

**Badania właściwości fizykochemicznych
oleju napędowego domieszkowanego olejem
pirolitycznym z recyklingu opon**

Pod redakcją Leszka Chybowskiego

W niniejszej pracy przedstawiono rezultaty realizacji badań prowadzonych w Politechnice Morskiej w Szczecinie we współpracy z Zachodniopomorskim Uniwersytetem Technologicznym w Szczecinie oraz Politechniką Koszalińską.

Autorzy:

Politechnika Morska w Szczecinie:

*prof. dr hab. inż. **Leszek Chybowski*** – rozdziały: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7
*dr inż. **Marcin Szczepanek*** – rozdziały: 1, 3, 4, 5, 6, 7
*dr inż. **Piotr Brożek*** – rozdziały: 1, 3, 4, 5, 7
*dr inż. **Tomasz Pusty*** – rozdziały: 1, 3, 5, 7



Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny:

*dr hab. inż. **Robert Pelech**, prof. ZUT* – rozdziały: 3, 4, 5, 7



Politechnika Koszalińska:

*dr hab. inż. **Iwona Michalska-Požoga**, prof. PK* – rozdziały: 4, 6, 7



**Badania właściwości fizykochemicznych
oleju napędowego domieszkowanego olejem
pirolitycznym z recyklingu opon**

Pod redakcją Leszka Chybowskiego

**Wydawnictwo Naukowe Politechniki Morskiej w Szczecinie
Szczecin 2025**

**Leszek Chybowski, Marcin Szczepanek, Piotr Brożek, Tomasz Pusty,
Robert Pelech, Iwona Michalska-Požoga**

***Badania właściwości fizykochemicznych oleju napędowego
domieszkowanego olejem pirolitycznym z recyklingu opon***

Recenzenci:

dr hab. inż. Jerzy Herdzik, prof. UMG

dr hab. inż. Wojciech Konicki, prof. PM

Redaktor naukowy:

prof. dr hab. inż. Leszek Chybowski

Opracowanie wydawnicze:

Paulina Mańkowska

Skład komputerowy:

Irena Hajdasz

Projekt okładki:

Tomasz Kwiatkowski

© Copyright by the Authors & Politechnika Morska w Szczecinie, 2025

Publikacja jest dostępna na licencji Creative Commons Uznanie autorstwa –
Użycie niekomercyjne 4.0 Międzynarodowa Polska. Treść licencji dostępna jest
na stronie <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/pl/>



ISBN 978-83-64434-67-9

e-ISBN 978-83-64434-68-6

Wydawnictwo Naukowe Politechniki Morskiej w Szczecinie
70-506 Szczecin, ul. T. Starzyńskiego 8, www.wydawnictwo.pm.szczecin.pl

Wydanie I. Nakład 200 egz. Format B5. Objętość 12,5 ark. wyd.

Druk: PHU Olejnik – Piotr Olejnik, z siedzibą w Warszawie,
ul. E. Szwankowskiego 2/3

SPIS TREŚCI

Wykaz ważniejszych oznaczeń	7
Wstęp	11
1. Wykorzystanie paliw porecyklingowych z opon	13
2. Podstawowe właściwości paliw wpływające na ich użyteczność	21
2.1. Właściwości reologiczne	21
2.2. Lotność paliw	23
2.3. Właściwości zapłonowe i energetyczne paliw	24
2.4. Wpływ badanych paliw na zużycie elementów silnika	26
3. Paliwa wykorzystane w eksperymencie	31
4. Metodyka badań	35
4.1. Właściwości fizykochemiczne badanych paliw	35
4.2. Mieszanina oleju pirolitycznego z olejem napędowym jako paliwo dla silnika o zapłonie samoczynnym	38
5. Badania właściwości fizykochemicznych paliw	43
5.1. Właściwości reologiczne badanych paliw	43
5.2. Lotność badanych paliw	51
5.3. Właściwości energetyczne i zapłonowe badanych paliw	54
5.4. Wpływ badanych paliw na procesy zużycia elementów maszyn	58
6. Badania silnikowe paliwa z dodatkiem oleju pirolitycznego	67
6.1. Energetyczne parametry pracy silnika	67
6.2. Emisja wybranych związków w spalinach	69
7. Zakończenie	77
7.1. Ocena właściwości badanych paliw w świetle przepisów	77
7.2. Wnioski z badań silnikowych i emisji	80
7.3. Kierunki dalszych badań	81

Załączniki	83
A1. Analiza chromatograficzna składu frakcyjnego wykorzystanego oleju napędowego	83
A2. Analiza chromatograficzna składu frakcyjnego wykorzystanego oleju pirolitycznego	84
A3. Skład chemiczny wykorzystanego oleju pirolitycznego	86
Spis rysunków	87
Spis tabel	89
Piśmiennictwo cytowane	91
Streszczenie	99
Abstract	101

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

- CCI* – obliczeniowy wskaźnik cetanowy (ang. *calculated cetane index*)
- CII* – wskaźnik intensywności emisji CO₂ (ang. *carbon intensity indicator*)
- CN* – liczba cetanowa (ang. *cetane number*)
- CO – monotlenek węgla
- CO₂ – dwutlenek węgla
- C_{RF}* – procentowy udział masowy oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym (% wag.)
- C_S* – zawartość siarki (% wag.)
- C_w* – zawartość wody (% wag.)
- D100 – czysty olej napędowy bez dodatku FAME
- D90+RF10 – mieszanina: 90% wag. oleju napędowego + 10% wag. oleju pirolitycznego
- DCN* – pochodna liczba cetanowa (ang. *derived cetane number*)
- EEDI* – projektowy wskaźnik efektywności energetycznej (ang. *Energy efficiency design index*)
- EEXI* – wskaźnik efektywności energetycznej istniejących statków (ang. *Energy efficiency existing ship index*)
- EPA – amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (ang. *U.S. Environmental Protection Agency*)
- FAME – estry metylowe kwasów tłuszczowych (ang. *fatty acid methyl esters*)
- GUM – Poradnik wyrażania niepewności pomiarowej (ang. *Guide to the expression of uncertainty in measurement*)
- H* – lepkość kinematyczna oleju hipotetycznego w 100 °C równa lepkości kinematycznej badanego oleju w 100 °C dla oleju hipotetycznego o *VI* = 100
- HC – węglowodory (oznaczenie ogólne)
- IEA – Międzynarodowa Agencja Energetyczna (ang. *International Energy Agency*)
- IMO – Międzynarodowa Organizacja Morska (ang. *International Maritime Organization*)
- ISO-F- DFA, DFB, DFZ, DMA, DMB, DMZ – kategorie okrętowych paliw destylacyjnych wyspecyfikowane w normie ISO 8217:2024

- L – lepkość kinematyczna kinematyczną oleju hipotetycznego w 100 °C równa lepkości kinematycznej badanego oleju w 100 °C dla oleju hipotetycznego o $VI = 0$
- LNG – skroplony gaz ziemny (*Liquified Natural Gas*)
- MARPOL – Międzynarodowa konwencja o zapobieganiu zanieczyszczaniu morza przez statki
- m_{DO} – masa oleju napędowego D100 (g)
- m_{RF} – masa oleju pirolitycznego RF (g)
- NO_x – zbiorcze oznaczenie tlenków azotu w spalinach ujmujące NO i NO_2
- ON – olej napędowy (ang. *diesel oil*)
- p – poziom ufności
- RF – olej pirolityczny (ang. *recycled fuel*)
- R_T – czas retencji (min)
- SO_x – zbiorcze oznaczenie tlenków siarki w spalinach ujmujące SO_2 i SO_3
- t – temperatura względna (°C)
- T – temperatura bezwzględna (K)
- $t_{10}, t_{50}, t_{90}, t_{95}$ – temperatura oddestylowania odpowiednio 10%, 50%, 90% i 95% objętości paliwa (°C)
- t_w – temperatura wrzenia (°C)
- t_{CFPP} – temperatura blokady zimnego filtra (ang. *cold filter plugging point*) (°C)
- t_{CP} – temperatura mętnienia (*Cloud Point*) (°C)
- t_{exh} – temperatura spalin na odpływie z cylindra (ang. *exhaust gas temperature*) (°C)
- t_{FP} – temperatura zapłonu (ang. *flash point*) (°C)
- t_{IBP} – początkowa temperatura wrzenia (ang. *initial boiling point*) (°C)
- t_{PP} – temperatura płynięcia (ang. *pour point*) (°C)
- TVI – temperaturowy wskaźnik lotności (ang. *temperature volatility index*)
- $u_B(C_{RF})$ – niepewność standardowa typu B udziału masowego oleju pirolitycznego w mieszaninie
- u_m – niepewność standardowa typu B wyznaczonej masy paliwa
- u_s – niepewność standardowa typu B udziału masowego paliwa w mieszaninie
- $u(r)$ – niepewność złożona powtarzalności wskazań wagi
- $u(\delta)$ – niepewność wyznaczenia błędu wskazań wagi
- ONZ – Organizacja Narodów Zjednoczonych
- OZE – odnawialne źródła energii
- PA – poliamidy
- PE – polietylen
- PM – cząstki stałe, pył zawieszony w powietrzu (ang. *particulate matter*)
- $PM_{2,5}$ – cząstki stałe o średnicy nieprzekraczającej 2,5 μm
- PM_{10} – cząstki stałe o średnicy nieprzekraczającej 10 μm

PP	– polipropylen
UE	– Unia Europejska
USLD	– olej napędowy o ultraniskiej zawartości siarki wynoszącej $< 0,1\%$ wag. (ang. <i>ultra-low sulfur diesel</i>)
VI	– wskaźnik lepkości (ang. <i>viscosity index</i>)
VOC	– lotne związki organiczne (ang. <i>volatile organic compounds</i>)
W	– dolna wartość opałowa paliwa (MJ/kg)
WHO	– Światowa Organizacja Zdrowia (ang. <i>World Health Organization</i>)
$WS_{1,4}$	– marność (średnia średnica śladu zużycia przy ciśnieniu 1,4 kPa)
X	– zawartość pierwiastków (ppm)
X_A	– pozostałość po spopieleniu (% wag.)
X_{CR}	– pozostałość po koksowaniu z 10% pozostałości destylacyjnej (% wag.)
X_S	– osad całkowity przy filtracji na gorąco (% wag.)
X_{VD}	– objętość cieczy po oddestylowaniu składników odparowujących (% wag.)
ε	– współczynnik temperaturowej zmiany gęstości ($\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot ^\circ\text{C})$)
δ	– błąd wskazań wagi (g)
η_t	– lepkość dynamiczna ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)
ν	– lepkość kinematyczna (mm^2/s)
ν_{40}	– lepkość kinematyczna w temperaturze $40\text{ }^\circ\text{C}$ (mm^2/s)
ν_{100}	– lepkość kinematyczna w temperaturze $100\text{ }^\circ\text{C}$ (mm^2/s)
ρ	– gęstość (kg/m^3)
ρ_{15}	– gęstość w temperaturze $15\text{ }^\circ\text{C}$ (kg/m^3)

WSTĘP

W obliczu globalnych wyzwań związanych z ochroną środowiska, rosnącymi kosztami paliw kopalnych oraz koniecznością wdrażania zrównoważonych technologii, poszukiwanie alternatywnych źródeł energii staje się jednym z kluczowych zagadnień współczesnej energetyki. Wśród wielu rozwiązań coraz większe znaczenie zyskuje wykorzystanie odpadów, w tym odpadów opon jako surowca energetycznego.

Dynamiczne przemiany zachodzące w przemyśle motoryzacyjnym, energetyce i transporcie morskim, a także zmiany regulacji dotyczących gospodarki odpadami sprawiają, że paliwa porecyklingowe, takie jak olej pirolityczny z opon, stają się istotnym elementem rozważań nad alternatywą dla tradycyjnych paliw kopalnych. Jednocześnie ich zastosowanie zarówno jako samodzielnych nośników energii, jak i domieszek do innych paliw, wiąże się z szeregiem wyzwań dotyczących składu i właściwości tych substancji, które mogą wpływać na działanie silników oraz oddziaływać na środowisko naturalne.

Przesłanką do podjęcia badań opisanych w niniejszej pracy było założenie, że zrozumienie potencjału paliw porecyklingowych z opon, w kontekście ich użyteczności, wpływu na procesy spalania oraz eksploatację silników, jest kluczowe nie tylko z punktu widzenia efektywności energetycznej, lecz także w aspekcie ochrony środowiska. Stanowi to podstawę dalszego rozwoju tej technologii i jej wdrażania w praktyce przemysłowej.

Praca została przygotowana pod moją redakcją i stanowi efekt badań zrealizowanych w latach 2024–2025 przez zespół naukowców z Politechniki Morskiej w Szczecinie, Politechniki Koszalińskiej oraz Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. W skład zespołu badawczego weszli: dr inż. Piotr Brożek, dr hab. inż. Iwona Michalska-Požoga, prof. PK, dr inż. Marcin Szczepanek, dr hab. inż. Robert Pelech, prof. ZUT, dr inż. Tomasz Pusty oraz moja osoba. Wymienieni badacze są jednocześnie współautorami niniejszej monografii.

Wybrane zagadnienia przedstawiono wcześniej w czterech anglojęzycznych publikacjach naukowych opublikowanych na łamach czasopisma *Energies* (DOI: 10.3390/en18040860; 10.3390/en18081993; 10.3390/en18051057; 10.3390/en18102621). Niniejsza książka stanowi więc próbę kompleksowego ujęcia problematyki wykorzystania paliw uzyskiwanych z recyklingu opon, z uwzględnieniem ich właściwości fizykochemicznych, wpływu na pracę silników

spalinowych oraz oddziaływania na środowisko. W zwartej formie przedstawiono wyniki badań dotyczących charakterystyki paliw domieszkowanych olejem pirolitycznym zarówno pod względem ich właściwości technicznych, jak i eksploatacyjnych.

Prezentowane w książce wyniki badań dotyczące mieszanin paliw z dodatkiem oleju pirolitycznego stanowią wkład autorów w rozwój technologii paliw alternatywnych. Wyrażamy nadzieję, że uzyskane rezultaty przyczynią się do opracowania optymalnych składów paliw domieszkowanych olejem pirolitycznym, które będą spełniały wymagania normatywne w zakresie składu i właściwości paliw stosowanych obecnie w silnikach pojazdów transportowych oraz maszynach energetycznych.

Książka składa się z siedmiu rozdziałów. W pierwszych częściach przedstawiono podstawowe zagadnienia dotyczące paliw porecyklingowych jako źródeł energii oraz szczegółową charakterystykę analizowanych paliw i zastosowaną metodykę badań. Kolejne rozdziały zawierają wyniki analiz właściwości fizykochemicznych, obejmujących m.in. parametry reologiczne, lotność, właściwości energetyczne i zapłonowe oraz wpływ paliw na zużycie elementów maszyn. W dalszej części zaprezentowano wyniki badań stanowiskowych przeprowadzonych na hamowni silnikowej, obejmujących parametry energetyczne silnika o zapłonie samoczynnym oraz skład emitowanych spalin. Pracę kończy podsumowanie, w którym przedstawiono najważniejsze wnioski oraz propozycje dalszych kierunków badań.

W imieniu własnym oraz całego zespołu autorskiego składam serdeczne podziękowania osobom, które wspierały zespół badawczy od strony technicznej i organizacyjnej. Szczególne podziękowania kieruję do profesorów Oleha Klyusa z Politechniki Morskiej w Szczecinie oraz Waldemara Kuczyńskiego z Politechniki Koszalińskiej oraz dr. inż. Magdy Szmukały i pani Barbary Żurańskiej z Centrum Badania Paliw, Cieczy Roboczych i Ochrony Środowiska Politechniki Morskiej w Szczecinie. Dziękuję również Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wsparcie finansowe badań będących przedmiotem niniejszej monografii. Wyrazy wdzięczności kieruję także do Recenzentów – Profesorów Jerzego Herdzika oraz Wojciecha Konickiego – za cenne uwagi, które w istotny sposób przyczyniły się do podniesienia jakości niniejszej pracy.

prof. dr hab. inż. Leszek Chybowski

1. WYKORZYSTANIE PALIW PORECYKLINGOWYCH Z OPON

Kryzys energetyczny oraz postępująca degradacja środowiska naturalnego stanowią obecnie dwa z najistotniejszych wyzwań cywilizacyjnych XXI wieku. Ich źródłem jest przede wszystkim rosnąca populacja, szybka urbanizacja oraz intensywna industrializacja, które prowadzą do gwałtownego wzrostu zapotrzebowania na energię, surowce i dobra konsumpcyjne. W 2023 roku liczba ludności na świecie przekroczyła 8 miliardów, a prognozy ONZ wskazują, że do 2050 roku osiągnie poziom 9,7 miliarda [1]. Oznacza to wzrost globalnego popytu na energię o co najmniej 25–30% w stosunku do poziomu z roku 2020 [2].

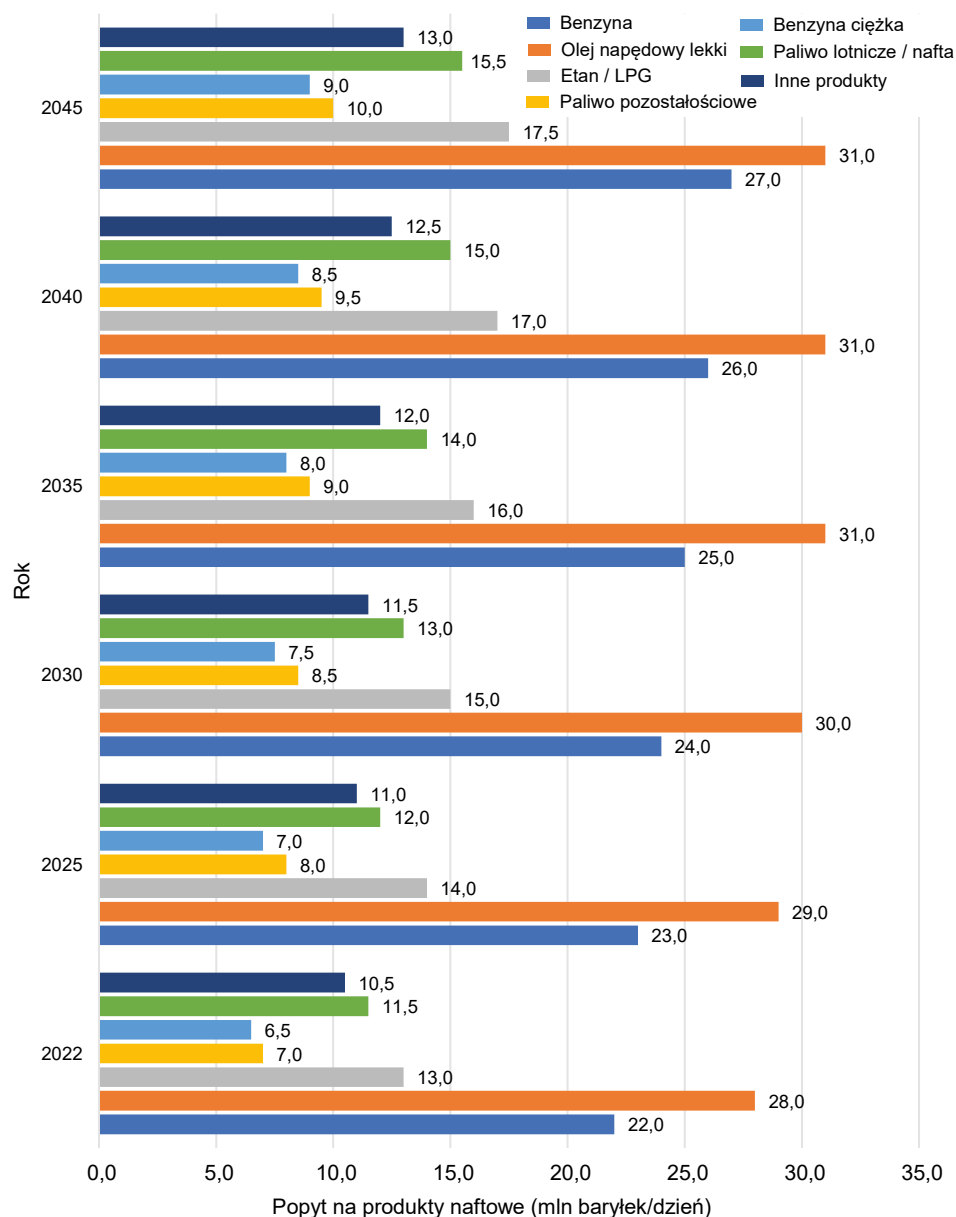
Współczesny model rozwoju gospodarczo-technologicznego, mimo licznych postulatów dekarbonizacji, pozostaje w znacznym stopniu oparty na eksploatacji paliw kopalnych – ropy naftowej, gazu ziemnego oraz węgla. Według danych Międzynarodowej Agencji Energetycznej (IEA), surowce te odpowiadają łącznie za około 88% światowej produkcji energii pierwotnej, podczas gdy udział odnawialnych źródeł energii (OZE) – mimo systematycznego wzrostu – nie przekracza 12% [3]. Sektor transportowy, przemysł ciężki i energetyka ciepła pozostają kluczowymi odbiorcami energii pochodzącej z paliw kopalnych, przy czym transport drogowy i morski są w ponad 95% uzależnione od produktów ropopochodnych [4].

Taka struktura produkcji i konsumpcji energii według kryterium nośników energii powoduje, że emisje gazów cieplarnianych utrzymują się na rekordowo wysokim poziomie. W 2023 roku globalna emisja CO₂ związana z wytwarzaniem energii przekroczyła 37,4 miliarda ton, co stanowi wzrost o 1,1% w stosunku do roku poprzedniego [5]. Około 75% całkowitej emisji CO₂ pochodzi bezpośrednio ze spalania paliw kopalnych. W efekcie obserwujemy przyspieszenie procesów klimatycznych – wzrost średniej temperatury globalnej, topnienie lodowców, podnoszenie się poziomu mórz oraz zakwaszanie oceanów [6].

Wzrost zapotrzebowania na paliwa ciekłe

Pomimo dynamicznego rozwoju sektora OZE, prognozy nie pozostawiają wątpliwości, że zapotrzebowanie na paliwa ciekłe, w tym olej napędowy (ON), nadal będzie rosło. Według prognozy IEA „World Energy Outlook 2023”, w okresie 2022–2035 popyt na paliwa destylacyjne w sektorze transportowym wzrośnie

o około 3 miliony baryłek dziennie, co odpowiada przyrostowi o ponad 10% w stosunku do poziomu bazowego z 2022 roku (rys. 1.1). Wynika to z utrzymującego się rozwoju transportu towarowego, zwłaszcza morskiego i lądowego, w gospodarkach azjatyckich i afrykańskich, gdzie tempo modernizacji floty i infrastruktury paliw alternatywnych jest ograniczone.



Rys. 1.1. Prognozowane zapotrzebowanie na paliwa ropopochodne w latach 2022–2045 [7]

Warto zauważyć, że transport morski – odpowiedzialny za ponad 80% globalnego handlu towarowego – zużywa rocznie około 300 milionów ton paliw, głównie pochodzenia ropopochodnego [8]. Pomimo wprowadzenia przez Międzynarodową Organizację Morską (IMO) regulacji ograniczających zawartość siarki (MARPOL Annex VI, Sulphur Cap 2020) oraz wdrażania wskaźników oceny emisyjności *CII*, *EEDI* i *EEXI*, całkowity poziom emisji CO₂ z żeglugi wciąż przekracza 900 milionów ton rocznie [7].

Skutki środowiskowe i społeczne

Rosnące zużycie paliw kopalnych prowadzi do szeregu negatywnych konsekwencji środowiskowych i zdrowotnych. Oprócz emisji CO₂ i CH₄ (głównych gazów cieplarnianych), spalanie paliw kopalnych generuje tlenki siarki (SO_x), tlenki azotu (NO_x), cząstki stałe (PM_{2,5}, PM₁₀) oraz lotne związki organiczne (VOC). Zanieczyszczenia te przyczyniają się do zakwaszania gleb i wód, degradacji ekosystemów, smogu fotochemicznego i wzrostu liczby chorób układu oddechowego w populacjach miejskich [9].

Według raportu WHO w 2023 roku ponad 99% światowej populacji żyje na obszarach, gdzie dopuszczalne normy jakości powietrza są przekraczane, a zanieczyszczenia powietrza odpowiadają za około 6,7 miliona zgonów rocznie [10]. W wymiarze ekonomicznym skutki te przekładają się na rosnące koszty zdrowotne, straty produktywności i pogłębiające się nierówności społeczne.

Alternatywne źródła energii

W odpowiedzi na narastający kryzys środowiskowo-energetyczny, coraz większy nacisk kładzie się na rozwój technologii nisko- i zeroemisyjnych. Odnawialne źródła energii (energia wiatrowa, słoneczna, wodna, geotermalna oraz biomasa) są postrzegane jako podstawowy filar transformacji energetycznej. W latach 2010–2023 udział OZE w globalnej generacji energii elektrycznej wzrósł z 20% do ponad 30%, a moc zainstalowana elektrowni fotowoltaicznych przekroczyła 1100 GW [11].

Równocześnie coraz większe znaczenie zyskują technologie odzysku energii z odpadów oraz recykling materiałowy i chemiczny. W kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym (ang. *circular economy*) odpady polimerowe – w szczególności poliolefiny (PP, PE) i poliamidy (PA) – mogą być traktowane jako alternatywne źródło surowca do produkcji paliw i komponentów chemicznych. Procesy takie jak piroliza termiczna, hydrokraking czy reforming parowy pozwalają na konwersję makrocząsteczek tworzyw w frakcje węglowodorowe o składzie zbliżonym do konwencjonalnych paliw. Uzyskane produkty – po odpowiednim

oczyszczeniu i uszlachetnieniu – mogą stanowić komponenty mieszanin paliwowych spełniających normy ISO 8217:2024 [12] lub PN-EN 590:2022-08 [13].

Znaczenie recyklingu i OZE

Rozwój recyklingu chemicznego i energetycznego oraz integracja tych procesów z odnawialnymi źródłami energii stanowią kluczowy kierunek działań zmierzających do ograniczenia uzależnienia od paliw kopalnych. Wdrażanie takich rozwiązań umożliwia nie tylko redukcję emisji gazów cieplarnianych, ale również zwiększenie odporności gospodarki na wahania cen surowców energetycznych oraz poprawę bezpieczeństwa energetycznego.

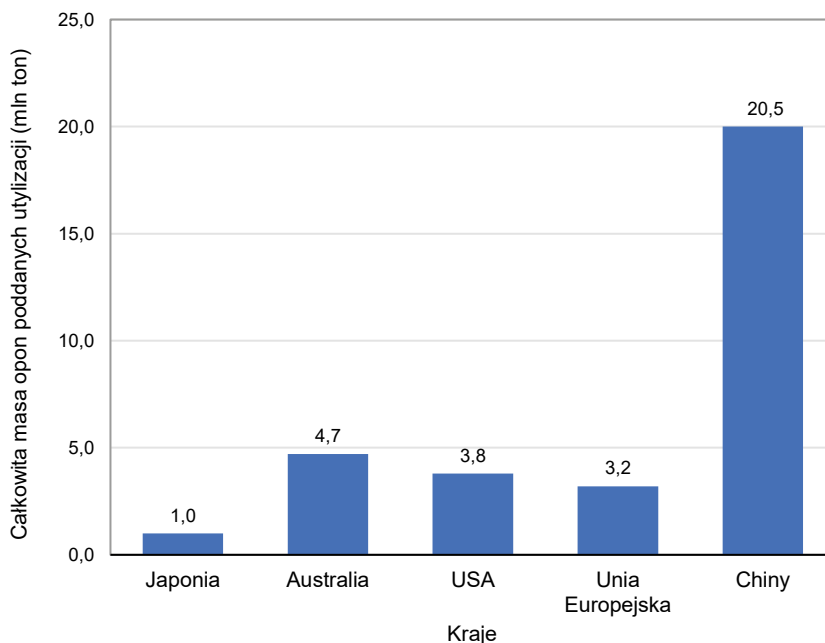
W perspektywie roku 2050 udział energii odnawialnej w globalnym bilansie energetycznym może wzrosnąć do 60–70%, pod warunkiem utrzymania obecnego tempa inwestycji i postępu technologicznego [14]. Jednocześnie recykling odpadów z tworzyw sztucznych, połączony z odzyskiem energii w postaci paliw syntetycznych (bioLNG, biometanol, olej pirolityczny), może odegrać kluczową rolę w zapewnieniu zrównoważonego rozwoju przemysłu chemicznego i transportowego.

W tym kontekście termin „waste-to-energy” stał się preferowanym sposobem radzenia sobie z problemami ekonomicznymi i ekologicznymi.

Największą skalę zagospodarowania odpadów oponowych obserwuje się w Chinach, gdzie masa utylizowanych opon przekracza 20 mln ton rocznie. Dla porównania, w USA i Australii wartości te wynoszą odpowiednio około 4 mln ton i 4,5 mln ton. W Unii Europejskiej masa ta jest niższa (ok. 3 mln ton), natomiast w Japonii zaledwie około 1 mln ton. Dane te wskazują na istotne zróżnicowanie geograficzne w skali problemu i podkreślają globalny charakter wyzwania, jakim jest zagospodarowanie zużytych opon. (rys. 1.2).

Globalnie, każdego roku około 1,3–1,5 miliarda opon osiąga koniec swojego cyklu życia, z czego do 64% jest składowanych na wysypiskach lub nielegalnie porzucanych [14–18].

Rocznie powstaje około 1,5 miliarda zużytych opon, z czego około 5 milionów ton znajduje się w Europie, Japonii i USA [19]. Opony są odporne na degradację biologiczną i termiczną, co wynika z procesu wulkanizacji, któremu poddawana jest mieszanina kauczuku naturalnego i syntetycznego. Po wulkanizacji opony zyskują trójwymiarową, usieciowaną strukturę chemiczną, co znacząco utrudnia ich biodegradację i fotochemiczne rozkładanie w warunkach naturalnych. Składowanie opon wiąże się z wysokim zagrożeniem pożarowym, a ich pożary są wyjątkowo trudne do ugaszenia i powodują emisję toksycznych związków do atmosfery, będących produktami spalania tworzyw sztucznych. W związku z tym większość rozwiniętych krajów ograniczyła możliwości składowania opon na wysypiskach [19–22].



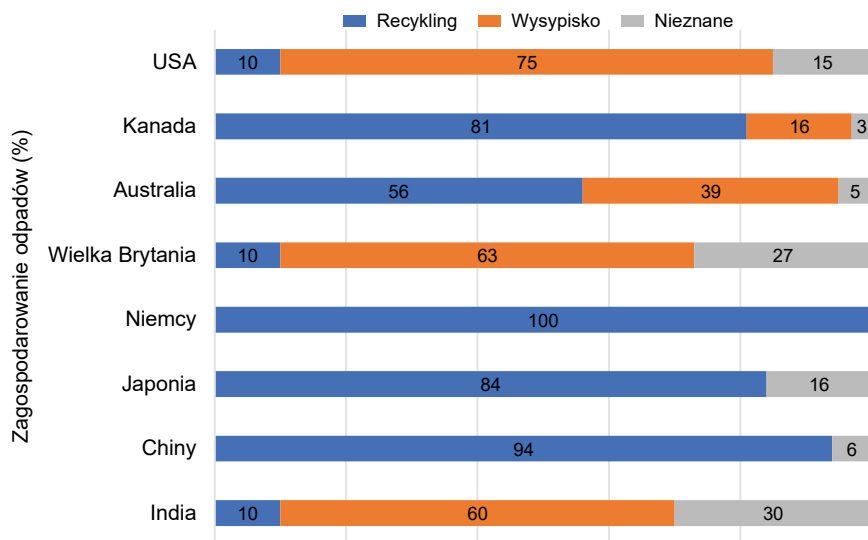
Rys. 1.2. Jednostkowa masa opon poddanych utylizacji w różnych krajach [11]

Skład opon pozostaje w dużej mierze stały, co pozwala na ich klasyfikację według następujących masowych proporcji: kauczuk naturalny (20–25%), kauczuk butadienowo-styrenowy (30–50%), kauczuk butylowy (do 30%), sadza (około 30%), siarka (1–2,5%) oraz niewielkie ilości dodatków organicznych i nieorganicznych, zależnie od producenta i przeznaczenia opony [11, 15, 23].

Niewłaściwe przetwarzanie zużytych opon może prowadzić do poważnego zanieczyszczenia środowiska. Składowanie lub nielegalne porzucanie opon zanieczyszcza gleby i źródła wody, ponieważ guma może rozkładać się przez setki lat. Akumulacja opon sprzyja rozmnażaniu się komarów, przenoszeniu chorób oraz stanowi źródło zagrożenia pożarowego, co prowadzi do poważnych zanieczyszczeń i zagrożeń dla zdrowia ludzkiego [24–27].

Na rysunku 1.3 przedstawiono udział trzech głównych sposobów zagospodarowania odpadów oponowych: recyklingu, składowania na wysypiskach oraz metod nieznanymi lub trudnych do sklasyfikowania. Z danych wynika, że najwyższy poziom recyklingu osiągają Niemcy (100%), Chiny (94%) i Japonia (84%), co świadczy o rozwiniętej infrastrukturze technologicznej oraz rygorystycznych regulacjach środowiskowych. Wysoki udział recyklingu notuje także Kanada (81%).

Odminną sytuację obserwuje się w USA, Wielkiej Brytanii i Indiach, gdzie dominującą metodą pozostaje składowanie na wysypiskach (odpowiednio 75%, 63% i 60%). W Australii struktura jest bardziej zrównoważona, przy czym recykling stanowi 56%, a składowanie – 39%.



Rys. 1.3. Wykorzystanie opon zużytych w różnych krajach w 2021 roku [28]

Dane te wskazują na duże zróżnicowanie regionalne w podejściu do gospodarki odpadami oponowymi. Kraje rozwinięte o wysokim stopniu recyklingu (Niemcy, Japonia, Chiny) mogą stanowić punkt odniesienia dla regionów, w których nadal dominuje składowanie.

Zużyte opony są zazwyczaj usuwane poprzez składowanie na wysypiskach lub spalanie. Z uwagi na ograniczoną przestrzeń na wysypiskach oraz ryzyko dużych pożarów w magazynach, te metody są coraz bardziej ograniczane. Ponadto, toksyczne produkty spalania opon powodują poważne zanieczyszczenie środowiska. Chociaż opony są przetwarzane również poprzez mielenie lub inne metody recyklingu, te alternatywy mają swoje wady i ograniczenia. Na przykład, zawartość chloru w oponach prowadzi do emisji dioksyn i furanów – toksycznych substancji chemicznych powstających podczas ich spalania. Bezpośrednie spalanie uwalnia również dioksyne, policykliczne węglowodory aromatyczne oraz lotne toksyczne zanieczyszczenia [29].

Obecnie główne metody przetwarzania zużytych opon to: bezpośrednie wykorzystanie, składowanie, spalanie, renowacja starych opon, odzyskiwanie gumy oraz piroliza [18, 30, 31]. W ostatniej dekadzie piroliza zużytych opon zyskała na popularności ze względu na efektywne i przyjazne dla środowiska odzyskiwanie energii oraz substancji organicznych z odpadów. W dziedzinie „waste-to-energy” piroliza odpadów stałych była intensywnie badana. Różnorodne surowce, takie jak drewno, odpady rolnicze, a ostatnio także mikroalgi, przetwarzano na biopaliwo ciekłe poprzez proces pirolizy o wysokiej wydajności [32–35].

Piroliza może całkowicie przetworzyć dużą ilość odpadów gumowych, jednocześnie uzyskując produkty o wysokiej wartości, takie jak olej pirolityczny,

sadza oraz gaz paliwowy o wysokiej wartości opałowej. Metoda ta jest uważana za obiecującą z punktu widzenia ochrony środowiska oraz korzyści ekonomicznych [36].

W przypadku zużytych opon proces pirolizy polega na podgrzaniu materiału do określonej temperatury, co inicjuje rozkład długich łańcuchów molekularnych na krótsze, ostatecznie prowadząc do uzyskania trzech głównych produktów: oleju pirolitycznego (RF), gazu pirolitycznego i sadzy pirolitycznej [37]. Otrzymuje się wysoki udział oleju, który może być wykorzystany jako paliwo, a także gaz o wysokiej wartości opałowej, który może być używany jako paliwo w procesie, oraz resztkowy węgiel, który może być zastosowany jako paliwo bezdymne, sadza lub węgiel aktywny [38].

Taki olej może być wykorzystany jako dodatek do oleju napędowego, jednak aby móc go stosować w tej formie, należy spełnić wymagania określone w obowiązujących aktach prawnych i normach.

Normy dotyczące oleju napędowego zarówno na lądzie, jak i na obszarach morskich, są ściśle regulowane przez różne akty prawne. Na lądzie paliwo musi spełniać standardy jakości określone w Dyrektywie 2009/30/WE, która ustala maksymalną zawartość siarki i inne parametry, oraz w Normie EN 590 [13], która szczegółowo opisuje wymagania jakościowe dla oleju napędowego stosowanego w pojazdach lądowych [39]. Przepisy EPA w USA również nakładają limity na zawartość siarki, określając standardy dla paliw o ultraniskiej zawartości siarki ULSD (ang. *ultra-low sulfur diesel*) [40]. Na obszarach morskich, przepisy wynikające z konwencji MARPOL, zwłaszcza załącznik VI oraz Dyrektywa 2012/33/UE, ustalają surowe limity zawartości siarki w paliwach używanych przez statki, celem ochrony środowiska morskiego [41, 42]. Dodatkowo przepisy Międzynarodowej Organizacji Morskiej (IMO) globalnie regulują jakość paliw morskich, w tym wymogi dla oleju napędowego stosowanego w silnikach okrętowych [43].

2. PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI PALIW WPŁYWAJĄCE NA ICH UŻYTECZNOŚĆ

2.1. Właściwości reologiczne

Jednym z kluczowych parametrów reologicznych paliwa jest gęstość ρ , którą dla każdej analizowanej próbki określono w temperaturach 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 i 100 °C. Gęstość jest właściwością charakteryzującą paliwa ze względu na ich skład węglowodorowy. Ponadto, gęstość jest parametrem wiążącym ze sobą lepkość kinematyczną i lepkość dynamiczną oraz wskaźnikiem wpływającym na wartość napięcia powierzchniowego danej substancji. W eksperymencie zmierzona gęstość umożliwiła ogólną ocenę badanych paliw i posłużyła do wyznaczenia lepkości dynamicznej na podstawie lepkości kinematycznej.

Gęstość ρ_t (kg/m³) każdego z badanych paliw maleje w przybliżeniu liniowo ze wzrostem temperatury i może być określona w danej temperaturze t (°C) względem gęstości referencyjnej ρ_{15} (kg/m³) danej cieczy, którą standardowo zwykle określa się w temperaturze 15 °C [44]. Gęstość w danej temperaturze t można obliczyć zgodnie z zależnością [45]:

$$\rho_t = \rho_{15} - \varepsilon (t - 15) \quad (2.1)$$

gdzie: ε (kg/(m³·°C)) – współczynnik temperaturowej zmiany gęstości cieczy.

Kolejnym analizowanym parametrem była lepkość kinematyczna i dynamiczna. Lepkość charakteryzuje właściwości reologiczne paliwa i jest kluczowym parametrem wpływającym na pompowność paliwa oraz podatność paliwa na tworzenie w cylindrach silników spalinowych mieszaniny palnej z powietrzem o odpowiedniej mikro- i makrostrukturze. W związku z tym paliwa są klasyfikowane w oparciu o zakresy lepkości paliw należących do danej klasy.

W eksperymencie niniejszym lepkość kinematyczną zmierzono bezpośrednio. Pomiaru wykonano w standardowych temperaturach 40 i 100 °C zgodnie z zaleceniami norm [46] oraz dla poszerzenia zakresu najniższą temperaturę zapewnianą przez aparat, czyli 20 °C. Z kolei lepkość dynamiczną η_t (mPa·s) w temperaturze t równej 20, 40 i 100 °C obliczono, jako funkcję lepkości kinematycznej ν_t (mm²/s) w temperaturze t i gęstości ρ_t (kg/m³) danego paliwa w tej temperaturze zgodnie z zależnością:

$$\eta_t = \frac{\nu_t \cdot \rho_t}{1000} \quad (2.2)$$

gdzie: 1000 – współczynnik przeliczeniowy jednostek miary.

Lepkość dynamiczna cieczy maleje ze wzrostem temperatury, co charakteryzowane jest przez równanie Arrheniusa-Guzmana [47]:

$$\eta_t = A \cdot e^{-\frac{\Delta E}{R_c T}} \quad (2.3)$$

gdzie: A – zależna od masy i objętości molowej stała charakterystyczna dla danej cieczy, ΔE – molowa energia aktywacji przepływu lepkiego ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), R_c – stała gazowa Clapeyrona (ok. $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T (K) – temperatura bezwzględna ($T = t + 273,15$).

Wskaźnik lepkości VI (ang. *viscosity index*) jest znormalizowanym (ASTM D2270 [48] i ISO 2909 [49]), arbitralnym, bezwymiarowym parametrem, który charakteryzuje zmienność lepkości cieczy w funkcji zmiany temperatury. Im VI jest wyższy, tym lepkość danej cieczy mniej obniża się ze wzrostem temperatury. Zwykle parametr ten stosowany jest dla olejów smarowych, jednak w związku z brakiem miarodajnych alternatywnych parametrów dla paliw parametr ten został wykorzystany w niniejszym eksperymencie. Pierwotnie wskaźnik VI przyjmował wartości od 0 do 100, natomiast w związku z rozwojem technologii smarowniczych, współczesne oleje smarowe mają wartości VI często większe od 100. To samo dotyczy paliw destylacyjnych. Wskaźnik lepkości jest wyznaczany na podstawie lepkości kinematycznej ν_{40} cieczy w temperaturze 40°C oraz lepkości ν_{100} w temperaturze 100°C , a także lepkości kinematycznej w 40°C dwóch hipotetycznych olejów, które charakteryzują się lepkością kinematyczną w 100°C równą lepkości badanego oleju w 100°C (L – dla oleju hipotetycznego o $VI = 0$ oraz H – dla oleju hipotetycznego o $VI = 100$). Standardowy zakres $0 \leq VI \leq 100$ występuje, gdy $\nu_{40} \geq H$, wówczas wskaźnik liczony zgodnie z zależnością:

$$VI = \frac{L - \nu_{40}}{L - H} \quad (2.4)$$

Natomiast, wartości VI są większe niż 100, gdy $\nu_{40} < H$, wówczas wskaźnik liczony zgodnie z rozszerzoną formułą:

$$VI = 100 + \frac{10^{\left(\frac{\log \log H - \log \log \nu_{40}}{\log \log \nu_{100}} \right)} - 1}{0,00715} \quad (2.5)$$

Normy ASTM D2270 [49] i ISO 2909 [50] zawierają tabele pomocnicze do wyznaczania lepkości hipotetycznych olejów L i H jako funkcji lepkości badanego oleju ν_{100} w temperaturze 100°C . Tabele, te które zaczynają się od wartości $\nu_{100} = 2 \text{ mm}^2/\text{s}$, co może stanowić ograniczenie aplikacji tego wskaźnika dla cieczy, które mają lepkość w temperaturze 100°C mniejszą niż $2 \text{ mm}^2/\text{s}$. Jednak zaawansowane kalkulatory VI , jak np. Anton Paar [51],

umożliwiają wyliczenie VI również dla takich cieczy dzięki zastosowaniu modeli ekstrapolujących. Daje to możliwość wyznaczenia VI również dla paliw destylacyjnych typu olej napędowy oraz mieszanin analizowanych w niniejszym eksperymencie.

Ważnymi wskaźnikami opisującymi właściwości reologiczne paliw są temperatura mętnienia, temperatura płynięcia oraz temperatura blokady zimnego filtra. Ze spadkiem temperatury paliwa część węglowodorów zmienia stan skupienia z ciekłego na stały. W paliwie dochodzi wówczas do wydzielenia się parafin w postaci drobnych i twardych kryształów. Temperatura, w której ma to miejsce nosi nazwę temperatury mętnienia. Im jest ona niższa, tym paliwo zachowuje stan ciekły w niższych temperaturach. Poniżej temperatury mętnienia dochodzi do dalszego zwiększania się wielkości kryształów parafinowych, co może powodować osadzanie się tych składników jako zanieczyszczeń w zbiornikach i rurociągach oraz do ograniczenia przepływu przez elementy instalacji paliwowej silnika np. filtry, co jest zjawiskiem niekorzystnym.

Stosowanym w Europie wskaźnikiem opisującym zachowanie się paliwa w niskich temperaturach jest temperatura blokady zimnego filtra, która jest najniższą temperaturą, w której określona ilość paliwa chłodzona w sposób znormalizowany nie przepływa przez znormalizowany układ filtracyjny złożony z filtra siatkowego o średnicy oczek równej $45\ \mu\text{m}$.

Dalsze obniżanie temperatury skutkuje utratą jego płynności. Najniższa temperatura, w której próbka paliwa zachowuje swoją płynność podczas jej oziębiania w znormalizowanych warunkach nosi nazwę temperatury płynięcia. Jest to temperatura, w której próbka paliwa nie ulega przemieszczeniu przy przechyleniu próbówki badawczej w znormalizowanych warunkach i czasie badania.

Wszystkie wymienione parametry temperaturowe opisujące płynność paliwa w niskich temperaturach określone są zgodnie ze znormalizowanymi procedurami.

2.2. Lotność paliw

Parametry charakteryzujące lotność paliwa wpływają na warunki rozruchu silnika, przebieg spalania oraz skłonność do tworzenia osadów w komorze spalania i układzie wylotowym spalin. Jednym ze wskaźników opisujących lotność paliw jest początkowa temperatura wrzenia t_{IBP} , czyli najniższa temperatura, w której obserwuje się pojawienie się w całej objętości badanej cieczy pęcherzy gazowych będących skutkiem wrzenia najlżejszych frakcji paliwa. Istnieje szereg standardów i wskaźników opisujących lotność paliw [52], w tym bazujących na temperaturach odbioru określonej ilości paliwa podczas destylacji. Często są to udziały równe odpowiednio 10, 50 i 90% obj. paliwa. Wskaźnikiem tego typu

jest temperaturowy wskaźnik lotności (*TVI*), który został wykorzystany w eksperymencie. Wskaźnik *TVI* wyznacza się zgodnie z zależnością [53]:

$$TVI = \frac{t_{10} + t_{50} + t_{90}}{100^{\circ}\text{C}} \quad (2.6)$$

gdzie: t_{10} , t_{50} , t_{90} ($^{\circ}\text{C}$) – temperatury oddestylowania 10, 50 i 90% obj. paliwa.

Jest to bezwymiarowy wskaźnik opisujący odparowalność danego paliwa i im jest on mniejszy, w tym niższej temperaturze odparowuje większa objętość tego paliwa.

2.3. Właściwości zapłonowe i energetyczne paliw

Kolejną analizowaną grupę wskaźników stanowiły parametry charakteryzujące kaloryczność paliwa oraz jego skłonność do zapłonu i samozapłonu. Kolejno określono wartość opałową, temperaturę zapłonu, pochodną liczbę cetanową oraz wskaźnik cetanowy.

Wartość opałowa (wartość opałowa dolna lub użyteczna) to ilość energii wydzielanej na sposób ciepła przy spalaniu jednostki masy lub jednostki objętości paliwa, przy czym przyjmuje się, że spalanie jest całkowite i zupełne, a para wodna zawarta w spalinach nie ulega skropleniu, pomimo że spaliny osiągają temperaturę początkową paliwa. Sposób wyznaczania tego wskaźnika opisuje standard PN-C-04062:2018-05 [54]. Autorzy analizowali zagadnienia związane z właściwościami zapłonowymi oraz wartością opałową mieszanin oleju napędowego z olejem pirolitycznym i przedstawili wyniki cząstkowe w artykule naukowym [55].

Z kolei temperatura zapłonu danej substancji zgodnie z normą PN-EN IEC 60079-10-1:2021-09 [56] to najniższa temperatura cieczy, w której w standardowych warunkach ciecz wytwarza parę w ilości wystarczającej do wytworzenia z powietrzem mieszaniny palnej. Jest to najniższa temperatura próbki analitycznej, skorygowana dla ciśnienia atmosferycznego 101,3 kPa, w której przyłożenie źródła zapłonu spowoduje chwilowe zapalenie pary nad powierzchnią badanej cieczy [57].

Opóźnienie samozapłonu jest określane jako czas pomiędzy rozpyleniem substancji palnej a rozpoczęciem procesu spalania po zajściu samozapłonu [58]. Wskaźnikiem wykorzystywanym w ocenie właściwości samozapłonowych olejów napędowych (paliw dla silników o zapłonie samoczynnym) jest liczba cetanowa *CN*. Ponieważ określenie *CN* wymaga wykorzystania specjalnego silnika badawczego CFR przykładowo zgodnie z normą ASTM D613-23 [59], co jest rozwiązaniem bardzo kosztownym, w praktyce stosuje się szereg wskaźników

zastępczych, takich jak wykorzystanie analizatorów do wyznaczania pochodnej liczby cetanowej *DCN* oraz stosowanie obliczeniowych wskaźników zapłonności *CCI*.

Wskaźniki te interpretowane są analogicznie do *CN*. Przyjmuje się, że dla paliw okrętowych wartość wskaźników powyżej 45 odpowiada bardzo dobrym właściwościom zapłonowym, natomiast poniżej 25 charakteryzuje bardzo złe właściwości samozapłonowe [60].

Wskaźnik *CCI* obliczany jest w oparciu o gęstość i temperaturę lub temperatury pozyskane z krzywej destylacji danego paliwa. Wskaźnik *CCI* może być obliczony z wykorzystaniem równania dwoma lub czterema zmiennymi [61].

Zależność dwuparametrowa na obliczenie wskaźnika cetanowego (*CCI*) została ujęta z standardzie ASTM D976 i ma postać [60]:

$$CCI = 454,74 - 1641,416 \cdot \rho_{15} + 774,74 \cdot \rho_{15}^2 - 0,554 \cdot t_{50} + 97,803 \cdot (\log t_{50})^2 \quad (2.7)$$

gdzie: ρ_{15} (g/cm³) – gęstość w 15 °C, t_{50} (°C) – temperatura odbioru w trakcie destylacji 50% objętości paliwa.

Z kolei zależność czteroparametrowa została przedstawiona w standardzie ASTM D4737 i obejmuje dwie procedury w zależności od rodzaju paliwa sklasyfikowanego według specyfikacji ASTM D975 [62]. Procedurę B dla paliw ujętych Grade No. 2-D S15 oraz procedurę A dla pozostałych paliw. Równanie dla procedury A ma postać [63]:

$$\begin{aligned} CCI = & 45,2 + 0,0892 \cdot (t_{10} - 215) + \\ & + \left\{ 0,131 + 0,901 \cdot \left[e^{-3,5 \cdot (\rho_{15} - 0,85)} - 1 \right] \right\} \cdot (t_{50} - 260) + \\ & + \left\{ 0,0523 - 0,420 \cdot \left[e^{-3,5 \cdot (\rho_{15} - 0,85)} - 1 \right] \right\} \cdot (t_{90} - 310) + \\ & + 0,00049 \cdot \left[(t_{10} - 215)^2 - (t_{90} - 310)^2 \right] + \\ & + 107 \cdot \left[e^{-3,5 \cdot (\rho_{15} - 0,85)} - 1 \right] + 60 \cdot \left[e^{-3,5 \cdot (\rho_{15} - 0,85)} - 1 \right]^2 \end{aligned} \quad (2.8)$$

gdzie: ρ_{15} (g/cm³) – gęstość w 15 °C, t_{10} , t_{50} , t_{90} (°C) – temperatury odbioru w trakcie destylacji odpowiednio 10%, 50% i 90% objętości paliwa.

Natomiast równanie czteroparametrowe dla procedury B opisane jest formułą:

$$CCI = -399,90 \cdot \rho_{15} + 0,1113 \cdot t_{10} + 0,1212 \cdot t_{50} + 0,0627 \cdot t_{90} + 309,33 \quad (2.9)$$

gdzie: ρ_{15} (g/cm³) – gęstość w 15 °C, t_{10} , t_{50} , t_{90} (°C) – temperatura oddestylowania odpowiednio 10%, 50% i 90% objętości paliwa.

2.4. Wpływ badanych paliw na zużycie elementów silnika

Okres efektywnego użytkowania opon wynosi około czterech lat [64]. Pod koniec tego okresu opony stają się odpadami, z których większość trafia na wysypiska śmieci. Jednym ze sposobów ich zagospodarowania jest odzysk energii poprzez ich spalanie w piecach elektrociepłowni lub cementowni, co stanowi istotne obciążenie dla środowiska [65]. Innym sposobem wykorzystania zużytych opon jest produkcja paliw ciekłych [66] i gazowych [67], które mogą być stosowane jako czyste paliwa lub komponenty dodawane do paliw konwencjonalnych. Dlatego konieczne jest przeprowadzenie badań mających na celu ocenę właściwości fizycznych i chemicznych paliw pochodzących z opon w porównaniu do paliw konwencjonalnych.

Wprowadzenie paliw pochodzących z recyklingu do konwencjonalnych paliw silnikowych wiąże się z koniecznością oceny oddziaływania takich mieszanin na eksploatację silnika spalinowego, w tym na procesy zużycia elementów współpracujących w układzie paliwowym oraz w układzie silnikowym [68].

Wpływ paliwa i produktów jego spalania na zużycie elementów silnika i urządzeń stowarzyszonych (instalacja zasilania paliwem, instalacja oleju smarnego, instalacja spalin wylotowych) może być oceniony z wykorzystaniem kilku wskaźników opisujących właściwości paliwa [69]. Wybrane wskaźniki i ich powiązanie z procesami degradacji elementów silnika pokazano w tabeli 2.1.

Pośród wskaźników opisujących wpływ paliw na procesy degradacji silnika oraz powiązanych z nim urządzeń należy wymienić: zawartość siarki w paliwie [71], zawartość wody w paliwie [72], smarność paliwa [73], pozostałość po koksovaniu [74], pozostałość po spopieleniu [75] oraz całkowitą ilość osadów oznaczaną metodą gorącej filtracji [76], zawartość zanieczyszczeń nierozpuszczalnych [77, 78] oraz zawartość pierwiastków związanych z procesami zużycia [79]. Sposób określania wartości każdego z tych wskaźników został znormalizowany i jest szczegółowo opisany w szeregu norm międzynarodowych. Należy mieć na uwadze, że ze względu na wielość standardów i urządzeń do realizacji pomiarów konieczne jest wskazanie jak dany pomiar był realizowany, aby możliwe było porównanie wyników uzyskanych przez różnych badaczy.

Wartości graniczne tych wskaźników określone są w dokumentach normatywnych. Minimalne wymagania dotyczące jakości paliw okrętowych opisuje norma ISO 8217:2024 Fuel Standard for Marine Distillate Fuels [12], zawierająca specyfikacje paliw żeglugowych. Dodatkowe wymagania środowiskowe wskazane są w VI załączniku Międzynarodowej Konwencji o Zapobieganiu Zanieczyszczeniom ze Statków MARPOL [80]. Natomiast w odniesieniu do paliw wykorzystywanych na lądzie mają zastosowanie przepisy EU oraz wynikające z nich przepisy krajowe, np. Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska [81].

Tabela 2.1. Wskaźniki charakteryzujące wpływ paliwa na procesy degradacji elementów silnika spalinowego (opracowanie własne na podstawie [69, 70])

Wskaźnik	Oznaczenie	Jednostka miary	Procesy stowarzyszone podlegające charakterystyce bezpośredniej lub pośredniej na podstawie określonego wskaźnika	Procesy degradacji elementów silnika					
				Tworzenie osadów i nagarów	Korozja niskotemperaturowa	Korozja wysokotemperaturowa	Zużycie ściernie	Zużycie erozyjne	Zanieczyszczenia i korozja biologiczna
Zawartość siarki w paliwie	C_S	% wag.	Tworzenie toksycznych tlenków siarki, kwasów siarkowych i siarczanów	++	++	+	+/-		+
Zawartość wody w paliwie	C_w	% wag.	Tworzenie związków korozyjnych, tworzenie środowiska dla procesów korozyjnych, pogorszenie warunków tarcia, tworzenie środowiska dla rozwoju mikroorganizmów	+	++		++		++
Smarność paliwa	$WS_{1,4}$	μm	Zdolność paliwa do tworzenia warstwy granicznej w węzłach tribologicznych	+			++		
Pozostałość po kokso-waniu (z 10% pozostałości destylacyjnej)	X_{CR}	% wag.	Zawartość w paliwie ciężkich węglowodorów	++			+		
Pozostałość po spopieleniu	X_A	% wag.	Zawartość w paliwie stałych cząstek mineralnych oraz mydeł metalicznych	+		++	++	+	
Całkowita ilość osadów oznaczana metodą gorącej filtracji	X_S	% wag.	Zawartość zanieczyszczeń mechanicznych zawartych w paliwie	+		+	++	++	+
Zawartość zanieczyszczeń nierozpuszczalnych	X_C	mg/kg	Zawartość zanieczyszczeń mechanicznych zawartych w paliwie	+			++	++	
Oznaczanie zawartości metali zużyciowych i zanieczyszczeń	X	ppm	Zawartość metali zużyciowych	+		++	++	+	

W tabeli znakiem podwójnego plusa (++) oznaczono bezpośrednie powiązanie wskaźnika z intensyfikacją określonego procesu degradacji elementów silnika, znakiem plus (+) oznaczono pośrednie powiązanie wskaźnika z intensyfikacją określonego procesu degradacji elementów silnika (do zajścia procesu konieczne jest jednoczesne wystąpienie kilku czynników degradacyjnych), natomiast znakiem plus/minus (+/-) oznaczono złożony wpływ danego wskaźnika na proces degradacji elementów silnika, który może mieć charakter zarówno pozytywny, jak i negatywny.

Zawartość wody i siarki pośrednio wskazuje na właściwości korozyjne paliwa, gdyż w wyniku spalenia siarki powstają szkodliwe dla środowiska tlenki siarki SO_x , które z kolei są bezwodnikami silnie korozyjnych kwasów siarkowych [82]. Kwasy te powodują niskotemperaturową korozję związaną ze ścieraniem pierścieni tłokowych i tulei cylindrowych [83]. Ponadto, w wyniku reakcji chemicznych kwasu siarkowego z sodem obecnym w paliwie lub oleju smarowym, powstaje Na_2SO_4 , który wywołuje wysokotemperaturową korozję zaworów wylotowych. Jednocześnie siarka, jako substancja o dobrych właściwościach smarnych, ogranicza zużycie ściernie współpracujących elementów poprzez obniżenie współczynnika tarcia [84], co może korzystnie wpływać na zmniejszenie zużycia ściernego precyzyjnych par roboczych pomp wtryskowych oraz wtryskiwaczy [85], a także tłoków, pierścieni tłokowych i tulei cylindrowych [86]. Jednak obecność siarki w komorze spalania powoduje również adhezję czarnej, lakieropodobnej warstwy na powierzchniach ślizgowych tulei cylindrowych [82]. Z kolei woda obecna w paliwie może przyczyniać się do zacierania tych elementów [87]. Woda i siarka przyczyniają się też do rozwoju bakterii o działaniu zanieczyszczającym i korozyjnym.

Smarność to zachowanie środka smarnego podczas współpracy elementów pary tribologicznej w warunkach tarcia granicznego. Nie jest ona fundamentalnym parametrem fizycznym, lecz cechą złożoną [88], która – oprócz parametrów oleju – zależy również od innych czynników, takich jak geometria kontaktu, materiały konstrukcyjne i charakter ruchu współpracujących elementów, a także warunki obciążenia [89]. Istnieje wiele miar opisujących smarność w związku z brakiem jej jednolitej definicji [90]. Jedną z najczęściej stosowanych miar smarności wskazywanych w dokumentach normatywnych jest skorygowana średnia wielkość śladu zużycia $WS_{1,4}$ odniesiona do referencyjnego ciśnienia 1,4 kPa [73]. Im mniejsza wartość tego parametru, tym lepsze właściwości smarnościowe danego paliwa.

Do scharakteryzowania paliwa, ze względu na jego wpływ na tworzenie nagarów i zanieczyszczeń części silnika mających kontakt z danym paliwem lub produktami spalania, można wykorzystać parametry, takie jak pozostałość po koksovaniu z 10% pozostałości destylacyjnej oraz całkowitą ilość osadów oznaczaną metodą gorącej filtracji [53]. Wskaźniki te opisują też wpływ paliwa na zużycie ściernie elementów silnika mających kontakt z paliwem lub produktami jego spalania [91]. Dodatkowo wpływ paliwa na procesy zużycia ściernego oraz oddziaływanie korozyjne może zostać opisany z wykorzystaniem parametru, jakim jest pozostałość po spopieleniu, która wskazuje na zawartość niepalnych składników, głównie metalicznych zawartych w paliwie. Metale zawarte w popiołach, biorąc udział w reakcjach chemicznych jako substraty lub katalizatory, intensyfikują procesy korozyjne w układzie wylotowym [92] oraz wpływają na powstawanie szkodliwych substancji w spalinach [93].

Wyniki wcześniejszych badań prowadzonych w różnych ośrodkach [94] wykazały między innymi pogorszenie – w porównaniu z czystym olejem napędowym – takich parametrów paliw z dodatkiem oleju pirolitycznego, jak temperatura zatykania zimnego filtra t_{CFPP} (ang. *cold filter plugging point*) oraz temperatura zapłonu t_{FP} (ang. *flash point*). Jednocześnie odnotowano jednak korzystny wpływ dodatku paliwa syntetycznego na obniżenie poziomu emisji węglowodorów (HC) i tlenków azotu (NO_x) [95]. Aby uzyskać pełniejszą charakterystykę paliw zawierających dodatki w postaci oleju pirolitycznego z opon, konieczne jest ocenienie wpływu takich dodatków na procesy zużycia elementów silnika i urządzeń towarzyszących.

Mając powyższe na uwadze, autorzy podjęli się realizacji eksperymentu, którego celem było zbadanie wpływu paliwa składającego się z oleju napędowego D100 z dodatkiem RF uzyskanego z pirolizy opon na zmianę właściwości paliwa w kontekście jego wpływu na zużycia elementów silnika poprzez oddziaływanie bezpośrednie oraz pośrednie oddziaływanie produktów spalania takich paliw. W analizie uwzględniono mieszaniny o różnym udziale RF w zakresie od 5% do 20% wag., a także właściwości czystych olejów bazowych. Uzyskane wyniki odniesiono do normatywnych wartości dopuszczalnych wskazanych w wybranych dokumentach.

Podjęte badania mają na celu wskazanie potencjalnych zagrożeń i korzyści wynikających z zastosowania olejów pochodzących z pirolizy opon jako dodatku do oleju napędowego oraz określenie możliwych kierunków dalszego rozwoju technologicznego w kontekście minimalizacji zużycia elementów silnika i optymalizacji właściwości paliwowych.

3. PALIWA WYKORZYSTANE W EKSPERYMENCIE

W związku z tym, że poszczególne charakterystyki mieszanin oleju napędowego i oleju pirolitycznego o znanych właściwościach nie mogą być wprost określone drogą analityczną, a obliczenia szacunkowe nie są wystarczająco dokładne, wykonano pomiary poszczególnych parametrów fizykochemicznych dla paliw o znanym składzie chemicznym wytworzonych jako mieszaniny (blendy) o zawartości oleju pirolitycznego w oleju napędowym równym odpowiednio 5, 7, 10, 15 i 20% wag.

Tam, gdzie wystarczające było zrealizowanie mniejszej liczby badań, ograniczono się do wybranych stężeń oleju pirolitycznego w mieszaninie, co wskazano w tekście. Dobór wartości udziałów wynika z tendencji rynkowych związanych ze stopniowym zwiększaniem udziału dodatków do paliw w celu poprawy ich „ekologiczności”, co w UE dotyczy obecnie głównie estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) oraz bioetanolu.

Do sporządzenia mieszanin wykorzystano oleje o charakterystykach przedstawionych w tabeli 3.1.

Próbki przygotowano z wykorzystaniem wagi laboratoryjnej RADWAG WPs 510/C/2 (RADWAG Wagi Elektroniczne, Radom, Poland). Przyjęto procedurę przygotowania mieszanin paliwowych wykorzystanych w niniejszym eksperymencie przedstawioną w tabeli 3.2.

Udział masowy paliwa w oleju badanej próbki wzorcowej wynosi:

$$C_{RF} = \frac{m_{RF}}{m_{RF} + m_{DO}} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

W związku z tym, że próbki mieszanin paliwowych były przygotowywane jednorazowo, nie było możliwe wyznaczenie niepewności typu A składu mieszaniny. Niepewność standardową typu B udziału masowego paliwa w mieszaninie u_s , wykonano zgodnie z rekomendacjami przewodnika GUM (ang. *Guide to the expression of uncertainty in measurement*) używając zależności [100]:

$$u_s = \sqrt{\left(\frac{d}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\delta}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{u(\delta)}{2}\right)^2 + (u(r))^2} = 0,0016g \quad (3.2)$$

gdzie: $d = 0,001$ g – minimalna działka pomiarowa wagi, $\delta = 0,002$ g – błąd pomiarowy wagi wskazany w świadectwie kalibracji, $u(\delta) = 0,001$ g – niepewność

wyznaczenia błędu wskazań wagi podana w świadectwie kalibracji, $u(r) = 0,0008$ g – niepewność złożona powtarzalności wskazań wagi określona jako odchylenie standardowe z 10 pomiarów wzorca masy 200 g skorygowana współczynnikiem t rozkładu Studenta o 9 stopniach swobody i poziomie ufności $p = 68\%$.

Tabela 3.1. Charakterystyka paliw bazowych wykorzystywanych do sporządzania mieszanin (blendów)

Parametr		Jednostka miary	Standard pomiaru	Olej napędowy (D100)	Olej pirolityczny (RF)
Gęstość @ 15 °C ρ_{15}		kg/m ³	PN-EN ISO 12185:2024 [96]	836,4	931,9
Lepkość kinematyczna @ 40 °C ν_{40}		mm ² /s	PN-EN ISO 3104:2024-01 [46]	2,728	5,096
Lepkość kinematyczna @ 100 °C ν_{100}		mm ² /s	PN-EN ISO 3104:2024-01 [46]	1,173	1,620
Dolna wartość opałowa W		MJ/kg	PN-C-04062:2018-05 [54]	45,46	42,16
Temperatura zapłonu t_{FP}		°C	PN-EN ISO 2719:2016-08+A1:2021-06 [95]	64	38
Temperatura mętnienia t_{CP}		°C	PN-EN ISO 3015:2019-06 [97]	–8	nd.*
Temperatura płynięcia t_{PP}		°C	PN-EN ISO 3016:2019-06 [98]	–32	nd.
Temperatura blokady zimnego filtra t_{CFPP}		°C	PN-EN 116:2015-09 [99]	–26	nd.
Zawartość wody C_w		% wag.	PN-EN ISO 12937: 2005+Ap1:2021-11P [72]	0,002	0,020
Zawartość siarki C_S		% wag.	PN-EN ISO 8754: 2007+Ap1:2014-02P [71]	0,000	0,822
Smarność (skorygowany średni ślad zużycia z testu HFRR w temperaturze 60 °C) $WS_{1,4}$		µm	PN-EN ISO 12156-1:2018-12 [73]	327	185
Pozostałość po koksowaniu (z 10% pozostałości destylacyjnej) X_{CR}		% wag.	PN-EN ISO 10370:2014-12 [74]	0,015	0,604
Pozostałość po spopieleniu X_A		% wag.	PN EN ISO 6245:2008 [75]	0,004	0,052
Osad całkowity przy filtracji na gorąco X_S		% wag.	PN-ISO 10307-2:2010 [76]	0,00	0,008
Skład pierwiastkowy	Fe	ppm	ASTM D6595-17 [79]	0,0	0,0
	Cr			1,1	0,1

Tabela 3.1. (cd.)

Parametr		Jednostka miary	Standard pomiaru	Olej napędowy (D100)	Olej pirolityczny (RF)
Skład pierwiastkowy	Cu	ppm	ASTM D6595-17 [79]	0,0	1,2
	Sn			7,4	10,0
	Al			2,5	0,6
	Ni			7,6	13,0
	Ag			0,5	0,1
	Si			27,0	1,4
	B			1,0	1,5
	Mg			0,0	0,1
	Ba			0,0	0,0
	P			0,0	0,0
	Zn			9,5	1,2
	Mo			1,3	1,4
	Ti			1,7	0,9
	V			0,0	0,0

* nd. – nie dotyczy.

Tabela 3.2. Etapy przygotowania próbek mieszanin paliwowych

Numer kroku	Charakterystyka etapu	Czas realizacji
I	Czyste naczynie szklane ustawiano na wadze, po czym tarowano wagę	nd.*
II	Za pomocą pipety laboratoryjnej dodano do naczynia szklanego na wadze precyzyjnie odmierzoną masę oleju pirolitycznego m_{RF} , po czym tarowano wagę	nd.
III	Za pomocą pipety laboratoryjnej dodano do naczynia szklanego na wadze precyzyjnie odmierzoną masę oleju napędowego m_{DO} , po czym tarowano wagę	nd.
IV	Mieszano uzyskaną mieszaninę oleju napędowego i oleju pirolitycznego za pomocą mieszadła magnetycznego	15 min.

* nd. – nie dotyczy.

Ponieważ odmierzona masa oleju pirolitycznego m_{RF} oraz oleju napędowego m_{DO} stanowiły różnicę pomiędzy masą cieczy a tarą wagi, uwzględniono również niepewność tarowania wagi. Niepewność standardowa typu B wyznaczonej masy oleju pirolitycznego lub oleju napędowego wynosi:

$$u_m = \sqrt{(u_s)^2 + (u_s)^2} = 0,0023 \text{ g} \quad (3.3)$$

Oparta na zależnościach (3.1) i (3.2) niepewność standardowa typu B stężenia masowego oleju pirolitycznego dla danej mieszaniny z olejem napędowym ma postać:

$$u_B(C_{RF}) = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{RF}}{\partial m_{RF}} \cdot u_m\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{RF}}{\partial m_{DO}} \cdot u_m\right)^2} \cdot 100\% \quad (3.4)$$

Po obliczeniu pochodnych cząstkowych wyznaczone zostały wartości $u_B(C_{RF})$ dla poszczególnych stężeń oleju pirolitycznego w mieszaninach z olejem napędowym. Charakterystyka wykorzystanych w eksperymencie próbek mieszanin paliwowych oleju pirolitycznego (RF) z olejem napędowym (ON) została przedstawiona w tabeli 3.3.

Tabela 3.3. Parametry badanych mieszanin paliwowych wraz z niepewnościami standardowymi wyznaczenia masy i udziału oleju pirolitycznego (RF) w mieszaninie

Parametr	Jednostka miary	Mieszanina RF z DO				
Udział masowy RF w mieszaninie C_{RF}	% wag.	5	7	10	15	20
Masa DO m_{DO}	g	190	186	180	170	160
Masa RF m_{RF}	g	10	14	20	30	40
Niepewność standardowa typu B wyznaczonej masy u_m	g	0,0023	0,0023	0,0023	0,0023	0,0023
Niepewność standardowa typu B udziału masowego RF w mieszaninie z DO $u_B(C_{RF})$	% wag.	0,0019	0,0010	0,0005	0,0002	0,0001

Jako pomiary referencyjne dodatkowo wykonano badania właściwości czystych paliw bazowych, tj. oleju napędowego niezawierającego FAME, jako dodatku (D100) i/lub oleju pirolitycznego (RF).

4. METODYKA BADAŃ

4.1. Właściwości fizykochemiczne badanych paliw

Wskaźniki charakteryzujące poszczególne właściwości badanych mieszanin paliwowych umownie zostały podzielone na cztery grupy, co nie znaczy, że ich oddziaływanie ogranicza się wyłącznie do kwestii wskazanych w tytule danego podrozdziału w rozdziale 3. Kolejno przeanalizowano:

- wskaźniki opisujące właściwości reologiczne,
- wskaźniki opisujące właściwości zapłonowe i energetyczne,
- wskaźniki opisujące lotność,
- wskaźniki opisujące skład i wpływ badanych paliw na procesy zużycia elementów silnika.

Przydział wskaźników do poszczególnych źródeł oraz informacje o metodach pomiarów i wykorzystanych aparatach zestawiono w tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Charakterystyka metod pomiarowych wykorzystanych w eksperymencie

Parametr	Ozna- czenie	Jed- nostka miary	Wykorzystana metoda	Wykorzystany aparat
Gęstość	ρ	kg/m ³	PN-EN ISO 12185:2024 [96]	DMA 4500 density analyzer (Anton Paar GmbH, Graz, Austria)
Lepkość kinematyczna	ν	mm ² /s	PN-EN ISO 3104:2024-01 [46]	Cannon-Fenske Opaque glass capillary viscometer (Paradise Scientific Company Ltd., Dhaka, Bangladesh) and a TV 2000 viscometric bath (Labovisco bv, Zoetermeer, The Netherlands)
Lepkość dynamiczna	η	mPa·s	PN-EN ISO 12185:2024 [44] i PN-EN ISO [46]:2021-03	Calculated parameter
Wskaźnik lepkości	VI	–	ASTM [49]-10(2016), PN-EN ISO 3104:2024-01 [46]	

Tabela 4.1. (cd.)

Parametr	Oznaczenie	Jednostka miary	Wykorzystana metoda	Wykorzystany aparat
Temperatura mętnienia	t_{CP}	°C	PN-EN ISO 3015:2019-06 [97]	Automatyczny aparat do oznaczania temperatury płynięcia i mętnienia z wbudowanym układem chłodzącym CPP 5Gs (ISL, Verson, France)
Temperatura płynięcia	t_{PP}	°C	PN-EN ISO 3016:2019-06 [98]	
Temperatura blokady zimnego filtra	t_{CFPP}	°C	PN-EN 116:2015-09 [99]	Automatyczny aparat do oznaczania temperatury zablokowania zimnego filtra z wbudowanym układem chłodzącym FPP 5Gs (ISL, Verson, France)
Dolna wartość opałowa	W	MJ/kg	PN-C-04062:2018-05 [54]	Kalorymetr isoperboliczny Paar 2600 (Parr Instrument Company, Moline, IL, USA)
Temperatura zapłonu	t_{FP}	°C	PN-EN ISO 2719:2016-08+A1:2021-06 [95]	Flashpoint Pensky-Martens Semi-Automatic apparatus (Walter Herzog GmbH, Lauda-Königshofen, Germany)
Pochodna liczba cetanowa	DCN	–	ASTM D7668(2017) [101]	Herzog Cetane ID 510 instrument (PAC L.P., Houston, USA)
Obliczeniowy wskaźnik cetanowy	CCI	–	ASTM D976-21(2023) [102]	Wskaźnik obliczeniowy
			ASTM D4737-22 [103]	
Krzywa destylacyjna	–	$X_{ID} = f(t)$	PN EN ISO 3405:2019-05 [104]	OptiDist™ (Walter Herzog GmbH, Lauda-Königshofen, Germany)
Początkowa temperatura wrzenia	t_{IBP}	°C	–	Flashpoint Pensky-Martens Semi-Automatic apparatus (Walter Herzog GmbH, Lauda-Königshofen, Germany)
Temperaturowy wskaźnik lotności	TVI	–	–	Calculated parameter
Zawartość siarki	C_S	% wag.	PN-EN ISO 8754:2007+Ap1: 2014-02P [71]	Spektrometr fluorescencji rentgenowskiej SLFA-2800 (Horiba, Kyoto, Japan)
Zawartość wody	C_w	% wag.	PN-EN ISO 12937:2005+Ap1: 2021-11P [72]	Metrohm coulometer 831 KF (from Metrohm, Herisau, Switzerland)

Tabela 4.1. (cd.)

Parametr	Oznaczenie	Jednostka miary	Wykorzystana metoda	Wykorzystany aparat
Zawartość pierwiastków zużyciowych i zanieczyszczeń	X	ppm	ASTM D6595-17 [79]	SPECTROIL M spark spectrometer with rotating electrode (from AMETEK, Berwyn, PA, USA)
Smarność (skorygowana średnia średnica śladu zużycia podczas testu HFRR)	$WS_{1,4}$	μm	PN-EN ISO 12156-1:2018 [73]	HFRR V1.0.3 [33] (PCS Instruments, Londyn, Wielka Brytania)
Pozostałość po koksowaniu (z 10% pozostałości destylacyjnej)	X_{CR}	% wag.	PN-EN ISO 10370:2014-12 [74]	Automatyczny aparat do oznaczania pozostałości po koksowaniu metodą mikro MCRT 160 (Alcor Inc., Smithfield, RI, USA)
Pozostałość po spopieleniu	X_A	% wag.	PN EN ISO 6245:2008 [75]	Piec muflowy FCF 2,5M (Czyłok, Jastrzębie Zdrój, Poland)
Zawartość mechanicznych zanieczyszczeń nierozpuszczalnych	X_C	mg/kg	PN EN 12662:2024-11 [77]	Zestaw pomiarowy zawierający szklaną kolbę ssącą pod próżnią, suszarkę laboratoryjną oraz wagę RADWAG WPs 510/C/2 (RADWAG Wagi Elektroniczne, Radom, Poland)
Osad całkowity przy filtracji na gorąco	X	ppm	PN-ISO 10307-2:2010 [76]	Aparat do sączenia Setaclean Total Sediment Tester (Stanhope-Seta, Chertsey, UK)

Wykorzystane paliwa poddano analizie chromatograficznej za pomocą aparatu Shimadzu GC-2030 Nexis zintegrowanego ze spektrometrem masowym GCMS-2020 NX. Chromatogramy wykonano w następujących warunkach:

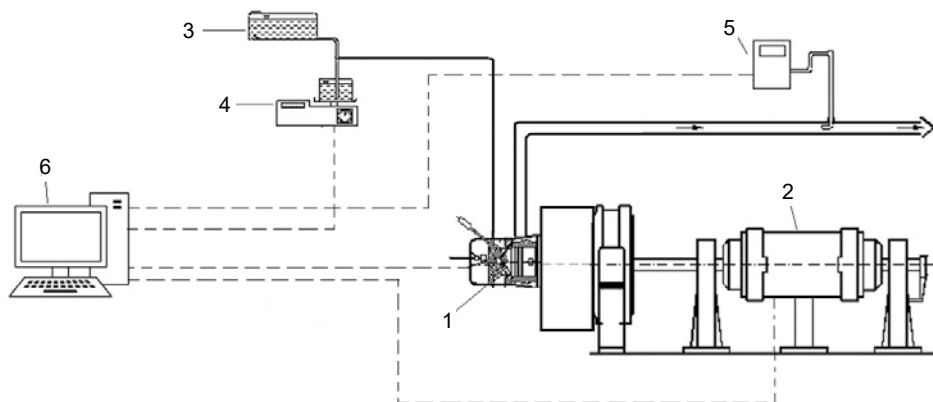
- kolumna SH-I-5MS, długość 30 m, średnica wewnętrzna 0,25 mm, grubość filmu 0,25 μm ,
- gaz nośny He – przepływ ze stałą prędkością liniową 35 cm/s,
- piec – program temperaturowy 40 °C (2 min), przyrost temperatury 15 °C/min do 320 °C (10 min).

Szczegółowe wyniki badań chromatograficznych oleju napędowego i oleju pirolitycznego przedstawiono odpowiednio w załącznikach A1 i A2, natomiast najważniejsze zidentyfikowane składniki oleju pirolitycznego zestawiono w załączniku A3.

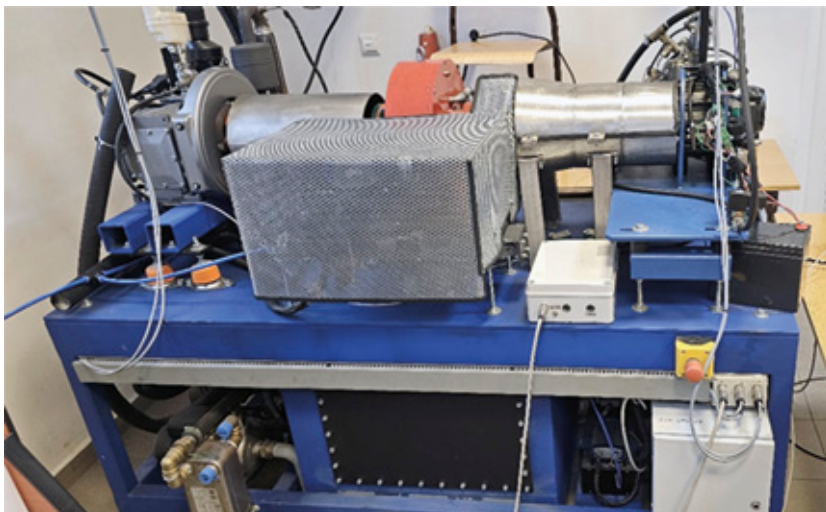
Wyniki przeprowadzonych badań właściwości fizykochemicznych paliw z dodatkiem oleju pirolitycznego przedstawiono w rozdziale 5.

4.2. Mieszanina oleju pirolitycznego z olejem napędowym jako paliwo dla silnika o zapłonie samoczynnym

Eksperymentalną część badań przeprowadzono na stanowisku hamowni zainstalowanym w laboratorium Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Energetyki Politechniki Koszalińskiej. Schemat stanowiska przedstawiono na rysunku 4.1. Zasadniczym elementem tego stanowiska jest jednocylindrowy, czterosuwowy, niedoładowany silnik o zapłonie samoczynnym Yanmar TF70 (1) obciążany hamulcem wodnym (2). Pozostałe elementy systemu stanowią: zbiornik paliwa (3), miernica zużycia paliwa (4), analizator składu spalin Horiba Mexa oraz komputer z dedykowanym oprogramowaniem kontrolno-pomiarowym parmDataLab.



Rys. 4.1. Schemat stanowiska badawczego z silnikiem Yanmar TF70 [104] (opis w tekście)



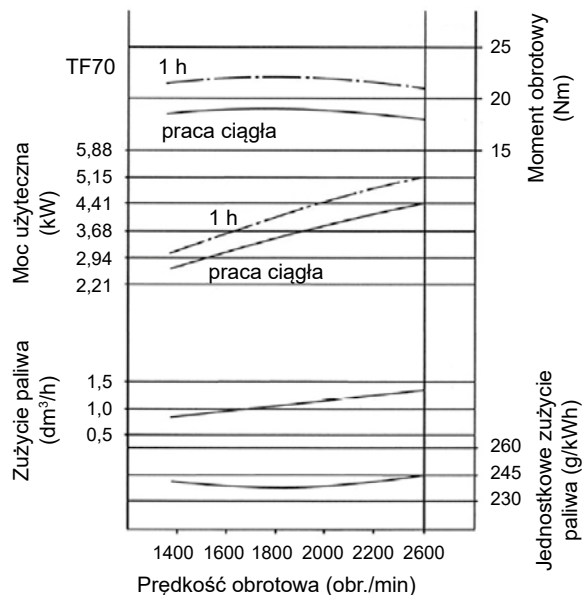
Rys. 4.2. Stanowisko badawcze z silnikiem Yanmar TF70 [fot. własna]

Stanowisko przedstawione na rysunku 4.2 umożliwia prowadzenie analizy przyczynowo skutkowej, w tym pozwala na określenie wpływu zadanych zmian warunków pracy (obciążenie, zadana prędkość obrotowa, rodzaj paliwa) na przebieg spalania, sprawność silnika i skład spalin, a także umożliwia ocenę charakteru wpływu tych zmian.

Deklarowane przez producenta parametry nominalne silnika Yanmar TF70 przedstawiono w tabeli 4.2, a podstawowe charakterystyki zewnętrzne dla warunków znamionowych pokazano na rysunku 4.3.

Tabela 4.2. Charakterystyka silnika badawczego Yanmar TF70 [105]

Parametr	Wartość/opis	Parametr	Wartość/opis
Kąt wyprzedzenia wtrysku paliwa	17°BTDC	Stopień sprężania	18,1
Średnica cylindra	78 mm	Jednostkowe zużycie paliwa	237,93 g/kWh
Skok tłoka	80 mm	Wymiary: długość szerokość wysokość	607,5 mm
Objętość skokowa	0,382 dm ³		311,5 mm
Moc znamionowa przy 2400 obr./min.	4,5 kW		469,0 mm
Moc maksymalna w pracy krótko-okresowej (1 h) przy 2400 obr./min	5,2 kW	Masa netto	67,5 kg
Maksymalny moment obrotowy przy 1800 obr./min.	24,33 Nm	Smarowanie	obiegowe
		Chłodzenie	ciśnieniowe, wodą



Rys. 4.3. Znamionowe charakterystyki zewnętrzne silnika Yanmar TF70 [105]

Rozbudowany system analizy danych parDataLab umożliwia w dowolnym momencie pracy silnika wykreślenie wykresu indykatorowego, określenie bilansu cieplnego pracującego układu, pomiar podstawowych wskaźników pracy silnika oraz analizę składu spalin. Na rysunku 4.4 pokazano interfejs użytkownika systemu.



Rys. 4.4. Widok przykładowej strony systemu parDataLab [fot. własna]

W trakcie eksperymentu, dla zadanych obciążeń równych kolejno 5, 10, 15 i 20 Nm, zarejestrowano wybrane parametry przy prędkościach obrotowych wynoszących 1400, 1700, 2000 i 2400 obr./min. Dobór parametrów obejmuje całe pole pracy silnika – odpowiada obciążeniu równemu odpowiednio około 25%, 50%, 75% i 100% wartości znamionowej momentu obrotowego oraz zawiera się w znamionowym zakresie prędkości obrotowych. Pomiary zostały wykonane w następujących warunkach: temperatura otoczenia równa 24,4 °C, ciśnienie barometryczne 1002 hPa i wilgotność względna powietrza w otoczeniu silnika równa 31,7%. Badania przeprowadzono dla silnika zasilanego olejem napędowym D100, jako paliwem referencyjnym oraz mieszaniną oleju napędowego D100 z olejem pirolitycznym RF w udziale 10% wag. Podstawowe właściwości badanych paliw i ich skład przedstawiono w tabeli 4.3.

Eksperyment obejmował ocenę osiągnięć silnika oraz zawartości związków węgla w spalinach przy zasilaniu silnika badanymi paliwami. Dla każdego obciążenia ustalonego hamulcem i zadanej prędkości obrotowej silnika zarejestrowano parametry pracy silnika. Wykreślono charakterystyki mocy użytecznej, godzinowego zużycia paliwa oraz temperatury spalin.

Dla każdej wartości momentu obciążającego silnik określono średnie wartości zawartości dwutlenku węgla CO₂, monotlenku węgla CO i węglowodorów

Tabela 4.3. Podstawowe właściwości paliw wykorzystanych do zasilania silnika

Parametr		Jednostka miary	Standard pomiaru	DO (D100)	Mieszanina RF i DO (D90+RF10)
Gęstość @ 15 °C ρ_{15}		kg/m ³	PN-EN ISO 12185:2024 [44]	836,4	846,5
Lepkość kinematyczna @ 40 °C ν_{40}		mm ² /s	PN-EN ISO 3104:2024-01 [46]	2,728	2,791
Lepkość kinematyczna @ 100 °C ν_{100}		mm ² /s	PN-EN ISO 3104:2024-013 [46]	1,173	1,198
Lower heat value W		MJ/kg	PN-C-04062:2018-05 [54]	45,46	46,68
Flash point temperature t_{FP}		°C	PN-EN ISO 2719:2016-08+A1:2021-06 [95]	64	59
Derived cetane number DCN		–	ASTM D7668(2017) [106]	54,35	50,40
Zawartość wody C_w		% wag.	PN-EN ISO 12937:2005+Ap1:2021-11P [72]	0,0020	0,0035
Zawartość siarki C_S		% wag.	PN-EN ISO 8754:2007 +Ap1:2014-02P [71]	0,000	0,102
Pozostałość po koksowaniu (z 10% pozostałości destylacyjnej)		% wag.	PN-EN ISO 10370:2014-12 [74]	0,015	0,054
Pozostałość po spopieleniu		% wag.	PN-EN ISO 6245:2008 [75]	0,004	0,032
Skład pierwiastkowy	Fe	ppm	ASTM D6595-17 [79]	0,0	0,0
	Cr			1,1	0,3
	Pb			7,3	4,6
	Cu			0,0	0,0
	Sn			7,4	21,0
	Al			2,5	0,0
	Ni			7,6	7,9
	Ag			0,5	0,0
	Si			27,0	13,4
	B			1,0	0,6
	Mg			0,0	0,4
	Ba			0,0	0,0
	P			0,0	0,0
	Zn			9,5	2,5
	Mo			1,3	2,1
	Ti			1,7	0,0
	V			0,0	0,0

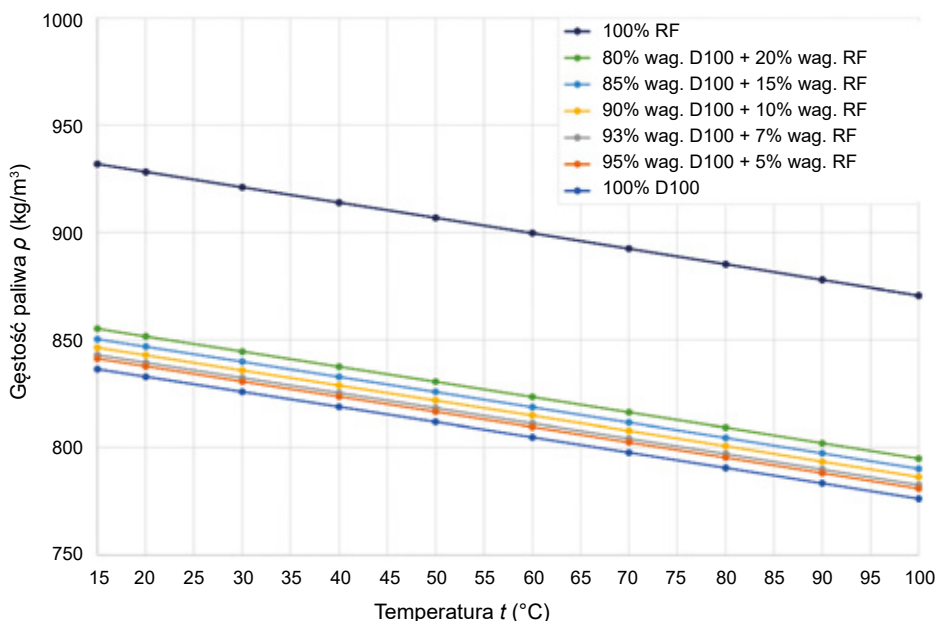
HC w spalinach. Każdorazowo pomiar był wykonywany po ustabilizowaniu się obciążeń mechanicznych i w ustabilizowanym stanie cieplnym silnika. Pomiar parametrów realizowany był w czasie 10 s z częstotliwością próbkowania równą 10 ms.

W przypadku pomiarów udziału ilościowego składników spalin, w eksperymencie wykorzystano uśrednione wartości każdego ze składników uzyskane dla danego obciążenia silnika, ponieważ w badanym zakresie prędkości obrotowych dla danego obciążenia silnika momentem obrotowym wartości zawartości składników w skrajnych prędkościach obrotowych wykazywały niewielkie zmiany.

5. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH PALIW

5.1. Właściwości reologiczne badanych paliw

Gęstość badanych paliw w analizowanych temperaturach pomiaru przedstawiono na rysunku 5.1. Zgodnie z oczekiwaniami, wpływ temperatury w całym badanym zakresie na gęstość paliwa ma charakter liniowy dla wszystkich analizowanych próbek. Najwyższą gęstość spośród badanych paliw ma czysty olej pirolityczny RF, najniższą zaś olej napędowy D100. Poszczególne mieszaniny (blendy) paliwowe mają gęstość rosnącą ze wzrostem udziału oleju pirolitycznego w mieszaninie, co wynika z gęstości składników i ich udziału masowego w mieszaninie.



Rys. 5.1. Gęstość badanych paliw w funkcji temperatury

Dla badanych paliw i założonego zakresu temperatury, w którym zmierzono gęstość, czyli pomiędzy 15 °C i 100 °C, współczynnik ε może zostać wyznaczony

z wykorzystaniem gęstości wyznaczonej w tych temperaturach oznaczonej odpowiednio ρ_{15} (kg/m³) i ρ_{100} (kg/m³) zgodnie z zależnością:

$$\varepsilon = \frac{\rho_{15} - \rho_{100}}{100 - 15} = \frac{\rho_{15} - \rho_{100}}{85} \quad (5.1)$$

Zależność gęstości ρ_t (kg/m³) od temperatury t (°C) dla paliwa o znanych parametrach, takich jak gęstość ρ_{15} (kg/m³) w temperaturze referencyjnej 15 °C oraz współczynnik temperaturowej zmiany gęstości ε (kg/(m³·°C)), może być opisana zależnością liniową (5.1).

Wartości zmierzonej gęstości badanych paliw w temperaturze referencyjnej 15 °C ρ_{15} , ich współczynnika temperaturowej zmiany gęstości ε wyliczonego zgodnie z formułą (5.1) oraz współczynnika determinacji R^2 opisującego dopasowanie modelu (2.1) do danych pomiarowych zostało pokazane w tabeli 5.1 Dla wszystkich badanych paliw współczynnik determinacji $R^2 \geq 0,9999$, a więc mamy do czynienia z bardzo dobrym, a w praktyce pełnym dopasowaniem modelu do danych empirycznych.

Tabela 5.1. Wskaźniki charakteryzujące model temperaturowej zmiany gęstości badanych paliw

Zawartość RF w paliwie C_{RF} (% wag.)	ρ_{15} (kg/m ³)	ε (kg/(m ³ ·°C))	R^2 (-)
0	836,4	0,7082	0,9999
5	841,3	0,7094	0,9999
7	843,0	0,7094	0,9999
10	846,5	0,7082	0,9999
15	850,5	0,7094	0,9999
20	855,3	0,7106	0,9999
100	931,9	0,7188	0,9999

Wszystkie badane blendy paliw mają w temperaturze 15 °C gęstość mniejszą niż 890 kg/m³, co zgodnie z normą ISO 8217:2024 [12] jest maksymalną dopuszczalną wartością dla paliw kategorii ISO-F-DMA, DFA, DMZ, DFZ. Dla paliw DMB i DFB graniczna dopuszczalna wartość wynosi 900 kg/m³. Obie wartości graniczne są przekroczone wyłącznie dla czystego oleju pirolitycznego. Zgodnie z wytycznymi Ministra Klimatu i Środowiska [81] gęstość olejów napędowych powinna mieścić się w zakresie 820–845 kg/m³ dla olejów klasy standard i 800–840 kg/m³ dla olejów klasy premium. Wymagania Ministra Klimatu i Środowiska dla olejów klasy standard spełniają blendy o zawartości oleju pirolitycznego 5% wag. i 7% wag.

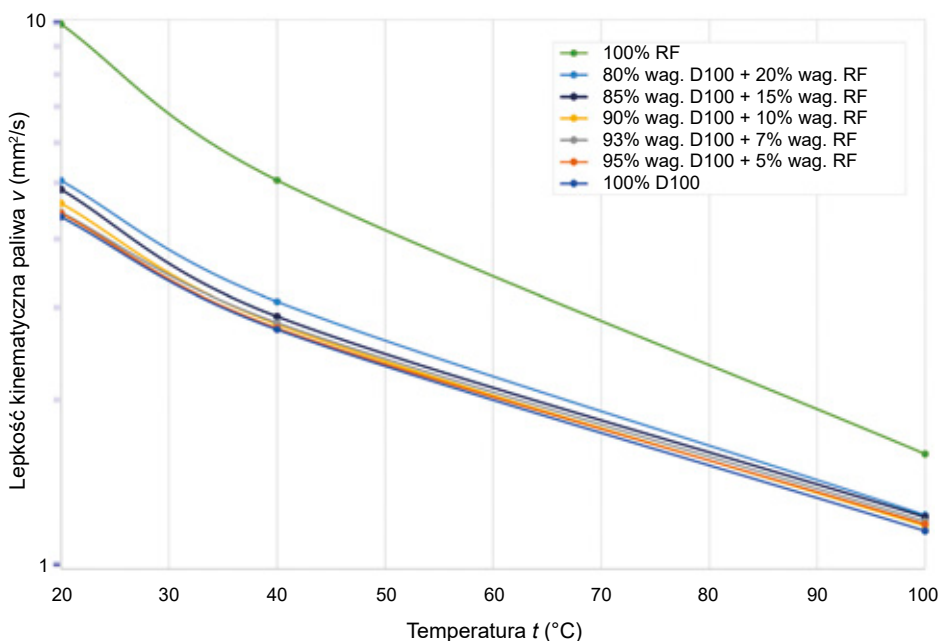
Lepkość kinematyczną badanych paliw w analizowanych temperaturach pomiaru przedstawiono na rysunku 5.2. Zgodnie z oczekiwaniami, temperaturowa zmienność lepkości dla wszystkich analizowanych próbek ma charakter zbliżony do wykładniczego, w związku z czym przedstawiono zmienność tego parametru

przy zastosowaniu logarytmicznej skali na osi rzędnych. Najwyższą lepkość kinematyczną ma czysty olej pirolityczny RF, najniższą zaś olej napędowy D100. Poszczególne blendy paliwowe mają lepkość rosnącą ze wzrostem udziału oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym, co wynika z lepkości składników i ich udziału masowego w mieszaninie.

Mając na uwadze, że gęstość w funkcji temperatury zgodnie z formułą zmienia się liniowo, lepkość kinematyczną analogicznie do formuły (2.3) można przedstawić jako wykładniczą zależność lepkości kinematycznej od temperatury w postaci:

$$\nu_t = a_1 \cdot \exp(-a_2 \cdot t) \quad (5.2)$$

gdzie: a_1 (mm^2/s) – współczynnik skali modelu temperaturowego lepkości kinematycznej, a_2 ($1/^\circ\text{C}$) – współczynnik kształtu modelu temperaturowego lepkości kinematycznej.



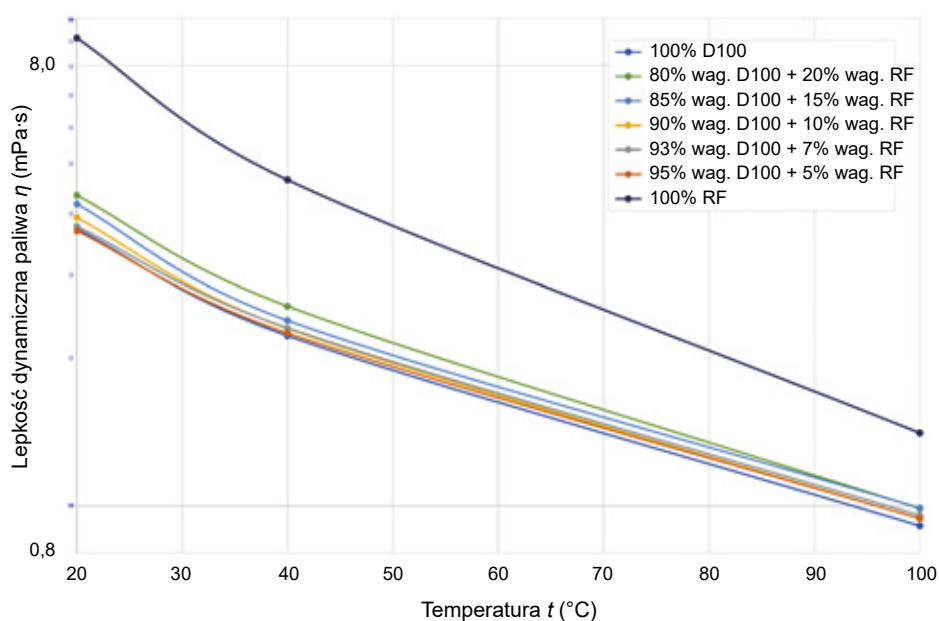
Rys. 5.2. Lepkość kinematyczna badanych paliw w funkcji temperatury

Wartości współczynników a_1 i a_2 z zależności (5.2) dla zmierzonych lepkości kinematycznych badanych paliw, a także współczynnik determinacji R^2 opisujący dopasowanie modelu (5.2) do danych pomiarowych przedstawiono w tabeli 5.2. W celu zminimalizowania błędu dopasowania wykorzystano specjalistyczne oprogramowanie Curve Expert firmy Hymas Development. Dla wszystkich badanych paliw współczynnik determinacji $R^2 \geq 0,9625$, a więc mamy do czynienia z bardzo dobrym dopasowaniem modelu.

Tabela 5.2. Wskaźniki charakteryzujące model temperaturowej zmiany lepkości kinematycznej badanych paliw

Zawartość RF w paliwie C_{RF} (% wag.)	a_1 (mm ² /s)	a_2 (1/°C)	R^2 (-)
0	5,6231	-0,016	0,9761
5	5,6515	-0,016	0,9717
7	5,7141	-0,016	0,9769
10	5,9275	-0,016	0,9689
15	6,2457	-0,016	0,9625
20	6,6347	-0,017	0,9741
100	13,7780	-0,022	0,9713

Lepkość dynamiczną badanych paliw obliczoną zgodnie z zależnością (5.2) w analizowanych temperaturach pomiaru lepkości kinematycznej i gęstości przedstawiono na rysunku 5.3.



Rys. 5.3. Lepkość dynamiczna badanych paliw w funkcji temperatury

Charakter zmian jest analogiczny do wcześniej przedstawionej lepkości kinematycznej. Zgodnie z oczekiwaniami temperaturowa zmienność temperatury dla wszystkich analizowanych próbek ma charakter zbliżony do wykładniczego, w związku z czym przedstawiono zmienność tego parametru przy zastosowaniu logarytmicznej skali na osi rzędnych. Najwyższą lepkość dynamiczną ma czysty

olej pirolityczny RF, najniższą zaś olej napędowy D100. Poszczególne blendy paliwowe mają lepkość rosnącą ze wzrostem udziału oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym, co wynika z lepkości składników i ich udziału masyowego w mieszaninie [54]. Autorzy analizowali zagadnienia związane z wpływem dodatku oleju pirolitycznego pochodzącego z recyklingu opon do oleju napędowego na zmianę właściwości reologicznych paliwa i przedstawili wyniki cząstkowe w artykule naukowym [107].

Zgodnie z powyższym wywodem, analogicznie do formuły (5.2), można zbudować wykładniczy model temperaturowej zmiany lepkości dynamicznej zgodnie z formułą:

$$\eta_t = b_1 \cdot \exp(-b_2 \cdot t) \tag{5.3}$$

gdzie: b_1 (mPa·s) – współczynnik skali modelu temperaturowego lepkości dynamicznej, b_2 (1/°C) – współczynnik kształtu modelu temperaturowego lepkości dynamicznej.

Wartości współczynników b_1 i b_2 równania (5.3) dla obliczonych lepkości dynamicznych badanych paliw oraz współczynnik determinacji R^2 opisujący dopasowanie poszczególnych modeli do danych pomiarowych przedstawiono w tabeli 5.3. W celu zminimalizowania błędu dopasowania wykorzystano specjalistyczne oprogramowanie Curve Expert firmy Hymas Development. Dla wszystkich trzech badanych paliw współczynnik determinacji $R^2 \geq 0,9644$, a więc mamy do czynienia z bardzo dobrym dopasowaniem modelu.

Tabela 5.3. Wskaźniki charakteryzujące model temperaturowej zmiany lepkości dynamicznej badanych paliw

Zawartość RF w paliwie C_{RF} (% wag.)	b_1 (mPa·s)	b_2 (1/°C)	R^2 (–)
0	4,8294	–0,017	0,9752
5	4,7594	–0,016	0,9771
7	4,8833	–0,017	0,9788
10	5,0861	–0,017	0,9714
15	5,3661	–0,017	0,9644
20	5,7704	–0,018	0,9770
100	12,9990	–0,023	0,9729

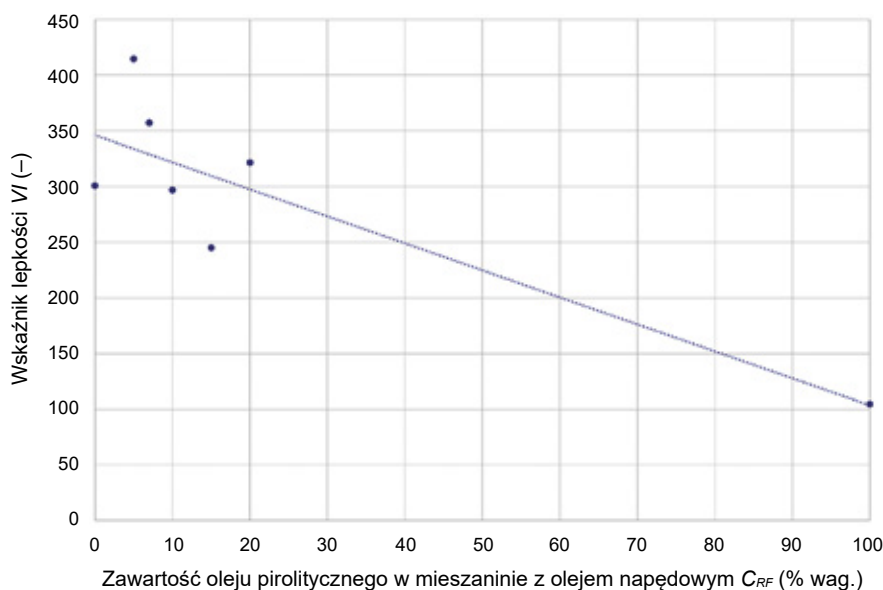
W dokumentach normatywnych graniczna lepkość odnoszona jest zwykle do wartości dla lepkości kinematycznej. Norma ISO 8217:2024 [12] specyfikuje wymagane graniczne wartości lepkości kinematycznej w temperaturze 40 °C dla poszczególnych kategorii paliw. Wszystkie badane mieszaniny spełniają wymagania ustalone dla kategorii ISO-F-DMX (normatywny zakres 1,400–5,500 mm²/s), DMA i DFA (normatywny zakres 2,000–6,000 mm²/s) oraz DMB

i DFB (normatywny zakres 2,000–11,000 mm²/s). Natomiast wymagania stawiane paliwom kategorii ISO-F-DMZ i DFZ spełnia mieszanina oleju napędowego (DO) z olejem pirolitycznym (RF) w udziale 20% wag. RF oraz czysty olej pirolityczny. Zgodnie z wytycznymi Ministra Klimatu i Środowiska lepkość kinematyczna w temperaturze 40 °C powinna zawierać się w zakresie 2,000–4,500 mm²/s dla paliw klasy standard i 1,500–4,000 dla paliw klasy premium. Wymagania zarówno dla klasy standard, jak i klasy premium spełniają wszystkie badane mieszaniny. Wymagań tych nie spełnia tylko czysty olej pirolityczny, którego lepkość kinematyczna w temperaturze 40 °C wynosi 5,096 mm²/s.

Wskaźnik lepkości badanych paliw obliczony zgodnie z zależnościami (2.4) i (2.5) pokazano na rysunku 5.4. Wszystkie obliczone wartości VI są większe niż 100. Na rysunku zamieszczono również liniowy model aproksymujący wartość VI w funkcji zawartości badanego oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym D100 opisany formułą:

$$VI = -2,4229 \cdot C_{RF} + 345,86 \quad (5.4)$$

Współczynnik determinacji wymienionego modelu $R^2 > 0,743$, co świadczy o dobrym dopasowaniu modelu do danych empirycznych.



Rys. 5.4. Wskaźnik lepkości badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w blendzie

Dla czystego oleju napędowego D100 oraz badanych mieszanin paliwowych wartości VI obliczone w zakresie stężeń 0–20%wag. oleju pirolitycznego w mieszaninie wykazywały pewne fluktuacje. Tak więc wymieniony model należy traktować jako dodatkowy wynik przeprowadzonych badań i należy mieć

na uwadze potencjalne niedokładności związane z rozrzutem wyliczonych wartości VI względem wartości średniej.

Maksymalna wartość VI zarejestrowana została dla $C_{RF} = 5\%$ wag. i była równa ok. 321, natomiast wartość minimalną zarejestrowano dla $C_{RF} = 15\%$ wag. i wynosiła ok. 245. Wymienione wahania wynikają przypuszczalnie ze specyfiki wyznaczania wskaźnika VI oraz niskich wartości lepkości badanych paliw w temperaturze $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Należy jednak zauważyć, że wartości VI dla zakresu stężeń oleju pirolitycznego w mieszaninie $0\text{--}20\%$ wag. są bardzo wysokie w porównaniu do spotykanych zwykle dla olejów smarowych. Świadczy to o bardzo małej zmienności lepkości badanych cieczy przy zmianie ich temperatury.

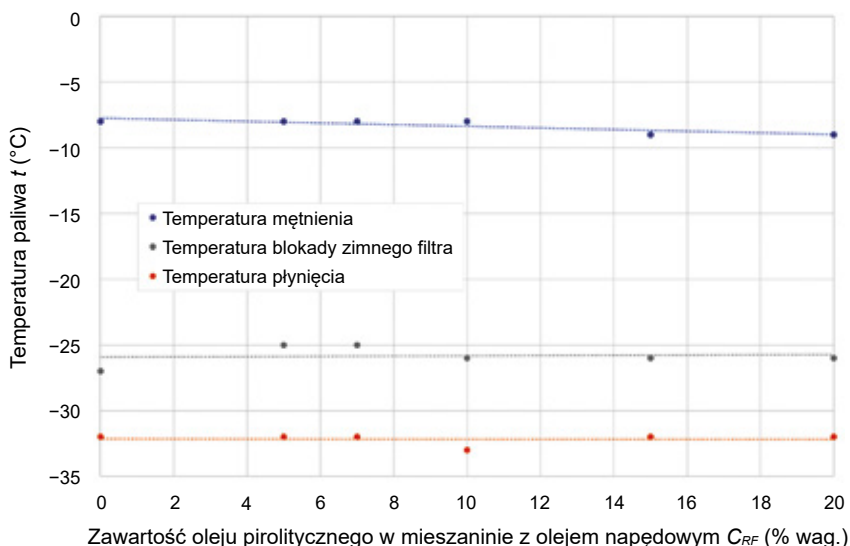
Temperatury płynięcia t_{PP} ($^{\circ}\text{C}$), mętnienia t_{CP} ($^{\circ}\text{C}$) i blokady zimnego filtra t_{CFPP} ($^{\circ}\text{C}$) zostały przedstawione na rysunku 5.5. Modele aproksymujące poszczególne parametry zostały przedstawione liniami kropkowanymi, a równania tych modeli są następujące:

$$t_{PP} = -32,17 \quad (5.5)$$

$$t_{CP} = -0,0621 \cdot C_{RF} - 7,742 \quad (5.6)$$

$$t_{CFPP} = 0,0097 \cdot C_{RF} - 25,926 \quad (5.7)$$

oraz współczynniki determinacji R^2 wynoszą $0,746$, $-0,200$ i $0,001$. Dwa ostatnie są bardzo niskie, co wynika z bliskich wartości mierzonego parametru względem średniej, stąd całkowita suma kwadratów zmienności danych względem średniej jest bardzo mała.



Rys. 5.5. Temperatura mętnienia, płynięcia i blokady zimnego filtra badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym

Wszystkie badane blendy paliwowe wykazują w przybliżeniu stałe wartości: temperatury mętnienia – około $-8,5^{\circ}\text{C}$, temperatury blokady zimnego filtra – około -26°C oraz temperatury płynięcia – około -32°C . Według normy ZN-OR-LEN-5 maksymalna wartość blokady zimnego filtra wynosi -20°C [106], natomiast według wytycznych Ministra Klimatu i Środowiska [82] powinna wynosić maksymalnie od 0°C do -20°C (zależnie od pory roku) dla paliw standardowych i -32°C dla paliw klasy premium. Graniczna temperatura mętnienia wskazana

Tabela 5.4. Porównanie granicznych wartości parametrów paliw dla mieszanin ON+RF w odniesieniu do wybranych dokumentów normatywnych

Wyszczególnienie				Zawartość RF w badanej mieszaninie C_{RF} (% wag.)						
Dokument	Parametr	Granica		0	5	7	10	15	20	100
Norma ISO 8217:2024 [12]	Gęstość ρ_{15} w 15 °C	Max	890,0	+	+	+	+	+	+	–
	Lepkość ν_{40} w 40 °C (paliwo kategorii ISO-F-DMX)	Max Min.	5,500 1,400	+	+	+	+	+	+	+
	Temperatura blokady zimnego filtra	–	nd.*	Wartość ma być raportowana						
	Temperatura płynięcia	–	nd.	Wartość ma być raportowana						
	Temperatura mętnienia	Max	–6	+	+	+	+	+	+	+
Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska [81]	Gęstość ρ_{15} w 15 °C (oleje napędowe klasy standard)	Max Min.	845,0 820,0	+	+	+	–	–	–	–
	Gęstość ρ_{15} w 15 °C (oleje napędowe klasy premium)	Max Min.	840,0 800,0	+	–	–	–	–	–	–
	Lepkość ν_{40} w 40 °C (paliwo klasy standard)	Max Min.	4,500 2,000	+	+	+	+	+	+	–
	Lepkość ν_{40} w 40 °C (paliwo klasy premium)	Max Min.	4,000 1,500	+	+	+	+	+	+	–
	Temperatura blokady zimnego filtra t_{CFPP} (paliwo klasy standard)	Max	0–20	+	+	+	+	+	+	+
	Temperatura blokady zimnego filtra t_{CFPP} (paliwo klasy standard)	Max	–32	–	–	–	–	–	–	–
	Temperatura mętnienia t_{CP} (paliwo klasy standard)	–	nd.	Nie specyfikuje się						
	Temperatura mętnienia t_{CP} (paliwo klasy premium)	Max	–22	–	–	–	–	–	–	–

W tabeli symbolem plus (+) oznaczono spełnienie przez dane paliwo wymagań co do wartości określonego parametru w dopuszczalnych granicach, natomiast symbolem minus (–) wskazano parametry, które są poza wartościami dopuszczalnymi. * nd. – nie dotyczy.

jest wyłącznie dla paliw premium i wynosi maksymalnie $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dla pozostałych paliw nie specyfikuje się wartości granicznej. Dokument nie specyfikuje temperatury płynięcia. Badane paliwa spełniają wymagania dotyczące maksymalnej temperatury blokady zimnego filtra, nie spełniają natomiast wymagania dotyczącego temperatury mętnienia. Z kolei norma ISO 8217:2024 [12] nie specyfikuje granicznej wartości blokady zimnego filtra dla paliwa kategorii ISO-F-DMX, natomiast dla pozostałych kategorii wymaga zaraportowania wartości określonej zgodnie ze wskazanymi dokumentami.

Temperatura mętnienia w normie ISO 8217:2024 [12] została określona wyłącznie dla paliwa kategorii ISO-F-DMX i jej maksymalna wartość może wynosić $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dla pozostałych kategorii paliw wymagane jest jedynie zaraportowanie tej wartości. Temperatura płynięcia nie jest specyfikowana dla paliw kategorii ISO-F-DMX, natomiast dla paliw pozostałych kategorii wynosi $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$, w tym dla paliw kategorii DMA, DFA, DMZ i DFZ maksymalna wartość dotyczy warunków zimowych, a dla paliw kategorii DMB i DFB dotyczy warunków letnich. Wszystkie badane paliwa spełniają odpowiednie wymagania w tym zakresie.

Zbiorne zestawienie wszystkich wyznaczonych parametrów w konfrontacji z wartościami w wybranych dokumentach normatywnych przedstawiono w tabeli 5.4.

Badane paliwa spełniają wymagania dotyczące właściwości reologicznych wskazanych w normie ISO 8217:2024 [12] dla zawartości oleju pirolitycznego w paliwie w zakresie 0–20% wag. Natomiast wymagania wskazane w wytycznych Ministra Klimatu i Środowiska spełnione są dla paliw klasy standard dla badanych paliw o zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym w udziale 0–7% wag.

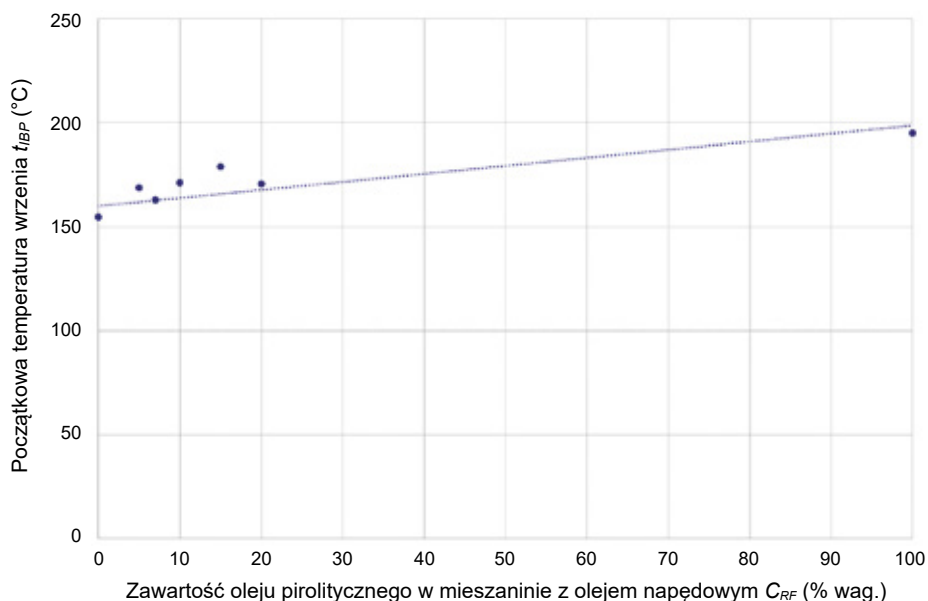
5.2. Lotność badanych paliw

Zmiana początkowej temperatury wrzenia t_{IBP} w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w badanych paliwach została przedstawiona na rysunku 5.6 wraz z krzywą aproksymującą postaci liniowej oznaczoną linią kropkową.

Krzywa aproksymująca opisana jest zależnością:

$$t_{IBP} = 0,3866 \cdot C_{RF} + 160 \quad (5.8)$$

Krzywa wykazuje dobre dopasowanie do danych empirycznych, o czym świadczy współczynnik determinacji $R^2 > 0,768$. Dla zakresu stężeń do 100% wag. oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym badane paliwa mają początkową temperaturę wrzenia zbliżoną i mieści się ona w zakresie $150\text{--}195\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ze wzrostem zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie obserwuje się tendencję wzrostową wartości początkowej temperatury wrzenia.



Rys. 5.6. Początkowa temperatura wrzenia oleju badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym

Dla oceny lotności w całym zakresie temperatur oddestylowania sporządzono krzywe destylacji, które pokazano na rysunku 5.7. Wszystkie mieszaniny oleju napędowego z olejem pirolitycznym w zakresie stężeń 5–20% wag. oleju pirolitycznego w mieszaninie wykazują podobną charakterystykę odparowania.

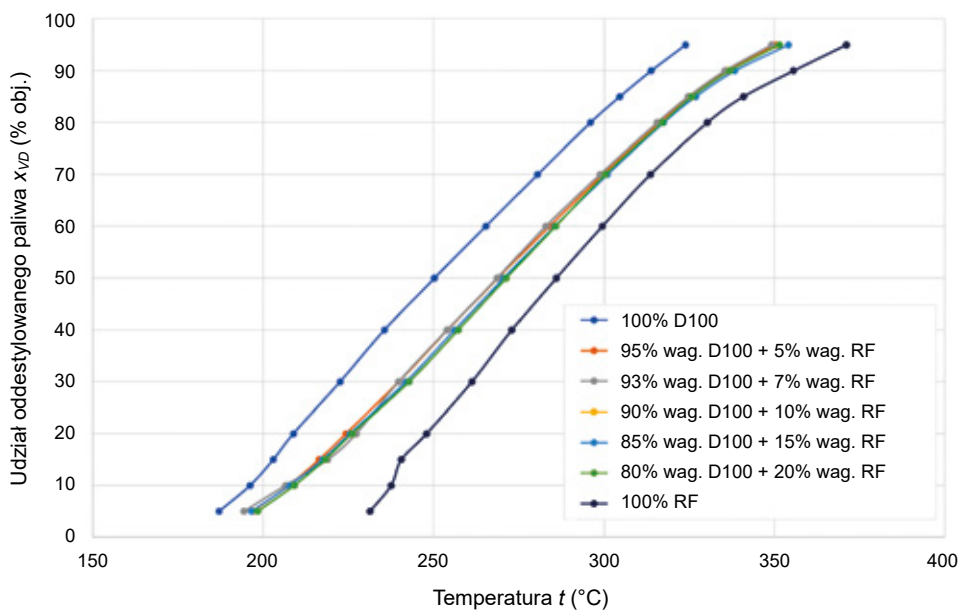
Temperatury oddestylowania 10, 50 i 90% obj. badanych paliw zostały wykorzystane do wyznaczenia temperaturowego wskaźnika lotności (ang. *temperature volatility index*) TVI (–) odnoszącego lotność badanej cieczy do lotności czystej wody zgodnie z zależnością (5.9).

Zmienność wskaźnika TVI w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym pokazano na rysunku 5.8. Linią kropkową pokazano liniową funkcję aproksymującą postaci:

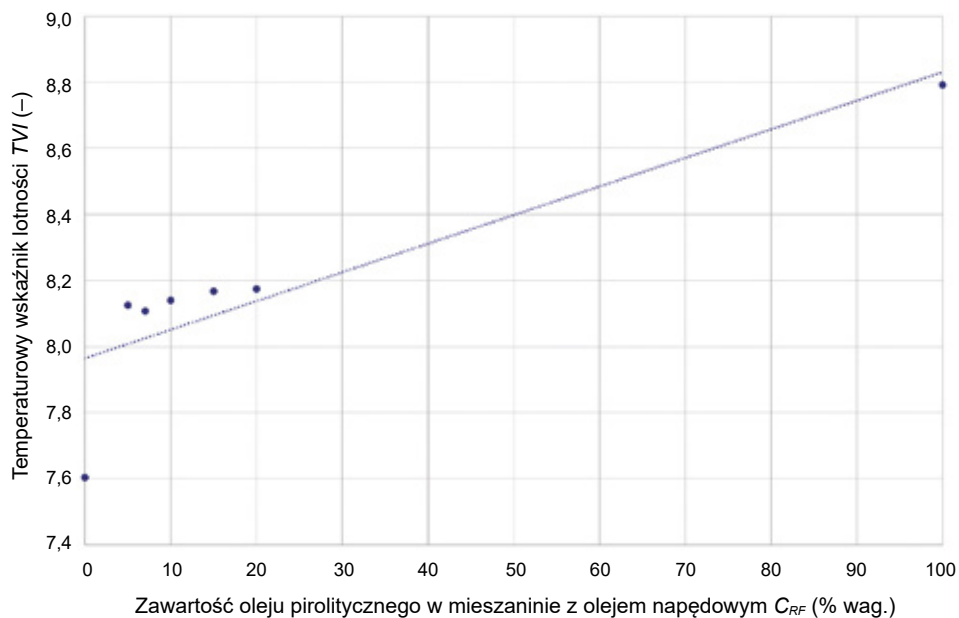
$$TVI = 0,0087 \cdot C_{RF} + 7,943 \quad (5.9)$$

Krzywa wykazuje dobre dopasowanie do danych empirycznych, o czym świadczy współczynnik determinacji $R^2 > 0,765$.

Najniższą wartość TVI równą ok. 7,6 wykazuje czysty olej napędowy. Średnia arytmetyczna wartość TVI dla mieszanin o zawartości mieszanin paliw D100+RT o zawartości 5–20% wag. RT wynosi ok. 8,1, natomiast czysty olej pirolityczny wykazuje najmniejszą zdolność do odparowania, a jego TVI wynosi ok. 8,8.



Rys. 5.7. Krzywe destylacji badanych paliw



Rys. 5.8. Temperaturowy wskaźnik lepkości badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym

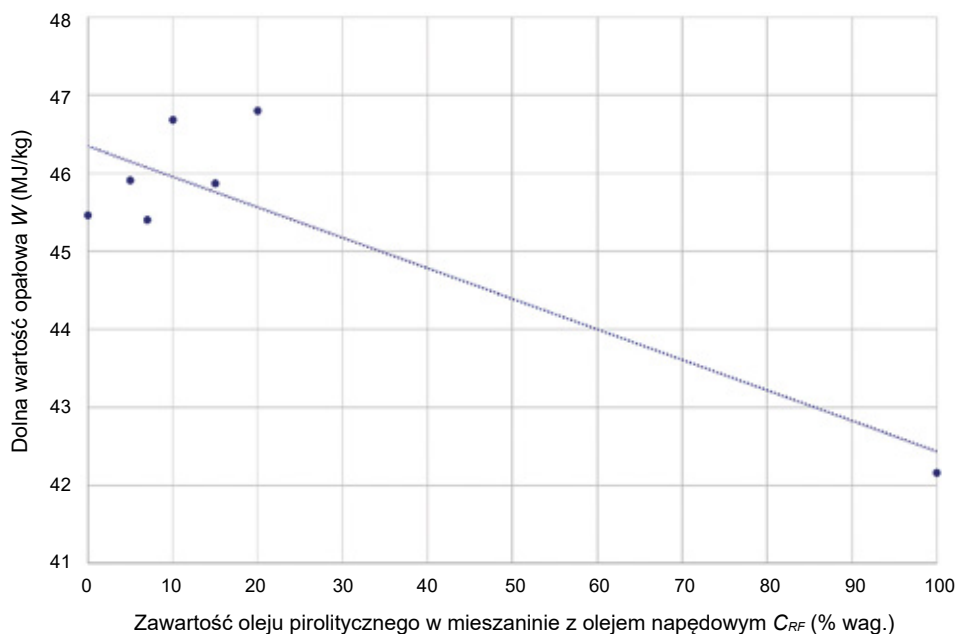
5.3. Właściwości energetyczne i zapłonowe badanych paliw

Zmierzona dolna wartość opałowa W (MJ/kg) dla badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego C_{RF} w mieszaninie z olejem napędowym została przedstawiona na rysunku 5.9. Linia kropkową zaznaczono krzywą aproksymującą opisaną równaniem liniowym postaci:

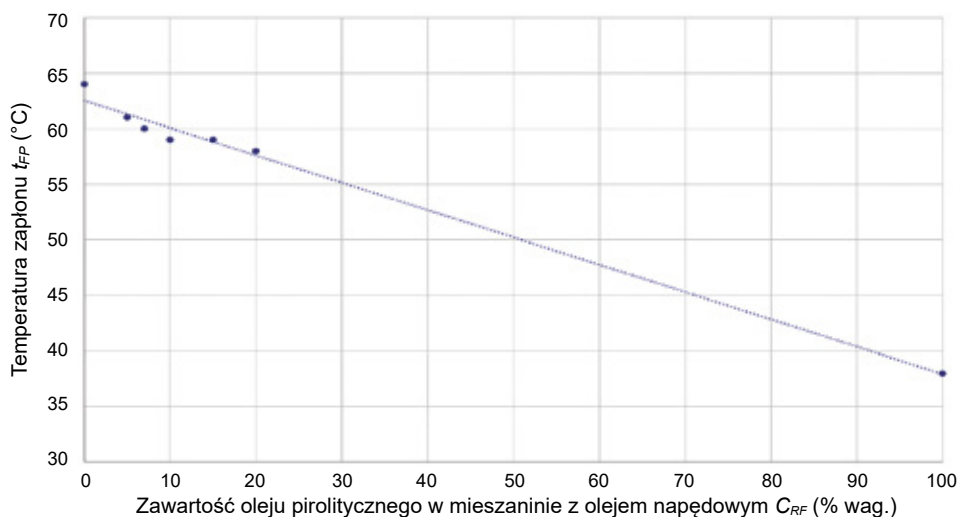
$$W = -0,0391 \cdot C_{RF} + 46,345 \quad (5.10)$$

Model (5.10) wykazuje dobre dopasowanie, o czym świadczy współczynnik determinacji $R^2 > 0,763$. Można zauważyć, że w badanym zakresie zawartości oleju pirolitycznego w blendach paliwowych do 20% wag. wartość opałowa przekracza 45 MJ/kg, co jest wartością spotykaną dla olejów napędowych i wskazuje na dużą wartość energetyczną mieszanin.

W eksperymencie określono temperaturę zapłonu badanych paliw w tyglu zamkniętym z wykorzystaniem metody Pensky-Martens zgodnie z normą PN-EN ISO 2719:[97] za pomocą aparatu Flashpoint Pensky-Martens Semi-Automatic apparatus (Walter Herzog GmbH, Lauda-Königshofen, Germany). Aparat ten wykorzystano również do określenia początkowej temperatury wrzenia badanych paliw.



Rys. 5.9. Dolna wartość opałowa badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym



Rys. 5.10. Temperatura zapłonu badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym

Temperatura zapłonu t_{FP} badanych paliw została pokazana na rysunku 5.10. Wartość t_{FP} maleje ze wzrostem stężenia oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym, gdyż wykorzystany olej porecyklingowy RF ma niższą temperaturę zapłonu niż czysty olej napędowy D100. Należy zauważyć, że w analizowanym przypadku temperatura zapłonu jest odwrotnie proporcjonalna do temperatury początku wrzenia, co wynika przypuszczalnie z większej ilości ciężkich węglowodorów w składzie paliwa porecyklingowego.

Linia kropkową zaznaczono krzywą aproksymującą opisaną równaniem liniowym postaci:

$$W = -0,2458 \cdot C_{RF} + 62,513 \quad (5.11)$$

Model (5.11) wykazuje bardzo dobre dopasowanie, o czym świadczy współczynnik determinacji $R^2 > 0,990$.

Zgodnie z normą ISO 8217:2024 [12] wartość minimalna temperatury zapłonu określona jest jako 43 °C dla klasy paliw destylacyjnych DMX i 60 °C dla pozostałych okrętowych paliw destylacyjnych niezawierających FAME, czyli DMA, DMZ i DMB. Badane mieszaniny spełniają wymagane limity dla paliw destylacyjnych w zakresie stężeń oleju pirolitycznego < 5% wag., natomiast dla paliw klasy DMX normę spełniają wszystkie mieszaniny w zakresie badanych stężeń oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym do 20% zawartości oleju porecyklingowego w mieszaninie.

Z kolei, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 26 czerwca 2024 r. w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych do silników spalinowych [81], minimalna dopuszczalna wartość temperatury zapłonu

wynosi 55 °C. Badane mieszaniny paliw o zawartości oleju pirolitycznego do 20% wag. spełniają ten wymóg.

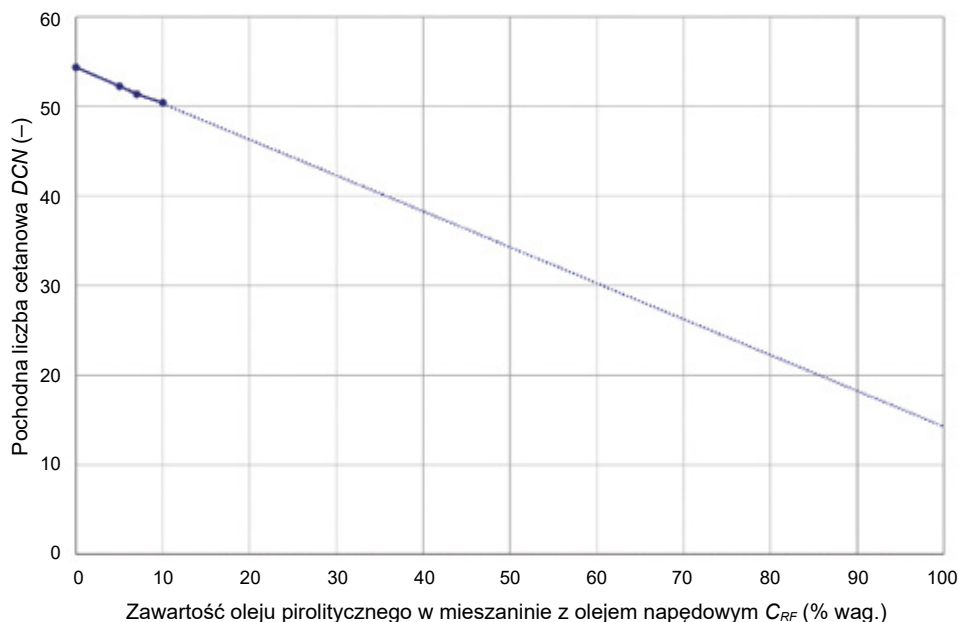
W celu określenia wpływu zawartości oleju pirolitycznego na zdolności samozapłonowe badanych paliw (zwłokę samozapłonu) wyznaczono wybrane wskaźniki stanowiące miary ekwiwalentne dla liczby cetanowej CN .

Wartość DCN określono z wykorzystaniem analizatora Herzog Cetane ID 510 instrument (PAC L.P., Houston, USA) zgodnie z normą ASTM D7668(2017) [106]. Z kolei wskaźnik CCI obliczono w oparciu o gęstość i temperaturę lub temperatury pozyskane z krzywej destylacji danego paliwa. Krzywe destylacyjne wykonano zgodnie z normą PN EN ISO 3405 [104] z wykorzystaniem aparatu OptiDistTM (Walter Herzog GmbH, Lauda-Königshofen, Germany). Badane paliwa nie odpowiadają Grade No. 2-D S15 według specyfikacji ASTM D975 [62], dla którego maksymalna wartość temperatury t_{90} wynosi 282 °C. W eksperymencie skorzystano więc z zależności (5.12) i (5.13).

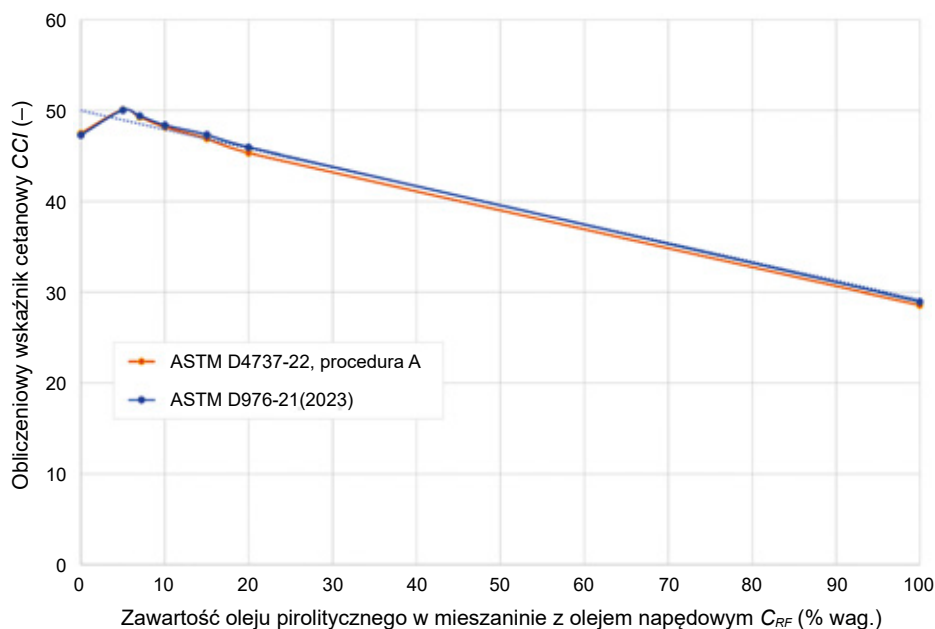
Wyznaczoną pochodną liczbę cetanową (ang. *derived cetane number*) DCN oraz obliczeniowe (kalkulowane) wskaźniki zapłonności CCI przedstawiono odpowiednio na rysunkach 5.11 i 5.12. Liniami kropkowanymi pokazano funkcje aproksymujące postaci:

$$DCN = -0,4002 \cdot C_{RF} + 54,291 \quad (5.12)$$

$$CCI = -0,2078 \cdot C_{RF} + 49,972 \quad (5.13)$$



Rys. 5.11. Pochodna liczba cetanowa badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym



Rys. 5.12. Obliczeniowy wskaźnik cetanowy badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym

Modele (5.12) i (5.13) wykazują bardzo dobre dopasowanie, o czym świadczy współczynnik determinacji wynoszący odpowiednio $R^2 > 0,995$ oraz $R^2 > 0,970$.

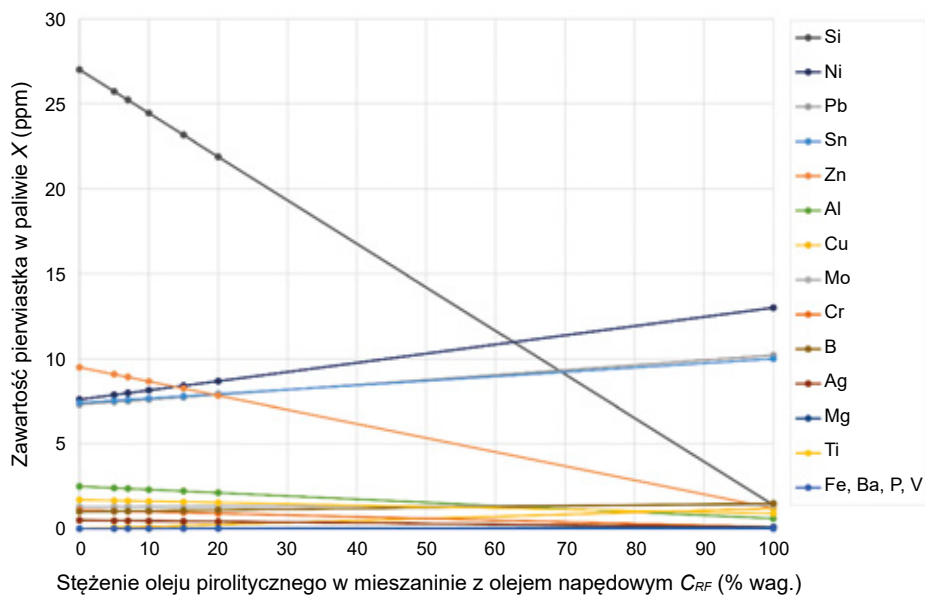
Pochodna liczba cetanowa DCN , ze względu na ograniczenia aparatu pomiarowego i zbyt długą zwłokę zapłonu, została zmierzona dla stężeń do 10% oleju pirolitycznego (RF) w mieszaninie z olejem napędowym. Linia trendu przedłużona poza mierzony zakres wskazuje, że potencjalne wartości DCN dla stężeń RF w mieszaninie powyżej 20% znajdują się poza granicą zakresu pomiarowego analizatora. Wszystkie wskaźniki maleją ze wzrostem zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie. Zgodnie z wytycznymi Ministra Klimatu i Środowiska [81] minimalna wartość liczby cetanowej dla olejów napędowych wynosi 51, a więc badane mieszaniny paliwa o zawartości RF do 7% spełniają ten wymóg. Norma ISO 8217 [12] w obowiązującej wersji nie wskazuje wartości liczby cetanowej, tylko przedstawia wymagania dotyczące obliczeniowego wskaźnika cetanowego CCI .

Zgodnie z wytycznymi Ministra Klimatu i Środowiska [81] minimalna dopuszczalna wartość wskaźnika cetanowego wynosi 46. Dla badanych paliw przy zastosowaniu obu metod obliczeniowych wskazanych w normach ASTM, tj. równania dwuparametrowego i równania czteroparametrowego, mieszaniny spełniają wymagania w zakresie wskaźnika cetanowego dla zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie 15% wag. i mniej. Natomiast dla paliw destylacyjnych sklasyfikowanych w normie ISO 8217 [12] niezawierających FAME, minimalna

wartość liczby cetanowej wynosi 45 dla paliwa DMX, 40 dla paliwa DMA i DMZ oraz 35 dla paliwa DMB. Wszystkie badane w eksperymencie mieszaniny paliwa spełniają te wymagania.

5.4. Wpływ badanych paliw na procesy zużycia elementów maszyn

Oddziaływanie paliwa na elementy silnika jest bezpośrednio związane z zawartością w nim substancji intensyfikujących procesy zużycia, w tym metali, siarki i wody wpływających na procesy korozyjne, zanieczyszczeń palnych i niepalnych (głównie mydeł, metali oraz składników ceramicznych, np. związków krzemu) wpływających na zużycie ściernie. Autorzy analizowali zagadnienia związane z wpływem dodatku oleju pirolitycznego pochodzącego z recyklingu opon do oleju napędowego na ograniczenie zużycia elementów układu silnikowego i przedstawili wyniki cząstkowe w artykule naukowym [108]. Skład pierwiastkowy badanych paliw przedstawiono na rysunku 5.13.



Rys. 5.13. Skład pierwiastkowy badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym

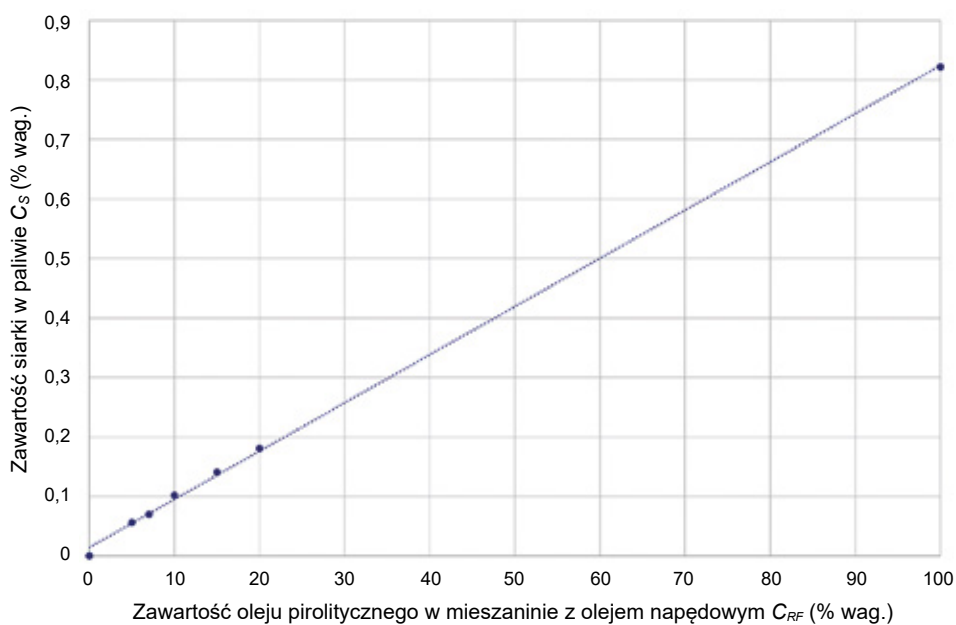
Na rysunku 5.13 można zaobserwować, że ze wzrostem stężenia oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym istotnie rośnie zawartość niklu, ołowiu i cyny, co świadczy o zanieczyszczeniu tymi metalami oleju pirolitycznego wykorzystanego do sporządzenia badanych mieszanin paliwowych. Z kolei

zmniejsza się zawartość krzemu i cynku, pochodzących z oleju napędowego wykorzystanego do sporządzenia mieszanin. Pozostałe oznaczone pierwiastki, w tym odpowiedzialny za korozję wysokotemperaturową wanad, wykazują małą zmienność i utrzymują się na niskim poziomie < 3 ppm.

Pierwiastkiem odpowiedzialnym za korozję niskotemperaturową jest siarka, która w wyniku spalania tworzy bezwodniki kwasów siarkowych korozyjnie oddziałujących na elementy komór spalania silników spalinowych. Zawartość siarki w badanych paliwach przedstawiono na rysunku 5.14. Na rysunku naniesiono również linią kropkową funkcję aproksymującą zawartość siarki w paliwie w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w badanej mieszaninie. Funkcja ta ma charakter liniowy i jest opisana zależnością:

$$C_S = 0,0081 \cdot C_{RF} + 0,0143 \quad (5.14)$$

Model (5.14) wykazuje bardzo dobre dopasowanie, o czym świadczy współczynnik determinacji $R^2 > 0,999$.



Rys. 5.14. Zawartość siarki w badanych paliwach w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym

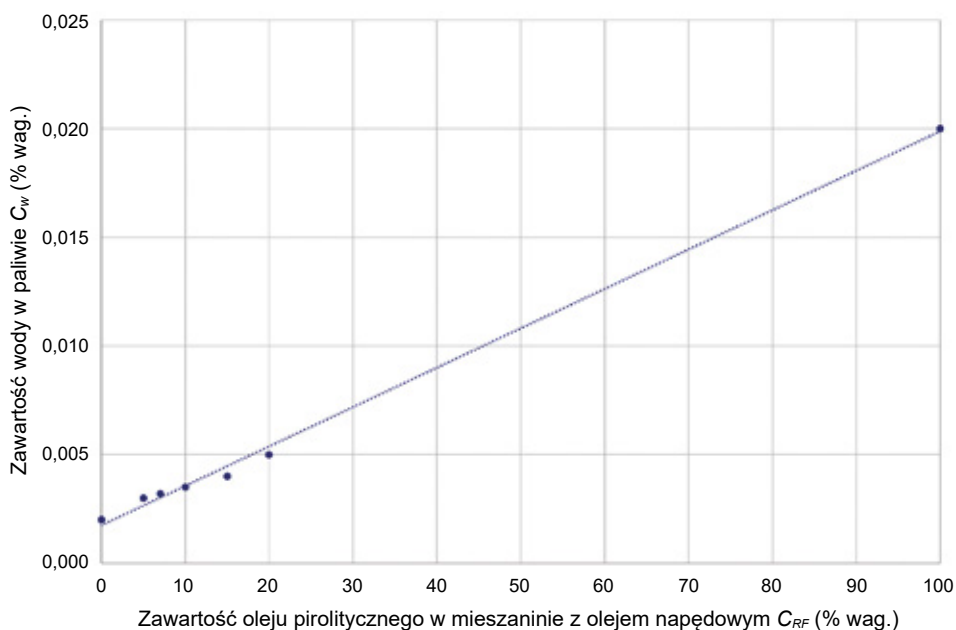
Zgodnie z wytycznymi Ministra Klimatu i Środowiska [81] zawartość siarki nie może być większa niż 10 mg/kg. Żadne z paliw zawierających RF w składzie nie spełnia tego wymogu. Natomiast zgodnie z normą ISO 8217:2024 [12] zawartość siarki w okrętowych paliwach destylacyjnych powinna być mniejsza niż 1,5% wag. dla paliw destylacyjnych klas DMB i DFB oraz mniejsza niż 1%

wag. dla paliw klas DMX, DMA, DFA, DMZ i DFZ. Jednak konwencja MARPOL w załączniku VI uszczegóławia te wymagania. W przypadku stosowania systemów odsiarczania spalin deSO_x dopuszczalna zawartość siarki wynosi 3,5% [109], natomiast dla układów standardowych konieczne jest wykorzystanie paliw niskosiarkowych o zawartości maksymalnej 0,5% wag. siarki w żegludze globalnej oraz ultra niskosiarkowych o zawartości maksymalnej 0,1% wag. siarki w strefach o ograniczonej emisji tlenków siarki w spalinach SECA. Mieszanki paliw o zawartości do 10% wag. oleju pirolitycznego w oleju napędowym spełniają wymagania konwencji MARPOL [41].

Zawartość wody w badanych mieszaninach pokazano na rysunku 5.15. Na rysunku naniesiono również linią kropkową funkcję aproksymującą zawartość siarki w paliwie w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w badanej mieszaninie. Funkcja ta ma charakter liniowy i jest opisana zależnością:

$$C_w = 0,0002 \cdot C_{RF} + 0,0017 \quad (5.15)$$

Model (5.15) wykazuje bardzo dobre dopasowanie, o czym świadczy współczynnik determinacji $R^2 > 0,997$.

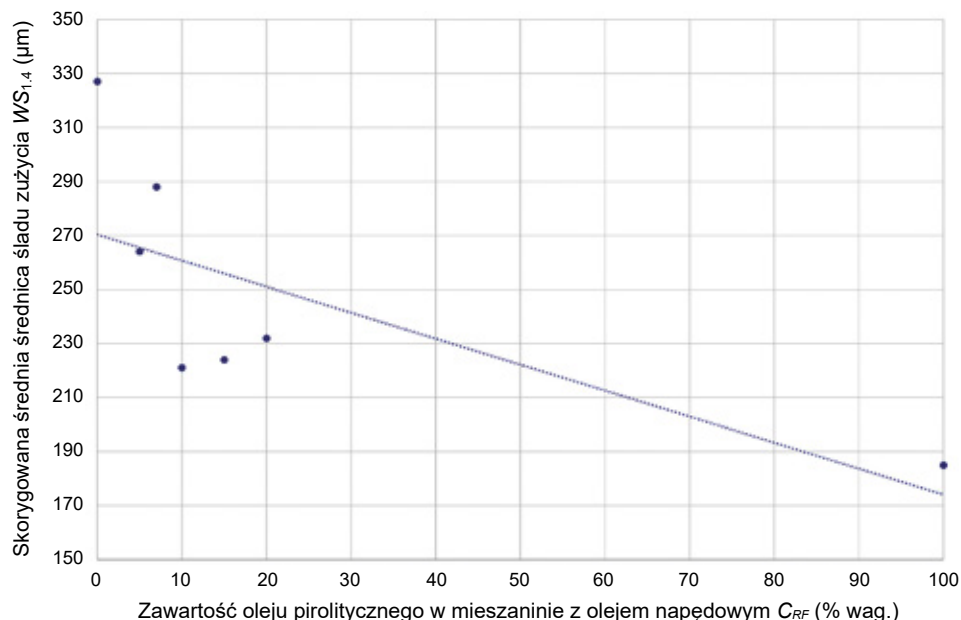


Rys. 5.15. Zawartość wody w badanych paliwach w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym

Zawartość wody w badanych paliwach rośnie liniowo ze zwiększeniem stężenia oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym, niemniej jednak w całym zakresie badanych stężeń zawartość wody mieści się w dopuszczalnym

zakresie wskazanym przez Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska, który wynosi 0,02% wag. Natomiast zgodnie z normą ISO 8217:2024 [12] dopuszczalna zawartość wody musi być $< 0,3\%$ obj. dla paliw klasy DMB i DFB, dla pozostałych paliw o niższych lepkościach norma nie wskazuje wartości.

Zdolność olejów smarowych i paliw do tworzenia warstwy granicznej opisywana jest przez parametr zwany smarnością. Smarność badanych paliw określona z wykorzystaniem tribometru o ruchu posuwisto-zwrotnym HFRR pokazano na rysunku 5.16.



Rys. 5.16. Smarność badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym

Ze wzrostem zawartości oleju pirolitycznego (RF) w mieszaninie z olejem napędowym zmniejsza się skorygowany średni ślad zużycia, a więc poprawiają się właściwości smarowe mieszanin paliwowych. Może to wynikać zarówno ze złożonego składu węglowodorowego RF, jak też ze zwiększającej się zawartości siarki w blendach paliwowych o większych zawartościach oleju pirolitycznego, jako że siarka wykazuje naturalne właściwości smarowe. Na rysunku pokazano linią kropkową funkcję aproksymującą o równaniu:

$$WS_{1.4} = -0,9621 \cdot C_{RF} + 270,29 \quad (5.16)$$

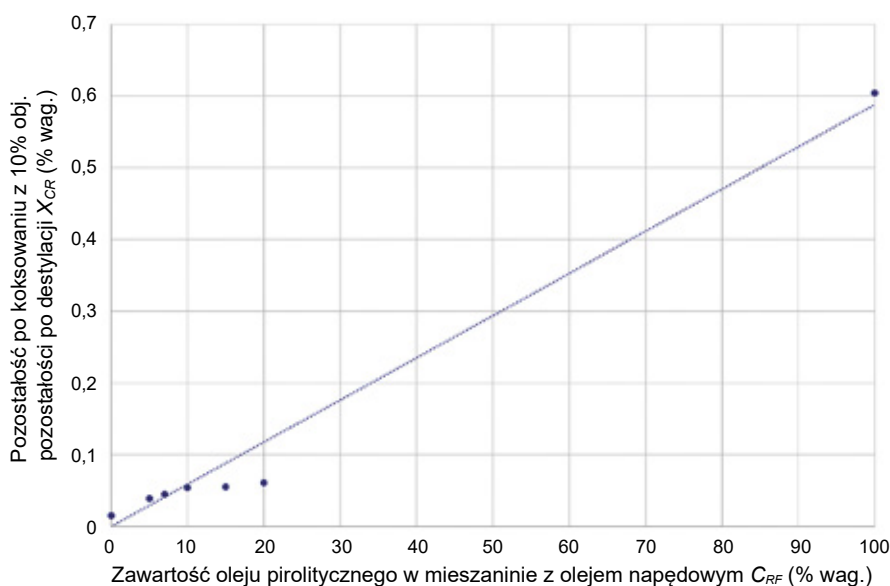
Model (5.16) wykazuje średnie dopasowanie, o czym świadczy współczynnik determinacji $R^2 > 0,495$. Próba znalezienia lepiej dopasowanych do danych empirycznych modeli aproksymujących w postaci wielomianów nie przyniosła

oczekiwanego skutku w związku z brakiem reprezentacji przez takie modele odwzorowania rzeczywistego charakteru zmian smarności.

Zgodnie z normą ISO 8217:2024 [12] dopuszczalna smarność określona jako maksymalna wartość skorygowanej średniej średnicy śladu zużycia (skazy) $WS_{1.4}$ w temperaturze 60 °C wynosi 520 μm . Wszystkie badane mieszaniny oraz czysty olej pirolityczny spełniają te wymogi. Wytyczne Ministra Klimatu i Środowiska [81] są bardziej restrykcyjne i maksymalna dopuszczalna wielkość śladu zużycia jest równa 460 μm zgodnie z tymi wytycznymi. Wszystkie badane paliwa spełniają więc przedmiotowe wymagania w zakresie zdolności do tworzenia warstwy granicznej.

Ważnymi wskaźnikami charakteryzującymi właściwości paliwa w zakresie jego wpływu na procesy zużycia ściernego i gromadzenie się osadów i nagarów na elementach silnika są udziały masowe paliwa stanowiące pozostałość po kok-sowaniu z 10% obj. pozostałości destylacyjnej oraz pozostałość po spopieleniu.

Pozostałość do koksowania z 10% obj. pozostałości destylacyjnej pokazano na rysunku 5.17.



Rys. 5.17. Pozostałość po koksowaniu badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w oleju napędowym

Linia kropkową przedstawiono krzywą aproksymującą opisaną równaniem:

$$X_{CR} = 0,0059 \cdot C_R \quad (5.17)$$

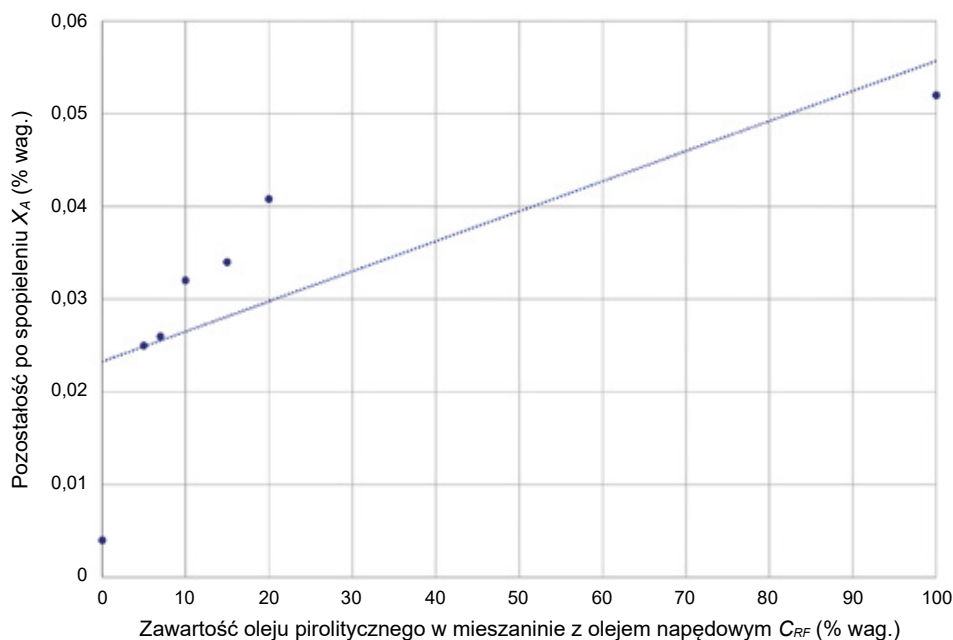
która wykazuje bardzo dobre dopasowanie do danych empirycznych, o czym świadczy współczynnik determinacji $R^2 = 0,987$.

Możliwość wykorzystania modelu liniowego jest zgodna z propozycjami wskazanymi w literaturze tematu [110, 111].

Pozostałość do spopieleniu pokazano na rysunku 5.18. Linia kropkową przedstawiono krzywą aproksymującą opisaną równaniem:

$$X_A = 0,0003 \cdot C_{RF} + 0,0233 \quad (5.18)$$

która wykazuje dobre dopasowanie do danych empirycznych, o czym świadczy współczynnik determinacji $R^2 > 0,571$.



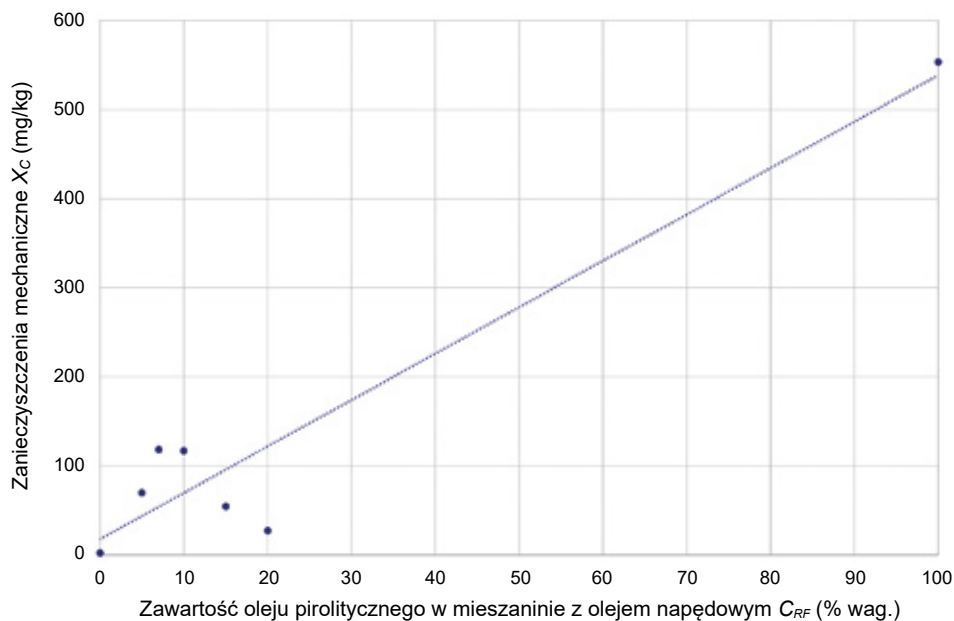
Rys. 5.18. Pozostałość po spopieleniu badanych paliw

Próba znalezienia lepiej dopasowanych do danych empirycznych modeli aproksymujących w postaci wielomianów nie przyniosła oczekiwanego skutku w związku z brakiem reprezentacji przez takie modele odwzorowania rzeczywistego charakteru zmian smarności. Możliwość wykorzystania modelu liniowego jest zgodna z propozycjami wskazanymi w literaturze tematu [110, 111].

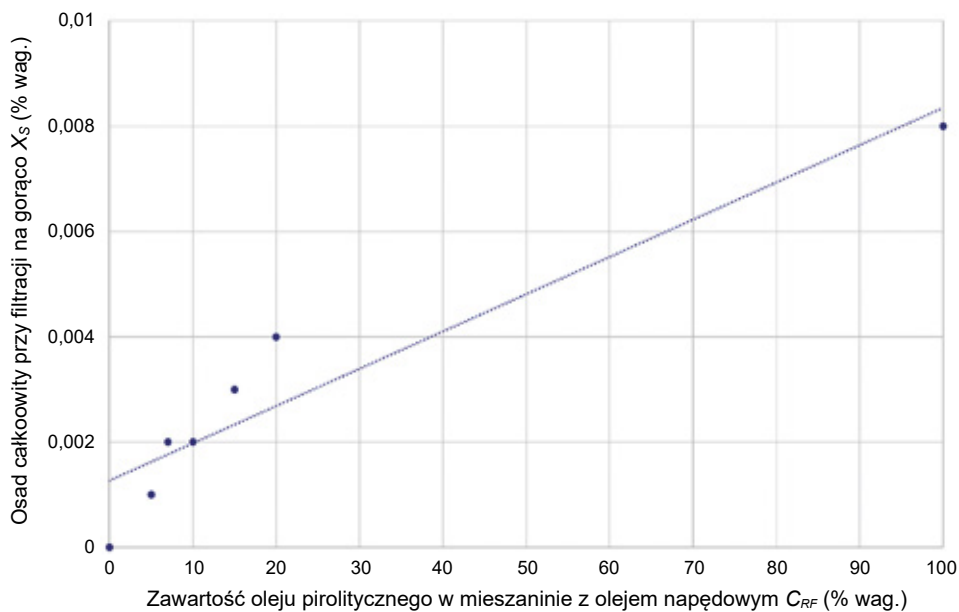
Zawartość nierozpuszczalnych zanieczyszczeń mechanicznych X_C przedstawiono na rysunku 5.19, natomiast osad całkowity X_S przy filtracji na gorąco pokazano na rysunku 5.20. Na rysunkach przedstawiono funkcje aproksymujące dane empiryczne opisane formułami:

$$X_C = 5,2063 \cdot C_{RF} + 18,07 \quad (5.19)$$

$$X_S = 7 \cdot 10^{-5} \cdot C_{RF} + 0,0013 \quad (5.20)$$



Rys. 5.19. Nerozpuszczalne zanieczyszczenia mechaniczne w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w oleju napędowym



Rys. 5.20. Osad całkowity przy filtracji na gorąco w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w oleju napędowym

Modele (5.19) i (5.20) wykazują dobre do bardzo dobrego dopasowanie do danych empirycznych, o czym świadczą wartości współczynnika determinacji, które dla wymienionych równań wynoszą odpowiednio $R^2(X_C) > 0,915$ i $R^2(X_S) > 0,893$.

Próba znalezienia lepiej dopasowanych do danych empirycznych modeli aproksymujących w postaci wielomianów nie przyniosła oczekiwanego skutku w związku z brakiem reprezentacji przez takie modele odwzorowania rzeczywistego charakteru zmian smarności. Możliwość wykorzystania modelu liniowego jest zgodna z propozycjami wskazanymi w literaturze tematu [110, 111].

Zgodnie z wytycznymi Ministra Klimatu i Środowiska [81] oraz normą ISO 8217:2024 [12] dopuszczalna maksymalna pozostałość po koksowaniu wynosi

Tabela 5.5. Zbiorcze zestawienie spełnienia przez badane paliwa wymagań granicznych wskazanych w wybranych dokumentach

Wymagania	ISO 8217:2024 [12]						
Zawartość oleju RF w mieszaninie z DO C_{RF} (% wag.)	0	5	7	10	15	20	100
Zawartość siarki C_S	+	+	+	+	+	+	+
Zawartość wody C_w	+	+	+	+	+	+	+
Smarność $WS_{1,4}$	+	+	+	+	+	+	+
Pozostałość po spopieleniu X_A	-	-	-	-	-	-	-
Pozostałość po koksowaniu z 10% obj. pozostałości po destylacji X_{CR}	+	+	+	+	+	+	-
Osad całkowity przy filtracji na gorąco X_S	+	+	+	+	+	+	+
Wymagania	Ministra Klimatu i Środowiska [81]						
Zawartość RF w mieszaninie z DO C_{RF} (% wag.)	0	5	7	10	15	20	100
Zawartość siarki C_S	-	-	-	-	-	-	-
Zawartość wody C_w	+	+	+	+	+	+	+
Smarność $WS_{1,4}$	+	+	+	+	+	+	+
Pozostałość po spopieleniu X_A	-	-	-	-	-	-	-
Pozostałość po koksowaniu z 10% obj. pozostałości po destylacji X_{CR}	+	+	+	+	+	+	-
Zanieczyszczenia mechaniczne X_C	+	-	-	-	-	-	-
Wymagania	MARPOL, Annex VI [80]						
Zawartość RF w badanym blendzie C_{RF} (% wag.)	0	5	7	10	15	20	100
Zawartość siarki C_S (w obrębie stref SECA)	+	+	+	+	-	-	-
Zawartość siarki C_S (poza obrębem stref SECA)	+	+	+	+	+	+	-
Zawartość siarki C_S (silnik z systemem deSOx)	+	+	+	+	+	+	+

W tabeli symbolem plus (+) oznaczono spełnienie przez dane paliwo wymagań co do wartości określonego parametru w dopuszczalnych granicach, natomiast symbolem minus (-) wskazano parametry, które są poza wartościami dopuszczalnymi.

0,30% wag., a dopuszczalna maksymalna pozostałość po spopieleniu wynosi 0,010% wag. Dopuszczalna zawartość nierozpuszczalnych zanieczyszczeń mechanicznych według wytycznych Ministra Klimatu i Środowiska wynosi 24 mg/kg (0,0024% wag.), natomiast norma ISO 8217 [12] nie odnosi się do tych zanieczyszczeń, lecz wskazuje dopuszczalną wartość całkowitego osadu przy filtracji na gorąco, dotyczącą wyłącznie paliw destylacyjnych o najgorszych właściwościach – klas DMB i DFB. Dopuszczalna wartość dla tych paliw wynosi 0,1% wag., co wskazuje na konieczność poddania badanych paliw dodatkowej obróbce w celu ich oczyszczenia.

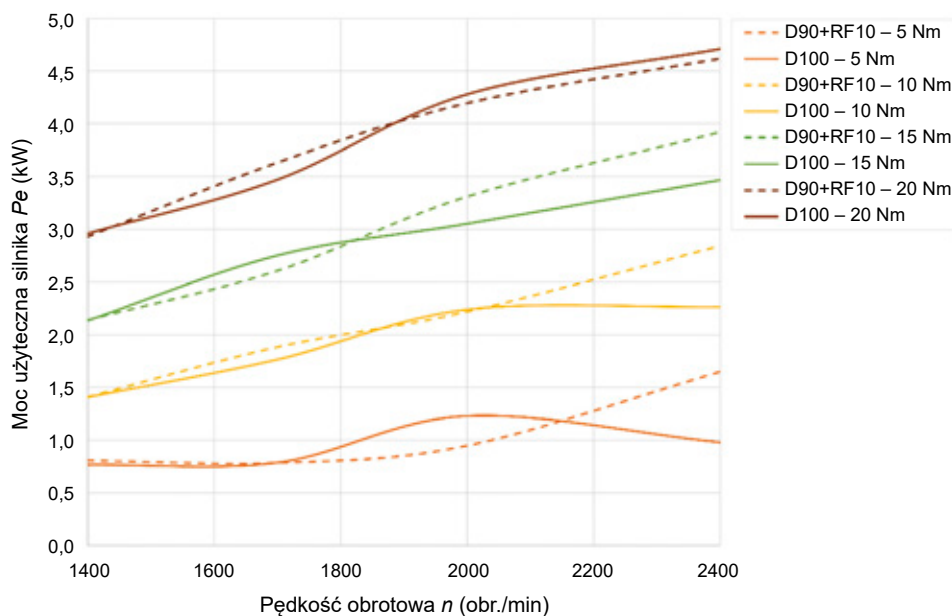
Podsumowanie przeprowadzonych badań i odniesienie zarejestrowanych wartości analizowanych wskaźników do wartości normatywnych przedstawiono w tabeli 5.5.

Badane paliwa spełniają większość wymagań prawnych, a ich niedopasowanie do obowiązujących wymagań dotyczy przekroczenia dopuszczalnych minimalnych wartości zawartości siarki oraz popiołów. Składniki te stanowią jeden z produktów pirolizy i powinny zostać usunięte przed zastosowaniem paliw zgodnie z określonymi wytycznymi. Zawartość siarki dla zastosowań w transporcie morskim jest w granicach wytycznych wskazanych w konwencji MARPOL dla paliw o zawartości do 10% RF, które mogą być zastosowane na wszystkich obszarach pływania. W takim przypadku nie ma konieczności instalacji skrubców w układach wylotowych spalin, a paliwa takie mogą być wykorzystane bezpośrednio do zasilnia silników. W przypadku zastosowań lądowych analizowane paliwa wymagają odsiarczenia lub wykorzystania w układach z systemami deSO_x w układach spalin wylotowych. Z kolei zawartość popiołów może wpływać na intensyfikację procesów zużycia ściernego i korozji elementów silnika, tak więc niezbędne jest poddanie paliwa odpowiedniej obróbce mającej na celu zmniejszenie zawartości substancji niepalnych.

6. BADANIA SILNIKOWE PALIWA Z DODATKIEM OLEJU PIROLITYCZNEGO

6.1. Energetyczne parametry pracy silnika

W celu określenia stanu energetycznego silnika zasilanego badanymi paliwami zarejestrowano wybrane wskaźniki pracy silnika. Na rysunku 6.1 przedstawione zostały charakterystyki prędkościowe mocy efektywnej silnika przy stałych zadanych obciążeniach ustalonych za pomocą hamulca wodnego.

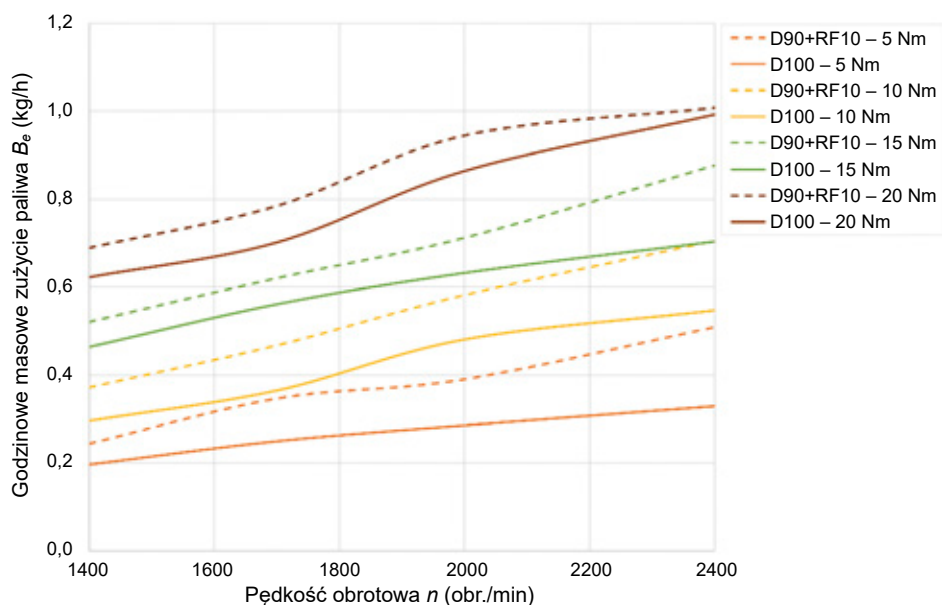


Rys. 6.1. Zewnętrzne charakterystyki prędkościowe mocy efektywnej silnika

Linia ciągłą przedstawiono charakterystyki uzyskane dla silnika zasilanego czystym olejem napędowym D100, natomiast liniami przerywanymi pokazano charakterystyki uzyskane przy zasilaniu silnika mieszaniną oleju napędowego z olejem pirolitycznym D90+RF10. Analogiczne oznaczenia zastosowano na kolejnych wykresach przedstawionych w dalszej części rozdziału. Dla wszystkich obciążeń przebieg charakterystyk dla obu paliw jest bardzo zbliżony, co przy

stałym w trakcie eksperymentu kącie wyprzedzenia wtrysku paliwa równym 17°BTDC , pozwala na postawienie tezy, że może to wynikać ze zbliżonej wartości opałowej badanych paliw. Największa różnica mocy między stanami określonymi dla zasilania silnika każdym z badanych paliw wynosiła ok. 0,63 kW i zarejestrowana została przy obciążeniu 5 Nm i prędkości silnika 2400 obr./min. Ze wzrostem obciążenia różnice rozwijanych mocy zmniejszały się.

Na rysunku 6.2 pokazano zarejestrowane charakterystyki godzinowego masowego zużycia paliwa. Dla wszystkich zarejestrowanych pomiarów zużycie paliwa silnika zasilanego paliwem D90+RF10 było większe niż w przypadku silnika zasilanego paliwem D100.



Rys. 6.2. Zewnętrzne charakterystyki prędkościowe godzinowego masowego zużycia paliwa przez silnik

Przy obciążeniach częściowych największe różnice wartości zużycia paliwa występowały przy maksymalnej prędkości obrotowej 2400 obr./min i wynosiły ok. 0,18 kg/h, co jest relatywnie dużą wartością, mając na uwadze, że przy obciążeniu silnika momentem 5 Nm i prędkości 2400 obr./min zużycie paliwa D100 wynosiło 0,32 kg/h, a więc wzrost zużycia paliwa przy przejściu na zasilanie paliwem z dodatkiem oleju pirolitycznego był na poziomie 56%. Przy zwiększaniu obciążenia silnika różnice wartości zużycia paliwa dla silnika zasilanego każdym z badanych paliw zmniejszały się. Przy maksymalnym obciążeniu równym 20 Nm i prędkości obrotowej równej 2400 obr./min różnica zużycia paliwa wynosiła 0,01 kg/h, a więc w odniesieniu do występującego w tych warunkach

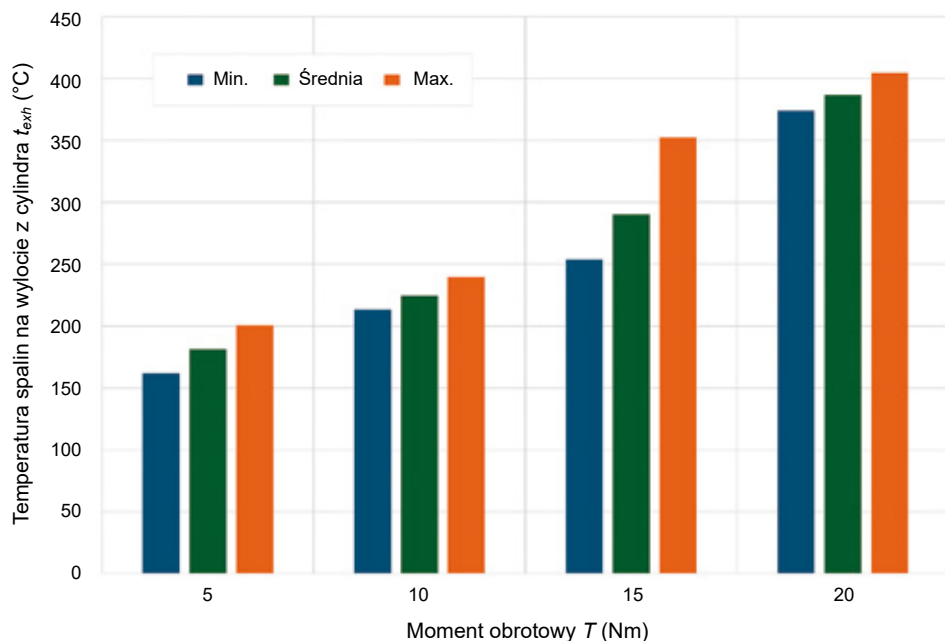
zużycia paliwa D100 równego 0,99 kg/h jest to wzrost równy 1%. Ponieważ badane paliwa mają zbliżoną wartość opałową, kąt wyprzedzenia wtrysku paliwa był stały, a różnica w zużyciu paliwa jest wynikiem synergicznego oddziaływania różnych czynników, autorzy postawili tezę, że w przedmiotowym przypadku jest to skutkiem niższej wartości liczby cetanowej paliwa D90+RF10 oraz większej zawartości wody i składników niepalnych w tym paliwie.

6.2. Emisja wybranych związków w spalinach

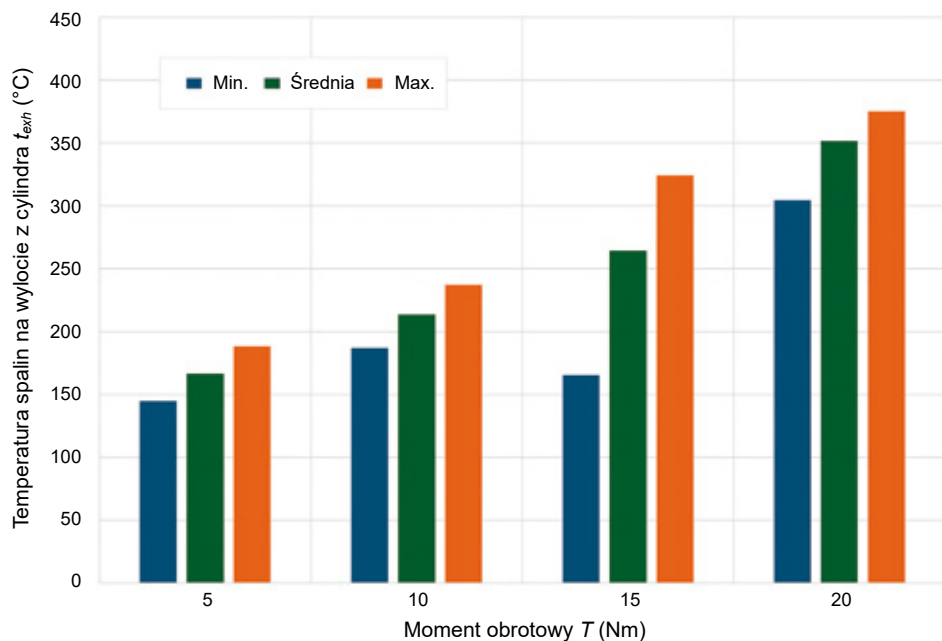
Temperatura spalin jest wskaźnikiem wpływającym na poziom emisji termicznych tlenków azotu, których głównym źródłem jest utlenianie azotu NO_x zawartego w powietrzu w warunkach występujących w komorze spalania silnika. Autorzy analizowali zagadnienia związane z wpływem dodatku oleju pirolitycznego pochodzącego z recyklingu opon do oleju na parametry pracy oraz emisję spalin w silnikach o zapłonie samoczynnym i przedstawili wyniki cząstkowe w artykule naukowym [112]. Temperatura spalin dla analizowanych stanów obciążenia silnika zasilanego paliwem D100 i D90+RF10 została przedstawiona odpowiednio na rysunkach 6.3 i 6.4.

We wszystkich analizowanych przypadkach temperatura spalin dla silnika zasilanego olejem D100 była wyższa, co wynika przypuszczalnie z większej zawartości wody w paliwie D90+RF10 oraz niższej liczby cetanowej tego paliwa. Woda, odbierając ciepło w komorze spalania, przyczynia się do obniżenia temperatury spalania, a tym samym temperatury spalin wypływających z cylindra. Z kolei niższa liczba cetanowa związana jest z wydłużeniem zwłoki zapłonu i obniżeniem maksymalnego ciśnienia spalania, a tym samym maksymalnej temperatury spalania i finalnie obniżeniem temperatury spalin. Temperatura spalin obok zawartości tlenu i czasu przebywania substratów dla reakcji tworzenia tlenków azotu w układzie spalania jest jednym z kluczowych czynników wpływających na ilość generowanych tlenków azotu NO_x . Ponieważ współczynnik nadmiaru powietrza λ dla wszystkich badanych obciążeń był w przybliżeniu stały $>1,0$, jest wysoce prawdopodobne, że silnik zasilany paliwem D100 generował więcej zanieczyszczeń w postaci NO_x . Weryfikacja tego zagadnienia wymaga jednak dalszych szczegółowych badań z wykorzystaniem odpowiedniego stanowiska badawczego umożliwiającego pomiar zawartości NO i NO_2 .

Z kolei, jeśli chodzi o związki siarki, to należy zauważyć, że ich zawartość w spalinach ściśle koreluje z zawartością siarki w samym paliwie. W przypadku oleju napędowego spełniającego wymagania normy PN-EN 590:2022-08 [13] stężenie siarki jest ograniczone do poziomu $\leq 10 \text{ mg/kg}$, co skutkuje praktycznie zerową emisją SO_2 w warunkach testowych. W mieszaninach z olejem pirolitycznym obserwuje się jednak wyraźny wzrost udziału siarki w paliwie bazowym,



Rys. 6.3. Minimalne, średnie i maksymalne wartości temperatury spalin przy badanych obciążeniach silnika zasilanego paliwem D100



Rys. 6.4. Minimalne, średnie i maksymalne wartości temperatury spalin przy badanych obciążeniach silnika zasilanego paliwem D90+RF10

co znajduje odzwierciedlenie w zwiększonej emisji SO_2 przedstawionej na rysunkach 6.5 i 6.6. Warto zauważyć, że wielkości te, mimo wyraźnie wyższego poziomu niż dla oleju napędowego, nadal mieszczą się w zakresie charakterystycznym dla paliw porecyklingowych i są zbliżone do wartości raportowanych w literaturze [51, 52].

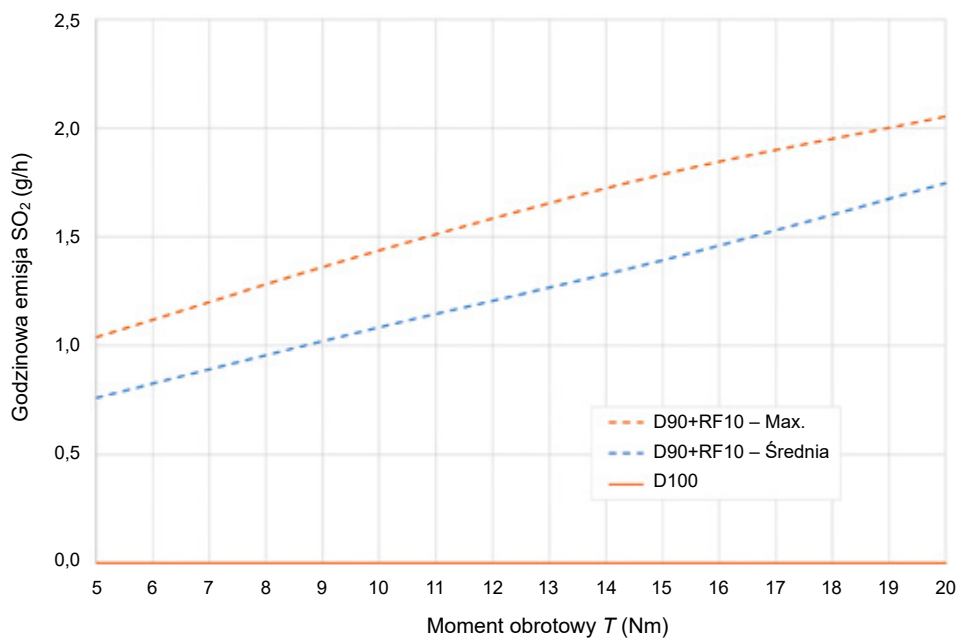
Na podstawie wyników można stwierdzić, że domieszkowanie oleju napędowego olejem pirolitycznym powoduje proporcjonalny wzrost emisji związków siarki, przy czym największe wartości notowane są dla mieszaniny z 30% udziałem RF. Trend ten jest analogiczny do obserwowanego w przypadku węglowodorów aromatycznych – im wyższy udział komponentu porecyklingowego, tym bardziej rośnie zawartość siarki w paliwie, a tym samym jej emisja w spalinach. Jest to istotny czynnik ograniczający możliwość stosowania nieprzetworzonych olejów pirolitycznych w transporcie, szczególnie w świetle rygorystycznych norm siarkowych (np. IMO MARPOL Annex VI – limit 0,1% wag. w obszarach SECA).

Godzinowa i jednostkowa emisja SO_2 dla analizowanych stanów obciążenia silnika zasilanego paliwem D100 i D90+RF10 została przedstawiona odpowiednio na rysunkach 6.5 i 6.6.

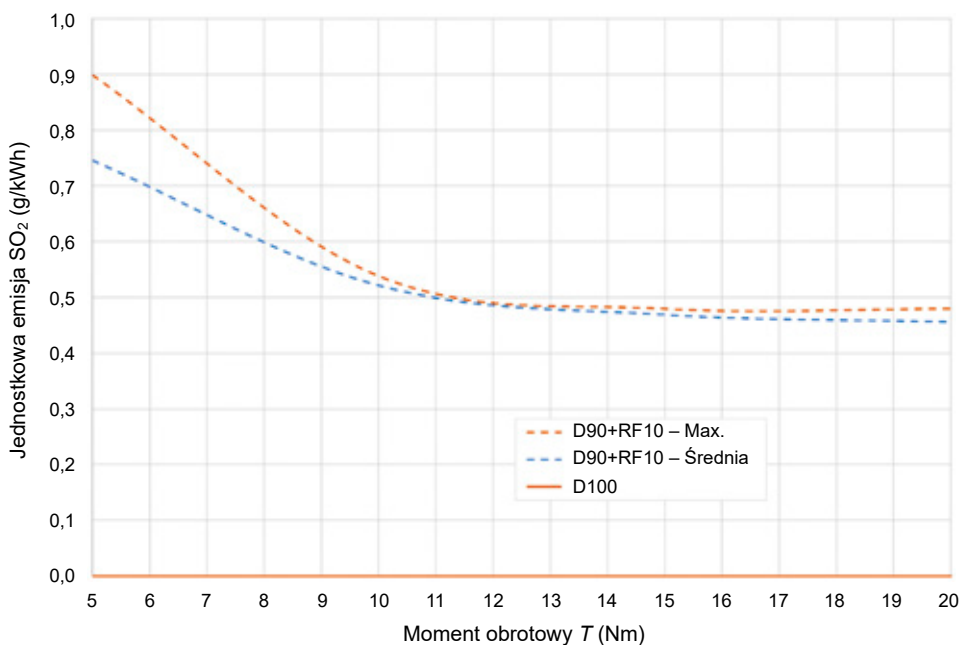
Średnią zawartość dwutlenku węgla CO_2 w spalinach dla silnika zasilanego każdym z badanych paliw przy zadanych założonych obciążeniach przedstawiono w postaci charakterystyki obciążeniowej na rysunku 6.7. Charakter zmian zawartości CO_2 dla paliwa D100 i paliwa D90+RF10 jest zbliżony. Wartość emisji CO_2 rośnie wraz ze zwiększeniem obciążenia, co wynika ze wzrostu zużycia paliwa spowodowanego większą mocą rozwijaną przez silnik. Poziom emisji CO_2 dla paliwa D100 w badanym zakresie obciążeń rośnie od ok. 2,7% obj. do ok. 9,0% obj., a dla paliwa D90+RF10 od ok. 3,2% obj. do ok. 9,0% obj. W badanym zakresie obciążeń maksymalna procentowa różnica poziomu emisji CO_2 w spalinach występuje przy obciążeniu 5 Nm i względem poziomu emisji dla paliwa D100 nie przekracza 21,7%, natomiast przy pozostałych obciążeniach jest poniżej 9,0% i spada do ok. 0,7% przy pełnym obciążeniu równym 20 Nm.

Średnią zawartość tlenku węgla CO w spalinach dla silnika zasilanego każdym z badanych paliw przy zadanych założonych obciążeniach przedstawiono w postaci charakterystyki obciążeniowej na rysunku 6.8.

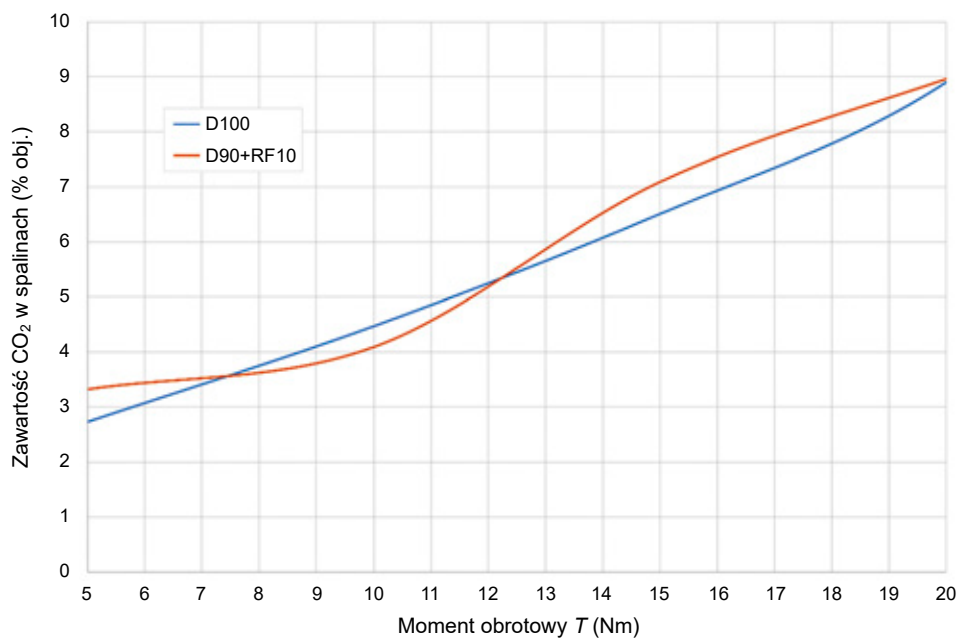
Charakter zmian zawartości CO dla paliwa D100 i paliwa D90+RF10 jest zbliżony w znacznej części analizowanego zakresu obciążeń. Poziom emisji CO początkowo maleje w przypadku paliwa D100 lub pozostaje na stałym poziomie dla paliwa D90+RF10, a następnie zaczyna rosnąć dla obu rodzajów paliwa. Wynika to ze zwiększonego zużycia paliwa wraz ze wzrostem rozwijanej mocy oraz ze zwiększonego zapotrzebowania silnika na powietrze, które jest zasysane do cylindra bezpośrednio z otoczenia. Jest to więc wynik realizacji procesu zasilania silnika powietrzem bez zastosowanego doładowania w wykorzystanym silniku badawczym (wykorzystano silnik wolnossący). Daje to jednak obraz tendencji zmian występujących w silnikach wolnossących (niedoładowanych).



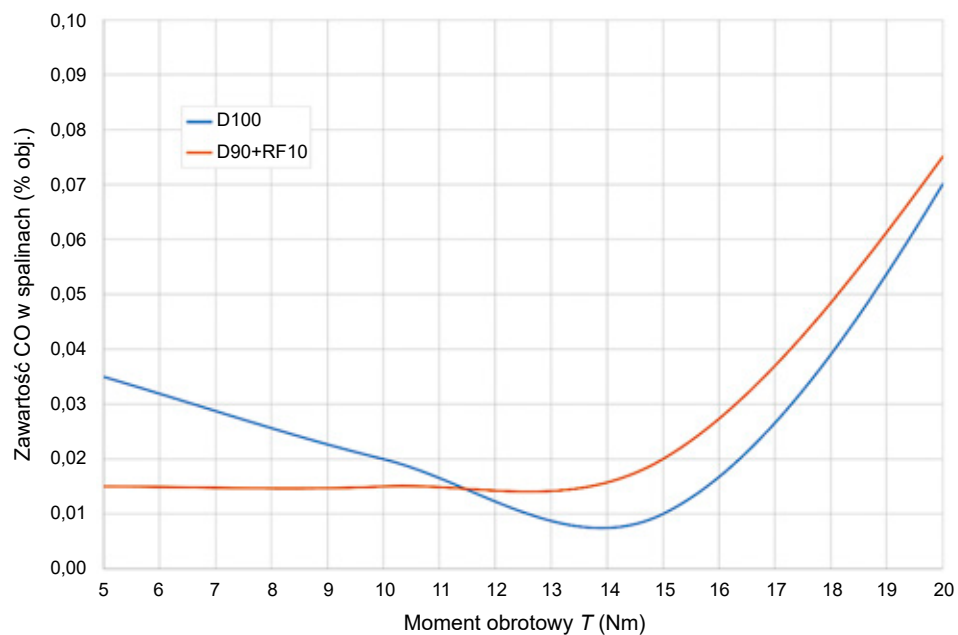
Rys. 6.5. Godzinowa emisja SO_2 w funkcji momentu obrotowego silnika dla paliwa (D100) oraz mieszaniny D90+RF10



Rys. 6.6. Jednostkowa emisja SO_2 w funkcji momentu obrotowego silnika dla paliwa (D100) oraz mieszaniny D90+RF10



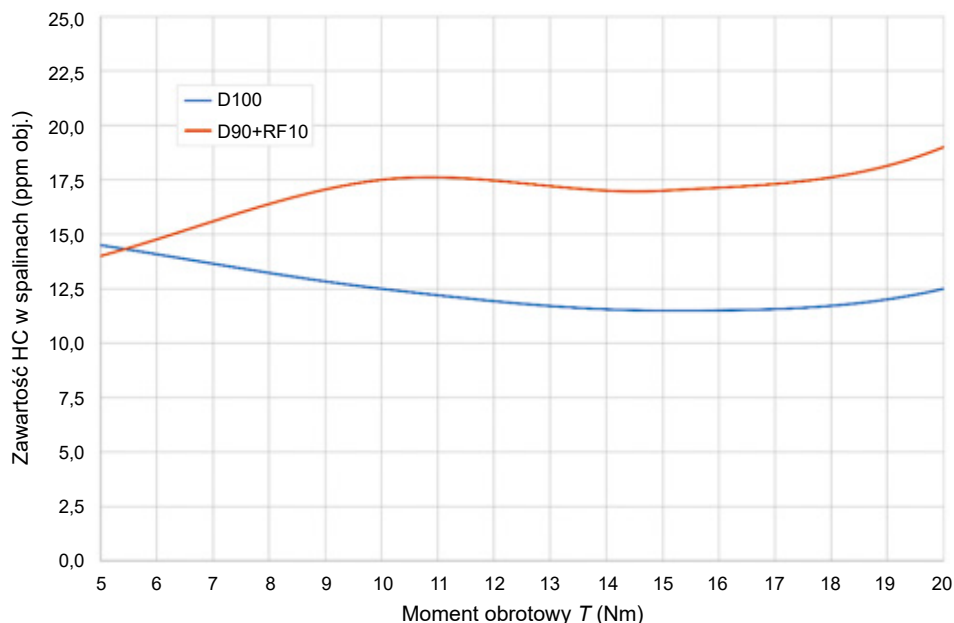
Rys. 6.7. Średnia zawartość CO_2 w spalinach w funkcji momentu obrotowego



Rys. 6.8. Średnia zawartość CO w spalinach w funkcji momentu obrotowego

Poziom emisji CO dla paliwa D100 w badanym zakresie obciążeń mieści się w zakresie 0,010% obj. do 0,070% obj., a dla paliwa D90+RF10 od 0,015% obj. do 0,075% obj. Tak więc maksymalna różnica poziomów emisji CO dla badanych paliw nie przekracza 0,005% obj. W badanym zakresie obciążeń maksymalna procentowa różnica poziomu emisji CO w spalinach występuje przy obciążeniu 15 Nm, przy którym poziom emisji CO dla paliwa D90+RF10 wynosi 0,02% obj. względem poziomu emisji dla paliwa D100 wynoszącego 0,01% obj. Można też zaobserwować, że dla obciążeń poniżej ok. 11,5 Nm poziom emisji CO dla paliwa D100 jest wyższy niż dla paliwa D90+RF10, natomiast przy obciążeniach >11,5 Nm poziom emisji CO w spalinach silnika zasilanego paliwem D100 jest niższy od poziomu emisji CO silnika zasilanego paliwem D90+RF10. Ze wzrostem obciążenia w zakresie obciążeń 14–20 Nm obserwuje się zmniejszanie różnicy pomiędzy poziomem emisji CO dla silnika zasilanego paliwem D100 i dla silnika zasilanego paliwem D90+RF10. Różnica przy 20 Nm wynosi ok. 7,1% obj. względem poziomu dla D100, natomiast przy pozostałych obciążeniach jest poniżej 9,0% obj. i spada do ok. 0,7% obj. przy pełnym obciążeniu równym 20 Nm.

Średnia zawartość węglowodorów HC w spalinach dla silnika zasilanego każdym z badanych paliw przy zadanych założonych obciążeniach przedstawiono w postaci charakterystyki obciążeniowej na rysunku 6.9.



Rys. 6.9. Średnia zawartość HC w spalinach w funkcji momentu obrotowego

W przypadku zasilania silnika każdym z badanych paliw zmiana poziomu emisji HC w spalinach wykazuje relatywnie małą zmienność. Dla analizowanego zakresu obciążeń zawartość HC w spalinach silnika zasilanego paliwem D100 mieści się w zakresie od 14,5 ppm obj. przy obciążeniu 5 Nm, malejąc do 11,5 ppm obj. przy obciążeniu 15 Nm, po czym nieznacznie rosnąc do 12,5 ppm obj. przy obciążeniu 20 Nm. Natomiast dla silnika zasilanego paliwem D90+RF10 w zakresie obciążeń od 5 Nm do 10 Nm emisja HC rosła od 14 ppm obj. do 17,5 ppm obj., po czym wykazywała fluktuacje wartości w zakresie 17,5 ppm obj. do 19 ppm obj. w zakresie obciążeń 10–20 Nm. Można stwierdzić, że dla każdego przypadku zasilania silnika zmienność poziomu HC w spalinach była na stosunkowo ustalonym poziomie, co świadczy o dobrym spalaniu realizowanym w silniku, natomiast większe wartości emisji HC dla silnika zasilanego paliwem z dodatkiem oleju pirolitycznego względem czystego paliwa D100 świadczą o większej ilości węglowodorów o długich łańcuchach w wykorzystanym jako dodatek paliwie RF100 względem paliwa D100.

7. ZAKOŃCZENIE

7.1. Ocena właściwości badanych paliw w świetle przepisów

Kompleksowa ocena mieszanin oleju napędowego (ON) z olejem pirolitycznym z recyklingu (RF) wykazała, że komponenty porecyklingowe mogą pełnić rolę wartościowych dodatków paliwowych, pod warunkiem ścisłej kontroli jakości i udziału objętościowego. W badaniach uwzględniono pełny pakiet parametrów fizykochemicznych (gęstość w 15 °C, lepkość kinematyczna w 40 °C, skład frakcyjny – EN ISO 3405, temperatura zapłonu – EN ISO 2719 metoda Pensky’ego–Martensa), właściwości zapłonowe (*DCN* z aparatu IQT/ASTM D6890 oraz wskaźnik obliczeniowy *CCI* wg ASTM D976/D4737), parametry czystościowe (woda – EN ISO 12937, pozostałość po spopieleniu – EN ISO 6245, mikroresztę węglową MCR – ISO 10370) oraz wskaźniki trwałości (stabilność oksydacyjna – EN ISO 12205/EN 15751 dla paliw z FAME). Ocenę regulacyjną prowadzono względem PN-EN 590:2022-08 (paliwa drogowe), ISO 8217:2024 (paliwa morskie destylacyjne DMX/DMA/DMZ/DMB) oraz wymagań MARPOL Annex VI (limity zawartości siarki, w tym strefy SECA). Zestawienie wykazuje, że zakres praktycznej zgodności dla mieszanin ON+RF zwykle obejmuje do 10% wag. RF dla zastosowań drogowych oraz od 10% do 15% wag. RF w przypadku zastosowań żeglugowych. Kluczowymi parametrami limitującymi pozostają temperatura zapłonu, liczba cetanowa, zawartość siarki oraz zawartość pozostałości po spopieleniu. Należy podkreślić, iż zaobserwowane trendy są powtarzalne pomiędzy różnymi partiami, natomiast duża rozpiętość uzyskiwanych wartości jest uzależniona od składu wsadu oraz warunków operacyjnych pirolizy, takich jak temperatura, czas trwania procesu, atmosfera oraz zastosowane katalizatory.

Z punktu widzenia zgodności normatywnej mieszaniny ON+RF do 7–10% wag. zapewniają komfortowy margines bezpieczeństwa dla większości próbek (*DCN* ≥ 51 , temperatura zapłonu ≥ 55 °C, smarność *WS*_{1,4} ≤ 460 μ m, *CFPP* zgodny z klasą sezonową), podczas gdy w zakresie 10–15% zazwyczaj konieczne są specjalistyczne działania, obejmujące stosowanie odpowiednich preparatów dodatków, takich jak cetanowe, smarne czy antyoksydacyjne. Ponadto niezbędne jest przeprowadzenie procesów oczyszczania RF, w tym destylacji frakcyjnej w warunkach próżniowych, hydroodsiarczania oraz adsorpcji na złożach.

W zastosowaniach morskich (ISO 8217) minimalne wartości liczby cetanowej 35–45 są utrzymywane we wszystkich badanych wariantach, a klasa DMX (temperatura zapłonu ≥ 43 °C) wykazuje najszerszy zakres zgodności. Kryteria siarki są spełniane do ok. 10% RF w strefach SECA ($\leq 0,10\%$ wag.), natomiast próg PN-EN 590 (≤ 10 mg/kg) wymusza hydroodsiarczanie i selekcję frakcji.

Podsumowanie przeprowadzonych badań obejmuje analizę fizykochemiczną próbek paliw oraz wyniki eksperymentów silnikowych w warunkach symulujących rzeczywistą eksploatację. W celu umożliwienia oceny uzyskanych danych, w tabeli 7.1 zamieszczono zestawienie kluczowych parametrów charakteryzujących właściwości badanych mieszanin paliwowych i ich wpływ na procesy spalania oraz emisję substancji eksploatacyjnych. Dane w tabeli 7.1 ukazują kierunki modyfikacji kluczowych właściwości, takich jak parametry zapłonowe i smarne, wskaźniki emisji oraz aspekty związane z trwałością elementów układów zasilania.

Analiza danych przedstawionych w tabeli 7.1 wskazuje, że granice bezpiecznego stosowania RF w mieszaninach z olejem napędowym są uzależnione od specjalistycznych parametrów technicznych. Parametry przepływowe, takie jak lepkość kinematyczna w temperaturze 40 °C, oraz parametry niskotemperaturowe, np. temperatura blokady zimnego filtra t_{CFPP} , w całym analizowanym zakresie udziałów (5–20%) wykazują pełną zgodność z kryteriami jakościowymi. Oznacza to, że proces wtrysku i rozpylenia paliwa oraz jego eksploatacja w warunkach obniżonych temperatur nie będą stanowiły ograniczenia przy wzroście udziału RF w mieszaninie. Dodatkowo, temperatura mętnienia dla wszystkich poziomów udziału spełnia wymogi, a parametr smarności $WS_{1,4}$ mieści się w dopuszczalnym limicie (≤ 460 μm) dla całego zakresu udziałów RF (5–20%), co potwierdza brak bezpośredniego ryzyka tribologicznego dla układów par precyzyjnych, pod warunkiem utrzymania odpowiedniej czystości paliwa.

Temperatura zapłonu spełnia kryterium minimalnej wartości ≥ 55 °C we wszystkich wariantach zawierających od 5% do 20% wag. RF, co zapewnia odpowiedni poziom bezpieczeństwa podczas magazynowania i transportu paliwa. Ponadto, parametr ten umożliwia zastosowanie paliw w warunkach, w których minimalna temperatura zapłonu jest krytycznym czynnikiem decydującym (np. w klasach destylacyjnych zgodnie z normą ISO 8217). Dla paliwa DMX przy udziale RF do 20% temperatura zapłonu utrzymuje się powyżej progu 43 °C, co spełnia wymogi. W związku z tym, z punktu widzenia regulacji formalnych, wartość temperatury zapłonu nie stanowi ograniczenia dla maksymalnego udziału RF wynoszącego 20% w mieszaninie.

Parametrami limitującymi stosowanie RF są natomiast właściwości zapłonowe. Liczba cetanowa pochodna utrzymuje się na poziomie ≥ 51 do udziału RF do 10% wag., spełniając tym samym wymogi dotyczące paliw dla pojazdów samochodowych (PN-EN 590). Przy poziomach 15–20% wymóg ten nie jest już spełniony. Wskaźnik cetanowy ≥ 46 zachowuje swoje parametry do 15%

Tabela 7.1. Spełnienie przez mieszaniny oleju pirolitycznego z olejem napędowym wymagań użytkowych wskazanych w Rozporządzeniu Ministra Klimatu i Środowiska [40] dla paliwa standardowego i/lub MARPOL [39] dla destylacyjnych paliw żeglugowych

Parametr	Wymagany zakres	Mieszanina RF z DO				
		5	7	10	15	20
Udział masowy RFO w mieszaninie C_{RF}	% wag.					
Gęstość w temperaturze 15 °C	$\geq 820 \text{ kg/m}^3$ $\leq 845 \text{ kg/m}^3$ (standard); $\geq 800 \text{ kg/m}^3$ $\leq 840 \text{ kg/m}^3$ (premium)	+	+	-	-	-
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40 °C	$\geq 2.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ $\leq 4.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ (standard); $\geq 1.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ $\leq 4.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ (premium)	++	++	++	++	++
Napięcie powierzchniowe	Nie definiuje się	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
Temperatura mętnienia	Nie wskazano ograniczeń (standard) $\leq 22 \text{ °C}$ (premium)	+	+	+	+	+
Temperatura płynięcia	Nie definiuje się	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
Temperatura blokady zimnego filtra	$\leq 0 \text{ °C}$ $\geq -10 \text{ °C}$ (standard) $\leq -20 \text{ °C}$ $\geq -32 \text{ °C}$ (standard)	++	++	++	++	++
Dolna wartość opałowa						
Temperatura zapłonu	$\geq 55 \text{ °C}$	+	+	+	+	+
Pochodna liczba cetanowa	≥ 51	+	+	+	-	-
Wskaźnik cetanowy	≥ 46	+	+	+	+	-
Początkowa temperatura wrzenia	Nie definiuje się	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
Temperaturowy wskaźnik lotności	Nie definiuje się	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
Skład frakcyjny						
• do temperatury 250 °C destyluje	$< 60 \text{ °C}$ (standard)	+	+	+	+	+
• do temperatury 350 °C destyluje	$\geq 85 \text{ °C}$ (standard)	+	+	+	+	+
• 95% (OBJ.) destyluje do temperatury	$\leq 360 \text{ °C}$ (standard)	+	+	+	+	+
Zawartość siarki	$\leq 0.001\% \text{ wag. (RMKiŚ)}$ $\leq 0.1\% \text{ wag. (MARPOL SECA)}$	-	-	-	-	-
Zawartość wody	$\leq 0.02\% \text{ wag.}$	+	+	+	+	+
Zawartość manganu	$\leq 2 \text{ mg/l}$	+	+	+	+	+
Smarność $WS_{1.4}$ w temperaturze 60 °C	$\leq 460 \text{ }\mu\text{m}$	+	+	+	+	+
Pozostałość po spopieleniu	$\leq 0.010\% \text{ wag.}$	-	-	-	-	-
Pozostałość po koksowaniu (z 10% pozostałości destylacyjnej)	$\leq 0.3\% \text{ wag.}$	+	+	+	+	+

(++) – spełnia wymagania paliwa klasy premium, (+) – spełnia wymagania paliwa standardowego, (-) – nie spełnia wymagań, (nd.) – brak danych

udziału RF, natomiast przy 20% odnotowuje spadek poniżej tego progu. Oznacza to, że dla zakresu 5–10% wag. RF można stosować bez konieczności modyfikacji parametrów cetanowych, natomiast na poziomie 15% pojawia się konieczność zastosowania dodatków uszlachetniających lub modyfikacji frakcji. Z kolei udział 20% należy traktować jako przekraczający akceptowalne limity, wymagający zmian receptury lub postępowania.

Parametry frakcyjne, obejmujące udział destylatu do 250 °C i 350 °C, a także temperatura t_{95} nieprzekraczająca 360 °C, spełniają wymagania dla wszystkich analizowanych poziomów RF. Oznacza to, że parowalność oraz profil wrzenia nie stanowią czynników ograniczających w rozpatrywanym zakresie, nie wpływając na stabilność procesu przygotowania mieszanki paliwowo-powietrznej w układzie silnika.

Kluczowe wyzwania jakościowe dotyczące zawartości siarki oraz pozostałości po spopieleniu wskazują na konieczność podjęcia działań optymalizacyjnych. Limit PN-EN 590 dla siarki (≤ 10 mg/kg) nie został spełniony dla żadnego z rozpatrywanych udziałów RF, co jednoznacznie wskazuje na potrzebę zastosowania procesów hydroodsierczania lub selekcji frakcji niskosiarkowych w celu zapewnienia jakości zgodnej z wymaganiami rynku drogowego. W zakresie zgodności z normami reżimu MARPOL SECA (zawartość siarki w paliwie do 0,10% wag.) utrzymanie wymaganego poziomu jest możliwe przy udziale RF do 10%. Przy poziomach od 15% do 20% pojawiają się jednak trudności z osiągnięciem norm wyznaczonych dla tego reżimu. Pozostałość po spopieleniu, zawierająca do 0,010% wag. popiołu, nie spełnia wymagań żadnego z rozważanych wariantów, co stanowi istotne wyzwanie wdrożeniowe. Niskie zawartości RF bez zastosowania odpowiednich procesów oczyszczania (takich jak destylacja, filtracja czy adsorpcja ukierunkowana na redukcję frakcji popiołotwórczych, ciężkich zanieczyszczeń destylacyjnych, związków nieorganicznych oraz prekursorów powstawania popiołu) uniemożliwiają przekroczenie dopuszczalnego progu zawartości popiołu. W związku z powyższym konieczne będą dalsze działania optymalizacyjne parametrów jakościowych, które umożliwią zarówno zastosowania lądowe, jak i wybrane rozwiązania morskie.

Parametry związane z czystością, takie jak zawartość wody ($\leq 0,02\%$ wag.) oraz zawartość manganu (≤ 2 mg/l), spełniają wymagania we wszystkich wariantach, co potwierdza skuteczność kontroli jakości w tych obszarach.

7.2. Wnioski z badań silnikowych i emisji

Próby silnikowe wykazały, że mieszaniny ON + RF wpływają na przebieg procesu spalania, w szczególności na parametry takie jak: maksymalne ciśnienie spalania, opóźnienie zapłonu oraz czas spalania głównego. Zaobserwowano

tendencję do opóźnienia CA_{max} i niewielkiego wzrostu ciśnienia maksymalnego przy zwiększonym udziale RF. W zakresie emisji stwierdzono wzrost zadymienia i emisji SO_2 , natomiast emisje HC pozostawały stabilne. Mieszaniny do 10% RF uznano za akceptowalne z punktu widzenia charakterystyk pracy i emisji dla silników z zapłonem samoczynnym.

Porównując uzyskane wyniki z danymi dostępnymi w literaturze [65, 66, 69, 95], które wskazują na spadek liczby cetanowej, obniżenie smarności oraz wzrost zawartości siarki i związków aromatycznych jako główne efekty uboczne stosowania RF, można zauważyć zgodność obserwowanych tendencji. Wdrożenie takich paliw w sektorze transportu wymaga oczyszczania komponentów RF oraz stosowania dodatków uszlachetniających poprawiających zapłonność, właściwości smarne i stabilność chemiczną mieszaniny. Tylko w ten sposób możliwe jest spełnienie wymagań normatywnych PN-EN 590 oraz MARPOL Annex VI i zapewnienie trwałości eksploatacyjnej nowoczesnych jednostek napędowych.

7.3. Kierunki dalszych badań

W oparciu o kompleksową analizę właściwości fizykochemicznych, charakterystyk pracy silnika oraz wyników pomiarów emisji spalin, można jednoznacznie stwierdzić, że oleje pirolityczne pochodzące z recyklingu opon posiadają potencjał jako komponenty do paliw alternatywnych. Jednakże ich stosowanie wymaga rygorystycznej kontroli udziału objętościowego oraz odpowiednich działań w zakresie uszlachetniania składu.

Dopuszczalne limity udziału RF w mieszankach z olejem napędowym, przy których zachowana zostaje zgodność z wymaganiami normatywnymi (PN-EN 590, ISO 8217, MARPOL Annex VI), mieszczą się w granicach 5–10% wag. dla zastosowań drogowych i żeglugowych. Przekroczenie tych wartości skutkuje pogorszeniem właściwości zapłonowych, obniżeniem liczby cetanowej, wzrostem zawartości związków siarki i pozostałości po spopieleniu, a w konsekwencji – obniżeniem trwałości i niezawodności układów zasilania.

Z technologicznego punktu widzenia, konieczne jest wdrożenie zaawansowanych procesów oczyszczania frakcji RF (np. hydroodsiarczanie, destylacja frakcyjna w próżni) oraz stosowanie specjalistycznych dodatków poprawiających smarność, zapłonność i stabilność chemiczną. Tylko wtedy możliwe jest pełne wykorzystanie potencjału paliw porecyklingowych z jednoczesnym zachowaniem bezpieczeństwa operacyjnego układów napędowych.

Z perspektywy środowiskowej, ograniczone udziały RF nie generują istotnych wzrostów emisji CO i HC, jednakże emisje cząstek stałych oraz SO_2 wykazują wyraźną korelację ze wzrostem udziału RF. Może to wymagać uzupełniającego

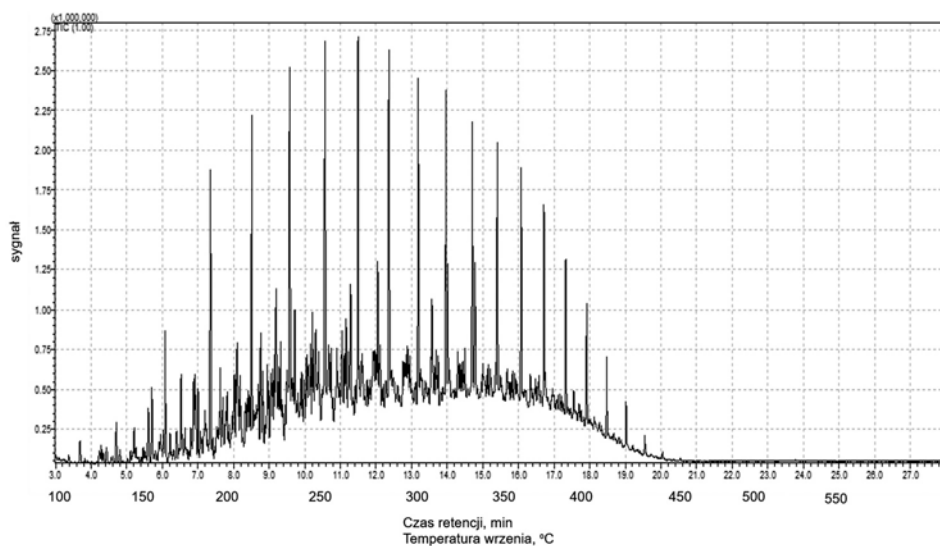
dostosowania systemów oczyszczania spalin (DPF, SCR) oraz dopasowania strategii eksploatacyjnych.

Wdrożenie koncepcji mieszania oleju napędowego z olejami pirolitycznymi może stanowić element szerszej strategii obiegu zamkniętego, pod warunkiem objęcia całego cyklu życia paliwa kontrolą jakości i zgodności z normami. Sugerowane jest opracowanie dedykowanych procedur atestacyjnych dla paliw z komponentem RF, umożliwiających ich certyfikację do konkretnych klas zastosowań – zarówno w transporcie drogowym, jak i morskim.

Zaleca się kontynuację prac nad doskonaleniem procesu pirolizy oraz oczyszczania produktów RF, w szczególności w zakresie usuwania heteroatomów, pozostałości siarki i związków aromatycznych. Dalsze badania powinny objąć ocenę stabilności magazynowej mieszanin ON + RF, wpływ na trwałość silników oraz pełną ocenę cyklu życia (LCA) dla wdrożenia tych paliw na większą skalę. Wskazane jest także opracowanie specjalistycznych dodatków uszlachetniających dedykowanych do frakcji z recyklingu chemicznego odpadów tworzyw sztucznych.

ZAŁĄCZNIKI

A1. Analiza chromatograficzna składu frakcyjnego wykorzystanego oleju napędowego

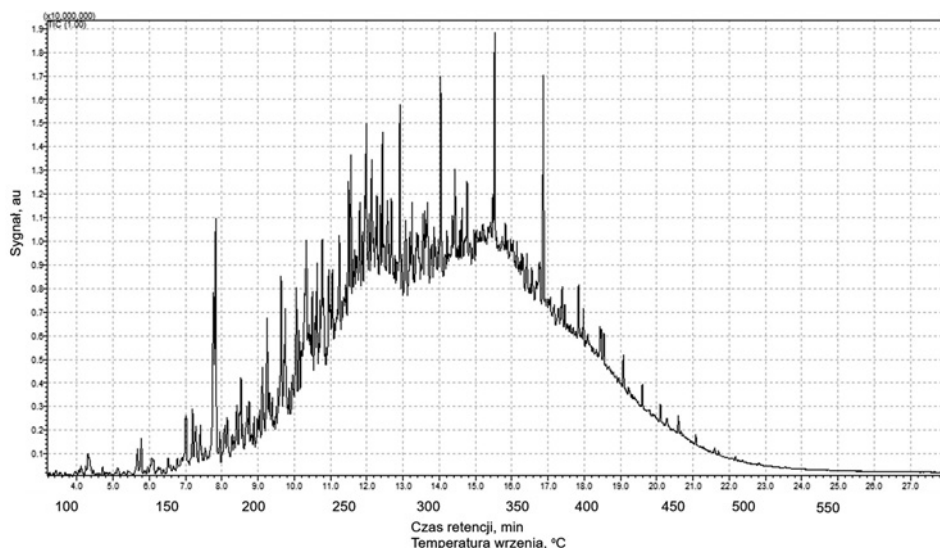


Rys. A1.1. Chromatogram oleju napędowego D100 zastosowanego w badaniach

Tabela A1.1. Temperatury wrzenia i uzyskane czasy retencji dla niepolarnych związków organicznych wykorzystanych jako wzorce w badaniach oleju napędowego

Związek	Temperatura wrzenia, t_w (°C)	Czas retencji, R_T (min)
heksan	68,7	2,32
benzen	80,08	2,94
heptan	98,38	3,34
toluen	110	4,28
oktan	125,67	4,72
p-ksylen	138,3	5,76
o-ksylen	144,4	6,08
dekan	174	7,39
cetan	287	13,23
mirystynian metylu (MM)	323	14,17
mirystynian izopropylu (IM)	315	14,9

A2. Analiza chromatograficzna składu frakcyjnego wykorzystanego oleju pirolitycznego



Rys. A2.1. Chromatogram oleju pirolitycznego zastosowanego w badaniach

Tabela A2.1. Temperatury wrzenia i uzyskane czasy retencji dla niepolarnych związków organicznych wykorzystane jako wzorce w badaniach oleju pirolitycznego

Związek	Temperatura wrzenia, t_w (°C)	Czas retencji, R_T (min)
heksan	68,7	2,32
benzen	80,08	2,94
heptan	98,38	3,34
toluen	110	4,28
oktan	125,67	4,72
p-ksylen	138,3	5,76
o-ksylen	144,4	6,08
dekan	174	7,39
cetan	287	13,23
mirystynian metylu (MM)	323	14,17
mirystynian izopropylu (IM)	315	14,9
naftalen	218	9,605
acenaftylen	280	12,234
acenaften	279	12,528

Tabela A2.1. (cd.)

Związek	Temperatura wrzenia, t_w (°C)	Czas retencji, R_T (min)
fluoren	295	13,342
fenantren	340	14,91
antracen	340	14,985
fluoranten	375	16,884
piren	394	17,248
benzo(a)antracen	438	19,23
chryzen	441	19,301
benzo(b)fluoranten	480	20,541
benzo(k)fluoranten	481	20,933
benzo(a)piren	495	20,965
dibenz(a,h)antracen	524	21,428
indeno(1,2,3-cd)piren	536	23,523
benzo(ghi)perylen	550	24,076

A3. Skład chemiczny wykorzystanego oleju pirolitycznego

Tabela A3.1. Zidentyfikowane główne składniki oleju pirolitycznego

Czas retencji, R_T (min)	Nazwa	CAS
4,104	(1-methylethylidene)-cyklobutan	1528-22-9
4,297	Toluen	108-88-3
5,662	Etylobenzen	100-41-4
5,767	o-ksylen	95-47-6
6,088	m-ksylen	108-38-3
6,502	(1-metyloetylo)-benzen	98-82-8
6,994	1-etylo-4-metylo-benzen	622-96-8
7,277	Tricyklo[3.1.0.0(2,4)]heks-3-en-3-karbonitryl	103495-51-8
7,400	1,2,4-trimetylobenzene	95-63-6
7,834	D-Limonen	5989-27-5
8,521	(2-metylo-1-propenylo)-benzen	768-49-0
9,244	1-metylo-2-(2-propenylo)-benzen	1587-04-8
9,631	2,3-dihydro-4,7-dimetylo-1H-indene	6682-71-9
10,761	1-metylo-naftalen	90-12-0
11,237	2,4,4,6,6,8,8-heptametylo-2-nonen	39761-73-4
11,486	1,1,3-trimetylo-1H-indene	2177-45-9
11,552	Tetradekan	629-59-4
11,974	1,6-dimetylo-naftalen	575-43-9
12,899	1,6,7-trimetylo-naftalen	2245-38-7
14,021	Heneikozan	629-94-7
15,514	Palmitonitryl	629-79-8
16,863	Oktadekanonitryl	638-65-3

SPIS RYSUNKÓW

1.1.	Prognozowane zapotrzebowanie na paliwa ropopochodne w latach 2022–2045	14
1.2.	Jednostkowa masa opon poddanych utylizacji w różnych krajach	16
1.3.	Wykorzystanie opon zużytych w różnych krajach w 2021 roku	18
4.1.	Schemat stanowiska badawczego z silnikiem Yanmar TF70	38
4.2.	Stanowisko badawcze z silnikiem Yanmar TF70	38
4.3.	Znamionowe charakterystyki zewnętrzne silnika Yanmar TF70	39
4.4.	Widok przykładowej strony systemu parDataLab	40
5.1.	Gęstość badanych paliw w funkcji temperatury	43
5.2.	Lepkość kinematyczna badanych paliw w funkcji temperatury	45
5.3.	Lepkość dynamiczna badanych paliw w funkcji temperatury	46
5.4.	Wskaźnik lepkości badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w blendzie	48
5.5.	Temperatura mętnienia, płynięcia i blokady zimnego filtra badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym	49
5.6.	Początkowa temperatura wrzenia oleju badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym ...	52
5.7.	Krzywe destylacji badanych paliw	53
5.8.	Temperaturowy wskaźnik lepkości badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym	53
5.9.	Dolna wartość opałowa badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym	54
5.10.	Temperatura zapłonu badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym	55
5.11.	Pochodna liczba cetanowa badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym	56
5.12.	Obliczeniowy wskaźnik cetanowy badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym	57
5.13.	Skład pierwiastkowy badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym	58
5.14.	Zawartość siarki w badanych paliwach w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym	59

5.15. Zawartość wody w badanych paliwach w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym	60
5.16. Smarność badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w mieszaninie z olejem napędowym	61
5.17. Pozostałość po koksowaniu badanych paliw w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w oleju napędowym	62
5.18. Pozostałość po spopieleniu badanych paliw	63
5.19. Nerozpuszczalne zanieczyszczenia mechaniczne w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w oleju napędowym	64
5.20. Osad całkowity przy filtracji na gorąco w funkcji zawartości oleju pirolitycznego w oleju napędowym	64
6.1. Zewnętrzne charakterystyki prędkościowe mocy efektywnej silnika .	67
6.2. Zewnętrzne charakterystyki prędkościowe godzinowego masowego zużycia paliwa przez silnik	68
6.3. Minimalne, średnie i maksymalne wartości temperatury spalin przy badanych obciążeniach silnika zasilanego paliwem D100	69
6.4. Minimalne, średnie i maksymalne wartości temperatury spalin przy badanych obciążeniach silnika zasilanego paliwem D90+RF10	70
6.5. Godzinowa emisja SO ₂ w funkcji momentu obrotowego silnika dla paliwa (D100) oraz mieszaniny D90+RF10	71
6.6. Jednostkowa emisja SO ₂ w funkcji momentu obrotowego silnika dla paliwa (D100) oraz mieszaniny D90+RF10	72
6.7. Średnia zawartość CO ₂ w spalinach w funkcji momentu obrotowego	73
6.8. Średnia zawartość CO w spalinach w funkcji momentu obrotowego .	73
6.9. Średnia zawartość HC w spalinach w funkcji momentu obrotowego .	74
A1.1. Chromatogram oleju napędowego D100 zastosowanego w badaniach	83
A2.1. Chromatogram oleju pirolitycznego zastosowanego w badaniach	84

SPIS TABEL

2.1.	Wskaźniki charakteryzujące wpływ paliwa na procesy degradacji elementów silnika spalinowego	27
3.1.	Charakterystyka paliw bazowych wykorzystywanych do sporządzania mieszanin (blendów)	32
3.2.	Etapy przygotowania próbek mieszanin paliwowych	33
3.3.	Parametry badanych mieszanin paliwowych wraz z niepewnościami standardowymi wyznaczenia masy i udziału oleju pirolitycznego (RF) w mieszaninie	34
4.1.	Charakterystyka metod pomiarowych wykorzystanych w eksperymencie	35
4.2.	Charakterystyka silnika badawczego Yanmar TF70	39
4.3.	Podstawowe właściwości paliw wykorzystanych do zasilania silnika	41
5.1.	Wskaźniki charakteryzujące model temperaturowej zmiany gęstości badanych paliw	44
5.2.	Wskaźniki charakteryzujące model temperaturowej zmiany lepkości kinematycznej badanych paliw	46
5.3.	Wskaźniki charakteryzujące model temperaturowej zmiany lepkości dynamicznej badanych paliw	47
5.4.	Porównanie granicznych wartości parametrów paliw dla mieszanin ON+RF w odniesieniu do wybranych dokumentów normatywnych ..	50
5.5.	Zbiorcze zestawienie spełnienia przez badane paliwa wymagań granicznych wskazanych w wybranych dokumentach	65
7.1.	Spełnienie przez mieszaniny oleju pirolitycznego z olejem napędowym wymagań użytkowych wskazanych w Rozporządzeniu Ministra Klimatu i Środowiska dla paliwa standardowego i/lub MARPOL dla destylacyjnych paliw żeglugowych	79
A1.1.	Temperatury wrzenia i uzyskane czasy retencji dla niepolarnych związków organicznych wykorzystanych jako wzorce w badaniach oleju napędowego	83
A2.1.	Temperatury wrzenia i uzyskane czasy retencji dla niepolarnych związków organicznych wykorzystane jako wzorce w badaniach oleju pirolitycznego	84
A3.1.	Zidentyfikowane główne składniki oleju pirolitycznego	86

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

1. Miranda M, Cabrita I, Pinto F, Gulyurtlu I. Mixtures of rubber tyre and plastic wastes pyrolysis: A kinetic study. *Energy* 2013;58:270–82. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.06.033>.
2. Honus S, Juchelkova D, Campen A, Wiltowski T. Gaseous components from pyrolysis—Characteristics, production and potential for energy utilization. *J Anal Appl Pyrolysis* 2014;106:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.023>.
3. Chen Y, Wong CWY, Yang R, Miao X. Optimal structure adjustment strategy, emission reduction potential and utilization efficiency of fossil energies in China. *Energy* 2021;237:121623. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121623>.
4. Yao S, Li T, Li Y. Promoting sustainable fossil fuels resources in BRICS countries: Evaluating green policies and driving renewable energy development. *Resources Policy* 2023;85:103990. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2023.103990>.
5. Kibria A, Akhundjanov SB, Oladi R. Fossil fuel share in the energy mix and economic growth. *International Review of Economics & Finance* 2019;59:253–64. <https://doi.org/10.1016/j.iref.2018.09.002>.
6. Popkiewicz M, Kardaś A, Malinowski S. Nauka o klimacie. Mechanizm działania systemu klimatycznego. Zmiany klimatu w przeszłości i obecnie. Wydawnictwo Nieoczywiste; 2023.
7. Statista. Annual production of plastics worldwide from 1950 to 2022 n.d. <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>.
8. Jahirul M, Koh W, Brown R, Senadeera W, O'Hara I, Moghaddam L. Biodiesel Production from Non-Edible Beauty Leaf (*Calophyllum inophyllum*) Oil: Process Optimization Using Response Surface Methodology (RSM). *Energies (Basel)* 2014;7:5317–31. <https://doi.org/10.3390/en7085317>.
9. Lin J, Gaustad G, Trabold TA. Profit and policy implications of producing biodiesel–ethanol–diesel fuel blends to specification. *Appl Energy* 2013;104:936–44. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.049>.
10. Telaumbanua IK, Imai K, Sasaki K, Oishi Y, Situmorang RS, Ambarita H, et al. A pathway for implementing ammonia solutions as fuel blends for achieving low-emission combustion in diesel engines. *Journal of the Energy Institute* 2024;116:101750. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2024.101750>.

11. Zhang X, Tang J, Chen J. Behavior of sulfur during pyrolysis of waste tires: A critical review. *Journal of the Energy Institute* 2022;102:302–14. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.04.006>.
12. ISO 8217:2024. Petroleum products—Fuels (class F)—Specifications of marine fuels; 7th ed. 6th ed. Geneva: ISO; 2024.
13. European Committee for Standardization. EN 590:2022 Automotive fuels—Diesel—Requirements and test methods 2022. <https://www.nationwidefuels.co.uk/fuel-specifications/en-590/> (accessed April 16, 2025).
14. Alkhatib R, Loubar K, Awad S, Mounif E, Tazerout M. Effect of heating power on the scrap tires pyrolysis derived oil. *J Anal Appl Pyrolysis* 2015;116:10–7. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.10.014>.
15. Quarterly Replacement Tyre Market Review Q4 2024 2024. <https://www.etrma.org/wp-content/uploads/2024/10/ETRMA-Quarterly-Update-2024-Q4.pdf> (accessed April 8, 2025).
16. TYRE INDUSTRY OF JAPAN 2023. https://www.jatma.or.jp/docs/publications/tyre_industry_2023.pdf (accessed August 8, 2025).
17. Quek A, Balasubramanian R. Mathematical modeling of rubber tire pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis* 2012;95:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.01.012>.
18. Thomas BS, Gupta RC, Panicker VJ. Recycling of waste tire rubber as aggregate in concrete: durability-related performance. *J Clean Prod* 2016;112:504–13.
19. End-of-life Tyre REPORT 2015 n.d. <https://www.etrma.org/wp-content/uploads/2019/09/elt-report-v9a-final.pdf> (accessed May 12, 2025).
20. Landfill waste, EU rules aim to limit the amount of waste sent to landfill to the necessary minimum. 2024.
21. State Scrap Tire Legislation Summary 2020. <https://www.ustires.org/system/files/files/2024-05/U.S.%20Scrap%20Tire%20Management%20Summary.pdf> (accessed July 16, 2025).
22. Abnisa F, Daud WMAW. Optimization of fuel recovery through the step-wise co-pyrolysis of palm shell and scrap tire. *Energy Convers Manag* 2015;99:334–45.
23. Niezgodna A, Deng Y, Sabatier F, Ansart R. From end-of-life tires to storable energy carriers. *J Environ Manage* 2020;276:111318. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111318>.
24. Rowhani A, Rainey T. Scrap Tyre Management Pathways and Their Use as a Fuel—A Review. *Energies (Basel)* 2016;9:888. <https://doi.org/10.3390/en9110888>.
25. Roy C, Chaala A, Darmstadt H. The vacuum pyrolysis of used tires. *J Anal Appl Pyrolysis* 1999;51:201–21. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00017-0](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00017-0).

26. Arya S, Sharma A, Rawat M, Agrawal A. Tyre pyrolysis oil as an alternative fuel: A review. *Mater Today Proc* 2020;28:2481–4. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.797>.
27. Conesa JA, Gálvez A, Mateos F, Martín-Gullón I, Font R. Organic and inorganic pollutants from cement kiln stack feeding alternative fuels. *J Hazard Mater* 2008;158:585–92.
28. Ferdous W, Manalo A, Siddique R, Mendis P, Zhuge Y, Wong HS, et al. Recycling of landfill wastes (tyres, plastics and glass) in construction – A review on global waste generation, performance, application and future opportunities. *Resour Conserv Recycl* 2021;173:105745. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105745>.
29. Thomas VM, Spiro TG. An estimation of dioxin emissions in the United States. *Toxicol Environ Chem* 1995;50:1–37.
30. Guo L, Wang C, Lv D, Ren D, Zhai T, Sun C, et al. Rubber reclamation with high bond-breaking selectivity using a low-temperature mechano-chemical devulcanization method. *J Clean Prod* 2021;279:123266. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123266>.
31. Martínez JD, Campuzano F, Cardona-Urbe N, Arenas CN, Muñoz-Lopera D. Waste tire valorization by intermediate pyrolysis using a continuous twin-auger reactor: Operational features. *Waste Management* 2020;113:404–12. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.06.019>.
32. Kumaravel ST, Murugesan A, Kumaravel A. Tyre pyrolysis oil as an alternative fuel for diesel engines—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016;60:1678–85.
33. Mohan D, Pittman Jr CU, Steele PH. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels* 2006;20:848–89.
34. Pütün E, Ateş F, Pütün AE. Catalytic pyrolysis of biomass in inert and steam atmospheres. *Fuel* 2008;87:815–24. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.042>.
35. Mullen CA, Boateng AA. Chemical Composition of Bio-oils Produced by Fast Pyrolysis of Two Energy Crops. *Energy & Fuels* 2008;22:2104–9. <https://doi.org/10.1021/ef700776w>.
36. Han W, Jiang C, Wang J, Chen H. Enhancement of heat transfer during rubber pyrolysis process. *J Clean Prod* 2022;348:131363.
37. Khalid MY, Arif ZU, Hossain M, Umer R. Recycling of wind turbine blades through modern recycling technologies: A road to zero waste. *Renewable Energy Focus* 2023;44:373–89.
38. Singh RK, Ruj B. Time and temperature depended fuel gas generation from pyrolysis of real world municipal plastic waste. *Fuel* 2016;174:164–71.
39. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009 2016. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/ALL/?uri=CELEX%3A32009L0030> (accessed July 24, 2025).

40. Diesel Fuel Standards 2025. <https://www.epa.gov/diesel-fuel-standards> (accessed September 30, 2025).
41. The International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL). IMO; 2021.
42. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/33/UE z dnia 21 listopada 2012 r. 2012. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX:32012L0033> (accessed July 15, 2025).
43. Sulphur oxides (SOx) and Particulate Matter (PM) – Regulation 14 2010. [https://www.imo.org/en/ourwork/environment/pages/sulphur-oxides-\(sox\)-%E2%80%93regulation-14.aspx](https://www.imo.org/en/ourwork/environment/pages/sulphur-oxides-(sox)-%E2%80%93regulation-14.aspx) (accessed June 28, 2025).
44. PN EN ISO 12185: 2024 Crude petroleum, petroleum products and related products—Determination of density—Laboratory density meter with an oscillating U-tube sensor. Geneva: ISO; 2024.
45. Piotrowski I. Witkowski K. Okrętowe silniki spalinowe. vol. 1. 3rd ed. Bielsko-Biała: Trademar; 2013.
46. PN EN ISO 3104:2024-01 Petroleum products—Transparent and opaque liquids—Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity. Geneva: SIO; 2024.
47. Arrhenius S. Über die innere Reibung verdünnter wässriger Lösungen. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* 1887;1U:285–98. <https://doi.org/10.1515/zpch-1887-0133>.
48. Guzman J De. Relation between fluidity and heat of fusion. vol. 11. *An. Soc. Espan. Fis. Y. Quim.*; 1913.
49. ASTM D2270 Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 °C and 100 °C. 2016.
50. ISO 2909:2002 Petroleum products—Calculation of viscosity index from kinematic viscosity. 2002.
51. Anton Paar ASTM D2270 / Viscosity Index (VI) from 40 °C and 100 °C 2025. <https://wiki.anton-paar.com/en/astm-d2270-viscosity-index-vi-from-40c-and-100c/> (accessed June 8, 2025).
52. Yanowitz J, McCormick RL. Review: Fuel Volatility Standards and Spark-Ignition Vehicle Driveability. *SAE Int J Fuels Lubr* 2016;9:2016-01–9072. <https://doi.org/10.4271/2016-01-9072>.
53. Urbański P. Paliwa i smary. Gdynia: Fundacja Rozwoju Wyższej Szkoły Morskiej w Gdyni; 1999.
54. Przetwory naftowe: Oznaczanie ciepła spalania paliw ciekłych w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej z zastosowaniem wzorów empirycznych. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny; 2018.
55. Chybowski L, Szczepanek M, Pusty T, Brożek P, Pelech R, Borowski P. Evaluation of the Ignition Properties of Fuels Based on Oil Diesel Fuel with the Addition of Pyrolytic Oil from Tires. *Energies (Basel)* 2025;18:860. <https://doi.org/10.3390/en18040860>.

56. PN-EN 60079-10-1:2021. PKN 2021.
57. CNBOP-PIB. CNBOP-PIB Metody badania temperatury zapłonu substancji ciekłych niebezpiecznych pożarowo – wytyczne; CNBOP-PIB-BW03P, Warszawa 2016.
58. Chybowski L. Diagnostowanie silników okrętowych z zapłonem samoczynnym w oparciu o analizę procesów wtrysku i spalania paliwa. Wydawnictwo Naukowe Akademii Morskiej w Szczecinie; 2019.
59. ASTM. D613-23 Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil; ASTM, West Conshohocken 2023.
60. Chybowski L, Myśków J, Kowalak P. Analysis of fuel properties in the context of the causes of three marine auxiliary engines failure – A case study. *Eng Fail Anal* 2023;150:107362. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2023.107362>.
61. Ramadan O, Menard L, Gardiner D, Wilcox A, Webster G. Performance Evaluation of the Ignition Quality Testers Equipped with TALM Precision Package (TALM-IQTTM) Participating in the ASTM NEG Cetane Number Fuel Exchange Program, 2017. <https://doi.org/10.4271/2017-01-0720>.
62. ASTM. D975-21 Standard Specification for Diesel Fuel; ASTM, West Conshohocken 2022.
63. ASTM. D4294-21 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry; ASTM, West Conshohocken 2021.
64. Zerín NH, Rasul MG, Jahirul MI, Sayem ASM. End-of-life tyre conversion to energy: A review on pyrolysis and activated carbon production processes and their challenges. *Science of The Total Environment* 2023;905:166981. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166981>.
65. Maga D, Aryan V, Blömer J. A comparative life cycle assessment of tyre recycling using pyrolysis compared to conventional end-of-life pathways. *Resour Conserv Recycl* 2023;199:107255. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2023.107255>.
66. Tamizhdurai P, Arthi P, Mangesh VL, Krishnan PS, Kumar NS, Saravanan P, et al. Clean energy technology: Hydro-processing of waste tyre pyrolysis oil (WTPO) to diesel fuel in a continuous reactor using Co/SBA-15 catalyst. *Applications in Energy and Combustion Science* 2025;21:100305. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2024.100305>.
67. Wu K, Ren T, Chen H, Zhu Y. Experimental Investigation of Whole Tires and Biomass Mixed Firing in Reverse Burning Fixed-bed Gasifier. *Energy Procedia* 2017;105:583–9. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.366>.
68. Chybowski L, Kowalak P, Dąbrowski P. Assessment of the Impact of Lubricating Oil Contamination by Biodiesel on Trunk Piston Engine Reliability. *Energies (Basel)* 2023;16:5056. <https://doi.org/10.3390/en16135056>.
69. Baczewski K, Kałdoński T. Paliwa do silników o zapłonie samoczynnym. Sulejówkę: Wydawnictwa Komunikacji i Łączności WKŁ; 2008.

70. Krupowies J. Badania i ocena zmian właściwości użytkowych olejów urządzeń . 1st ed. Szczecin: Akademia Morska w Szczecinie; 2009.
71. ISO 8754:2003 Petroleum products—Determination of sulfur content—Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Geneva: ISO; 2003.
72. ISO 12937: 2005 Petroleum products—Determination of water—n.d. <https://www.intertekinform.com/en-gb/standards/>.
73. PN-EN ISO 12156-1:2024-02 Diesel fuels—Evaluation of lubricity usin n.d. https://www.intertekinform.com/en-gb/standards/pn-en-iso-12156-1-2024-02-944925_saig_pkn_pkn_3376783/ (accessed October 6, 2024).
74. ISO 10370:2014 Petroleum products—Determination of carbon residue—Micro method. Geneva: ISO; 2014.
75. ISO 6245:2008 Petroleum products—Determination of ash. Geneva: ISO; 2008.
76. ISO 10307-1:2009 Petroleum products—Total sediment in residual fuel oil—Part 1: Determination by hot filtration. Geneva: ISO; 2009.
77. ISO 12662:2024 Liquid petroleum products—determination of total. Geneva: ISO; 2024.
78. ISO 4405:2022 Hydraulic fluid power—Fluid contamination—Determination of particulate contamination by the gravimetric method. Geneva: ISO; 2022.
79. ASTM. D6595-17; Standard Test Method for Determination of Wear Metals and Contaminants in Used Lubricating Oils or Used Hydraulic Fluids by Rotating Disc Electrode Atomic Emission Spectrometry. ASTM, West Conshohocken 2022.
80. Annex IV of the Marpol 73/78 convention, n.d. <https://static.pmg.org.za/140729annexiv.pdf>.
81. Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 26 czerwca 2024 r. w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych. Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej 2024;Poz. 10181018.
82. Sautermeister FA, Priest M, Lee PM, Fox MF. Impact of sulphuric acid on cylinder lubrication for large 2-stroke marine diesel engines: Contact angle, interfacial tension and chemical interaction. Tribol Int 2013;59:47–56. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.06.002>.
83. Zis TPV, Cullinane K. The desulphurisation of shipping: Past, present and the future under a global cap. Transp Res D Transp Environ 2020;82:102316. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2020.102316>.
84. Wain KS, Perez JM, Chapman E, Boehman AL. Alternative and low sulfur fuel options: boundary lubrication performance and potential problems. Tribol Int 2005;38:313–9. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2004.08.014>.
85. Bejger A, Chybowski L, Gawdzińska K. Utilising elastic waves of acoustic emission to assess the condition of spray nozzles in a marine diesel engine. Journal of Marine Engineering & Technology 2018;17:153–9. <https://doi.org/10.1080/20464177.2018.1492361>.

86. Hou X, Wang Y, Dai L, Yang Y, Du J, Wang Y, et al. Study on the corrosion and wear behaviors of cylinder liner in marine diesel engine burning low sulfur fuel oil. *Eng Fail Anal* 2023;147:107151. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2023.107151>.
87. Kim M-S, Akpudo UE, Hur J-W. A Study on Water-Induced Damage Severity on Diesel Engine Injection System Using Emulsified Diesel Fuels. *Electronics (Basel)* 2021;10:2285. <https://doi.org/10.3390/electronics10182285>.
88. Malinowska M. ZD. Analiza zmian smerności oleju silnikowego stosowanego w silniku Cegielski-Sulzer 3AL25/30. *Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni* 2016;96:93–104.
89. Delgado J, Gadea M, Esarte C, Peláez A. HFRR and SL-BOCLE Lubricity of Paraffinic Diesel Fuels Considering Different Origins and Final Formulations with Biodiesels and Additives. *Energy & Fuels* 2020;34:2654–64. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03169>.
90. Chybowski L, Szczepanek M, Sztangierski R, Brożek P. A Quantitative and Qualitative Analysis of the Lubricity of Used Lubricating Oil Diluted with Diesel Oil. *Applied Sciences* 2024;14:4567. <https://doi.org/10.3390/app14114567>.
91. Górski K, Górski W. Napędy lotnicze. Materiały pędne i smary. Sulejówek: Wydawnictwa Komunikacji i Łączności WKŁ; 1986.
92. Wang X, Zhang J, Wang Z, Wang Y, Vujanović M, Li P, Tan H. Experimental and kinetics study on SO₃ catalytic formation by Fe₂O₃ in oxy-combustion. *J Environ Manage* 2019;236:420–7. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.007>.
93. Bogdanowicz A, Kniaziewicz T. Marine Diesel Engine Exhaust Emissions Measured in Ship's Dynamic Operating Conditions. *Sensors* 2020;20:6589. <https://doi.org/10.3390/s20226589>.
94. Jakubowski M, Jaworski A, Kuszewski H, Balawender K. Performance of a Diesel Engine Fueled by Blends of Diesel Fuel and Synthetic Fuel Derived from Waste Car Tires. *Sustainability* 2024;16:6404. <https://doi.org/10.3390/su16156404>.
95. ISO 2719:2016-08/A1:2021-06 Determination of flash point – Pensky-Martens closed cup method. 2021.
96. PN EN ISO 12185 : 2024-08 Crude Petroleum and Petroleum Products – Deter 2024. <https://www.intertekinform.com/en-gb/standards/>.
97. ISO 3015:2019-06 Petroleum products and similar products of syn. n.d.
98. ISO 3016:2019 Petroleum and related products from natural or synthetic sources—Determination of pour point. Geneva: 2019.
99. EN 116:2015 – Diesel and domestic heating fuels – Determination of cold filter plugging point – 2016. https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/f0b4bc72-e8b9-4969-b957-8e6ce72f489d/en-116-2015?srsId=AfmBOoqv5K0b5MvtXDx5jA1rlz92A8RmqxA-XXuJMcjbzZTnYMff_WI (accessed October 6, 2024).

100. JCGM 100:2008. Evaluation of measurement data—Guide to the expression of uncertainty in measurement. 2008.
101. D7668 Standard Test Method for Determination of Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils—Ignition Delay and Combustion Delay Using a Constant Volume Combustion Chamber Method n.d. <https://www.astm.org/d7668-17.html> (accessed October 6, 2024).
102. ASTM. D976-21 – Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels; ASTM, West Conshohocken 2023.
103. ASTM. D4737, Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation. ASTM, West Conshohocken 2021. <https://doi.org/10.1520/D4737-21>.
104. PN-EN ISO 3405:2019-05 Petroleum products and similar products of nat. 2019.
105. Yanmar TF70 engine specifications 2024. https://www.yanmar.com/in/engine/products/diesel/h_watercooled/tf70/ (accessed February 5, 2025).
106. ASTM. D 7668-17 - Standard Test Method for Determination of Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils Ignition Delay and Combustion Delay Using a Constant Volume Combustion Chamber Method; ASTM, West Conshohocken 2017.
107. Chybowski L, Szczepanek M, Pusty T, Brożek P, Pelech R. Rheological Properties of Diesel-Based Fuels with Tyre Pyrolysis Oil as Admixture. *Energies (Basel)* 2025;18:1993. <https://doi.org/10.3390/en18081993>.
108. Chybowski L, Szczepanek M, Pusty T, Brożek P, Pelech R, Wieczorek A. The Properties of Diesel Blends with Tire Pyrolysis Oil and Their Wear-Related Parameters. *Energies (Basel)* 2025;18:1057. <https://doi.org/10.3390/en18051057>.
109. Grainger T, Harvey P, Khan J. Sulphur Guide Dealing with the Sulphur Cap 2020 and beyond 2020. <https://www.swedishclub.com/uploads/2023/12/Sulphur-Guide-2019-www.pdf> (accessed November 17, 2025).
110. Technical Notes #028. Exceeding Expectations n.d. <https://www.amspecgroup.com/resources/linear-vs-non-linearthat-is-the-question/> (accessed November 17, 2025).
111. Kässi J. Modeling of Base Oil Blends B.Sc. thesis. Stockholm: 2011.
112. Chybowski L, Szczepanek M, Kuczyński W, Michalska-Požoga I, Pusty T, Brożek P, et al. Content of Selected Compounds in the Exhaust Gas of a Naturally Aspirated CI Engine Fueled with Diesel–Tire Pyrolysis Oil Blend. *Energies (Basel)* 2025;18:2621. <https://doi.org/10.3390/en18102621>.

STRESZCZENIE

W monografii przedstawiono wyniki kompleksowych badań właściwości fizykochemicznych i eksploatacyjnych mieszanin oleju napędowego (ON) z dodatkiem oleju pirolitycznego (RF) uzyskanego z recyklingu zużytych opon samochodowych. Celem pracy było określenie wpływu udziału oleju pirolitycznego w mieszaninie na podstawowe parametry jakościowe, energetyczne oraz tribologiczne paliwa, a także na jego przydatność do zasilania silników o zapłonie samoczynnym.

W ramach badań przeprowadzono szczegółową analizę reologiczną, energetyczną i zapłonową mieszanin ON + RF o zawartości oleju pirolitycznego w zakresie od 5% do 20% wag., a także pomiary właściwości tribologicznych, zawartości siarki, wody, osadów, pozostałości po koksowaniu i spopieleniu. Dodatkowo wykonano testy silnikowe na stanowisku badawczym z silnikiem Yanmar TF70, obejmujące ocenę parametrów pracy oraz emisji podstawowych składników spalin (CO , CO_2 , HC , NO_x).

Wyniki badań wykazały, że olej pirolityczny charakteryzuje się wyższą gęstością ($931,9 \text{ kg/m}^3$) i lepkością kinematyczną ($5,10 \text{ mm}^2/\text{s}$ w 40°C) oraz niższą temperaturą zapłonu (38°C) w porównaniu z olejem napędowym ($836,4 \text{ kg/m}^3$; $2,73 \text{ mm}^2/\text{s}$; 64°C). Wraz ze wzrostem udziału RF w mieszaninie obserwowano:

- wzrost gęstości i lepkości,
- poprawę smarności paliwa (spadek $WS_{1,4}$ z $327 \mu\text{m}$ do ok. $250 \mu\text{m}$),
- obniżenie temperatury zapłonu i wartości opałowej (z $45,5 \text{ MJ/kg}$ do ok. 43 MJ/kg),
- pogorszenie własności niskotemperaturowych (t_{CFPB} , t_{PP}),
- wzrost zawartości siarki (z $0,000\%$ do $0,822\%$ wag.) i pozostałości po koksowaniu.

Pomiary zapłonności wykazały obniżenie pochodnej liczby cetanowej (DCN) o 5–7 jednostek dla mieszanin o udziale RF $\geq 10\%$, co może wpływać na opóźnienie zapłonu. Badania silnikowe potwierdziły jednak, że mieszaniny z udziałem RF do 15% wag. nie powodują istotnego pogorszenia procesu spalania ani wzrostu emisji szkodliwych składników spalin.

Otrzymane wyniki wskazują, że olej pirolityczny z recyklingu opon może być bezpiecznie stosowany jako komponent mieszanin paliwowych do 10–15% wag., spełniających kluczowe wymagania norm PN-EN 590:2022-08 oraz ISO

8217:2024. Stosowanie takich mieszanin sprzyja realizacji założeń gospodarki o obiegu zamkniętym (*circular economy*) i ograniczeniu wykorzystania paliw kopalnych w sektorze transportowym.

Uzyskane wyniki stanowią podstawę do opracowania standardów jakościowych i technologicznych dla niskoemisyjnych paliw porecyklingowych, które mogą znaleźć zastosowanie w silnikach wysokoprężnych w transporcie lądowym i morskim.

ABSTRACT

This monograph presents the results of comprehensive studies on the physico-chemical and operational properties of diesel fuel blends containing a pyrolytic oil (RF) derived from waste tire recycling. The main objective was to determine the influence of the pyrolytic oil content on the fundamental quality, energetic, and tribological parameters of the fuel, as well as its applicability for compression ignition engines.

A detailed analysis of rheological, ignition, and energetic properties was carried out for dieselpyrolytic oil blends (ON + RF) with RF mass fractions ranging from 5% to 20%. The study included measurements of density, viscosity, calorific value, flash point, sulfur and water content, lubricity, coke and ash residue, and cold flow properties. In addition, engine tests were performed on a single-cylinder Yanmar TF70 engine equipped with a dynamometer, focusing on performance indicators and exhaust emissions (CO, CO₂, HC, NO_x). All measurements were conducted in accordance with international standards (PN-EN, ISO, ASTM).

The pyrolytic oil exhibited a higher density (931.9 kg/m³) and kinematic viscosity (5.10 mm²/s at 40 °C), and a lower flash point (38 °C) compared to pure diesel fuel (836.4 kg/m³; 2.73 mm²/s; 64 °C). Increasing the RF content in the blends resulted in:

- higher density and viscosity,
- improved lubricity ($WS_{1,4}$ reduced from 327 μm to approx. 250 μm),
- lower flash point and calorific value (from 45.5 MJ/kg to about 43 MJ/kg),
- deteriorated low-temperature flowability (CFPP, Pour Point),
- increased sulfur and coke residue levels.

The derived cetane number (DCN) decreased by approximately 5–7 units for blends containing ≥ 10% RF, indicating longer ignition delay. Nevertheless, engine bench tests confirmed that blends with RF contents up to 15% did not cause significant deterioration in combustion stability or exhaust emission performance.

The obtained results demonstrate that pyrolytic oil from waste tires can be safely used as a diesel blend component up to 10–15 wt.%, maintaining compliance with the key quality parameters specified in PN-EN 590:2022-08 and ISO 8217:2024. Such blends support the principles of the Circular Economy, contributing to reduced fossil fuel consumption and partial decarbonization of the transport sector.

The study provides a scientific and technical foundation for developing quality standards and certification procedures for low-emission recycling-derived fuels suitable for compression ignition engines in both land and marine applications.