazoczułego typu lock-in amplifier 5210 oraz programu PowerSINE. System umożliwia pomiar impedancji w zakresie częstotliwości od 0 do 100 kHz, przy czym sygnał o częstotliwości poniżej 0,5 Hz generowany jest przez sam potencjostat.

Najprostszy układ pomiarowy stosowany w badaniach metodą spektroskopii impedancyjnej składa się z elektrody pracującej, przeciw elektrody oraz jednej lub dwóch elektrod referencyjnych. W wielu przypadkach układ upraszczany jest do dwóch elektrod (potencjał referencyjny mierzony bezpośrednio na przeciw elektrodzie). W przypadku badania dielektryków dwie przeciwległe elektrody, pomiędzy którymi jest badany materiał, porównać można do okładek kondensatora. Stąd ważna jest geometria tak powstałej celki pomiarowej.

4. Materiały i metody

Przeprowadzone badania miały charakter wstępnych, mających na celu określenie przydatności dielektrometrii w badaniach właściwości olejów napędowych typu premium. W tym celu podjęto próbę wyznaczenia względnej przenikalności elektrycznej olejów na podstawie pomiarów ich impedancji w dziedzinie częstotliwości.

4.1. Materiał badawczy

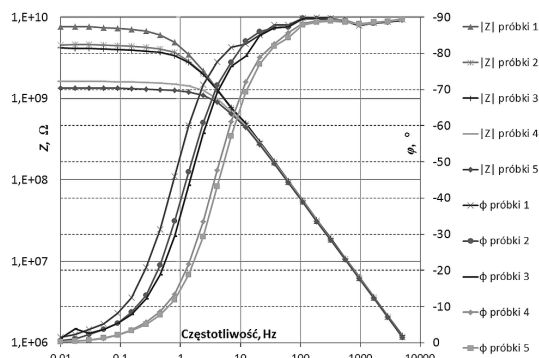
Materiał do badań stanowiły zimowe oleje napędowe typu premium pochodzące od pięciu różnych producentów. Badane próbki olejów były pobierane do plastikowych butelek bezpośrednio z dystrybutorów znajdujących się na stacjach paliw. Oleje typu premium są reklamowane przez producentów na różne sposoby. Deklarowane są jako: bezzirkowe (zawartość siarki poniżej 10 mg/kg), o podwyższonej liczbie cetanowej wynoszącej 55 (norma to 51), zawierające formuły czyszczące silnik, chroniące przed korozją, czy poprawiające smarność. W pracy badano próbki ON o stosunkowo dużej objętości wynoszącej 500 ml. Miało to na celu zmniejszenie podatności próbek na ewentualne zmiany temperatury otoczenia, które znacząco wpływają na wyniki pomiarów impedancji, zwłaszcza w dziedzinie niskich częstotliwości. Temperatura ON w trakcie pomiarów wynosiła 23,1 °C.

4.2. Aparatura i wykorzystywane metody

Pomiary wykonano za pomocą wspomnianego systemu do spektroskopii impedancyjnej firmy EG&G/Princeton Applied Research. Elektrody stanowiły dwie w całości zanurzone w próbkach płytki, wykonane z laminatu pokrytego warstwą miedzi, oddalone od siebie o 2,5 mm, obie w kształcie kwadratu o powierzchni 25 cm². Wartość skuteczna napięcia pomiarowego wynosiła 300 mV. Częstotliwości pomiarowe obejmowały 25 nastaw z logarytmicznym krokiem w zakresie 0,01 Hz – 5 kHz, przy czym pomiary rozpoczynały się od najwyższej częstotliwości. Bezpośrednio przed pomiarami impedancji mierzono potencjał stacjonarny celki, aby offset w trakcie pomiarów był równy zmierzonemu potencjałowi.

5. Wyniki pomiarów i dyskusja

Najważniejsze wyniki pomiarów i obliczeń wszystkich pięciu próbek olejów napędowych zostały przedstawione na rys. 1-3. Zmierzony moduł impedancji Z przyjmował wartości z szerokiego zakresu, przy czym dla wyższych częstotliwości (>100 Hz) wszystkie próbki cechowały się bardzo zbliżonymi wartościami, sięgającymi 1,18 MΩ przy 5 kHz (rys. 1). Przy 0,01 Hz wartości Z próbek były najbardziej różnorodne, mieszcząc się w zakresie od 1,35 GΩ (próbka 5) do 7,67 GΩ (próbka 1).

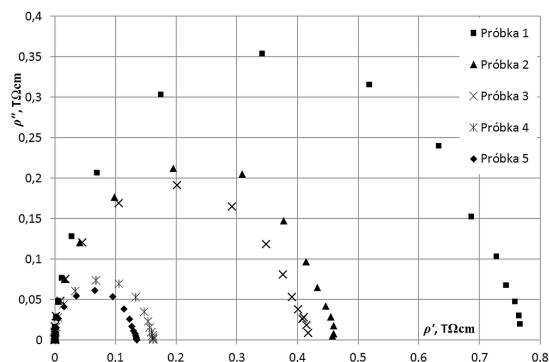


Rys. 1. Wykres Bodego przebadanych próbek olejów napędowych
Fig. 1. Bode plot of examined diesel fuels' samples

Zmierzone wartości kąta fazowego ϕ , podobnie jak moduł impedancji, były dla wszystkich próbek przy wyższych częstotliwo-

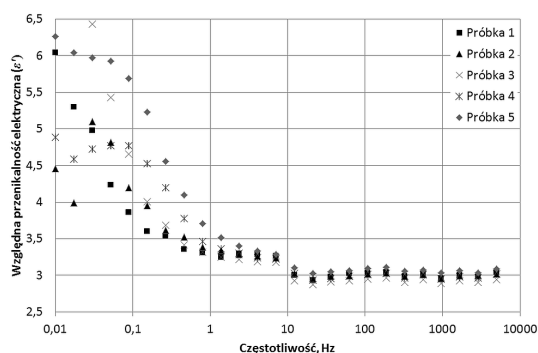
ściach bardzo zbliżone (bliskie -90°), stając się rozróżnialne wraz z maleniem częstotliwości pomiarowej.

Impedancję próbek, poza wykresem Bodego (rys. 1), można przedstawić także w postaci wykresu Cole'a-Cole'a, na którym prezentowane są wartości składowej urojonej impedancji $Z''(\omega)$ w funkcji składowej rzeczywistej impedancji $Z'(\omega)$. Po uwzględnieniu geometrii celki pomiarowej (fizycznych wymiarów elektrod), możliwe jest obliczenie wartości rezystywności [2] (rys. 2). Rezystywność ($\rho'(\omega) = Z'(\omega)A/h$) badanych próbek olejów napędowych zawierała się w zakresie od około 1,2 M Ω cm przy 5 kHz dla wszystkich próbek do 0,77 T Ω cm dla próbki 1 i 0,13 T Ω cm dla próbki 5 przy 0,01 Hz.



Rys. 2. Zespolona rezystywność przebadanych próbek olejów napędowych
Fig. 2. Complex resistivity of examined diesel fuels' samples

Przedstawione na wykresie (rys. 2) punkty tworzą kształty bardzo zbliżone do półokręgów. Idealne półokręgi odpowiadają układowi zastępczemu w postaci połączonych równolegle rezystora i kondensatora. W przypadku badanych próbek zaobserwować można niewielkie odchyłki od takich kształtów, widoczne w prawej części łuków, odpowiadającej najniższym częstotliwościom pomiarowym.



Rys. 3. Względna przenikalność elektryczna próbek olejów napędowych w dziedzinie częstotliwości
Fig. 3. Frequency spectra of diesel fuels samples' dielectric constant

Względną przenikalność elektryczną badanych próbek w funkcji częstotliwości przedstawiono na rys. 3. Zauważalny jest rozrzut wartości dla niższych częstotliwości (<10 Hz), jednak dla pozostałych punktów pomiarowych wszystkie badane próbki cechowały się bardzo zbliżonymi wartościami. Otrzymane charakterystyki trudno uznać za spodziewane, mając na względzie bardziej różniące się od siebie wyniki, przedstawione wcześniej na rys. 1 i 2. Wspomniany rozrzut wyników obliczeń względnej przenikalności elektrycznej przy niższych częstotliwościach pomiarowych jest spowodowany kilkoma zjawiskami. Można do nich zaliczyć trudne warunki pracy układu pomiarowego, to jest bardzo duże wartości mierzonego modułu impedancji (rzędu gigaomów) oraz zachodzące w próbkach reakcje elektrochemiczne, które nie zostały uwzględnione w elektrycznym układzie zastępczym próbek.

Możliwe jest, że różnego rodzaju dodatkowe substancje znajdujące się w paliwach typu premium znacząco zmieniają ich rezy-

stywność (rys. 2), lecz w bardzo małym stopniu przenikalność elektryczną (rys. 3). Jednak bez znajomości dokładnego składu olejów napędowych niemożliwe jest jednoznaczne potwierdzenie takiego wniosku.

6. Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników wstępnych badań można stwierdzić, że zastosowany system pomiarowy do spektroskopii impedancyjnej jak i użyta procedura umożliwiła pomiar impedancji oraz przenikalności elektrycznej olejów napędowych. W pracy założono, że żadna z próbek paliw nie była domieszkowana substancjami szkodliwymi dla silników, jak również, że każda z nich w pełni spełniała normę PN-EN 590 dotyczącą jakości olejów napędowych. Przebadano paliwa pochodzące od pięciu różnych dostawców. Różnice w elektrycznych właściwościach próbek są dobrze widoczne na wykresach przedstawiających ich impedancję. Wartości względnej przenikalności elektrycznej próbek są jednak bardzo zbliżone do siebie.

Użyty w pracy stosunkowo wąski zakres częstotliwości pomiarowych okazał się być wystarczający do uzyskania jednoznacznych wyników pomiarów, jednak w przyszłych badaniach mógłby być rozszerzony lub przesunięty w stronę wyższych częstotliwości. Pomiar przenikalności elektrycznej przy niskich częstotliwościach (<10 Hz) może nie dawać istotnych informacji z racji zachodzących niepożądanych zjawisk elektrochemicznych, które mają wpływ na otrzymywane wyniki.

Dalsza analiza przydatności dielektrometrii w badaniach olejów napędowych zależeć będzie od głównego celu badań tą metodą. Możliwość wykrycia lub oznaczenia substancji szkodliwej dla silników zależeć będzie od własnej względnej przenikalności elektrycznej danej substancji. Jeżeli miałyby się znacząco różnić od wartości przenikalności ON, mogłoby się okazać, że brak powtarzalności (jednego wzorca) olejów napędowych, jak i różnorodność dodawanych substancji uszlachetniających nie mają aż tak dużego znaczenia, jakie miałyby w przypadku analiz opierających się na badaniu rezystywności olejów.

Kontynuacja badań powinna pozwolić na dokładniejsze określenie ograniczeń oraz możliwych obszarów zastosowania dielektrometrii w pomiarach właściwości olejów napędowych. Do zbadania pozostaje wpływ temperatury oleju napędowego na wyniki pomiarów jego impedancji. Możliwe jest również użycie innych elektrycznych układów zastępczych, w celu dokładniejszego wyznaczenia pojemności celki pomiarowej, a ostatecznie względnej przenikalności elektrycznej oleju.

7. Literatura

- [1] Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Toxicological profile for fuel oils [online]. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 1995 [dostęp 25-03-2014]. Dostępny w internecie: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp75-c3.pdf>
- [2] De Souza J.E., Scherer M.D., Cáceres J.A.S., Caires A.R.L., M'Peko J.C.: A close dielectric spectroscopic analysis of diesel/biodiesel blends and potential dielectric approaches for biodiesel content assessment. *Fuel*, vol. 105, s. 705-710, 2013.
- [3] Macioszek Ł.: Badanie elektrod o zwiększonej pojemności elektrycznej w spektroskopii impedancyjnej cieczy słaboprzewodzących. *PAK*, vol. 60, s. 176-178, 2014.
- [4] Berčík J., Bustín D., Čerňák J., Garaj J., Štefanec J., Traiter M.: *Fizyczne i fizykochemiczne metody analizy*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1981.
- [5] Barsoukov E., Macdonald J. R.: *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [6] Jong H. J., Songhun Y., Bok H. K., Yong-Ho J., Seung M. O.: Complex Capacitance Analysis on Leakage Current Appearing in Electric Double-layer Capacitor Carbon Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, s. 1418-1422, 2005.