

UNIWERSYTET EKONOMICZNY W POZNANIU

Wydział Towaroznawstwa

mgr inż. Anna MAŁYSA

ROZPRAWA DOKTORSKA

*Wpływ estrów metylowych kwasów tłuszczowych otrzymywanych
z olejów roślinnych na jakość biopaliw i produktów chemii
gospodarczej*

Praca napisana w Katedrze Chemii Politechniki Radomskiej,
pod kierunkiem dr hab. Mariana Włodzimierza SUŁKA,
prof. nadzw. Politechniki Radomskiej

Poznań 2010

W tym miejscu pragnę podziękować Panu Promotorowi dr hab. Marianowi Włodzimierzowi Sułkowi, prof. nadzw. Politechniki Radomskiej za okazaną pomoc, życzliwość i cenne uwagi, a także Mężowi za duchowe wsparcie podczas realizacji niniejszej pracy.

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	6
2. CEL I ZAKRES PRACY	8
3. RYNEK WYROBÓW OLEISTYCH NA ŚWIECIE, W UNII EUROPEJSKIEJ I W POLSCE	10
3.1 Rynek wyrobów oleistych jako kategoria ekonomiczna.....	11
3.2 Podział i charakterystyka rynku	16
3.3 Aspekty prawne, ekologiczne i ekonomiczne w wykorzystaniu olejów roślinnych i ich pochodnych.....	21
4. KRYTERIA OCENY JAKOŚCI ESTRÓW METYLOWYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH OTRZYMANYCH Z OLEJÓW ROŚLINNYCH.....	32
4.1 Wymagania jakościowe w aspekcie właściwości fizykochemicznych.....	33
4.2 Wymagania surowcowe i technologiczne.....	37
5. KSZTAŁTOWANIE JAKOŚCI PRODUKTÓW ZAWIERAJĄCYCH ESTRY METYLOWE KWASÓW TŁUSZCZOWYCH OTRZYMANE Z OLEJÓW ROŚLINNYCH.....	44
5.1 Biopaliwa.....	44
5.2 Produkty chemii gospodarczej.....	53
6. BADANIA WŁASNE	65
6.1 Charakterystyka surowców	65
6.2 Metodyka badań.....	71
7. PREZENTACJA WYNIKÓW I ICH OMÓWIENIE.....	90
7.1 Ocena jakości biopaliw w aspekcie ich właściwości fizykochemicznych.....	90
<i>Lepkość kinematyczna</i>	<i>90</i>
<i>Napięcie powierzchniowe i zwilżalność</i>	<i>94</i>
<i>Temperatura zablokowania zimnego filtra.....</i>	<i>95</i>
<i>Odporność termooksydacyjna (DSC).....</i>	<i>97</i>
7.2 Ocena jakości biopaliw ze względu na ich właściwości tribologiczne.....	99
<i>Wpływ rodzaju i stężenia biokomponentu na opory ruchu i zużycie (Tester T02)</i>	<i>100</i>
<i>Wpływ rodzaju i stężenia biokomponentu na właściwości przeciwzatarciowe (Tester T02).</i>	<i>114</i>
<i>Wpływ rodzaju i stężenia biokomponentu na opory ruchu i zużycie przy obciążeniach 10 i 50 N w styku skoncentrownym (tester T-11).....</i>	<i>117</i>
<i>Ocena smarności paliw z użyciem aparatu o ruchu posuwisto-zwrotnym wysokiej częstotliwości (Tester HFRR).....</i>	<i>124</i>

7.3 Wpływ składu past do czyszczenia zawierających estry metylowe kwasów tłuszczowych z olejów roślinnych na wyróżniki ich jakości.....	133
7.3.1 Stabilność	136
7.3.2 Lepkość	141
7.3.3 Roztworzalność w wodzie	143
7.3.4 Efektywność nakładania i rozprowadzania po powierzchni.....	146
7.3.5 Skuteczność usuwania zabrudzeń	149
7.4 Ocena sensoryczna optymalnych receptur past do czyszczenia.	154
8. PODSUMOWANIE I Dyskusja Wyników	157
8.1. Ekonomiczne aspekty wykorzystania estrów metylowych w biopaliwach i produktach chemii gospodarczej.....	159
8.2 Ocena jakości biopaliw w aspekcie ich smarności	159
8.3 Ocena wybranych wyróżników jakości past do czyszczenia.....	163
9. LITERATURA	168
10. SPIS RYSUNKÓW.....	175
11. SPIS TABEL	179
12. ZAŁĄCZNIKI	180
12.1 Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC).....	180
12.2 Mikroanaliza rentgenowska	187
12.3 Mikroskopia sił atomowych (AFM)	205

WYKAZ SKRÓTÓW

FAME – estry metylowe kwasów tłuszczowych otrzymane z olejów roślinnych (Fatty Acid Methyl Esters)

ON – olej napędowy otrzymany z ropy naftowej, stanowiący paliwo do silników z zapłonem samoczynnym (diesla)

WPR - Wspólna Polityka Rolna

ETBE – Eter etylowo-tert-butyłowy

NCW – Narodowy Cel Wskaźnikowy

BHT – butylohydroksytoluen

BHA – butylohydroksyanizol

B20 – biodiesel, zawierający mieszaninę 20 % estrów metylowych kwasów tłuszczowych i 80 % oleju napędowego

B80 – biodiesel, zawierający mieszaninę 80 % estrów metylowych kwasów tłuszczowych i 20 % oleju napędowego

NCW – Narodowy Cel Wskaźnikowy

INCI – nomenklatura nazw surowców kosmetycznych (International Nomenclature of Cosmetics Ingredients)

HFRR – znormalizowana metoda oceny smarności paliw wg PN ISO 1256-1, realizująca ruch posuwisto-zwrotny wysokiej częstotliwości

WS1,4 – skorygowana średnica śladu zużycia kulek po teście HFRR [μm]

DSC – różnicowa kalorymetria skaningowa (Differential Scanning Calorimetry)

v – współczynnik lepkości kinematycznej [mm^2/s],

σ – napięcie powierzchniowe [mN/m]

KMC – karboksymetyloceluloza

R_a – parametr chropowatości powierzchni, średnia arytmetyczna odchylenia profilu od linii średniej [μm]

μ – współczynnik tarcia [-]

p_{oz} – graniczny nacisk zatarcia [N/mm^2]

P_t – obciążenie zacierające [N]

P_{oz} – obciążenie zatarcia w teście tribologicznym z liniowo narastającym obciążeniem [N]

P_Z – obciążenie zatarcia w teście tribologicznym przy stałym obciążeniu [N]

t_z – temperatura zablokowania zimnego filtra [$^{\circ}\text{C}$]

t_{pu} – temperatura początku utleniania [$^{\circ}\text{C}$]

M_T – moment sił tarcia [$\text{N} \cdot \text{m}$]

F_T – siła tarcia [N]

1. WPROWADZENIE

Problematyka niniejszej pracy jest wynikiem analizy aktualnych tendencji, powstających na rynku produktów chemii gospodarczej i przemysłowej. Do produktów wprowadza się, na coraz szerszą skalę surowce ze źródeł odnawialnych. Spowodowane jest to nie tylko zastrzającymi się kryteriami oceny ekologicznej produktów, ale także wyczerpywaniem zasobów naturalnych.

Zainteresowanie estrami metylowymi kwasów tłuszczowych (FAME), otrzymywanymi z olejów roślinnych obserwuje się w wielu gałęziach przemysłu. Jednak największy udział produkcji tego surowca przypada na wytwarzanie biopaliw płynnych. W Europie istnieją, względnie są wprowadzane, uregulowania prawne, dotyczące stosowania FAME jako biokomponentów do paliw. Spowodowały one dynamiczny rozwój nowych technologii i produkcję estrów na skalę przemysłową, a w konsekwencji stabilizację cen tego surowca na rynku. Pomimo jakościowego i ilościowego wzrostu w produkcji biopaliw, zarówno wśród producentów jak i konsumentów istnieją zastrzeżenia, co do stosowania tego typu paliw alternatywnych. Wynika to przede wszystkim z obawy przed obniżeniem jakości paliw, które mogą powodować problemy w eksploatacji lub uszkadzać elementy konstrukcyjne silnika. Istnieje, zatem potrzeba ciągłego kształtowania jakości biopaliw poprzez szeroki zakres badań poznawczych i aplikacyjnych w różnych aspektach ich użytkowania. Przeprowadzona ocena dotyczyła wyłącznie oceny właściwości smarnych dla FAME otrzymywanych z różnych olejów roślinnych oraz ich roztworów w oleju napędowym.

Korzystne właściwości estrów takie jak: niska lotność, biodegradowalność, brak negatywnego oddziaływania na organizm ludzki, łatwość produkcji, niska cena uczyniły z nich w krótkim czasie atrakcyjny surowiec dla potrzeb przemysłu oleochemicznego. W przedstawionej pracy proponuje się wykorzystanie estrów jako ekologicznych rozpuszczalników w formułacjach chemii gospodarczej. Zastosowanie ich jako składników receptur środków czyszczących jest innowacyjne i wymaga weryfikacji na drodze eksperymentalnej. Jest to zadanie trudne, ponieważ brak jest regulacji prawnych, bądź norm w zakresie oceny jakości takich produktów.

Głównym celem pracy jest określenie, na drodze doświadczałnej, wpływu estrów metylowych kwasów tłuszczowych otrzymywanych z olejów roślinnych na jakość biopaliw oraz past do czyszczenia, otrzymanych z ich udziałem. Realizacja celu pracy wymagała szeregu badań właściwości fizykochemicznych i użytkowych. Metody oceny jakości biopaliw są znane i opisane w normach. Dlatego skoncentrowano się na ocenie smarnośći kompozycji FAME z olejem napędowym.

Zapewnienie odpowiednio wysokiej jakości preparatów czyszczących wymagało zidentyfikowania najważniejszych cech użytkowych środków czyszczących, a następnie dobrania właściwych metodyk ich oceny. W końcowym etapie prac zostały wybrane produkty o najbardziej korzystnych właściwościach użytkowych. Zostały one porównane z produktami handlowymi. Rezultaty z realizacji celu pracy mogą dać wymierny wkład w rozwój metod oceny jakości innowacyjnych produktów chemii gospodarczej i stanowić cenne źródło informacji dla producentów tej branży, a także przyczynić się do podniesienia jakości istniejących na rynku produktów.

2. CEL I ZAKRES PRACY

Na podstawie analizy aktualnego stanu wiedzy, a także w oparciu o wyniki badań własnych sformułowano cel pracy:

Celem pracy jest określenie na drodze doświadczalnej wpływu estrów metylowych kwasów tłuszczowych na właściwości smarne biopaliw oraz właściwości użytkowe past do czyszczenia.

Cel główny został zrealizowany poprzez następujące cele pośrednie:

- analizę rynku surowców oleistych wykorzystywanych do produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych,
- ocenę ekonomiczną czynników produkcji estrów metylowych,
- opracowanie receptur i sporządzenie produktów: biopaliw i past do czyszczenia,
- dobór metodyk mających na celu kompleksową ocenę past czyszczących,
- określenie wpływu dodatku estrów metylowych kwasów tłuszczowych na wyróżniki jakości produktów,
- ocenę porównawczą preparatów otrzymanych według oryginalnych receptur z produktami handlowymi,
- opracowanie receptur produktów, zawierających estry metylowe kwasów tłuszczowych o optymalnych właściwościach użytkowych.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń praktycznych oraz przeglądu literatury przedmiotu postawione zostały następujące tezy pracy:

1. Estry metylowe kwasów tłuszczowych otrzymywane z olejów roślinnych korzystnie modyfikują właściwości smarne oleju napędowego. Mogą więc być stosowane jako biokomponenty lub biopaliwo.
2. Estry metylowe kwasów tłuszczowych otrzymywane z olejów roślinnych są aktywnymi nowej generacji, ekologicznymi rozpuszczalnikami past do czyszczenia.

W celu weryfikacji powyższych tez opracowano plan pracy, który pozwolił na określenie wpływu estrów metylowych kwasów tłuszczowych otrzymanych z olejów roślinnych na smarność biopaliw oraz wyróżniki jakości opracowanych preparatów czyszczących. Analizie

przedstawionych tez oraz realizacji poszczególnych celów pośrednich została podporządkowana struktura niniejszej rozprawy, która składa się z 12 rozdziałów. Część literaturową, wzbogaconą o analizę rynku, zaprezentowano w rozdziałach od 3 do 5. Natomiast eksperyment badawczy przedstawiono w rozdziałach 6 i 7.

W rozdziale trzecim dokonano wnikliwej analizy rynku światowego, europejskiego i polskiego surowców oleistych stosowanych do produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Uwzględniono także aspekty prawne, ekologiczne i ekonomiczne stosowania olejów roślinnych i ich pochodnych w przemyśle.

Rozdział czwarty w całości poświęcono kryteriom oceny jakości estrów metylowych, jako surowców stosowanych do produkcji biopaliw i produktów chemii gospodarczej. Omówiono wymagania w aspekcie właściwości fizykochemicznych, stosowanych surowców oraz technologii produkcji.

W rozdziale piątym omówiono determinanty jakości biopaliw i środków czyszczących, zawierających w swoim składzie estry metylowe oraz opisano surowce stosowane do ich wytwarzania. Zawarto także wymagania jakościowe, zawarte w normie EN-14214, aktualnie obowiązującej dla biopaliw. Omówiono metody oceny jakości tych produktów.

Rozdział szósty zawiera przegląd metodyk badawczych stosowanych dla biopaliw i środków czyszczących.

W rozdziale siódmym zaprezentowano i przedyskutowano wyniki badań doświadczalnych. Celem eksperymentu było opracowanie receptur biopaliw i środków czyszczących, oraz kompleksowa ocena ich właściwości fizykochemicznych i użytkowych. Testy przeprowadzone dla produktów handlowych miały na celu porównanie ich właściwości z preparatami wykonanymi według oryginalnych receptur oraz weryfikację stosowanych metodyk badawczych.

3. RYNEK WYROBÓW OLEISTYCH NA ŚWIECIE, W UNII EUROPEJSKIEJ I W POLSCE

Znaczący rozwój rolnictwa oraz wymagań w stosunku do ochrony środowiska spowodował, że w II połowie XX wieku zaczęto prowadzić intensywne prace nad wykorzystaniem na coraz szerszą skalę produktów pochodzenia naturalnego. Sprzyjały temu przede wszystkim polityka proekologiczna państw, czynniki ekonomiczne, oraz regulacje prawne wspomagające programy i inwestycje przyjazne środowisku.

W wielu krajach Europy i świata istnieją dogodne warunki klimatyczne do uprawy roślin oleistych. Stały wzrost plonów, a związane z tym nadwyżki żywności, wzrastające koszty produkcji, doprowadziły w wielu krajach, w tym również w Polsce do masowego wykorzystywania olejów roślinnych na cele przemysłowe. Spowodowało to stabilizację cen płodów rolnych i ich konkurencyjność na rynku europejskim.

Producenci wielu branż, głównie: spożywczej, kosmetycznej, produktów chemii gospodarczej, aby zaistnieć na rynku, wprowadzają do swoich wyrobów oleje roślinne i ich pochodne. Takie rozwiązania, przyczyniają się do ograniczenia negatywnego oddziaływania produktów na środowisko naturalne, podczas wytwarzania, użytkowania i utylizacji. Za wykorzystaniem surowców pochodzenia naturalnego przemawia stale wzrastająca świadomość konsumentów, którzy oczekują od nabywanych towarów zapewnienia: funkcjonalności, bezpieczeństwa stosowania, względnie niskiej ceny. Od kilku lat można zaobserwować powstający trend na produkty pochodzenia naturalnego. Powstanie nowej generacji produktów jest zadaniem niezwykle trudnym i kosztownym. Wymaga stałej kontroli jakości zarówno surowców jak i gotowych produktów. Jest to proces ciągły, który pozwala na rozwijanie nowych kierunków badań szczególnie w zakresie: poszukiwania atrakcyjnych baz surowcowych, opracowania receptur, technologii wytwarzania oraz kompleksowej oceny właściwości użytkowych wyrobów.

Z wnikliwej analizy literatury można stwierdzić, że największa produkcja olejów roślinnych nastawiona jest głównie na otrzymywanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych (Fatty Acid Metyl Esters - FAME). Są one masowo wykorzystywane jako biokomponenty paliw do silników wysokoprężnych z zapłonem samoczynnym (diesla) oraz jako surowce do syntezy jonowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych [3,6, 107].

W rozdziale 3.1 przedstawiono rynek roślin oleistych jako kategorię ekonomiczną. W rozdziale 3.2. scharakteryzowano bazę roślin oleistych, niezbędną do pozyskania olejów roślinnych, wyjściowych surowców do otrzymywania FAME. Część trzecią rozdziału poświęcono

zagadnieniom dotyczącym aspektów prawnych, ekologicznych i ekonomicznych warunkujących możliwość wykorzystania olejów roślinnych i estrów metylowych na cele przemysłowe.

3.1 Rynek wyrobów oleistych jako kategoria ekonomiczna

Rynek jako kategoria ekonomiczna może być zdefiniowany jako proces, za pośrednictwem którego wzajemne oddziaływanie nabywców i sprzedawców danego dobra prowadzi do określenia jego ceny i ilości [144]. W takim ujęciu, zasadniczym warunkiem istnienia rynku jest występowanie sprzedawców i nabywców, którzy reprezentując podaż i popyt uczestniczą w procesie kształtowania tych kategorii i zachodzących między nimi zależności. Zależności pomiędzy popytem a podażą w gospodarce rynkowej znajdują odzwierciedlenie w funkcjonowaniu mechanizmu rynkowego. Mechanizm ten wyraża zależności przyczynowo-skutkowe, jakie zachodzą między podażą, popytem a cenami. Charakterystycznymi cechami rynku, oprócz występowania mechanizmu rynkowego są również [145,147]:

- określony obszar, obejmujący przestrzeń, na której warunki dokonywania zakupu i sprzedaży są identyczne lub zbliżone,
- występowanie przedmiotów rynku (produkty, usługi, praca i pieniądz),
- występowanie podmiotów rynku,
- przynależność do sfery regulacji, charakteryzującej się zdolnością do regulacji realnych procesów gospodarowania.

Specyfikę rynku wyrobów oleistych wyznaczają:

- zasięg przestrzenny obejmujący swym obszarem: województwa, kraj, jak również kraje Unii Europejskiej i Świata,
- rośliny oleiste i usługi w zakresie upraw (materiał siewny, nawożenie, ochrona roślin) oraz wyroby oleiste jako przedmiot rynku,
- gospodarstwa rolne uprawiające rośliny oleiste, producenci olejów roślinnych i ich pochodnych oraz gospodarstwa domowe jako podmioty rynku,
- deformacja mechanizmu rynkowego wskutek szerokiego zakresu regulacji prawnych (krajowych i unijnych) w zakresie upraw i sprzedaży roślin oleistych.

Rozwój współczesnego rolnictwa umożliwia produkcję wystarczającej ilości żywności tylko na części ziemi dostępnej do uprawy. W krajach Unii Europejskiej, aby nie dopuścić do nadwyżki i spadku cen produktów rolniczych, część gruntów ornych podlega odłogowaniu. W celu utrzymania sprawności tych gleb należy je obsiewać roślinami „energetycznymi”, a producentom takich upraw przyznaje się dopłaty z funduszu UE. Wśród roślin oleistych, wykorzystywanych na dużą skalę, jako źródło energii w Polsce i Europie szczególne znaczenie ma

rzepak. Wiele czynników decyduje o opłacalności produkcji rzepaku, jako wyjściowego surowca do produkcji FAME. Do najważniejszych możemy zaliczyć: możliwości produkcyjne rzepaku przeznaczonego na biopaliwa, koszt produkcji rzepaku, koszty uzysku oleju i jego przerobu na estry oraz efektywność energetyczną produkcji biopaliwa rzepakowego [122, 149, 150].

Zasadnicze problemy związane z produkcją FAME wynikają z braku surowców do ich wytwarzania. Obecnie zagadnienie to jest złożone i dotyka w podobny sposób nasz kraj, jak i inne kraje Unii Europejskiej. Bazując na danych niemieckich [151] można określić możliwości produkcyjne rzepaku w Polsce. Plon rzepaku w ostatnim dziesięcioleciu wynosił średnio 2 t/ha i jest ok. 50% mniejszy w porównaniu z innymi krajami UE. Duży wpływ na to mają warunki pogodowe, szczególnie w okresach krytycznych: jesień, zima. Wzrostu plonowania rzepaku należy oczekiwać poprzez zastosowanie gruntownej poprawy technologii produkcji oraz ograniczenia czynników redukujących plon tj. zaniedbania agrotechniczne, straty podczas zbioru, straty pozbiorowe. Pewne możliwości zwiększenia plonowania można wiązać również z wprowadzaniem nowych odmian mieszańcowych rzepaku, które dają 20-30% wyższe plony od uprawianych obecnie [13].

Popyt na rzepak i otrzymywany z niego olej rzepakowy, jako podstawowy surowiec do produkcji biodiesla według prognoz do 2010 roku będzie znacznie wyższy niż podaż. Mając na uwadze stan przemysłu agrorafineryjnego, jak i organizację bazy surowcowej można przypuszczać, że konieczny będzie import surowców oleistych z zagranicy, co wpłynie znacząco na wzrost cen biopaliw otrzymywanych z rzepaku. Prawie trzykrotne zwiększenie areału upraw rzepaku rozwiązałyby ten problem [15,96]. Takie rozwiązanie jest przyszłościowe i możliwe do realizacji, jednak należy doprowadzić do tego, aby firmy zainteresowane surowcem (producenci rzepaku, zakłady tłuszczowe, agrorafinerie biopaliwowe) energicznie przystąpiły do podniesienia poziomu wiedzy ogólnorolniczej. O potrzebie podnoszenia kwalifikacji rolniczych świadczy fakt, że np. w Niemczech stosuje się obecnie ok. 242 kg/ha nawozów mineralnych, gdy tymczasem w Polsce jedynie 86 kg/ha. Systematyczne działania w tym kierunku powinny być wspomagane zarówno przez władze krajowe, samorządowe, jak również firmy i placówki naukowe zainteresowane tymi zagadnieniami.

Możliwości produkcyjne rzepaku zależą w dużej mierze od: jakości gleb, ukształtowania terenu, struktury obszarowej gospodarstw. Znaczne rozdrobnienie gospodarstw i duży udział użytków rolnych o powierzchni poniżej 10 ha powoduje, że pomimo odpowiednich warunków glebowo-klimatycznych produkcja rzepaku jest nieopłacalna. Jest to uwarunkowane głównie zmniejszoną wydajnością pracy nowoczesnych urządzeń i zbyt wysokimi kosztami upraw [89,122].

W celu zapewnienia konkurencyjności polskiego rzepaku, konieczne jest obniżenie kosztów jednostkowych produkcji. Większość specjalistów proponuje obniżyć koszty poprzez wzrost wydajności plonów i obniżenie kosztów nawożenia. Podjęcie produkcji rzepaku szczególnie na dużą skalę wymaga przeprowadzenia szczegółowego rachunku ekonomicznego [149]. Kalkulacja kosztów produkcji prowadzona przez Dobka [152] uwzględnia zarówno koszty utrzymania maszyn urządzeń, jak i koszty ich wykorzystania w produkcji rzepaku. Obliczenia jednostkowych kosztów eksploatacji można obliczyć za pomocą wzoru:

$$K_e = K_{\text{utr}} + K_{\text{uż}} + K_c + K_t + K_{\text{rob}} \text{ [zł/h]},$$

gdzie:

K_e – koszty eksploatacji maszyn i urządzeń,
 K_{utr} – koszty utrzymania maszyn i urządzeń,
 $K_{\text{uż}}$ – koszty użytkowania maszyn i urządzeń,
 K_c – koszt eksploatacji ciągnika,
 K_t – koszt transportu,
 K_{rob} – koszt robocizny.

Niezwykle istotnym, jak uważa Dobek [152], jest wdrażanie nowych technologii produkcji oraz nowoczesnych maszyn i urządzeń, które czynią ją bardziej efektywną i tańszą od pracy ludzkiej. Dla rolników, którzy nie posiadają własnego zaplecza maszynowego, praca najemna jest istotnym składnikiem kosztów, dlatego też niezmiernie ważny jest prawidłowy i optymalny dobór zabiegów agrotechnicznych wykonywanych na zlecenie. Można, zatem stwierdzić, że wprowadzając uproszczenia w agrotechnice można zdecydowanie zmniejszyć zużycie paliwa, co pociąga za sobą dodatkowe efekty w postaci obniżenia kosztów produkcji oraz energochłonności i pracochłonności zabiegów.

Kolejnym zagadnieniem jest koszt produkcji biodiesla oraz uzysku oleju. Estry metylowe są nadal zdecydowanie droższe od paliw ropopochodnych. Opłacalność ich wykorzystania, głównie na cele paliwowe wynika wyłącznie ze stosowania przez poszczególne państwa różnych wysokości stawek podatku akcyzowego. Obniżenie podatku wiąże się z tym, że państwo rezygnuje z części dochodów, aby promować ich produkcję w celu wspomaganie dochodów rolniczych, ochrony środowiska, tworzenia nowych miejsc pracy oraz bezpieczeństwa paliwowego. Zwolnienia z akcyzy paliw pochodzących ze źródeł odnawialnych zastosowały np. Niemcy, Francja, natomiast inne państwa takie jak Dania, nie stosują żadnych zwolnień. Przeprowadzona analiza w Unii Europejskiej [148,151] wskazuje, że przy cenie ropy naftowej 30 USD za baryłkę, dodatkowe koszty produkcji paliwa rzepakowego wynoszą ok. 250-350 euro/1000 dm³. Kalkulacja wykonana dla polskich warunków wskazuje, że średni koszt wytworzenia jednego dm³ paliwa rzepakowego wynosi od 2,0 do 2,2 zł, zakładając pominięcie wszelkich obciążeń fiskalnych.

W przypadku włączenia do rachunku akcyzy oraz podatku takiego jak dla paliwa ropopochodnego (oleju napędowego), cena FAME wynosi ok. 3,50 zł za dm³. Stąd też obecnie ekonomicznie bardziej uzasadnione jest stosowanie mieszanin estrów metylowych z olejem napędowym. W związku z relatywnie wysokimi kosztami produkcji biodiesla w stosunku do wydobycia i przetworzenia ropy naftowej, wprowadzeniu biopaliw płynnych powinien towarzyszyć pakiet rozwiązań prawno-finansowych, umożliwiających zwolnienie ich z podatku akcyzowego lub jego obniżenie na paliwa ropopochodne zawierające biokomponenty. Polski rządowy program promocji biopaliw zawiera wiele rozwiązań mających na celu zwiększenie udziału FAME w paliwach transportowych. Zagadnienie to omówiono szczegółowo w rozdz. 3.3. Rozwój rynku biopaliw będzie możliwy, jednak fundamentalnym warunkiem jest to, aby cena estrów metylowych była konkurencyjna w stosunku do paliwa mineralnego [149,150].

Ważnym zagadnieniem jest opłacalność produkcji surowców oleistych. Według Szulca [153] istnieją dwa podstawowe wyróżniki opłacalności wyrobów otrzymywanych z olejów roślinnych. Pierwszym z nich jest stosunek wartości uzyskanych z przerobu produktów do wartości surowca. Wskaźnik ten można wyznaczyć ze wzoru:

$$E_p = \frac{P_o + P_m}{N},$$

gdzie:

E_p – wyróżnik efektywności wyrobu olejarskiego,
 P_o – wartość oleju uzyskanego z przerobu nasion [zł/t],
 P_m – wartość wyłoku lub śruty uzyskanej z przerobu [zł/t],
 N – wartość użytych do przerobu nasion [zł/t].

Jeżeli wskaźnik ten będzie na poziomie 1,15 można liczyć na powodzenie gospodarcze. Drugi wskaźnik ekonomicznej zasadności prowadzenia procesu wydobycia oleju z nasion oleistych to stosunek wartości wydobytego oleju do wartości zużytych nasion. Jeśli stosunek jest bliski jedności, to zastosowaną technologię przerobu można ocenić jako dobrą, tzn. wartość kosztów poniesionych na surowiec jest pokryta przez wartość oleju, natomiast wartość śruty lub wyłoku przeznaczona zostaje na pokrycie kosztów przerobu.

Należy zaznaczyć, że pełną ekonomiczną ocenę wprowadzenia FAME jako biopaliw składa się również wiele innych czynników, tj.:

- dodatkowe miejsca pracy w rolnictwie i jego otoczeniu. Z badań statystycznych przeprowadzonych w różnych krajach Unii Europejskiej wynika, że wyprodukowanie 1000 ton biopaliw płynnych wymaga zatrudnienia od 12 do 16 osób. Ze wstępnych szacunków

wynika, że w warunkach polskich liczba ta mogłaby być dwukrotnie wyższa, ze względu na mniejszy stopień zmechanizowania prac w rolnictwie oraz niższe średnie plony,

- wpływy do budżetu państwa z podatku od środków produkcji zużytych w rolnictwie i przetwórstwie biopaliw (nawozy, środki ochrony roślin, paliwa i inne nośniki energii),
- efekty środowiskowe,
- wielofunkcyjny rozwój infrastruktury wsi,
- wzrost zasobów krajowych pasz białkowych,
- poprawę gospodarki płodozmianowej [53].

Bardzo istotnym składnikiem oceny produkcji wyrobów oleistych, w tym również FAME jest przeprowadzenie rachunku efektywności energetycznej procesu produkcji. Rachunek ten pozwala określić, jakie nakłady energetyczne należy przeznaczyć na wytworzenie jednostki biopaliwowej. Zaletą rachunku energetycznego jest uniwersalność wynikająca z niezależności od cen. Umożliwia to porównanie wyników uzyskiwanych w różnych krajach lub też w wybranych przedziałach czasowych. Kompleksowym miernikiem jest tutaj wskaźnik efektywności energetycznej E_e liczony według wzoru [53,92]:

$$E_e = \frac{P_e}{N_e},$$

gdzie:

P_e – wartość energetyczna plonu uzyskanego z 1 ha wyrażona w MJ,

N_e – wielkość nakładów energetycznych ponoszonych na uzyskanie plonu, która obejmuje: nawozy, paliwa, energię elektryczną, nasiona, środki ochrony roślin itp.,

Przy obliczaniu nakładów energetycznych stosuje się współczynniki obliczeniowe przedstawione w literaturze [148,149]. Największą część nakładów energetycznych na produkcję FAME z olejów roślinnych pochłania sama uprawa. Energochłonność określana jako nakłady materiałowo-energetyczne produkcji obejmuje energochłonność: uprawy gleby, nawożenia, siewu, chemicznej ochrony roślin, zbioru, materiałów zużytych do produkcji.

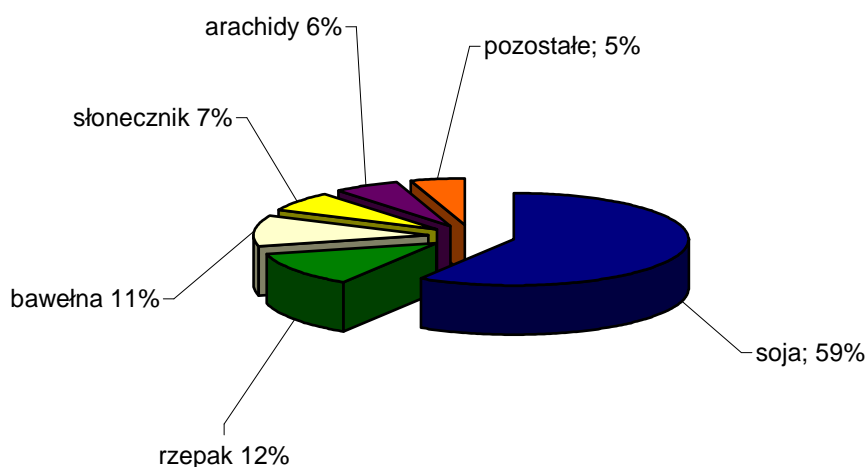
Ze względu na szybki postęp techniczny w przemyśle, zdążający do jak największego ograniczenia nakładów energetycznych, dokładne przeprowadzenie rachunku jest niezwykle trudne. W literaturze krajowej brak jest informacji na temat wskaźników energetycznych dla procesów przetwarzania nasion oleistych. Szczegółowa analiza efektywności energetycznej produkcji wyrobów oleistych przedstawiona jest w literaturze angielskiej [91,148].

3.2 Podział i charakterystyka rynku

Rośliny oleiste są drugim po zbożach, najważniejszym źródłem energii zawartej w pokarmach spożywanych przez człowieka oraz paszy wykorzystywanej dla zwierząt hodowlanych. Są również cennym surowcem dla wielu produktów przemysłowych. Do najważniejszych roślin oleistych, których nasiona i owoce dostarczają 95% światowej produkcji tłuszczów roślinnych zalicza się rzepak, soję, słonecznik, len, rącznik, będące przedmiotem upraw polowych oraz drzewa takie jak: palma olejowa, kokosowa i oliwka [1,2]. Rynek roślin oleistych podzielono na rynek: światowy, Unii Europejskiej i polski.

Rynek światowy

Strukturę światowej produkcji roślin oleistych wg danych Instytutu Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej (IERIGŻ) w latach 2007/2008 przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1 Produkcja nasiona oleistych na świecie w sezonie 2007/2008 [1]

Uprawy roślin oleistych charakteryzują się znaczną koncentracją, zwłaszcza w przypadku soi i rzepaku. W odpowiedzi na dynamicznie rosnący popyt na oleje roślinne i śruty oleiste światowa produkcja nasion oleistych, mimo wahań wykazywała silny trend wzrostowy. W sezonie 2007/2008 światowe zużycie roślin oleistych wyniosło prawie 40 mln ton. Największy udział w produkcji uzyskały: soja 59%, rzepak 12%, bawełna 11%, słonecznik 7%, arachidy 6% (Rys. 1).

Szacuje się, że w sezonie 2008/2009 światowe zbiory najważniejszych roślin oleistych wyniosą 240 mln ton i będą o 12% wyższe niż w sezonie poprzednim. W ciągu ostatnich piętnastu lat udział soi w światowej produkcji nasion oleistych zwiększył się z 48% do 59%, udział rzepaku utrzymał się na poziomie 12%, a udział słonecznika obniżył się 11 do 7%. Przy tak dużym i stale

rosnącym udziale soi w produkcji nasion oleistych, światowy rynek coraz większym stopniu uzależnia się od soi i produktów jej przerobu. Wahania produkcji u największych producentów i eksporterów soi tj. w Stanach Zjednoczonych, Brazylii, Argentynie mają istotny wpływ na kształtowanie się sytuacji cenowej na światowym rynku oleistych, w tym na rynku rzepaku [1,2,9].

Światowa produkcja rzepaku w ciągu ostatniego półwiecza wzrosła ponad jedenastokrotnie, w wyniku czterokrotnego wzrostu powierzchni zasiewów rzepaku w skali świata. Na świecie, poza Europą, uprawiany jest głównie rzepak jary, który w przeciętnych warunkach glebowo-klimatycznych plonuje znacznie gorzej niż rzepak ozimy. Jego największymi producentami są: Kanada, Chiny, Australia, Rosja i Kazachstan [2].

Badania rynkowe Instytutu Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej na podstawie danych Oil World wskazują na wzrost światowej produkcji olejów roślinnych, który jest wynikiem wzmoczonej produkcji paliw alternatywnych. Produkcja biopaliw spowodowała wzrost zapotrzebowania na nasiona oleiste jak również otrzymywane z nich surowe oleje roślinne oraz śruty oleiste. W tabeli 1 przedstawiono dane dotyczące światowej produkcji olejów roślinnych oraz ich zużycia.

Tabela 1 Produkcja i zużycie olejów roślinnych na świecie [2].

Sezon Olej roślinny	Produkcja [mln ton]			Zużycie [mln ton]		
	2005/2006	2006/2007	2007/2008*	2005/2006	2006/2007	2007/2008*
Palmowy	33,4	35,8	38,0	32,6	35,2	38,3
Sojowy	33,0	35,0	36,5	32,3	34,2	36,7
Rzepakowy	16,0	18,0	19,0	15,7	18,0	18,2
Słonecznikowy	9,5	10,9	11,1	9,4	10,7	11,3

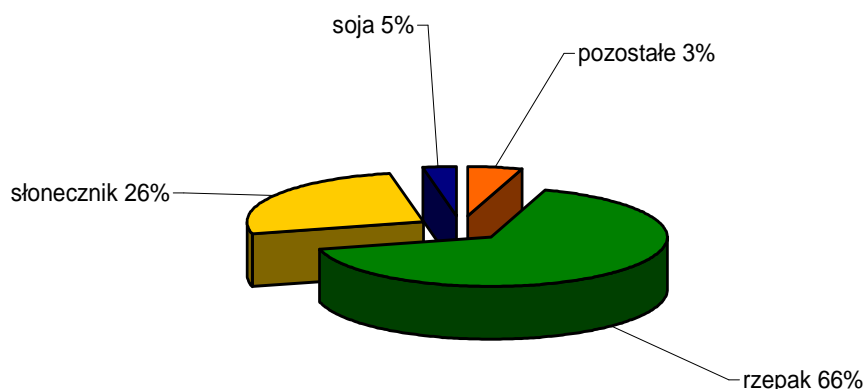
* prognoza

Przedstawione dane w tabeli 1 wskazują, że na przełomie 2006/2007 roku nastąpił wzrost produkcji i zużycia olejów roślinnych średnio o ok. 2 mln ton w stosunku do roku poprzedniego. Na pierwszym miejscu plasuje się produkcja oleju palmowego, następnie sojowego, rzepakowego i słonecznikowego. Prognozy wskazują również na zwiększenie zapotrzebowania na te surowce w roku 2008 [2,14].

Rynek Unii Europejskiej

Unia Europejska (UE) w rozszerzonym składzie 27 państw, nadal nie jest znaczącym producentem nasion oleistych w skali świata. Biorąc pod uwagę produkcję rzepaku i słonecznika, dwóch podstawowych upraw oleistych w krajach Wspólnoty, udziały wyniosą odpowiednio 66%

i 26% w skali wszystkich upraw oleistych. Daje to UE-27 w bieżącym sezonie pierwszą pozycję na świecie w produkcji rzepaku i druga po Rosji, w produkcji słonecznika [1,2]. Procentowy udział produkcji roślin oleistych przedstawiono na Rys. 2.



Rys. 2 Produkcja nasiona oleistych w Unii Europejskiej w sezonie 2007/2008 [1]

W sezonie 2007/2008 zbiory nasion oleistych w krajach UE-27 były bardzo wysokie. Wyniosły 24,5 mln ton i były o 4% wyższe niż przed rokiem. Produkcja rzepaku wyniosła 66%, słonecznika - 26%, soi - 5% i pozostałych - 3%. Największymi producentami rzepaku w Europie pozostali tradycyjnie Niemcy, którzy osiągnęli rekordowe plony (5,2 mln t) oraz Francja (3,9 mln ton), Wielka Brytania (1,8 mln ton), Polska (1,5 mln ton) oraz Czechy (0,9 mln ton). Wymienione kraje charakteryzowały się największymi powierzchniami zasiewów i wysokimi plonami rzepaku. Popyt na rzepak ze strony przemysłu wyprzedził produkcję, co doprowadziło do ograniczenia podaży szczególnie w połowie sezonu 2007/2008. Rynek rzepaku w UE jest stymulowany przez deficyt białka pastewnego oraz możliwości wykorzystania oleju rzepakowego na cele: spożywcze, paszowe, techniczne oraz jako źródło energii odnawialnej. Główną przyczyną tak dużego sukcesu rzepaku w Europie jest możliwość wykorzystania oleju rzepakowego i jego pochodnych, głównie estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) jako samoistnego paliwa napędowego, bądź biokomponentów. Dane European Oilseed Alliance (EOA) wskazują w prognozach na deficyt olejów roślinnych i FAME w najbliższych latach. Rynek europejski będzie oparty jest głównie na imporcie [1,2]. Bilans produkcji i zapotrzebowania na oleje roślinne i FAME przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2 Produkcja i zapotrzebowanie na oleje roślinne i FAME w krajach Unii Europejskiej [2].

	[mln ton]		
	2005	2010	2015-2020
Oleje roślinne razem, w tym	17,6	18	20
- olej rzepakowy	3,3	3,0	3,0
- olej słonecznikowy	3,3	3,5	3,5
- inne oleje	11,0	11,5	13,5
FAME	3,4	12	15
Zapotrzebowanie razem	21	30	35
Produkcja	12	16	19
Wskaźnik samowystarczalności	57%	53%	54%

Z przedstawionych prognoz wynika jednoznacznie, że do końca roku 2020 zapotrzebowanie na oleje roślinne i ich pochodne (FAME) będzie wyraźnie rosło. Jednak produkcja będzie pokrywała jedynie średnio w 55% ogólnego zapotrzebowania na te surowce. Co ciekawe w następnych latach wskaźnik samowystarczalności będzie malał, co wskazuje na większy import olejów roślinnych i FAME z światowych zasobów [1,2,14].

Rynek w Polsce

Podstawową rośliną oleistą uprawianą w Polsce jest rzepak ozimy. W minionej dekadzie jego udział w areale upraw roślin oleistych wynosił ok. 95-97%. Rzepak jary, z uwagi na niższe plony i niższą opłacalność produkcji uprawiany jest na mniejszą skalę. Pozostałe rośliny oleiste takie jak: len, słonecznik, soja, mak, gorczyca, mają niewielkie znaczenie, a niektóre z nich nawet marginalne.

Uprawy rzepaku koncentrują się w województwach: północnych, zachodnich i południowo-zachodnich. Wysoki udział tych rejonów w produkcji rzepaku wynika m.in. z ich położenia, w dogodnej dla uprawy strefie glebowo-klimatycznej. Dużą rolę odgrywa również dobrze rozwinięty na tych terenach przemysł tłuszczowy [9,15].

Po wejściu Polski do Unii Europejskiej nastąpiła poprawa opłacalności uprawy rzepaku względem zbóż. W ślad za tym wzrósł areal jego uprawy. W roku 2006 zasiewy pod zbiory wynosiły ok. 560 tys. ha, a w roku 2007 prawie 700 tys. ha. Aktualne dane oraz prognozy upraw, plonowania oraz zbiorów rzepaku przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3 Powierzchnia uprawy, plony i zbiory rzepaku (prognoza) [18].

Wyszczególnienie	Jedn. miary	2006	2007	2008	2009	2010
Powierzchnia uprawy	tys. ha	560	680	828	885	975
- na cele spożywcze	tys. ha	431	400	440	444	464
- na cele energetyczne	tys. ha	129	304	388	441	511
Plon	t/ha	2,40	2,50	2,50	2,70	2,80
Zbiory	mln ton	1,34	1,70	2,07	2,39	2,73
- na cele spożywcze	mln ton	1,03	1,00	1,10	1,20	1,30
- na cele energetyczne	mln ton	0,31	0,76	0,97	1,19	1,43

Ze zbiorczego zestawienia wynika, iż szacowane potrzeby rynku krajowego na rzepak przerabiany na cele spożywcze i energetyczne w perspektywie do 2010 roku, wymagają wzrostu produkcji rzepaku o ok. 1,5 mln ton, przy zakładanym umiarkowanym wzroście plonów rzepaku z 2,46 t/ha do 2,80 t/ha w 2010 roku. Powierzchnia uprawy rzepaku zwiększy się w tym czasie dwukrotnie, z ok. 0,5 mln do 1 mln ha [1,2,14].

Wejście Polski do struktur unijnych wywołało procesy dostosowawcze cen płodów rolnych. Ceny rzepaku, które w ostatnich latach zbliżyły się do cen rynku światowego, będą z uwagi na redukcję ceł, w większym niż dotychczas stopniu uzależnione od wahań cen nasion oleistych na rynku europejskim. Przewiduje się, że przez najbliższe 2-3 lata ceny rzepaku na rynku europejskim i w Polsce utrzymają się na wysokim poziomie, z uwagi na konieczność odbudowy światowych zapasów, które w ostatnich latach zostały znacząco zredukowane.

W sezonie 2007/08 na krajowym rynku wystąpiła przewaga podaży nad popytem rzepaku i jego ceny znacząco się obniżyły. W sezonie 2009/2010 przewiduje się dalszy rozwój krajowego rynku biopaliw i w ślad za tym znaczący wzrost zużycia oleju rzepakowego w produkcji estrów. Utrzyma się też wysoki popyt eksportowy na olej rzepakowy, z uwagi na przewidywany dalszy dynamiczny rozwój europejskiego rynku biopaliw [15].

Krajowy przemysł tłuszczowy, na tle pozostałych branż przemysłu spożywczego charakteryzuje się bardzo dużą koncentracją produkcji i jednym z najwyższych udziałów własności zagranicznej. W tym sektorze w 2007 roku działalność produkcyjną, według GUS, prowadziło 166 podmiotów gospodarczych. Do tej grupy zaliczymy: zakłady przemysłu tłuszczowego w Kruszwicy, Szamotułach, Brzegu, Gdańsku, Warszawie, Bodaczowie i Bielsku Białej. Wymienione zakłady przerabiają ok. 95% produkowanego w Polsce rzepaku i niemalże w całości zaopatrują rynek w tłuszcze roślinne. W większości zajmują się przerobem nasion oleistych, rafinacją olejów, jak i produkcją margaryn. Zdolności produkcyjne przemysłu tłuszczowego wynoszą: w przerobie nasion oleistych – ponad 1,3 mln ton/rok, w rafinacji olejów – ponad 800 tys. ton/rok, w produkcji margaryn – ponad 500 tys. ton/rok. Źródłem surowców dla polskiego przemysłu tłuszczowego jest krajowa produkcja rzepaku oraz import olejów surowych

z nasion oleistych z innych stref klimatycznych (głównie sojowy, słonecznikowy, palmowy, kokosowy i arachidowy). Oleje te są niezbędnym surowcem do produkcji wysokiej jakości margaryn, jak również poszerzają ofertę krajowych olejów jadalnych [18].

3.3 Aspekty prawne, ekologiczne i ekonomiczne w wykorzystaniu olejów roślinnych i ich pochodnych.

Aspekty prawne

Z chwilą uzyskania przez Polskę członkostwa w Unii Europejskiej regulacje unijne dotyczące rynku olejów i tłuszczów zawarte są w *Ustawie o organizacji niektórych rynków* z dnia 20 grudnia 2002 r (Dz.U. Nr 240, poz. 2059). Ustawa ta w oparciu o przepisy UE określa zadania oraz właściwości jednostek organizacyjnych i organów w zakresie m.in. udzielania pomocy finansowej dla producentów zbóż i roślin oleistych. Z mocy tej ustawy pomoc tą (dopłaty bezpośrednie) realizuje Agencja Restrukturyzacji i Modernizacji Rolnictwa. Doświadczenia wielu krajów pokazują, że rolnictwo jest sektorem wymagającym szczególnego traktowania, ochrony i wsparcia zarówno ze względów ekonomicznych jak i społecznych. To szczególne znaczenie zostało uwzględnione we Wspólnej Polityce Rolnej (WPR). Została ona wprowadzona w 1996 roku, z uwagi na zmieniające się uwarunkowania wewnętrzne jak i zewnętrzne, następnie zreformowana przez Plan Mac Sherry'ego z 1992 r, następnie Porozumienie z Blair Haus i Agendę 2000 [9,18].

Rozpoczęta w 1992 roku reforma zwana Planem Mac Sherry'ego wprowadziła zasadniczą zmianę w sposobie finansowego wsparcia rolnictwa, w tym produkcji roślin oleistych. Zniesiono istniejący na rynku system cen urzędowych i dotacji. Spowodowało to spadek cen płaconych producentom roślin oleistych o ponad połowę. Wprowadzony w tym czasie system dopłat bezpośrednich do areału upraw polowych, tylko w połowie rekompensował producentom roślin oleistych spadek ich przychodów. Reforma WPR włączyła rynek Wspólnoty w ramy światowego rynku roślin oleistych, gdzie ceny kształtuje swobodnie popyt i podaż. Istotą wdrożenia Planu Mac Sherry'ego i udzielenia pomocy producentom roślin oleistych było opracowanie przez państwa członkowskie podziału kraju na jeden lub więcej obszarów bazowych i regionów produkcyjnych. Obszar bazowy to średnia powierzchnia w danym regionie przeznaczona na uprawę zbóż, roślin oleistych i białkowych lub odłogowana zgodnie z systemem pomocy publicznej. Co roku państwa członkowskie porównują każdy obszar bazowy, z odpowiednimi obszarami, dla których producenci ubiegają się o dopłaty. Jeżeli następuje przekroczenie wymaganego obszaru to w bieżącym roku subsydiowane obszary przypadające na producenta są proporcjonalnie

zmniejszane, a w następnym roku występuje specjalne (karne) odłogowanie, bez jakiegokolwiek rekompensaty.

Regiony produkcyjne to wydzielone na podstawie określonych kryteriów jednorodne obszary, dla których określa się plon z lat gospodarczych 1986/87-1990/91, przy wykluczeniu dwóch lat o plonach skrajnych. Plony te stanowią niezbędny element w rachunku dopłat bezpośrednich. Dopłaty te, dla poszczególnych upraw polowych, w tym roślin oleistych liczone są poprzez pomnożenie podstawowej ceny za tonę przez średni historyczny plon w regionie. Dlatego regiony o wyższych historycznych wydajnościach plonowania, w porównaniu z regionami o wydajnościach niższych otrzymują większe dopłaty w przeliczeniu na hektar gruntów [9,13,15].

Zgodnie z Porozumieniem między Stanami Zjednoczonymi a Wspólnotą Europejską, zwanym, Blair Haus Agreegent, uprawa oleistych (głównie rzepaku, słonecznika i soi) na cele żywnościowe została ograniczona w UE do maksymalnego obszaru gwarantowanego, wynoszącego 4,9 mln ha. Wprowadzane limity obszarowe były ustalone dla każdego kraju oddzielnie. W przypadku przekroczenia w danym roku wyznaczonego maksimum, wypłaty były redukowane o 1% za każdy procent przekroczonej powierzchni. Redukcje te dotyczyły Państw Członkowskich, które przekraczały krajowe maksymalne obszary gwarantowane uprawy roślin oleistych. Porozumienie z Blair Haus wprowadziło także wymóg odłogowania, co najmniej 10% areалу upraw oraz ograniczenia produkcji oleistych na cele nieżywnościowe.

Zgodnie z postanowieniami Agendy 2000 producenci zbóż i roślin oleistych wsparcie dla roślin oleistych, które w latach 1993-2000 było znacznie wyższe niż dla zbóż od roku 2001 uległo stopniowej redukcji i wynosi jak dla zbóż 63 euro/tonę. Producenci roślin oleistych mogą ubiegać się o pomoc finansową w ramach tzw. regulacji powszechnej i uproszczonej. Regulacja powszechna w krajach UE dotyczy dużych producentów, którzy ubiegają się o subsydia do powierzchni, umożliwiającej w przeliczeniu na produkcję ponad 92 tony zbóż w danym regionie. Mają oni obowiązek wyłączenia części gruntów z uprawy. Obowiązek odłogowania gruntów nie dotyczy „drobnych producentów”, ubiegających się o dopłaty bezpośrednie w ramach regulacji uproszczonej [13,15,18].

Proponowane przez Unię programy wsparcia dla obszarów rolniczych, przyjazna polityka proekologiczna, oraz czynniki ekonomiczne spowodowały masowe wykorzystywanie olejów roślinnych oraz ich pochodnych, głównie estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) na cele energetyczne. Inwestycja w odnawialne źródła energii, głównie biopaliwa ciekłe stała się przedmiotem poważnych inicjatyw ustawodawczych w krajach Wspólnoty, w tym również w Polsce. Ich celem jest doprowadzenie do konkurencyjności biopaliw na rynku zdominowanym przez paliwa mineralne. Warto podkreślić, że płynne paliwa roślinne, traktowane jako zasadniczy

substytut paliw mineralnych, są już obecnie paliwami dobrze rozpoznanymi technicznie oraz chemicznie, a proces ich produkcji bazuje na sprawdzonych w wielu krajach technologiach. W Europie w ciągu ostatnich lat w dziedzinie biopaliw płynnych nastąpił istotny postęp – od etapu prób i instalacji doświadczalnych do pełnej produkcji przemysłowej, z coraz szerszą akceptacją ze strony przemysłu samochodowego, sektora paliwowego i indywidualnych użytkowników pojazdów [18].

Komisja Europejska dostrzegła trzy potencjalne grupy paliw alternatywnych, które mogą osiągnąć znaczący udział w rynku paliw pędnych, a mianowicie [17]:

- biopaliw ciekłych w postaci bioetanolu, ETBE (eter etyloowo-tert-butyłowy) i biodiesla oraz olejów pirolitycznych,
- gazu ziemnego,
- wodoru wytwarzanego wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii (słonecznej, wiatrowej oraz biomasy) i zasilający ogniwa paliwowe.

W 2003 roku Komisja i Parlament Europejski wprowadziły podstawy prawne oraz wsparcie ekonomiczne dywersyfikacji dostaw energii. Powstały dwie dyrektywy:

- 2003/30EC w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych,
- 2003/96/EC o podatku akcyzowym.

Pierwsza Dyrektywa zakłada wzrost udziału biokomponentów lub innych paliw odnawialnych do poziomu 5,75% w roku 2010, co oznacza coroczny wzrost o 0,75%. Druga natomiast zezwala krajom członkowskim na całkowite lub częściowe zniesienie akcyzy na biokomponenty stosowane w biopaliwach ciekłych.

Priorytet dla rozwoju energetyki odnawialnej w Polsce został potwierdzony Rezolucją Sejmu z dnia 8 lipca 1999 r. w sprawie wzrostu wykorzystania energii ze źródeł odnawialnych oraz Uchwałą Sejmu z dnia 23 sierpnia 2001 r w sprawie przyjęcia krajowej „Strategii rozwoju energetyki odnawialnej”. Polska jako pierwsza wśród krajów kandydujących do UE przyjęła tego typu dokument. „Strategia” wyznacza cele ilościowe dla rozwoju energetyki odnawialnej w Polsce na lata: 2010 i 2020 [12, 16, 17]. Zapisy w „Strategii” dotyczące biopaliw ciekłych podają m.in. następujące dane:

- potencjał energetyczny biopaliw ciekłych : 12 000-17 000 TJ,
- cel ilościowy na rok 2010: produkcja czystego etanolu wzrośnie o 200 tys. ton/rok, co jest odpowiednikiem 8 tys. TJ energii, natomiast produkcja czystego biodiesla wzrośnie

o 50 000, co jest odpowiednikiem 2000 TJ energii. Łącznie biopaliw ciekłe stanowią 4,3 % ogólnego przyrostu wykorzystania energii odnawialnej na lata 2001-2010,

- ulga w podatku akcyzowym na benzyny z domieszką bioetanolu,
- należy wprowadzić definicje biopaliw ciekłych oraz krajowe normy.

Rząd w ramach wdrażania „Strategii” zobowiązany został do przygotowania ustawy i programów rozwoju poszczególnych rodzajów technologii energetyki odnawialnej, w tym biopaliw ciekłych, oraz dobranie najbardziej efektywnych - dla każdej technologii oddzielnie mechanizmów wsparcia, począwszy od prac badawczo-rozwojowych (służących konkurencyjności polskich technologii), a skończywszy na upowszechnianiu informacji i edukacji konsumentów [15]. W wyniku ratyfikacji prawodawstwa europejskiego zostały wprowadzone polskie odpowiedniki dyrektyw w postaci następujących aktów prawnych:

- Ustawa z dnia 2 października 2003 roku, znowelizowana 25 sierpnia 2006 roku o biokomponentach i biopaliwach ciekłych oraz systemie monitorowania i kontroli jakości paliw,
- Wieloletni program promocji biopaliw lub innych paliw odnawialnych na lata 2008-2014,
- Prawo Energetyczne,
- Projekt Polityki Energetycznej Polski do 2030 r.

Strategicznym dla Polski jest spełnienie Narodowego Celu Wskaźnikowego (NCW), który dotyczy minimalnego udziału biokomponentów w rynku paliw zużywanych w ciągu roku kalendarzowego w transporcie. Do roku 2010 NCW ma wynosić 5,75%, do 2014 - 7,5%, natomiast 10% do 2020 roku. W rezultacie dotychczasowych działań, mających na celu rozwój rynku biokomponentów i biopaliw ciekłych w Polsce istnieje możliwość dodatnia 5% estrów metylowych kwasów tłuszczowych do oleju napędowego. Możliwe jest również wprowadzenie do obrotu dwóch rodzajów biopaliw: czystych estrów metylowych, stanowiących samoistne paliwo oraz oleju napędowego zawierającego 20% tego biokomponentu. Istotą zmian w ustawie o biokomponentach i biopaliwach z 2 października 2003 roku było stworzenie możliwości wytwarzania przez rolników biopaliw ciekłych na własny użytek. Zgodnie z zapisem ustawy wytworzone w ten sposób biopaliwa powinny spełniać jedynie minimalne wymagania jakościowe, istotne ze względu na ochronę środowiska. Określono również roczny limit dozwolonej produkcji na własny użytek, który wynosi 100 litrów na hektar powierzchni użytków rolnych będących w posiadaniu rolnika. Ważnym pojęciem tego aktu prawnego są wybrane floty pojazdów, które stanowią grupę, co najmniej 10 pojazdów, ciągników rolniczych lub maszyn wyposażonych

biopaliw silniki przystosowane do spalania biodiesla. Dla tych flot będzie możliwe stosowanie paliwa biopaliw większym udziale biokomponentów. Oznacza to, że np. komunikacja miejska, służba zdrowia lub firmy transportowe zyskają prawo do korzystania z paliw biopaliw większym dodatku biokomponentów, niż te, które są dopuszczone do powszechnego obrotu [14,16].

Dla właściwego funkcjonowania rozwiązań, zawartych w omawianych ustawach, niezbędny jest skuteczny mechanizm wsparcia, obejmujący m.in. stabilny system ulg i zwolnień akcyzowych, który obowiązuje w rozporządzeniach Ministra Finansów oraz inne formy pomocy publicznej i promocji użycia biopaliw. Wieloletni program promocji biopaliw lub innych paliw odnawialnych na lata 2008-2014 przedstawia rozwiązania, które mają zapewnić opłacalność ekonomiczną całego procesu produkcji biokomponentów i biopaliw ciekłych, jak również mechanizmy prowadzące do zwiększenia popytu na biopaliwa ciekłe. Do najważniejszych można zaliczyć [16]:

- wsparcie dla produkcji biokomponentów w zakresie systemu podatkowego i opłaty paliwowej, w tym rozwiązania dotyczące podatku akcyzowego i podatku dochodowego od osób prawnych, rozwiązania w zakresie opłaty paliwowej,
- wsparcie dla upraw roślin energetycznych, stanowiących surowiec do produkcji biopaliw,
- wsparcie finansowe inwestycji w zakresie wytwarzania biokomponentów i paliw ciekłych z funduszy unii europejskiej oraz krajowych środków publicznych (Program Operacyjny Infrastruktura i Środowisko, Program Rozwoju Obszarów Wiejskich, Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka),
- działania mające na celu zwiększenie popytu na biopaliwa ciekłe (strefy ekologicznego transportu publicznego, zwolnienia z opłat za parkowanie, zwolnienia z opłat za korzystanie ze środowiska, obowiązki dla administracji rządowej w zakresie stosowania biopaliw ciekłych),
- działalność naukowo-badawcza w zakresie biopaliw ciekłych,
- działalność informacyjno-edukacyjna w zakresie biopaliw ciekłych (działania adresowane do użytkowników i producentów pojazdów).

Aspekty ekologiczne

Największym problemem XXI wieku będzie wzrost zagrożeń środowiska naturalnego oraz deficyt energii i surowców. Wydobywane z coraz głębszych pokładów surowce będą droższe i będą przyczyną degradacji środowiska naturalnego. Zaspokolenie w energię na świecie opiera się w 80% na wykorzystaniu surowców kopalnych, takich jak: węgiel, ropa naftowa, gaz ziemny. Zasoby tych paliw są ograniczone. Szacowany termin wyczerpania zasobów kopalnych to: 45-50 lat dla ropy naftowej, 60 lat dla gazu ziemnego, węgla – 200 lat. Zmniejszające się zasoby surowcowe powodują potrzebę poszukiwań nowych źródeł energetycznych i nowych rodzajów

paliw. Intensywne wykorzystywanie ropy i gazu prowadzi do zwiększonej emisji gazów cieplarnianych, głównie dwutlenku węgla, co w efekcie powoduje wzrost globalnej temperatury, anomalie klimatyczne, które w skutkach mogą być katastrofalne. Dlatego w latach 1992-2002 ONZ przyjęła szereg konwencji mających na celu zatrzymanie tego procesu. Ustalono wspólną politykę klimatyczną, której szczegółowe wytyczne zawierał podpisany w 1997 r. Protokół z Kioto. Protokół ten zobowiązuje kraje rozwinięte gospodarczo do redukcji emisji gazów cieplarnianych do atmosfery w latach 2008-2012 średnio o 5,2%, w stosunku do roku bazowego. Każdy kraj uzyskał dopuszczalny limit emisji gazów cieplarnianych. Ponadto wprowadzono kilka mechanizmów ułatwiających realizację zobowiązań:

- mechanizm handlu emisjami. Kraje – strony, zgodnie z protokołem, otrzymały liczbę jednostek dopuszczalnej emisji wyrażoną w tonach CO₂. Jednostki te są przedmiotem handlu, a ich ceny będą oparte o zasady wolnego rynku,
- mechanizm wspólnych działań. Kraj – strona może przyczynić się do redukcji emisji w drugim kraju przez sfinansowanie inwestycji lub wdrożenie proekologicznej technologii. Za uzyskaną redukcję kraj inwestujący otrzyma odpowiednią ilość jednostek emisyjnych,
- mechanizm czystego rozwoju. Kraj – strona może inwestować w kraje rozwijające się, na które nie został nałożony limit emisji, w zamian otrzymując certyfikat emisji,
- mechanizm aktywacji absorpcji CO₂ przez biomasę, kraj niekoniecznie będący stroną zwiększy udział biomasy w produkcji redukcji CO₂, np. przez zalesienie, otrzymując w zamian jednostki handlu pomiędzy krajami – stronami konwencji.

Konieczność wypełnienia zobowiązań, wynikających z Protokołu z Kioto, w sprawie zmian klimatu oraz przyjęcia szeregu dyrektyw unijnych ożywiły dyskusje o przyszłości polskiej energetyki odnawialnej. W niedalekiej przyszłości energia ze źródeł odnawialnych będzie stanowić 20% ogólnej produkcji energii w Polsce. Do czynników wsparcia dla wspólnej polityki klimatycznej będą należeć: zmiana stylu konsumpcji, rozwój czystych technologii, rozwój wykorzystania odnawialnych źródeł energii, jak również stosowanie biopaliw [17,18].

Stosowanie olejów roślinnych i estrów metylowych kwasów tłuszczowych jako biokomponentów lub paliw alternatywnych jest rozwiązaniem, które przyniesie więcej korzyści, niż negatywnych skutków dla środowiska.

Oddziaływanie biopaliw na środowisko naturalne należy oceniać w całym łańcuchu produkcyjnym, poczynając od uprawy rzepaku, poprzez pozyskiwanie oleju, aż do jego estryfikacji. Oznacza to, że produkt jest oceniany od momentu wytworzenia aż do całkowitego zużycia. W każdym kroku, w procesie przekształcenia określone są potrzebne ilości energii i obciążenia środowiska. Największe nakłady energetyczne występują przy uprawach rzepaku (ok.

60%), ok. 30% przy produkcji surowego oleju rzepakowego i transestryfikacji oraz ok. 10% nakładów na transport i dystrybucję. Nakłady energetyczne zależą od czynników: agrotechnicznych, klimatycznych, stosowanych technologii organizacji. Kolczyński [63] analizuje bilans energii, jaką należy włożyć w produkcję biopaliwa rzepakowego oraz jaką uzyskujemy w procesie spalania. Z badań jednoznacznie wynika, że bilans jest pozytywny tzn. energia pozyskana z biopaliw jest ok. 2,5- raza większa od energii włożonej w uprawę rzepaku.

Przedmiotem szczegółowych analiz była ocena przybliżonej emisji gazów, głównie CO₂ towarzyszącej produkcji biodiesla. Przy ocenie emisji gazów, należy uwzględnić pobieranie przez rzepak dwutlenku węgla z powietrza w czasie jego wegetacji. Wytwarza się obieg zamknięty, zatem można stwierdzić, że paliwa roślinne zmniejszają emisję dwutlenku węgla i zmniejsza się efekt cieplarniany w porównaniu z olejem napędowym [17].

Produkty ropopochodne stanowią, ze względu na swoją toksyczność i trudny rozkład biologiczny duże zagrożenie dla gleby i wody. Zastosowanie FAME z olejów roślinnych przyczynia się również do zmniejszenia emisji związków toksycznych, zawartych w spalinach. Są one ponadto biodegradowalne, tzn. rozkład biologiczny do ok. 98% następuje w ciągu 21 dni. Zatem estry metylowe zmniejszają niebezpieczeństwo obciążenia środowiska przy wypadkach i awariach. Trudno o jednoznaczną ocenę wpływu tych paliw na toksyczność spalin. Emisja związków toksycznych ulega zmianie w zależności od rodzaju silnika, jego obciążenia, stanu technicznego i innych czynników. Na podstawie zebranych danych literaturowych [60-63] można stwierdzić, że zastosowanie estrów rzepakowych powoduje zmniejszenie emisji: węglowodorów, cząstek stałych, oraz tlenków węgla. Kolejnym ważnym kryterium, oceniającym wpływ biodiesla na ochronę środowiska jest brak w estrach związków siarki. Z tego powodu spaliny są pozbawione tlenku siarki, które powodują kwaśne deszcze.

Oczywistym jest, że pozytywne właściwości biodiesla postrzegane są głównie przez zwolenników paliw alternatywnych, jednak wielu oponentów przytacza negatywne ich działanie takie jak: stosowanie dużej ilości nawozów, herbicydów i pestycydów przy uprawie rzepaku, emisja do atmosfery tlenku azotu (N₂O) i amoniaku (NH₃) [63].

Ważnym aspektem w ochronie środowiska jest zagospodarowanie produktów odpadowych powstałych w produkcji biopaliw. Do produktów odpadowych zaliczymy: śrutę, makuch i glicerynę. Wytloki z oleistych posiadają wysoką wartość energetyczną. Są bogatym źródłem tłuszczów, białka i aminokwasów. Dlatego są cenną paszą białkową dla wszystkich gatunków i grup produkcyjnych zwierząt gospodarskich. Glicerol, uzyskiwany jako produkt uboczny w procesie estryfikacji, po odpowiednim oczyszczeniu, może być wykorzystywany dla potrzeb przemysłu kosmetycznego czy farmakologicznego. Coraz częściej i w szerszym zakresie jest

ekologicznym surowcem do wyrobu niektórych surowców spożywczych, także materiałów wybuchowych. Wzrost wytwarzania olejów dla celów paliwowych stwarza bezpieczeństwo nadprodukcji gliceryny i szukania innych zastosowań tego surowca. Pełne wykorzystanie i zagospodarowanie produktów odpadowych powstałych w wyniku przetwarzania nasion rzepaku w olej, zmniejsza zanieczyszczenie środowiska (atmosfery, gleby, wód powierzchniowych) [86-92].

Aspekty ekonomiczne

Istotnym jest, aby produkcja FAME była opłacalna zarówno dla rolników wytwarzających surowce, jak i dla wytwórców biokomponentów oraz producentów biopaliw ciekłych. Proces produkcji estrów metylowych z punktu widzenia efektywności ekonomicznej jest zjawiskiem złożonym. Należy go rozpatrywać na trzech płaszczyznach: racjonalizacji kosztów produkcji, maksymalnego odzyskania produktów ubocznych powstających w wyniku procesu technologicznego oraz działań zmierzających do zmniejszenia strat powstających w procesie produkcji [94-100].

W sferze racjonalizacji kosztów ważną rolę odgrywają: koszt ziarna rzepakowego oraz koszt paliwa. Koszt ziarna decyduje w zasadniczym stopniu o opłacalności całego przedsięwzięcia. Wejście Polski do struktur unijnych wywołało procesy dostosowawcze cen płodów rolnych. Ceny rzepaku, które w ostatnich latach zbliżyły się do cen rynku światowego, będą z uwagi na redukcję ceł w większym niż dotychczas stopniu uzależnione od wahań cen na rynku europejskim. W przypadku utrzymania stabilnej ceny estru metylowego istnieje konieczność zapewnienia ziarna rzepakowego z własnych gospodarstw, bądź kontraktowych umów z producentami rzepaku. Każde inne rozwiązanie jak zakup rzepaku, olejów surowych bądź rafinowanych rodzi negatywne skutki zarówno o charakterze ekonomicznym jak i organizacyjnym [18, 81-83].

Optymalizacja kosztów nasion rzepaku jest związana przede wszystkim: nowoczesnym systemem gospodarowania, stosowaniu nowych technologii opartych na nowoczesnych rozwiązaniach naukowych oraz maksymalnym wykorzystaniu wiedzy z zakresu ekologii i agrotechniki. Niektóre z tych zagadnień omówiono w rozdziale 3.1.

Znaczne rozdrobnienie gospodarstw w Polsce powoduje, że tylko niewielka ich część może prowadzić uprawę rzepaku na dużą skalę, dla reszty jest ona nieopłacalna ze względu na wysokie koszty upraw związane z dużą ilością stosowanych nawozów. Kalkulacja kosztów produkcji rzepaku powinna uwzględniać zarówno koszty utrzymania maszyn, urządzeń jak i koszty ich wykorzystania w procesie produkcji rzepaku [15]. Zużycie paliwa przez maszyny rolnicze jest najbardziej istotnym czynnikiem kosztów uprawy. Największym zużyciem paliwa charakteryzują

się technologie tradycyjne, w których zużywa się prawie 85 dm³ paliwa na hektar, dużo mniejsze wykazują technologie z wykorzystaniem agregatów, które powodują obniżenie kosztów paliwa o ok. 14%. Warto podkreślić, że w miarę wzrostu powierzchni plantacji zwiększa się efektywność wykorzystania maszyn i narzędzi np. zwiększenie areału upraw z 0,5 do 2,5 ha przynosi poprawę wydajności niektórych maszyn o ok. 50% [12].

Bardzo ważną rolę w sferze efektywności produkcji estrów metylowych na cele paliwowe odgrywa odzysk produktów ubocznych. Rzecz w tym, aby uzyskać w pełni takie produkty jak: gliceryna, śruta (białka), makuch, kwasy tłuszczowe oraz pozostałości porafinacyjne. Spośród wymienionych produktów najważniejszą rolę odgrywają produkty powstałe podczas tłoczenia olejów jak makuch czy śruta. Stąd ważną staje się decyzja, jaką przyjąć metodę tłoczenia, bezekstrakcyjną, gdzie w makuchu pozostaje ok. 10% oleju, czy ekstrakcyjną, gdzie zawartość oleju nie przekracza 2%. Każdy wariant ma swoje plusy i minusy, bowiem niezależnie od nakładów uzyskujemy inny produkt. W przypadku procesu bezekstrakcyjnego uzyskujemy wartościowy makuch paszowy. Rzecz jednak w tym, że musi on być jednorodny (ilość białka, tłuszczu i wody) oraz zgranulowany, aby zapewnić mu trwałość, co najmniej w okresie 6 miesięcy. Śruta poekstrakcyjna, która nie znajdzie zbytu na cele paszowe może być przeznaczona między innymi na paliwo w postaci granulatu po dodaniu odpowiednich komponentów [47, 48, 51, 62, 63].

W procesie rafinacji, ważną pozycję stanowią białka, zawierające lecytynę, witaminę E, sterole, betakaroteny, a zatem komponenty o wysokiej wartości odżywczej. Wydzielenie białek pozwala uzyskać wartościowy materiał paszowy.

Inny ważny surowiec, stanowiący produkt rafinacji stanowią mydła, powstające w wyniku neutralizacji oleju, które po wykwaszeniu stają się cennymi produktami w postaci kwasów tłuszczowych, poszukiwanych na rynku europejskim. Ten surowiec porafinacyjny po osuszeniu może być przeznaczony jako składnik oleju opałowego, a także nawozu fosforowego [56].

Szczególony produkt produkcji estrów metylowych stanowi gliceryna o czystości 70-80%, a po oczyszczeniu można uzyskać glicerynę o czystości 99,7-99,9%, która mogłaby być przeznaczona dla przemysłu kosmetycznego, spożywczego, czy farmaceutycznego. Należy zaznaczyć tu, że dotychczas cała gliceryna przerabiana w kraju pochodzi z importu.

Innym ważnym działaniem w sferze efektywności produkcji estrów jest zmniejszenie strat, jakie mogą powstać z tego tytułu. Wasilewicz-Niedbalska [85,90] w swoich pracach podkreśla, że znaczne straty powstają na wskutek niewłaściwego przechowywania poszczególnych produktów. Głównie odnosi się to do rzepaku magazynowanego przez wiele miesięcy. Na wskutek zakwaszenia ziarna rzepakowego straty mogą wynieść do 3% oleju, a nawet i więcej.

W przypadku np. 50 tys. ton rzepaku w skali roku stanowi to ok. 600 ton oleju. Stąd najważniejszym jest selekcja ziarna oraz zapewnienie właściwych warunków przechowywania (temperatura, wilgotność, przesiew). Szczególnej ochrony wymaga również olej surowy, rafinowany, jak i sam ester. W tym przypadku istnieje potrzeba całkowitej izolacji tych produktów od wody, tlenu i światła oraz wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń organicznych, tak w instalacjach jak i zbiornikach magazynowych. Wiadomo, że produkty te pod działaniem owych czynników szybko ulegają degeneracji poprzez zakwaszenie, zwiększenie liczby nadtlenkowej i wzrost zanieczyszczenia organicznego. Obowiązujące normy dotyczące estru są bardzo rygorystyczne i dopuszczają kwasowość do poziomu 0,5 mg KOH/g oraz brak zanieczyszczeń mikrobiologicznych. Aby uzyskać produkt o tak wysokich wymaganiach po opuszczeniu instalacji musi on posiadać lepsze parametry od określonych w normie, bowiem zjawisko degeneracji występuje zawsze [18,68,85]. Zatem należy podjąć działania zapobiegające zbyt szybkiemu starzeniu produktów takie jak:

- przyjęcie takiej technologii zarówno w trakcie produkcji jak i magazynowania, aby w maksymalnym stopniu izolować owe produkty od czynników powodujących degenerację,
- utrzymanie w należytej czystości zarówno instalacji, jak i zbiorników magazynowych, w szczególności dotyczy to tłoczni oraz zasobów magazynowych,
- azotowanie, które zabezpiecza przed utlenianiem oleju oraz estru.

Poważne straty mogą powstać także z tytułu niewłaściwej gospodarki ściekami. Dlatego niezależnie od niezbędnych urządzeń związanych z gospodarką ściekową jak: łapacz tłuszczu, oczyszczanie separacyjne, biologiczne, chemiczne, należy podjąć takie działania, aby już w ramach procesu technologicznego zmniejszyć ilość substancji mogących wpływać negatywnie na gospodarkę ściekową. Temu właśnie sprzyja rozwiązanie, by na każdym etapie procesu eliminować produkty uboczne, które w końcowym etapie zwiększałyby zanieczyszczenie ścieków [58,68]. Często, ze względu na wysokie koszty instalacji, jest wśród producentów jest próba pomijania niektórych ważnych procesów technologicznych. W tym zakresie obserwuje się różne podejścia takie jak:

- uzyskiwanie oleju surowego o niewłaściwych parametrach, co znacznie podwyższa koszt rafinacji,
- traktowanie rafinacji jako procesu zbędnego, przenosząc całość oczyszczania po estryfikacji, co powoduje, że owe produkty są już nie do odzyskania,

- zastosowanie częściowej rafinacji, co również nie pozwala na pełne wykorzystanie produktów ubocznych,
- wprowadzanie dodatkowych operacji, które są zbędne w przypadku otrzymywania estru metylowego.

Stąd konieczność, aby potencjalny inwestor zdawał sobie sprawę ze skutków, jakie niosą takie rozwiązania. Efektywność produkcji estrów metylowych z olejów roślinnych musi być oceniana począwszy od surowców a skończywszy na gospodarce ściekowej. To pozwala na właściwy dobór rozwiązań optymalnych dla takiego przedsięwzięcia [7,8].

Przedstawiona charakterystyka rynku surowców oleistych umożliwiła wskazanie celowości produkcji estrów metylowych w Polsce. Są one biodegradowalne i nie stanowią zagrożenia dla środowiska i zdrowia człowieka. Ponadto produkty odpadowe powstałe podczas wytwarzania FAME można łatwo zagospodarować. Dlatego ich wytwarzanie jest zgodne z promowanymi przez Wspólnotę Europejską zasadami zrównoważonego rozwoju.

Na tle rynku światowego i Unii Europejskiej posiadamy duży potencjał w zakresie pozyskiwania nasion rzepaku, produkcji oleju oraz technologii produkcji FAME. Rzepak był uprawiany dotychczas głównie jako surowiec do produkcji oleju jadalnego. Otwierające się możliwości produkcji biodiesla na bazie oleju rzepakowego stwarzają nowe zapotrzebowanie na ten cenny surowiec i możliwości jego wykorzystania w różnych gałęziach przemysłu. Tak kompleksowo przedstawione badania literaturowe, obejmujące zarówno czynniki agrotechniczne, technologiczne i surowcowe, pozwalają wykazać zalety wynikające z ich powszechnego stosowania. Uwzględnienie w badaniach czynników ekonomicznych może przyczynić się do rozpoznania opłacalności produkcji FAME obecnie i możliwości jej rozszerzenia w przyszłości.

4. KRYTERIA OCENY JAKOŚCI ESTRÓW METYLOWYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH OTRZYMANYCH Z OLEJÓW ROŚLINNYCH

Estry metylowe kwasów tłuszczowych otrzymywane w procesie transestryfikacji olejów roślinnych stanowią cenny surowiec do zastosowań przemysłowych. W zależności od kierunku zastosowań, FAME muszą spełniać szereg wymagań jakościowych. Do najważniejszych należą wymagania odnośnie ich właściwości fizykochemicznych, a także jakości surowców i procesów technologicznych.

W niniejszej pracy rozpatrywane są dwa kierunki zastosowań estrów: jako samoistne biopaliwa, bądź biokomponenty do oleju napędowego oraz jako aktywne rozpuszczalniki w produktach chemii gospodarczej. Wymogi jakościowe względem estrów jako dodatków do paliw są ściśle określone normami europejskimi i aktami prawnymi [9,12,16]. Norma EN-14214 określa charakterystyki, jakie powinny spełniać oleje roślinne przeznaczone do produkcji FAME. Dotyczą one głównie takich zagadnień jak: dobór nasion oleistych, warunki tłoczenia oleju, jego oczyszczanie i przechowywanie, warunki procesu transestryfikacji, wyróżniki jakościowe otrzymanych estrów, metody oczyszczania i odzysku produktów ubocznych.

Nie istnieją natomiast odrębne normy, opisujące właściwości estrów z punktu widzenia ich zastosowań w produktach chemii gospodarczej. Liczne doniesienia naukowe [90,91,107,108] wskazują, że przydatność estrów do określonych aplikacji analizuje się na podstawie istniejących norm paliwowych, a charakterystyki olejów roślinnych definiuje normami dotyczącymi tłuszczów jadalnych.

Najistotniejszą kwestią warunkującą zastosowanie FAME jako rozpuszczalników jest ich bezpieczeństwo dla zdrowia człowieka. Zaostrzone regulacje prawne obowiązujące na terenie Unii Europejskiej prowadzą do ograniczania stosowania rozpuszczalników, obciążających środowisko naturalne i działających szkodliwie na ludzki organizm, szczególnie ciekłych węglowodorów i chlorowcopochodnych. Aktualnie prowadzone prace mają na celu zamianę tradycyjnych rozpuszczalników stosowanych w chemii przemysłowej na rozpuszczalniki przyjazne środowisku. Badania prowadzone przez The Federation of Oils, Seeds and Fats Associations (FOSFA) oraz International National Instytut of Oilseed Products (NIOP), dowodzą, że FAME otrzymywane z olejów roślinnych są całkowicie bezpieczne i nie wykazują szkodliwego oddziaływania na skórę, czy drogi oddechowe człowieka [119].

4.1 Wymagania jakościowe w aspekcie właściwości fizykochemicznych.

Wymagania jakościowe dla estrów metylowych kwasów tłuszczowych otrzymywanych z różnych olejów roślinnych zawarte w normie EN14214 są określone jako wymagania „typu tłuszczowego”[53]. Dotyczą one właściwości fizykochemicznych olejów roślinnych, z których zostały otrzymane [55,56]. Najważniejsze kryteria jakości oleju surowego zawarte w normie obejmują: stopień hydrolizy i utlenienia określony przez odpowiednie wskaźniki analityczne oraz zawartość: mono-, di-, tri- acylogliceroli, wody, glicerolu, kwasu linolenowego, metali alkalicznych, fosforu, a także stopień zabarwienia oleju i jego trwałość.

Olejami roślinnymi nazywamy substancje o konsystencji oleistej, pozyskiwane z dowolnych roślin, które w temperaturze pokojowej mają konsystencję płynną. Pod względem chemicznym oleje są estrami gliceryny i wyższych kwasów karboksylowych (nasyconych bądź nienasyconych), zawierających najczęściej 16, 18 lub 20 atomów węgla w cząsteczce. Ponieważ cząsteczka gliceryny ma trzy grupy hydroksylowe, ciekłe oleje roślinne stanowią mieszaninę triacylogliceroli kwasów tłuszczowych [48]. Najważniejszymi kwasami tłuszczowymi o charakterze nasyconym, wchodzącymi w skład cząsteczek triacylogliceroli są:

- kwas palmitynowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$,
- kwas stearynowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$.

Najważniejszymi kwasami tłuszczowymi o charakterze nienasyconym, wchodzącymi w skład cząsteczek triacylogliceroli są:

- kwas oleinowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$,
- kwas linolowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$,
- kwas linolenowy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$,
- arachidonowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$.

Taka budowa chemiczna olejów roślinnych, a w szczególności obecność wiązań nienasyconych w kwasach tłuszczowych, wchodzących w skład cząsteczki triglicerydu, sprawia, że oleje są produktami nietrwałymi, przez co pogarsza się ich jakość w czasie [49,68]. Ulegają one zmianom pod wpływem różnych czynników, takich jak: tlen atmosferyczny, woda, światło, a także bakterii i enzymów. Procesy te określane jako „starzenie”, zachodzą intensywnie, szczególnie, jeśli udział reszt kwasowych nienasyconych w cząsteczce tłuszczu jest względnie wysoki. Liczba wiązań podwójnych wpływa na takie właściwości jak: obniżenie temperatury topnienia, wzrost szybkości wysychania, tworzenie się nieprzyjemnego zapachu. Szczególnie wysoką zawartość kwasów nienasyconych wykazują np. oleje: lniany sojowy, i słonecznikowy.

Znacznie mniejsza zawartość reszt kwasowych z wiązaniami podwójnymi występuje w oleju rzepakowym nisko i wysokoerukowym, natomiast w wysokooleinowym oleju słonecznikowym praktycznie ich brak [53,70].

Starzenie może być spowodowane dwoma procesami: chemicznym i biochemicznym. Procesy chemiczne zachodzą pod wpływem: tlenu atmosferycznego, podwyższonej temperatury, promieni świetlnych, wody i śladowych ilości metali takich jak: miedź, kobalt, żelazo dwu- i trójwartościowe oraz chrom. Procesy biochemiczne są wynikiem działania enzymów znajdujących się w tkankach roślinnych i zwierzęcych. Do grupy czynników biologicznych należą również drobnoustroje. Główne procesy zachodzące podczas jełczenia tłuszczów to hydroliza i utlenianie. Zarówno hydroliza, jak i proces utleniania tłuszczów mogą być reakcją czysto chemiczną lub wynikiem działania enzymów [69,79].

W wyniku hydrolizy triacylogliceroli powstają mono- i diacyloglicerole oraz wolne kwasy tłuszczowe i glicerol. Powstałe w czasie hydrolizy nienasycone kwasy tłuszczowe mogą również ulegać utlenieniu, tworząc nadtlenki i inne produkty utleniania takie jak aldehydy i ketony.

Utlenianie tłuszczów jest to samorzutne przyłączenie tlenu przez nienasycone kwasy tłuszczowe. Ten typ starzenia się tłuszczów występuje najczęściej [85,94,103].

Zaawansowane procesy starzenia oleju roślinnego w konsekwencji jego utleniania i wielokierunkowość dalszych etapów można opisać za pomocą odpowiednich wskaźników jakościowych. W tym celu w analizie produktów tłuszczowych oznacza się liczby tłuszczowe:

- *liczba kwasowa (LK)* określa zawartość wolnych kwasów tłuszczowych w 1g tłuszczu; jest wyrażona ilością wodorotlenku potasu zużytego do ich zmiareczkowania. Wolne kwasy organiczne, w tym tłuszczowe, występują niemal w każdym tłuszczu, ale ich ilość jest różna. W czasie przechowywania liczba wolnych kwasów tłuszczowych wzrasta w wyniku hydrolitycznego rozpadu części triacylogliceroli, dlatego też podwyższoną wartość LK można traktować jako jedną z cech tłuszczu „nieświeżego”,
- *liczba zmydlania (LZ)* oznacza zawartość estrów i wolnych kwasów tłuszczowych w 1 g tłuszczu; jest wyrażona liczbą mg wodorotlenku potasu zużytego do ich zmydlenia. Na wartość LZ wpływa także zawartość tłuszczu innych substancji, np. substancji nieulegających zmydleniu (węglowodory, sterole), które obniżają wartość LZ.
- *liczba jodowa (LJ)* oznacza zawartość związków nienasyconych oraz innych reduktorów (np. cholesterolu, witamin A i D) w 100 g tłuszczu. Jest wyrażona liczbą gramów związanego chlorowca w przeliczeniu na jod. Liczba jodowa obniża się na skutek dłuższego przechowywania, ponieważ następuje wysycenie podwójnych wiązań w cząsteczce tłuszczu,

- *liczba nadtlenkowa (LN)* charakteryzuje stopień starzenia nadtlenkowego i związana jest głównie z powstaniem aldehydu epihydrinowego. Liczbę tę oznacza się przez reakcję nadtlenków z jodkiem potasu w kwaśnym środowisku chloroformu, a wydzielony jod miareczkuje się tiosiarczanem sodu. Wyraża się ją w mg tlenu na kg tłuszczu.

Drabik i współpracownicy [113] analizują w swoich pracach zachowanie się charakterystycznych wskaźników analitycznych podczas procesu utleniania olejów roślinnych. Należą do nich: liczba jodowa, kwasowa i nadtlenkowa. Wzrost lub spadek ich wartości przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4 Zachowanie się charakterystycznych wskaźników podczas utleniania olejów roślinnych [113].

ZACHODZĄCE PRZEMIANY	LICZBA			LEPKOŚĆ
	nadtlenkowa	kwasowa	jodowa	
Tworzenie nadtlenków	↑	↑	↓	↑
Początek utleniania	↓	↑	↓	↑
Ogólne utlenianie	↓	↑	↓	↑

Mając na uwadze przyspieszone „starzenie” olejów roślinnych, w wyniku czego zmieniają się ich właściwości, dokonuje się ich modyfikacji chemicznej. Obejmuje ona procesy uwodorniania, polegające na przyłączeniu do wiązania podwójnego atomu wodoru. Powstaje wtedy produkt o mniejszym stopniu nienasycenia, a więc o większej w stosunku do olejów nieuwodornionych, odporności na utlenianie. Jest to istotne dla olejów o wysokim stopniu nienasycenia jak np. olej lniany [62]. Innym, powszechnie wykorzystywanym sposobem modyfikacji olejów jest ich transestryfikacja. W wyniku tej reakcji następuje przekształcenie triglicerydów w monoestry kwasów tłuszczowych. Następuje zmniejszenie wielkości cząsteczek, co wpływa na znaczne obniżenie lepkości, temperatury zmętnienia i krzepnięcia [70-72].

Wymagania jakościowe typu „tłuszczowego” dla estrów metylowych można podzielić na kilka grup, w zależności od czynników wpływających na wartość wskaźników analitycznych:

- zawartość kwasu linolenowego, kwasów posiadających więcej niż 4 wiązania nienasycone oraz liczba jodowa i stabilność oksydacyjna, zależą w dużej mierze od rodzaju oleju roślinnego lub innego tłuszczu zastosowanego jako surowiec,
- zawartość fosforu i pośrednio potasu i sodu, zależą od stopnia rafinacji oleju,
- zawartość mono-, di- i triacylogliceroli, glicerolu całkowitego zależą od stopnia transestryfikacji oleju,

- liczba kwasowa, zawartość metali alkalicznych (sodu, potasu, magnezu, wapnia), glicerolu wolnego, metanolu i wody zależą od sposobu i stopnia oczyszczenia produktu po reakcji [85].

W tabeli 5 przedstawiono wymagania „tłuszczowe” dla estrów metylowych kwasów tłuszczowych wg normy EN 14214.

Tabela 5 Wymagania fizykochemiczne „tłuszczowe” estrów metylowych kwasów tłuszczowych [85].

Rodzaj oznaczenia	Jednostka	Estry metylowe kwasów tłuszczowych	
		min.	max
Liczba kwasowa	mg KOH/g	-	0,5
Liczba jodowa	I ₂ /100g	-	120
Stabilność oksydacyjna w 110 ⁰ C	godz.	6	-
Zawartość:			
Estrów metylowych kwasów tłuszczowych	%	96,5	-
Estru metylowego kwasu linolenowego	%	-	12
Estrów metylowych kwasów wielonasyconych (≥4 wiązań podwójnych)	%	-	1
Metanolu	%	-	0,2
Monoacylogliceroli	%	-	0,8
Diacylogliceroli	%	-	0,2
Triacylogliceroli	%	-	0,2
Glicerolu wolnego	%	-	0,02
Glicerolu całkowitego	%	-	0,25
Metali alkalicznych (Na, K)	mg/kg	-	5
(Ca, Mg)		5	
Fosforu	mg/kg	-	10

Spośród olejów roślinnych przeznaczonych na produkcję biopaliw, mogą być stosowane te, których wskaźniki fizykochemiczne, nie będą ulegały zmianie podczas procesu transestryfikacji. Do takich wymagań można zaliczyć zawartość kwasów wielonienasyconych, decydujących o stabilności oksydacyjnej oleju, przede wszystkim kwasu linolenowego, określaną w normie na poziomie max. 12% i zawartość sumy kwasów o czterech i więcej wiązaniach nienasyconych, przyjętą na poziomie max. 1%. Większość omawianych olejów roślinnych, poza olejem lnianym spełnia powyższe wymagania.

Dodatkowo, aby zmniejszyć podatność estrów na utlenianie ograniczono w normie liczbę jodową olejów, z których je otrzymano do wartości max. 120 I₂/100g. Oleje słonecznikowy i sojowy, pomimo, iż zawierają kwas linolenowy (C_{18:3}) w stężeniu max. 10%, charakteryzują się wysoką liczbą jodową 120-140 I₂/100g, co jest spowodowane wysoką zawartością kwasu linolowego (C_{18:2}), około dwukrotnie większej niż w oleju rzepakowym niskoerukowym. Dlatego powszechnie stosuje się głównie oleje o liczbie jodowej max. 120 I₂/100g. lub odmiany

modyfikowane genetycznie, tzw. wysokooleinowe, zawierające głównie kwas oleinowy ($C_{18:1}$) [85,90].

Stopień nienasycenia kwasów tłuszczowych, a zwłaszcza względnie wysoki udział wiązań podwójnych w cząsteczce zmniejsza stabilność oksydacyjną estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Stabilność ta jest mierzona testem przyspieszonego utleniania, w którym w ustalonej temperaturze (110°C) rozpoczyna się proces utleniania, w normie została określona na poziomie 6 godzin. Na stabilność oksydacyjną FAME wpływa także obecność soli metali np. żelaza, przyspieszających proces utleniania. Najprostszym sposobem ograniczenia tego procesu jest odcięcie dopływu powietrza do przechowywanych produktów, uzyskać to można przez umieszczenie produktów w zbiornikach w atmosferze azotu. Procesowi utleniania można również zapobiegać przez zastosowanie antyoksydantów, które przerywają proces na etapie inicjacji. Do najczęściej stosowanych inhibitorów utleniania są pochodne amin, fenoli oraz szereg związków zawierających siarkę i fosfor. Mogą to być także: hydrochinon, butylohydroksytoluen (BHT) i butylohydroksyanizol (BHA). BHA i BHT są mało toksyczne, dlatego stosuje się je w przemyśle tłuszczowym. Stosowanie hydrochinonu i BHT jako stabilizatorów estrów metylowych kwasów tłuszczowych w widoczny sposób powoduje zwiększenie odporności estrów na utlenianie. W badaniach [101,102] wykazano, że hydrochinon okazał się aktywniejszym stabilizatorem niż BHT [8].

Poza składem reszt kwasowych najważniejszymi wyróżnikami jakości FAME są lepkość i gęstość. Odpowiednie wartości lepkości oraz gęstości świadczą o czystości estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Dane literaturowe [91,92] wskazują, że jeżeli gęstość estrów metylowych zbliżona jest do wartości $0,880\text{ g/cm}^3$, a lepkość do wartości $4,8\text{ mPa} \cdot \text{s}$ w temp. 20°C posiadają względnie wysoką czystość. Istotne znaczenie ma również zawartość wody, która w produkcji nie powinna przekraczać 0,1%. Ważnym wskaźnikiem odpowiedniej czystości estrów jest pozabawienie ich frakcji glicerynowej, której dopuszczalne stężenie wynosić powinno maksymalnie 1% [37].

4.2 Wymagania surowcowe i technologiczne

Jako surowce do otrzymywania estrów metylowych kwasów tłuszczowych stosowane są przede wszystkim oleje roślinne. Wykorzystuje się również tłuszcze zwierzęce typu łożu, czy odpadowe tłuszcze posmażalnice. Rodzaj oleju, metoda jego otrzymywania jak i przebieg procesu rafinacji są czynnikami, które znacząco wpływają na jakość wyrobu finalnego. Jest ona kształtowana w całym cyklu produkcyjnym, począwszy od otrzymania wysokogatunkowych nasion, poprzez wytłoczenie oleju, oczyszczenie otrzymanego tłuszczu, modyfikację w celu

nadania potrzebnych właściwości fizykochemicznych, następnie właściwego procesu transestryfikacji [52].

Struktura przetwarzania nasion oleistych zależy przede wszystkim od sposobu zaopatrzenia w surowce. W Polsce z uwagi na warunki klimatyczne posiadamy dość dobrze rozwiniętą bazę surowcową, ograniczającą się do jednej rośliny oleistej, jaką jest rzepak. Olej jest wyłaczany z nasion rzepaku, a następnie przetwarzany na poszczególne produkty. Nie wszystkie nasiona nadają się do produkcji oleju. Istotny jest system klasyfikacji ziaren, w którym bierze się pod uwagę takie czynniki jak: dobór odpowiednich gleb, techniki siewu i zbiorów, właściwe nawożenie, zabiegi agrotechniczne, suszenie i konserwacja nasion. W technologii i obrocie handlowymi nasionami rzepaku duże znaczenie ma ich jakość. W okresie zbioru, transportu i przechowywania nasion, nie powinny zmieniać swoich właściwości. Powinny zawierać jak największą ilość oleju o jak najmniejszym stopniu zanieczyszczenia produktami powstałymi podczas przechowywania. Termin i sposób zbioru nasion w dużym stopniu wpływa na uzyskiwaną wydajność oleju. W przypadku rzepaku zbyt wczesny zbiór powoduje zwiększoną ilość nasion uszkodzonych, niekorzystnie wysoką zawartość chlorofilu i podwyższoną liczbę kwasową oleju. Zbiór nasion przed ich pełną dojrzałością powoduje straty wskutek mniejszej zawartości oleju, spowodowanej ich mniejszymi rozmiarami. Jako surowiec olejarski wykorzystuje się nasiona zawierające minimum 15% zawartości oleju [9,15,102,149,153].

Istotnym w uzyskaniu wysokogatunkowego oleju roślinnego jest właściwa technologia przetwarzania nasion oleistych. Proces otrzymywania oleju rzepakowego składa się z trzech podstawowych operacji: rozdrobnienie nasion rzepaku, tłoczenie oleju, ekstrakcja, filtracja. Proces tłoczenia oleju w zasadniczy sposób wpływa na jego ilość i jakość. Wyróżniamy metodę jednostopniową, bez ekstrakcji oraz dwustopniową, z ekstrakcją. Różnica między dwoma metodami polega na zastosowaniu różnych technologii. W przypadku jednostopniowego tłoczenia uzyskuje się 89-90% oleju surowego, natomiast w makuchu pozostaje go 10-11%. W metodzie dwustopniowej wydajność procesu jest większa, uzyskujemy do 99% oleju surowego, a w śrucie pozostaje go zaledwie 1%.

Olej możemy pozyskiwać w dużych przemysłowych, jak i małych wiejskich olejarniach. W Polsce stosuje się trzy podstawowe technologie olejarskie, w których otrzymywane oleje różnią się znacząco jakością:

- duże olejarnie przemysłowe, stosują technologie polegającą na wstępnym tłoczeniu oleju z ziarna poddanego kondycjonowaniu w prażalni, a następnie jego ekstrakcji. Technologia ta pozwala na uzyskanie trzech produktów końcowych: oleju surowego, oleju poekstrakcyjnego i śruty poekstrakcyjnej. Śruta poekstrakcyjna ma zdecydowanie mniejszą

przydatność paszową, ze względu na silnie denaturowane białko oraz zawiera resztki rozpuszczalnika,

- olejarnie małe o zdolnościach przerobowych ok. 50 ton na dobę, stosują proces jedno- lub dwustopniowego tłoczenia na gorąco oleju z nasion rzepaku. Przed przystąpieniem do procesu właściwego tłoczenia, nasiona są odpowiednio rozdrabniane i kondycjonowane. W efekcie otrzymuje się olej surowy oraz wytlók. Walory paszowe wytlóku są zdecydowanie większe niż śrutę poekstrakcyjnej (wyższa zawartość białka rozpuszczalnego, wyższa wartość energetyczna, brak resztek rozpuszczalnika),
- olejarnie bardzo małe, mające zdolności przerobowe 1-15 ton na dobę, tzw. mini olejarnie wykorzystują technologię tłoczenia na zimno, stosując proces jedno lub dwustopniowy po uprzednim częściowym rozdrobnieniu nasion i podgrzaniu ich do temp nie wyższej niż 45°C.

Do zalet dużych olejarni będą należały przede wszystkim wysoka jakość i wydajność procesu, duży odzysk oleju (99%), niezależność od jakości ziarna, niskie nakłady na kontrolę jakości. Natomiast do wad należą: wysokie koszty inwestycyjne, duże wymagania bezpieczeństwa i duże zużycie energii. W małych olejarniach uzyskuje się oleje o niewystarczającej czystości, wydajność procesu jest niższa i mały odzysk oleju, jednak niższe są nakłady inwestycyjne i koszty energii [8,9,113].

Ważnym czynnikiem wpływającym na jakość FAME jest proces oczyszczania oleju surowego. Najkorzystniej jest stosować oleje roślinne rafinowane, tzn. pozbawione wolnych kwasów tłuszczowych, fosfolipidów, związków żelaza oraz wody. Zarówno warunki tłoczenia, jak i stopień uzysku oleju wpływają na jakość oleju surowego. Zbyt ostre warunki technologiczne np. temperatura, ciśnienie, pozostawienie mniejszych ilości oleju w wytlókach powodują wyższe zawartości fosforu w oleju wytłoczonym. Oleje, zawierające wolne kwasy tłuszczowe w procesie alkalicznej transestryfikacji tworzą duże ilości mydeł, co utrudnia oczyszczanie estrów i pogarsza właściwości frakcji glicerynowej. Oleje surowe zawierają duże ilości substancji nietłuszczowych, które powinny być usunięte przed magazynowaniem. Należą do nich: śluzy, fosfolipidy, fragmenty nasion, śruta i substancje białkowe. Warto podkreślić, że im bardziej zanieczyszczony olej, tym większe straty w dalszym procesie przetwarzania [53, 62,87,88,111].

Wasilewicz - Niedbalska [85] prezentuje przykładową charakterystykę oleju rzepakowego otrzymywanego różnymi metodami (Tabela 6).

Tabela 6 Charakterystyka oleju rzepakowego tłoczonego na zimno, na gorąco i rafinowanego różnymi metodami [85].

Pozyskiwanie oleju, sposób rafinacji	Liczba kwasowa, mg KOH/g	Zawartość, mg/kg	
		fosfor	żelazo
1. Tłoczenie na zimno, temp. max. 55 ⁰ C, filtracja na małych prasach filtracyjnych	2,03	14,57	0,50
2. Tłoczenie na zimno, odszlamianie, temp. 80 ⁰ C, filtracja na zimno	2,05	13,44	0,57
3. Tłoczenie, odszlamianie, bielenie, ciśn. 7-8 kPa, temp. 85-90 ⁰ C, filtracja na zimno	2,01	5,42	0,38
4. Tłoczenie, odszlamianie, bielenie, odkwaszanie, cieśn. 20-30 Pa, temp. 200-210 ⁰ C	0,10	5,23	0,51
5. Tłoczenie, ekstrakcja-metody klasyczne	4,26	352	3,0
6. Tłoczenie, ekstrakcja, odszlamianie (jak w pkt.2)	4,20	216	2,08
7. Tłoczenie, ekstrakcja, odszlamianie i bielenie	4,11	186	2,5
8. Tłoczenie, ekstrakcja, odszlamianie, bielenie, odkwaszanie (jak w pkt. 2)	0,29	187	3,0

Z analizy danych zawartych w tabeli 6 można stwierdzić, że otrzymany olej rzepakowy otrzymany w odmiennych warunkach różni się znacząco właściwościami fizykochemicznymi, co jest widoczne w przypadku zawartości fosforu i żelaza oraz wartości liczby kwasowej. W oleju tłoczonym na zimno, zawartość fosforu waha się od ok. 14,6 do 162 mg/kg, co może wynikać z jakości ziaren oraz różnych warunków tłoczenia. W oleju pozyskiwanym metodą tradycyjną, to znaczy przez tłoczenie i ekstrakcję oraz przez dodatkową operację rafinacji, uzyskano obniżenie zawartości fosforu z 352 do 186 mg/kg. Badania Wasilewicz - Niedbalskiej i współpracowników [85] dowiodły, że w estrach metylowych otrzymanych z oleju tłoczonego na zimno (o zawartości fosforu ok. 14,6 mg/kg), w gotowym produkcie, zawartość tego pierwiastka wyniosła tylko 3 mg/kg. Natomiast, w przypadku zastosowania do transestryfikacji oleju o zawartości fosforu 352 mg/kg, w estrach metylowych stwierdzono jego ponad dwudziestokrotnie wyższe stężenie, niż w oleju zimnotłoczonym.

Zawartość żelaza i miedzi nie jest limitowana w wymaganiach normy EN14214, jednak obecność tych pierwiastków jest istotna, bowiem są one katalizatorami procesu utleniania, przez co obniżają stabilność oksydacyjną FAME. W procesie transestryfikacji zawartość żelaza w estrach metylowych ulega zmniejszeniu, w stosunku do jego zawartości w oleju tłoczonym na zimno z 0,5 do 0,09 mg/kg., a dla oleju otrzymanego metodą klasyczną z 23 do 0,28 mg/kg. Dane te wskazują, że dla uzyskania estrów metylowych o względnie wysokich parametrach jakościowych powinien być wykorzystywany olej wstępnie rafinowany (odszlamowany), co powoduje obniżenie zawartości fosfolipidów i soli żelaza, oraz wolnych kwasów tłuszczowych.

Także zbyt długi okres składowania i transportu olejów surowych wpływa niekorzystnie na trwałość olejów roślinnych i estrów, przez co pogorszeniu mogą ulec ich właściwości fizykochemiczne. Prócz jakości wyjściowej i czasu magazynowania olejów, wpływ na ich jakość mogą mieć ponadto: materiał zbiornika, dostęp powietrza, nasłonecznienie temperatura, a przede wszystkim zawartość wody. Najkorzystniejsze warunki magazynowania zapewniają zbiorniki metalowe, z blachy kwasoodpornej, przy możliwie niskiej temperaturze i braku dostępu powietrza [58,59].

Dobrym rozwiązaniem warunkującym skrócenie czasu magazynowania do minimum jest właściwa logistyka produkcji. Zakrzewski [18] w swojej pracy proponuje zlokalizowanie poszczególnych etapów produkcji, począwszy od tłoczenia oleju do jego przerobu na estry w jednym przedsiębiorstwie. Taka forma organizacyjna przynosi wiele korzyści, ponieważ skróceniu ulegają okresy pomiędzy poszczególnymi etapami produkcji, przez co czas magazynowania olejów jest znacznie krótszy, a oleje starzeją się znacznie wolniej.

Otrzymanie wysokiej jakości estrów metylowych zależy w dużym stopniu od przebiegu samego procesu transestryfikacji. Na skalę przemysłową stosuje się dwie metody technologii produkcji FAME: ciśnieniową i bezciśnieniową. Metoda ciśnieniowa polega na prowadzeniu procesu w temperaturze 240 °C i pod ciśnieniem ok. 9 MPa w obecności katalizatora kwaśnego, natomiast bezciśnieniowa przebiega pod ciśnieniem atmosferycznym przy temp. 20-70 °C, w obecności katalizatora alkalicznego. W obydwu metodach otrzymujemy dwie fazy: estry metylowe i glicerynę. W zależności od przeznaczenia estrów, poddaje się je oczyszczeniu poprzez destylację, sedymentację bądź odwirowanie. Procesy oczyszczania polegają głównie na usunięciu nadmiaru metanolu, wody, pozostałości katalizatora oraz mydła [89,90].

Każda z tych metod niesie inne uwarunkowania technologiczne. Szybkość przebiegu reakcji i stopień przereagowania, zależy w dużym stopniu od warunków prowadzonego procesu, tj. temperatury, ciśnienia, rodzaju i ilości katalizatora, stosunku molowego metanolu do trójglicerydu i czasu reakcji. Obie metody posiadają wady i zalety. W metodzie wysokociśnieniowej można uzyskać estry o wyżej jakości, jednostkowy koszt przerobu surowca jest stosunkowo niski, jednak wymaga stosowania znacznego nadmiaru metanolu w stosunku do oleju, wysokich nakładów inwestycyjnych na aparaturę i energię potrzebną na utrzymanie wysokiej temperatury procesu. Natomiast w procesie prowadzonym pod ciśnieniem atmosferycznym wymaga się zastosowania surowca o niskiej zawartości wolnych kwasów tłuszczowych, a otrzymuje produkt finalny o niższej jakości. Ponadto proces zachodzący w niższej temperaturze wymaga stosowania kilkakrotnie większych ilości katalizatora. Ma to negatywne skutki, przede wszystkim w tym, że produkt jest bardziej zanieczyszczony [102-108].

Decydującym o ekonomice procesu transestryfikacji i jakości produktu finalnego jest stosowany katalizator, który powinien:

- dobrze rozpuszczać się w estrach metylowych kwasów tłuszczowych,
- nie utrudniać wydzielania gliceryny, jako oddzielnej fazy,
- być tani i łatwo dostępny.

Do katalizatorów zasadowych można zaliczyć: NaOH, KOH, NaOCH₃, NaOC₂H₅, węglany metali alkalicznych, tlenki i wodorotlenki metali ziem alkalicznych i ich związki addycyjne z gliceryną, silnie zasadowe żywice jonowymienne [58]. Przy stosowaniu tego rodzaju katalizatorów zaleca się, aby olej był suchy i zawierał małe ilości wolnych kwasów tłuszczowych, których dopuszczalna zawartość mieści się w przedziale od 0,5% do 1%. Duża zawartość wolnych kwasów tłuszczowych powoduje powstawanie mydeł, które utrudniają oczyszczanie produktu finalnego. Wśród katalizatorów kwasowych można wymienić: H₂SO₄, H₃PO₄, kwasy sulfonowe. Najczęściej jako katalizator stosuje się kwas siarkowy w stężeniu około 1% [53]. Proces katalizowany przez ten kwas wymaga stosowania dużego nadmiaru metanolu, wyższych temperatur i dłuższego czasu reakcji [89]. Jednak przy zastosowaniu kwasu siarkowego dopuszcza się dużo większe, niż przy katalizatorach zasadowych zawartości wolnych kwasów tłuszczowych, a mianowicie od 35% nawet do 65%.

Poza wymienionymi katalizatorami, proces transestryfikacji może zachodzić w obecności enzymów np. lipazy. Reakcje katalizowane enzymami prowadzi się zazwyczaj w temperaturze zbliżonej do pokojowej lub, co najwyżej 65°C, jednak zadawalający stopień przereagowania na poziomie 98% uzyskuje się po bardzo długim, sięgającym nawet setek godzin czasie [111].

Na wydajność i jakość produkcji estrów metylowych mają ponadto wpływ takie czynniki jak: sposób prowadzenia procesu transestryfikacji, mieszanie reagentów, czas reakcji. W praktyce stosuje się dwie metody produkcji estrów: periodyczną i ciągłą. Metoda periodyczna polega na podziale procesu produkcyjnego na kilka etapów np. uzyskanie oleju, właściwy proces transestryfikacji, oddzielenie produktów końcowych i ich oczyszczenie. W metodzie ciągłej wszystkie etapy produkcji są prowadzone w jednym ciągu produkcyjnym.

Różnice pomiędzy tymi metodami są dość istotne. Metodę periodyczną cechuje względnie niski koszt inwestycji, ale wydajność z jednostki objętości aparatury jest niewielka, a oczyszczenie surowych estrów jest kombinacją wielu niekorzystnych pod względem technologicznym procesów podstawowych. Porównując obydwie procesy periodyczny i ciągły, prowadzone w tych samych warunkach, uzyskuje się pięciokrotnie mniejszą wydajność estru w procesie periodycznym.

Bardzo ważnym parametrem procesu transestryfikacji naturalnych triglicerydów małowcząsteczkowymi alkoholami alifatycznymi jest intensywność mieszania. Parametr ten ważny

jest zwłaszcza na początku reakcji, ponieważ reagenty nie mieszają się. W przemyśle problem ten rozwiązywany jest przez instalowanie śmigłowych mieszadeł szybko obrotowych lub turbinowych. Inną propozycją jest zastosowanie specjalnych mieszadeł o dużej sile ścinającej. W przypadku, gdy mamy do czynienia z reaktorem przepływowym dobre wymieszanie zapewnia się przez odpowiednie ukształtowanie w formie na przykład węzownic, rur poziomych lub pionowych kolumn z przegrodami i burzliwy przepływ mieszaniny (liczba Reynoldsa >10000) [53, 88,89].

Drugim równie ważnym parametrem jest czas przebywania mieszaniny substratów w strefie reakcyjnej, określony przede wszystkim przez szybkość reakcji chemicznej i może on wynosić od 10 do 60 minut, a nawet do kilku godzin. Uzyskany stopień przereagowania triglicerydów waha się granicach od około 94% do 99,6% [60,85].

Przedstawione w rozdziale kryteria oceny jakości estrów metylowych dotyczyły ich wykorzystania jako surowców w biopaliwach i produktach chemii gospodarczej. Omawiane wymagania FAME, głównie w aspekcie właściwości fizykochemicznych zostały zaczerpnięte z normy aktualnie obowiązującej dla biopaliw oraz norm dotyczących tłuszczów jadalnych. Analizowano najważniejsze czynniki mające wpływ na jakość FAME. Udokumentowano, że na jakość estrów metylowych, jako produktu finalnego wpływa zasadniczo: jakość bazy surowcowej, a także właściwie dobrane rozwiązania logistyczne i technologiczne.

5. KSZTAŁTOWANIE JAKOŚCI PRODUKTÓW ZAWIERAJĄCYCH ESTRY METYLOWE KWASÓW TŁUSZCZOWYCH OTRZYMANE Z OLEJÓW ROŚLINNYCH

W rozdziale zaprezentowano wybrane determinanty jakości biopaliw i produktów chemii gospodarczej, zawierających estry metylowe kwasów tłuszczowych otrzymane z konkretnych olejów roślinnych. Pełnią one w omawianych produktach różne funkcje. Jako dodatki do oleju napędowego kształtują charakterystyki smarnościowe paliw. W preparatach czyszczących mogą stanowić alternatywę klasycznych rozpuszczalników hydrofobowych tj. jak nafta czy terpeny [127,129]. Zarówno biopaliwa, jak i rynkowe pasty do czyszczenia muszą odznaczać się względnie wysokimi parametrami jakości. Wymogi jakościowe w stosunku do biopaliw wprowadzanych do obrotu są ściśle określone przez dyrektywy europejskie i krajowe ustawy, a metodyki badawcze dokładnie znane i opisane. Brak jest natomiast informacji dotyczących metod oceny właściwości użytkowych past czyszczących. Bazując na wieloletnim doświadczeniu, opracowano w Zakładzie Chemii Fizycznej i Nieorganicznej Politechniki Radomskiej [21-25] szereg metod oceny właściwości użytkowych past czyszczących, zawierających mikrosferę. W pracy wykorzystano metodyki normowe oraz własne, opracowane na podstawie prac badawczych w zakresie komponowania nowoczesnych receptur produktów chemii gospodarczej.

Dobór oryginalnych metodyk badawczych kompleksowej oceny past zawierających FAME może przyczynić się do poprawy jakości istniejących w handlu środków czyszczących. Dla producentów chemii gospodarczej może to być szczególnie pomocne w: optymalizacji różnych cech produktów, wyboru najlepszego produktu z grupy kilku produktów, badania trwałości w czasie przechowywania, udoskonalaniu receptur o nowe aktywne składniki.

5.1 Biopaliwa

Ocenę biopaliw otrzymywanych z oleju rzepakowego do zasilania silników z samoczynnym zapłonem należy odnosić do trzech możliwości ich wykorzystania, jako: surowego oleju rzepakowego, estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) oraz mieszanin estrów z olejem napędowym.

Prace nad wykorzystaniem olejów roślinnych były prowadzone z różnym natężeniem przez cały wiek XX. Jednakże podczas rozpylania olejów jako paliwa, w komorze spalania tworzyły się nadmierne ilości osadów (nagaru), głównie wokół otworów wtryskowych rozpylaczy, a polimeryzacja triacylogliceroli powodowała zmiany lepkości oleju i pogorszenie jego właściwości, co mogło doprowadzić do zniszczenia silnika. Zastosowanie samego oleju roślinnego

jest możliwe tylko w specjalnie zaprojektowanych konstrukcjach, takich jak np. przystosowane do napędzania olejem rzepakowym silniki niemieckiej firmy Elsbett [98,99]. Trudności z bezpośrednim zastosowaniem oleju rzepakowego jako paliwa wynikają z kilku cech istotnie różniących go od olejów napędowych. Budowa cząsteczek olejów roślinnych jest całkowicie odmienna od oleju napędowego. Cząsteczki oleju roślinnego posiadają masę cząsteczkową w granicach 850-900, a więc czterokrotnie wyższą od cząsteczek oleju napędowego otrzymywanego z ropy naftowej (ok. 200). Także zawartość tlenu w cząsteczkach olejów roślinnych powoduje, że ich właściwości odbiegają znacznie od właściwości paliw ropopochodnych. Głównym problemem są różnice w:

- lotności i temperaturze rozkładu termicznego. Olej napędowy odparowuje w 85% do temperatury 350 °C, zaś olej rzepakowy zaczyna się rozkładać już w 250 °C i odparowuje w minimalnym stopniu,
- lepkości kinematycznej. Olej napędowy wykazuje np. w temp 10°C lepkość przeszło dziesięciokrotnie niższą niż olej rzepakowy,
- podatności na samoczynny zapłon, charakteryzowaną przez liczbę cetanową, dla oleju napędowego wynosi ona 50, zaś dla rzepakowego 32-36.

Z tych właśnie powodów olej roślinny poddawany jest transestryfikacji w celu uzyskania pełnowartościowego paliwa do silników z samoczynnym zapłonem. Głównymi korzyściami uzyskanymi w tej modyfikacji chemicznej są [99-106]:

- istotne zmniejszanie cząsteczek, a przez to zmniejszenie lepkości (nawet dziesięciokrotnie),
- wyeliminowanie obecności triglicerydów, powodujących osady w komorze spalania,
- obniżenie temperatury zmętnienia i krzepnięcia oraz polepszenie lotności paliwa,
- zwiększenie liczby cetanowej do poziomu ok. 51.

W ciągu ostatnich 15 lat coraz częściej stosuje się FAME jako tzw. biodiesel (100% czyste estry metylowe) oraz jako dodatek do oleju napędowego. Estry metylowe dobrze mieszają się z olejem napędowym. Najczęściej stosowane mieszanki paliwowe to: B20 (20% biodiesla i 80% oleju napędowego) oraz tzw. B80 (80% biodiesla i 20% oleju napędowego). W porównaniu z konwencjonalnym olejem napędowym biodiesel posiada podobną charakterystykę fizykochemiczną tj. lepkość, temperaturę wrzenia, wartość energetyczną, liczbę cetanową. Dlatego też estry w mieszankach z olejem napędowym mogą być stosowane w standardowych silnikach diesla. Porównanie wybranych właściwości FAME i oleju napędowego przedstawia Tabela 7.

Tabela 7 Porównanie podstawowych właściwości chemicznych i fizycznych estrów metylowych oleju rzepakowego i olejów napędowych [18].

Właściwości	FAME oleju rzepakowego	Olej napędowy ON
Zawartość siarki, mg/kg	< 10	50
Średnia masa cząsteczkowa	300	250
Liczba jodowa, gI ₂ /kg	110-130	< 1
Gęstość w 15°C, kg/m ³	860-900	820-845
Lepkość w 40°C, mm ² /s	3,5-5,0	2,5-4,0
Temperatura zapłonu, °C	min. 120	pow. 55
Zakres temperatur wrzenia, °C	320-350	180-365
Liczba cetanowa	min. 51,0	min. 49,0

Biodiesel ma wiele zalet w porównaniu z konwencjonalnym olejem napędowym (ON). Posiada lepsze właściwości smarne, co zabezpiecza pompy paliwowe i aparaty wtryskowe przed nadmiernym zużyciem. Wyższa liczba cetanowa poprawia osiągi silnika. Biodiesel nie zawiera lotnych związków, z czego wynika niskie ciśnienie par – poniżej 1 mmHg oraz wysoka temperatura zapłonu. Mieszaniny par FAME z powietrzem nie są wybuchowe, podczas gdy mieszaniny par paliw mineralnych są wybuchowe z bardzo niskimi dolnymi granicami wybuchowości. Wyższa zawartość tlenu w FAME w stosunku do ON zapewnia lepsze spalanie. Biodiesel nie zawiera siarki ani węglowodorów aromatycznych, co powoduje niską emisję substancji szkodliwych i gazów cieplarnianych w spalinach. W konkluzji można stwierdzić, że stosowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych jako paliwa w silnikach diesla powoduje:

- obniżenie stężenia CO i węglowodorów w spalinach nawet do 40%,
- spadek emisji cząstek stałych w spalinach o 10 – 60%,
- zmniejszenie emisji SO₂,
- niższą emisję wyższych węglowodorów aromatycznych,
- brak zadymienia spalin.

Pomimo wzrostu w produkcji biopaliw, pozostają obawy i zastrzeżenia do ich stosowania. Ekologiczne paliwa wykazują również szereg wad, które jednak można niwelować wprowadzając odpowiednie dodatki. Do ważniejszych można zaliczyć [17,18,91]:

- wyższą emisję tlenków azotu NO_x o ok. 2 – 15%, którą można zredukować poprzez zmianę momentu wtrysku paliwa,
- obecność wielokrotnych wiązań nienasyconych cząsteczkach estrów zwiększa ich podatność na procesy utleniania i polimeryzacji. Polimeryzacja podczas spalania estrów w silniku może być też przyczyną powstawania trudnych do usunięcia powłok typu lakowego na elementach układu paliwowego silnika,

- poniżej temperatury -10°C FAME tracą swoje ciekłe właściwości (zaczynają krystalizować pierwsze cząstki stałe o strukturze parafiny), dlatego stosowanie biodiesla zimną jest ograniczone,
- FAME mają niekorzystny wpływ na niektóre tworzywa sztuczne, stosowane jako elementy konstrukcyjne i uszczelnienia układów paliwowych pojazdów. Najbardziej podatne na działanie estrów są: polistyren, wysokocząsteczkowy polipropylen, polichlorek winylu, a także kauczuk nitrylowy, dlatego producenci wprowadzają nowe materiały konstrukcyjne odporne na działanie estrów, jednak starsze pojazdy mogą być narażone na uszkodzenia.

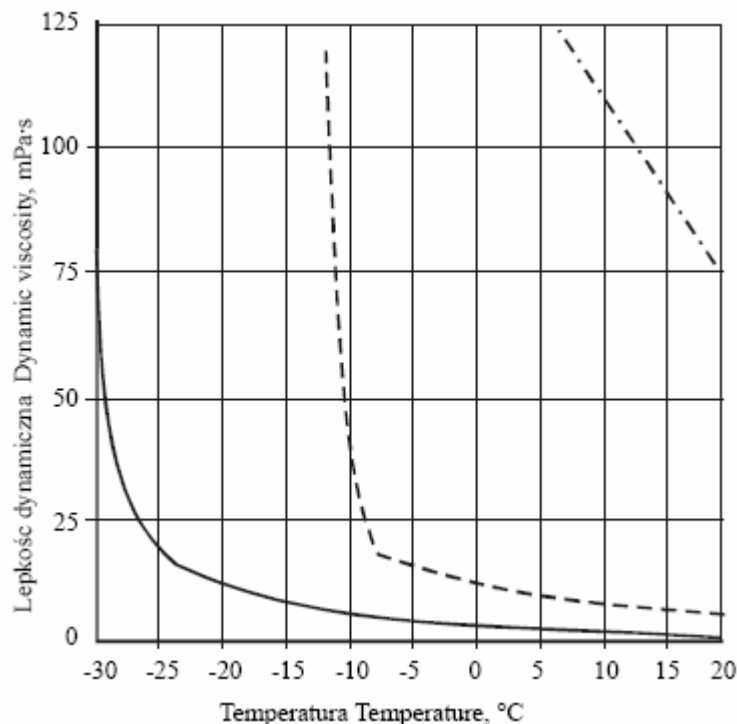
Zastosowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego jako paliwa do silników diesla lub komponentu do olejów napędowych w zasadniczy sposób zmienia właściwości i charakter znanych i stosowanych dotychczas paliw do silników wysokoprężnych. Odmierna budowa estrów metylowych kwasów tłuszczowych oraz węglowodorów wchodzących w skład oleju napędowego, zdecydowanie różnicuje zachowanie się obu produktów, zarówno w komorze spalania silnika jak i w warunkach przechowywania. Dlatego istotnym elementem warunkującym poprawną eksploatację silników zasilanych FAME jest zapewnienie im wysokiej jakości przed zmieszaniem z olejem napędowym. Wymagania jakościowe dla biodiesla zawarte są w europejskiej normie PN EN 14214, która funkcjonuje zgodnie z normą europejską EN 590. Można je podzielić na wymagania typu „tłuszczowego” i typu „paliwowego”. W omawianym rozdziale więcej uwagi poświęcono tym drugim wymaganiom, pierwsze z nich zostały szczegółowo omówione w rozdziale 4.

Do podstawowych parametrów „paliwowych” decydujących o jakości FAME należy zaliczyć: lepkość, gęstość, skład frakcyjny, temperaturę zablokowania zimnego filtra, liczbę cetanową, temperaturę zapłonu. Przedstawione właściwości są od siebie zależne i decydują o przebiegu podstawowych procesów zachodzących w silniku, takich jak: rozpylanie, tworzenie mieszaniny paliwo-powietrze oraz mają istotny wpływ na przydatność w warunkach eksploatacji [59,108,151]. Poszczególne wyróżniki jakości biopaliw omówiono poniżej.

Lepkość – charakteryzuje opór, jaki występuje przy przepływie paliwa przez przewody i filtry, wpływa na strukturę strugi paliwa, jej zasięg i rozwartość stożka pylonego paliwa. Ponadto ma istotny wpływ na smarowanie pomp wtryskowych. Lepkość jest funkcją temperatury i maleje wraz jej wzrostem. Zwiększenie lepkości przy obniżaniu temperatury powoduje zwiększanie strat energii na pokonywanie oporów tarcia. Zwiększenie lepkości powoduje obniżenie stopnia rozpylenia i odparowania strumienia paliwa, zwiększa się natomiast zasięg strumienia paliwa. Zbyt niska lepkość pogarsza warunki smarowania pompy wtryskowej oraz zmniejsza zasięg

strumienia paliwa. Stad też dla każdego silnika istnieje optymalny zakres lepkości, która umożliwi mu prawidłową pracę.

Szlachta [65] w swoich pracach przedstawia wpływ temperatury na lepkość dynamiczną dla olejów roślinnych, biodiesla i oleju napędowego (Rys. 3).

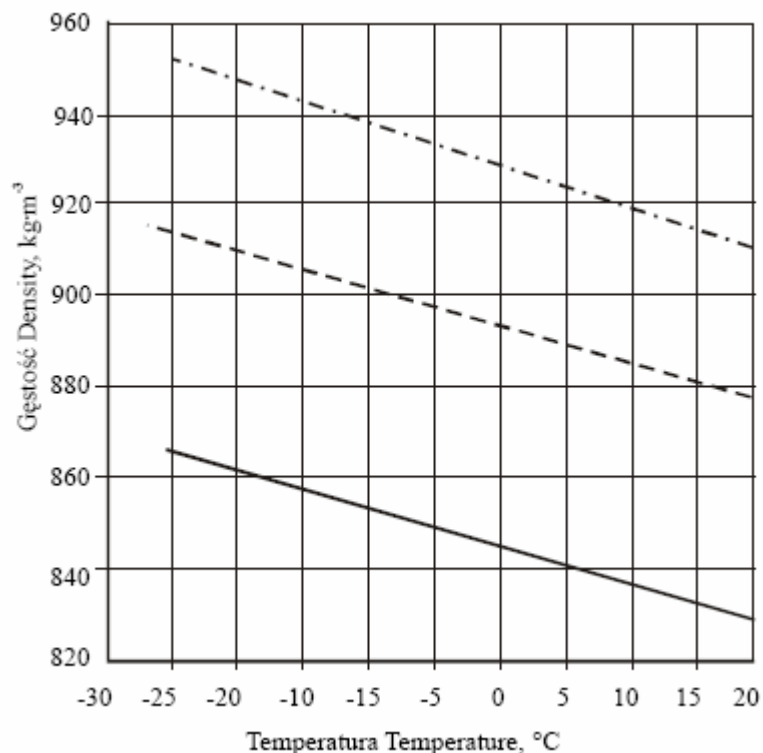


Rys. 3 Wpływ temperatury na lepkość dynamiczną oleju napędowego, i estrów metylowych oleju rzepakowego (EMKOR) i oleju rzepakowego [65].

— Olej napędowy, ---- Estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego- EMKOR,
 -·-·-·- Olej rzepakowy

Analiza przebiegu krzywych wskazuje, że lepkość dynamiczna estrów oleju rzepakowego w temp. 20 °C jest zbliżona do oleju napędowego. Jednak obniżenie temperatury estrów powoduje większy wzrost ich lepkości, niż dla oleju napędowego. Przy temp. ok. -7 °C lepkość biopaliw gwałtownie wzrasta, zaś dla oleju napędowego wzrost lepkości następuje przy temperaturze -25 °C. Z tych informacji wynika, że lepkość estrów wpływa znacząco na parametry wtrysku paliwa, szczególnie w ujemnych temperaturach [65].

Gęstość paliwa wpływa głównie za zasięg strumienia paliwa. Wzrostowi gęstości towarzyszy zwiększenie strumienia i odwrotnie. Zmniejszenie gęstości paliwa powoduje redukcje cząstek stałych, ale jednocześnie zmniejszenie wartości opałowej. Gęstość powinna być względnie niska i zmieniać się w niewielkim zakresie [114]. Wpływ temperatury na gęstość dla oleju napędowego i estrów oleju rzepakowego przedstawia Rys. 4.

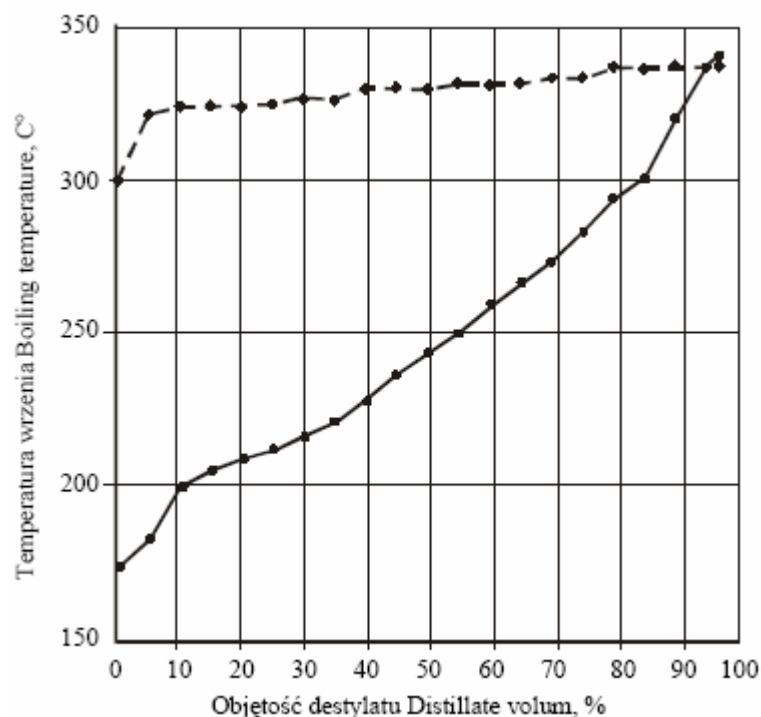


Rys. 4 Wpływ temperatury na gęstość oleju napędowego, estrów metylowych oleju rzepakowego(EMKOR) i oleju rzepakowego [65].

———— Olej napędowy, ——— Estrы metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego- EMKOR,
 -·-·-·- Olej rzepakowy

Z przedstawionego wykresu stwierdzono, że dla trzech prezentowanych paliw wartości gęstości dla temperatur z przedziału -25 do 20 °C maleją o ok. 50 kg/m³. Wartości gęstości maleją w następującym szeregu: olej roślinny, FAME z oleju rzepakowego (EMKOR), olej napędowy.

Skład frakcyjny określany metodą destylacji normalnej charakteryzuje zdolność przechodzenia paliwa w stan pary i jest parametrem lotności paliwa. Temperatura początku destylacji ma wpływ na charakterystykę rozruchową silnika. Temperatura oddestylowania 50% objętości ma wpływ na ustabilizowany przebieg procesów odparowania i spalania, a także na łatwość rozruchu. Temperatura oddestylowania 90% i końca destylacji wpływa na emisje toksycznych składników spalin i tworzenie nagarów [91]. Krzywe destylacji oleju napędowego i estrów oleju rzepakowego różnią się znacznie od siebie, co widać na Rys. 5.



Rys. 5 Krzywe destylacji oleju napędowego i estrów metylowych oleju rzepakowego (EMKOR) [65].

———— Olej napędowy, - - - - Estrы metylowe kwasów tłuszczowych - EMKOR

Temperatury wrzenia oleju napędowego zawierają się w zakresie 160-340°C, podczas gdy dla estrów temperatury zmieniają się w dość wąskim zakresie 300-340°C. Oznacza to brak niskowrzących frakcji w paliwie. Wysokie wartości temperatur początku wrzenia paliwa oraz wyższa o około 60°C temperatura oddestylowania 50% wskazuje na gorsze właściwości rozruchowe silników zasilanych estrami [65].

Temperatura zablokowania zimnego filtra jest jednym ze wskaźników określających zdolności przepływowe paliwa w niskich temperaturach. W przypadku oleju napędowego, w miarę spadku temperatury następuje wytrącanie kryształków parafiny, które przepływając przez filtr będą zatykały wkład filtracyjny i przerywały przepływ paliwa. Paliwa rzepakowe są praktycznie pozbawione parafin, co powoduje, że w niskich temperaturach mogą krystalizować estrы nienasycone, oraz woda [104,115].

Liczba cetanowa jest miarą zdolności paliwa do samozapłonu i określa moment zapłonu – czas pomiędzy wtryskiem paliwa a rozpoczęciem spalania. Jakościowo dobre paliwa posiadają krótki czas zapłonu, po którym następuje jednolite i dokładne spalanie paliwa. Im liczba cetanowa wyższa tym paliwo szybciej ulega samozapłonowi, im niższa tym dłuższy moment zapłonu i tym gwałtowniejsze spalanie i przyrost ciśnienia w czasie [99].

Jednym z parametrów decydujących o jakości estrów metylowych jest *temperatura zapłonu*, która zazwyczaj wynosi ok. 150 °C. Obniżenie temperatury zapłonu do poziomu poniżej 100 °C. jest sygnałem, że w trakcie procesu otrzymywania estrów nie został usunięty namiar metanolu. Obecność alkoholu w paliwie niekorzystnie wpływa na uszczelnienia, elastomery, oraz zakłóca procesy zasilania paliwem, a także spalania. Ponadto zawartość metanolu w paliwie w stężeniu 0-0,25 % obniża temperaturę zapłonu z ok. 170 °C do blisko 80 °C [91, 93].

Na jakość FAME ma także wpływ obecność popiołu siarczanowego i wolnego glicerolu. Zawartość popiołu siarczanowego może być przyczyną korozji oraz uszkodzenia wtryskiwaczy. Powstające osady mogą powodować blokowanie filtrów paliwa. Zawartość wolnego glicerolu informuje o tym, że proces transestryfikacji nie został przeprowadzony do końca i stosowanie takiego paliwa może być zagrożeniem dla silnika.

W ocenie przydatności estrów wyższych kwasów tłuszczowych FAME jako paliw lub biokomponentów paliw silnikowych bardzo istotnym problemem są ich właściwości użytkowe, które są związane bezpośrednio z procesami zachodzącymi w tych produktach podczas przechowywania w kontakcie z wodą i tlenem atmosferycznym. Procesy te nie zostały do końca zbadane i wciąż stanowią poważny problem badawczy. Bardzo istotną rolę odgrywają procesy degradacji estrów oraz ich zanieczyszczenie różnymi związkami powstałymi w procesie transestryfikacji. Ze względu na odmienną budowę chemiczną FAME zachodzące w nich procesy starzenia przebiegają odmiennie, niż dla olejów napędowych. W trakcie utleniania FAME zachodzą procesy wyrażające się m.in. zmianą zapachu i barwy produktu oraz przyrostem liczby kwasowej i lepkości. Podczas gdy utlenianie olejów napędowych prowadzi głównie do wytracania osadów i ciemnienia paliwa. Należy nadmienić, że intensywność utleniania uzależniona jest w znacznym stopniu od przechowywania produktu. Wzrost temperatury znacznie przyspiesza ten proces. Odrębny problem stanowi sposób oceny intensywności procesów starzenia olejów napędowych zawierających FAME jako komponent. Zmieszanie frakcji węglowodorowych z produktami pochodzenia roślinnego, jakimi są FAME, ma istotny wpływ na stabilność termooksydacyjną paliw. Zakres tych zmian uzależniony jest od zawartości biokomponentu w paliwie oraz jego właściwości.

Istotnym zagadnieniem związanym z zapewnieniem odpowiedniej jakości biopaliw jest ich podatność na rozkład mikrobiologiczny. Rozwój mikroorganizmów w paliwach powoduje szereg problemów w trakcie magazynowania i użytkowania. Podatność paliw na ten proces wiąże się z obecnością dwóch czynników: pożywki i wody. Ze względu na obecność tlenu w cząsteczkach, estry olejów roślinnych stanowią znacznie lepszą pożywkę dla szerokiej grupy mikroorganizmów niż węglowodory. Obecność wody również wpływa na podwyższoną skłonność

biopaliw do mikrobiologicznego rozkładu. Wynika to z faktu, że rozpuszczalność wody w estrach jest dużo większa niż w paliwach węglowodorowych. Jak już wcześniej wspomniano (rozdział 4.1) zawartość wody ma niekorzystny wpływ na jakość i stabilność estrów.

Podczas magazynowania i dystrybucji, paliwo jest najbardziej narażone na kontakt z wodą, zachodzi wówczas adsorpcja wody w FAME, której sprzyja zawartość mono – i di glicerydów. Obecne w FAME glicerydy mogą tworzyć osady w silniku, które zatykają rozpylacze paliwa i gromadzą się w komorze spalania. Dlatego utrzymanie wysokiego stopnia czystości estrów i dokładne ich oczyszczenie ze związków powstałych w procesie transestryfikacji (glicerydów, wolnych kwasów tłuszczowych, katalizatora i wody) jest dla jakości tego produktu niezwykle istotne [58,60, 63,85,114].

W rozdziale 5.1 omówiono wyróżniki jakości biopaliw, zawierających estry metylowe kwasów tłuszczowych określone w dyrektywach unijnych i normie EN-14214. Przedstawiono analizę porównawczą właściwości fizykochemicznych tradycyjnie stosowanego oleju napędowego, otrzymywanego z ropy naftowej z estrami metylowymi kwasów tłuszczowych. Na jej podstawie można twierdzić, że właściwości biodiesla (FAME) są zbliżone do powszechnie stosowanego diesla, w silnikach z zapłonem samoczynnym. Przedstawione zalety biopaliw otrzymywanych z rzepaku przemawiają za korzyściami, wynikającymi ze stosowania tego typu paliw alternatywnych.

5.2 Produkty chemii gospodarczej

Rynek chemii gospodarczej w Polsce, w ostatnich kilku latach rozwija się bardzo intensywnie i tendencja ta ciągle się nasila. Można zauważyć wzrost zapotrzebowania zarówno na uniwersalne środki czystości, jak i na produkty specjalistyczne przeznaczone do gruntownego czyszczenia ściśle określonych powierzchni. Obecnie, przy wyborze środków czyszczących konsumenci kierują się innymi czynnikami niż jeszcze kilka lat temu [5]. Już nie cena jest najważniejsza, ale skuteczność, jakość i wydajność wybieranych produktów. Rynek chemii gospodarczej jest przesycony nowościami, zatem aby się na nim utrzymać firmy udoskonalają receptury, zgodnie z kierunkami aktualnego rozwoju i potrzebami klientów, aby móc zaoferować coraz lepsze i skuteczniejsze w działaniu produkty. Wiąże się to często z wprowadzaniem składników, które podnosząc jakość produktu, często nie są obojętne dla zdrowia konsumenta. Do takich produktów należą środki czyszczące zawierające: rozpuszczalniki organiczne, środki utleniające, regulatory pH, dodatki wybielające czy odkażające [4,5,6].

Wzrastają także oczekiwania konsumentów odnośnie bezpieczeństwa użytkowania wyrobu oraz jego wpływu na środowisko naturalne. Zmieniająca się polityka firm, a przede wszystkim wymogi Unii Europejskiej, sprawiają, że coraz częściej inwestuje się w produkty wytwarzane z surowców naturalnych, nietoksycznych dla człowieka oraz ulegających biodegradacji [4]. Produkty chemii gospodarczej wprowadzane na rynek polski muszą spełniać wymagania bezpieczeństwa określone w Dyrektywie 2001/95/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z 3 grudnia 2001 w sprawie ogólnego bezpieczeństwa produktów. Istnieją również Polskie Normy, dotyczące produktów chemii gospodarczej, których stosowanie nie jest obowiązkowe.

Znaczną grupę, wśród produktów chemii gospodarczej zawierającej rozpuszczalniki stanowią środki czyszczące. Podstawowym czynnikiem warunkującym skuteczne czyszczenie jest prawidłowy dobór stosowanego środka do rodzaju usuwanego zabrudzenia i czyszczonej powierzchni. Przez pojęcie „czyszczenia” możemy rozumieć czynność prowadzącą do usunięcia brudu z powierzchni, poprzez włożenie dodatkowej energii np. w postaci pracy mechanicznej. Dlatego istnieje podział środków czyszczących w zależności od rodzaju zabrudzenia na: light duty (stosowane do łatwousuwalnych zabrudzeń) i heavy duty (stosowane do trudnousuwalnych zabrudzeń). Pierwszą z wymienionych grup stanowią uniwersalne preparaty czyszczące stosowane do usuwania: kurzu, piachu, pyłów, itp. Produkty typu heavy duty znajdują zastosowanie przy czyszczeniu: spolimeryzowanych zabrudzeń, osadów wapniowych, karmelizowanych cukrów, rdzy, żałazienia itp. Przy opracowaniu formułacji omawianych produktów ważna jest znajomość składu chemicznego zabrudzenia, jego struktury oraz oddziaływań z czyszczonej powierzchnią. Ważnym jest, czy zabrudzenie rozpuszcza się w wodzie czy też nie. Do zabrudzeń

rozpuszczalnych w wodzie możemy zaliczyć proste węglowodany, niektóre złożone cukry, a także sole tj. siarczany, chlorki. Dużo trudniejsze do usunięcia są zabrudzenia, które zmieniły strukturę pod wpływem czynników zewnętrznych tj. temperatura, pH, czy dostęp tlenu. Fizykochemiczne przemiany, jakie zachodzą w takim zabrudzeniu określić możemy zjawiskiem wysychania, podczas którego cząsteczki aglomerują, a rozpuszczalnik odparowuje. Zmniejsza się powierzchnia zabrudzenia i jednocześnie jest ono trudniejsze do usunięcia [19-29].

Istotnym w doborze środka czyszczącego jest jego dostosowanie do rodzaju czyszczonej powierzchni. Dla powierzchni niewrażliwych na niskie lub wysokie pH np. powierzchnie ceramiczne, emaliowane stosuje się preparaty mocno kwaśne lub mocno zasadowe. Mają one doskonałe właściwości usuwania brudu bez konieczności szorowania, nie możemy ich jednak stosować przy powłokach lakierowanych czy aluminium. Wymagania stawiane takim preparatom są wysokie: nie mogą uszkadzać, rysować ani reagować chemicznie z powierzchnią [3,31,32]

Odrębnym problemem jest związek pomiędzy składem preparatu myjąco-czyszczącego, jego formą i sposobem użytkowania. Forma, w jakiej są produkowane środki czyszczące jest bardzo ważna i odgrywa rolę czynnika ułatwiającego stosowanie i zwiększającego komfort użytkowania. Ma także ogromny wpływ na walory marketingowe produktu. Klasyfikacja środków myjących w ujęciu konsumenckim odbywa się głównie poprzez ocenę formy, w jakiej dany środek występuje. Istotne znaczenie ma również ocena wizualna, a w szczególności kształt, barwa oraz zapach środka czyszczącego. Nawet najlepiej czyszcząca pasta do szorowania, jeżeli jest szara, w nieatrakcyjnym opakowaniu nie będzie dobrze sprzedającym się produktem handlowym.

Wśród środków czyszczących obecnych na polskim rynku i powszechnie stosowanych w gospodarstwach domowych można wymienić trzy zasadnicze formy: pasty, mleczka oraz proszki. Innowacyjne formy takie jak: żele, pianki, aerozole stosowane są rzadziej, jednak wypełniają niszę specjalistycznych produktów dla potrzeb takich gałęzi przemysłu jak: samochodowy, meblarski, metalowy, drukarski, farb i lakierów [3,19,23,30,32,37].

Pasty to uniwersalne środki czyszczące, o względnie wysokiej lepkości. Produkty takie nie spływają z czyszczonych powierzchni, dobrze się rozprzewadniają i działają dokładnie w miejscu nałożenia. Dawniej produkty te były bardzo popularne i często stosowane w gospodarstwach domowych i zakładach przemysłowych, obecnie są wypierane przez nowsze formy takie jak mleczka czy proszki. Pasty mydlane, stosowane jako środki do mycia rąk i prania ręcznego istnieją na rynku do dziś. Są skuteczne w kontakcie z zanieczyszczeniami takimi jak: tłuszcze stałe, oleje, smary, farby olejne, sadze, smoły, dlatego znalazły zastosowanie jako środki do mycia rąk, do prania ręcznego i mechanicznego - w pralkach. Mają zwykle konsystencję mazistą, odznaczają się odpornością na twardą wodę i dobrą rozpuszczalnością, nawet w stosunkowo niskich

temperaturach. Do znanych wyrobów tej grupy należą pasty: „Komfort”, „BHP”, „Ixi”, „As”. Przykładowe receptury past mydlanych przedstawiają tabele: 8 i 9. Wszystkie wymienione w recepturach surowce podano wg nomenklatury INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients).

Tabela 8 Receptura pasty mydlanej [37].

Składniki (INCI)	Funkcje składników	% wag
Sodium Stearate	anionowy ZPC	25
Laureth-3	niejonowy ZPC	12
Carboxymethyl Cellulose	regulator lepkości	1
Aqua	rozpuszczalnik	do 100
Preservative	konserwant	0,1

Tabela 9 Receptura pasty mydlanej ze ścierniwem [117].

Składniki (INCI)	Funkcje składników	% wag
Potassium Oleate	anionowy ZPC	7
Sodium Oleate	anionowy ZPC	15
Glycerin	humektant	5
Carboxymethyl Cellulose	regulator lepkości	1
Pumice	ścierniwo	30
Aqua	rozpuszczalnik	do 100
Preservative	konserwant	0,1

Tradycyjne pasty z przeznaczeniem do szorowania: płytek ceramicznych, zlewozmywaków, piekarników, oprócz związków powierzchniowo czynnych i specjalnych dodatków zawierają duży udział substancji ściernych (ok. 60%). Wysoka zawartość ścierniwa w pastach może przyspieszać wysychanie produktu, co utrudnia jego aplikację. Pasty tego typu mogą również niszczyć czyszczone powierzchnie np. poprzez ich zarysowanie lub pozostawiać na nich osady.

Dynamika rynku chemii gospodarczej wskazuje, iż powrót past czyszczących, zawierających nowe, aktywne składniki jest kwestią czasu. W handlu pojawiły się nowoczesne pasty typu heavy duty w postaci emulsji lub mikroemulsji, zawierające rozpuszczalniki hydrofobowe takie jak: nafta, olej mineralny czy terpeny. Postać emulsji umożliwia wprowadzenie do receptur składników rozpuszczalnych zarówno w fazie wodnej jak i tłuszczowej. Firmy zagraniczne tj. Noveon, Vanderbielt, Stepan, Clariant, wprowadziły na rynek innowacyjne

produkty do usuwania zabrudzeń bez stosowania wody (waterless cleaners). Receptury tych produktów przedstawiono w tabelach: 10-13.

Tabela 10 Receptury past do mycia rąk do stosowania bez wody [117].

Składniki (INCI)	% wag				
	1	2	3	4	5
Kerosene		25			
Oleic acid			9	10	
D-limonene	25		10	10	
Mineral oil			5	10	25
Acrylates/C10-C30 Alkyl Acrylate Crosspolymer	0,4	0,4			
Carbomer					0,35
Propylene glycol	1	1			1
Cetyl alcohol			1	1	
Glycerin	2	2			2
Isosorbide laurate				1	
Magnesium Aluminum Silicate			1,5	2,0	
Lanolin			1	1	
Xantan Gum			0,5	0,6	
Glycerin					
Laureth-7	0,5	0,5			0,5
Sodium hydroxide	do pH=5,8	do pH=5,8			do pH=5,8
Potassium hydroxide			do pH=8,5	do pH=8,5	
Pumice	10	10			
Polyethylene beads			10	10	
Aqua	Do 100	Do 100	Do 100	Do 100	Do 100
Preservative	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Tabela 11 Receptura pasty do silnie czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni zawierająca rozpuszczalnik hydrofobowy [118].

Składniki (INCI)	Funkcje składników	% wag
Stearic acid	komponent mydła, emulgator	2,5
Mineral oil	rozpuszczalnik	2,5
Paraffin wax	regulator lepkości	11,5
Gliceryl monostearate	emulgator	1,7
Sodium hydroxide	komponent mydła, regulator pH	2,5
Aqua	rozpuszczalnik	do 100
Preservative	konserwant	0,1
Parfume	zapach	q.s.

Tabela 12 Receptura pasty czyszczącej z rozpuszczalnikiem w postaci emulsji [118].

Składniki (INCI)	Nazwa handlowa	Funkcje składników	% wag
Fatty alcohol sulphate, Na - salt	Sulfopon HC	anionowy SPC, emulgator	14
Oleyl cetyl alkohol etoxylate	Emulgin O5	niejonowy SPC, koemulgator	6,5
Paraffin oil	-	rozpuszczalnik	7,5
White spirit	-	rozpuszczalnik	30
Aqua	-	rozpuszczalnik	do 100
Preservative	-	konserwant	0,1
Parfume	-	zapach	q.s.

Tabela 13 Pasta do mycia rąk do stosowania bez wody [117].

Składniki (INCI)	Nazwa handlowa	Funkcje składników	% wag
D- limonene	Limonen	rozpuszczalnik	10
Sodium coco-sulfate	Sulfopon KT115	anionowy SPC	2
Cocamide DEA	Comperlan KD	niejonowy SPC	2
Isopropyl alcohol	-	rozpuszczalnik	8
Paraffinum Liquidum	-	rozpuszczalnik	0,5
Propylene glycol laureth-6	Dehydol 980	niejonowy SPC	0,2
Aqua	-	rozpuszczalnik	do 100
Perfume	-	zapach	q.s.
Preservative	-	konserwant	0,1

Pasty te umożliwiają są szczególnie przydatne w zakładach przemysłowych, gdzie trudne do usunięcia zabrudzenia wymagałyby użycia detergentów o agresywnym działaniu na skórę. Mają wiele zalet: dzięki wysokiej lepkości nie spływają z czyszczonych powierzchni, nie pozostawiają osadów. Obecność hydrofobowego rozpuszczalnika przyspiesza proces pęcznienia, dyspergowania i usuwania brudu, nie powodując nadmiernego wysuszenia skóry. W recepturach past można stosować niskie stężenia związków powierzchniowo czynnych, co jest korzystnym czynnikiem z ekonomicznego punktu widzenia. Dużą przewagą past nad proszkami w perspektywie użyteczności jest brak pylenia, mogą być zatem bezpiecznie stosowane przez osoby z alergią [117,118].

Pasty do czyszczenia zawierające rozpuszczalniki hydrofobowe muszą spełniać szereg wymagań jakościowych. Ponieważ występują w formie emulsji, zatem najważniejszym jest ich stabilność formy w czasie. Nie mogą ulegać rozwarstwieniu podczas przechowywania, czy pod

wpływem działania czynników zewnętrznych tj. zmiany temperatur, działanie siły ścinającej, wstrząsanie. Poza tym środki takie powinny charakteryzować następującymi cechami: skutecznym, szybkim i efektywnym usuwaniem zabrudzeń, odpowiednią konsystencją, dobrym rozprowadzaniem po powierzchni, dobrą zmywalnością, brakiem niszczącego oddziaływania na czyszczoną powierzchnię, brakiem działania wysuszającego skóry, biodegradowalnością, wysoką wydajnością, w przeliczeniu na jednostkę masy produktu, bezpieczeństwem stosowania (niepalność, brak działania toksycznego dla ludzi i środowiska), wysokimi walorami estetycznymi, przyjemnym zapachem, połyskiem czyszczonej powierzchni, względnie niską ceną.

Kształtowanie tych cech jakościowych odbywa się już na etapie opracowania receptur, a przede wszystkim poprzez dobór rodzaju i stężenia poszczególnych składników. Do podstawowych komponentów wchodzących w skład past typu „heavy duty” wchodzi [26]:

- anionowe i niejonowe związki powierzchniowo czynne,
- rozpuszczalniki hydrofobowe,
- rozpuszczalniki hydrofilowe,
- utleniacze i środki o działaniu dezynfekcyjnym,
- środki ścierne,
- regulatory lepkości,
- związki kondycjonujące,
- sekwestrany,
- konserwanty, środki zapachowe, barwniki.

Wymienione składniki decydują w dużej mierze o właściwościach użytkowych i przeznaczeniu środka czyszczącego. Omówiono poszczególne grupy składników, występujące w pastach czyszczących.

Aktywne komponenty myjące są to środki zwilżające i emulgujące brud, tworzące pianę. Z materiałów informacyjnych firmy Cognis polecane są takie grupy surowców jak: siarczany alkoholi tłuszczowych, alkilobenzenosulfoniany, siarczany oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych, siarczanowane olefiny, betainy, sulfobursztyniany, alkanoloamidy kwasów tłuszczowych, oksyetylenowane alkohole tłuszczowe. W pastach z rozpuszczalnikami stosunkowo często stosuje się mydła. Spełniają one dwie podstawowe funkcje: są emulgatorami i zapewniają odpowiednią lepkość preparatu. Stosuje się głównie mydła maziste np. oleiniany z kationami: sodowymi, potasowymi, trójetanoloamoniowymi. Zaletą stosowania soli wyższych kwasów tłuszczowych jest ich wysoka trwałość (odporność chemiczna), niska cena oraz

biodegradowalność. Roztwory wodne mydeł wykazują wysokie pH (ok. 9-12), które jest korzystnym środowiskiem dla układów czyszczących.

Rozpuszczalniki stosowane są jako składniki wspomagające rozpuszczanie zanieczyszczeń lub przyspieszanie wysychania mytych powierzchni. Nawet ich niewielki udział wspomaga proces usuwania zabrudzeń, przede wszystkim dzięki zwiększeniu zwilżalności powierzchni zabrudzeń oraz zdolności penetracyjnej zabrudzenia przez roztwór myjący. Do najczęściej stosowanych należą rozpuszczalniki hydrofobowe: nafta oczyszczona, olej parafinowy, terpeny, oleje silikonowe i rozpuszczalniki hydrofilowe: woda, alkohol etylowy, izopropylowy, etery glikoli. Decydującą rolę przy doborze właściwego rozpuszczalnika do past czyszczących odgrywają jego właściwości tj. wysoka zdolność rozpuszczania tłuszczów, niska lotność, niepalność, brak działania toksycznego, korozyjnego, biodegradowalność, niska cena, łatwość nabycia. Trudno jest znaleźć na rynku produkty z rozpuszczalnikami, które spełniałyby wszystkie wymienione kryteria.

Powszechnie stosowanym rozpuszczalnikiem hydrofobowym jest nafta oczyszczona, czyli frakcja ropy naftowej zawierająca głównie nasycone węglowodory pochodne n-heptanu o wysokiej zdolności rozpuszczania zabrudzeń. Jest dobrze tolerowana przez skórę, o czym świadczy jej wykorzystanie w kosmetykach do pielęgnacji włosów [37]. Z naftowych frakcji olejowych stosuje się również olej parafinowy. Ma on gorsze właściwości rozpuszczania zabrudzeń niż nafta, jednak w kompozycjach z anionowymi i niejonowymi związkami powierzchniowo czynnymi tworzy jednorodne i stabilne emulsje.

W wielu recepturach past do mycia rąk i silnie zabrudzonych powierzchni można spotkać węglowodory terpenowe, a szczególnie często stosowanym jest D-limonen, czyli p-meta-1,8-dien. Jest węglowodorem, występującym w olejku pomarańczowym (do 90%), kminkowym (do 40%), sosnowym (do 20%). Terpen ten ma pomarańczowy zapach i jest zaliczany do wartościowych substancji zapachowych. Obok typowych zastosowań perfumeryjnych znalazł zastosowanie w produktach chemii gospodarczej jako naturalny rozpuszczalnik. Alkaliczne preparaty z dodatkiem mydła i D-limonenu są odpowiednimi środkami do czyszczenia powierzchni: z melaminy, emaliowanych oraz gumowanych. Ograniczenie stosowania limonenu jako rozpuszczalnika jest związane głównie z jego ceną i tym, że w wyższych stężeniach może mocno odtłuszczać skórę i powodować jej podrażnienia [79].

Do najczęściej stosowanych w środkach czyszczących rozpuszczalników hydrofilowych należą:

- *alkohol etylowy* posiada właściwości dezynfekcyjne, poprawia klarowność preparatów, dobrze rozpuszczają się w nim estry, tłuszcze, barwniki i inne substancje,

- *alkohol izopropylowy* charakteryzuje się dobrymi właściwościami czyszczącymi, rozpuszcza tłuszcze, jest stosowany jako środek przeciwpienny (gasi pianę),
- *glikol propylenowy* znajduje zastosowanie w preparatach do mycia, czyszczenia samochodów, jego dodatkową zaletą jest brak działania korozyjnego w stosunku do powierzchni metalowych, posiada doskonałe właściwości rozpuszczania tłustych plam i zabrudzeń. Dodatek glikolu propylenowego znacząco obniża lepkość preparatu,
- *eter butylowy glikolu dietylowego (butyldiglikol)* to najczęściej stosowany eter glikolu. Fizycznie jest to klarowna, bezbarwna ciecz o charakterystycznym eterowym zapachu. Charakteryzuje się dużą rozpuszczalnością w wodzie oraz niską lotnością i niską toksycznością. Posiada dobre właściwości myjące i odtłuszczające, usuwa trudne, zaschnięte zabrudzenia. Stosowany jest w preparatach mycia i czyszczenia w gospodarstwie domowym oraz w produktach „fine chemicals” do czyszczenia silników samochodowych.

Jedną z koncepcji prezentowanej pracy jest zamiana klasycznych rozpuszczalników stosowanych w wyrobach chemii gospodarczej na przyjazne dla środowiska rozpuszczalniki estrowe. Do takich rozpuszczalników należą estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) otrzymywane z różnych olejów roślinnych np. z oleju rzepakowego. Mają one szereg zalet w porównaniu do tradycyjnymi rozpuszczalnikami. Są surowcem: otrzymywanym ze źródeł odnawialnych, biodegradowalnym, nietoksycznym. Niska lotność estrów eliminuje zagrożenie samozapłonem czy zatruciem w miejscu użytkowania produktu. Zainteresowanie FAME jako rozpuszczalnikami wynika również z ich korzystnych właściwości penetrujących. Dlatego znalazły zastosowanie w produktach czyszczących do usuwania farb graffiti, kleju, lakierów [27,79]. Do cech pozytywnych możemy zaliczyć również: dostępność i niską cenę.

Zastosowanie estrów metylowych jako rozpuszczalnika stwarza możliwości zmniejszenia, bądź wyeliminowania w składzie receptur agresywnych rozpuszczalników, bądź innych silnie drażniących układ oddechowy substancji takich jak: środki utleniające, regulatory pH czy substancje dezynfekujące.

Ważnym aspektem wykorzystania FAME jest możliwość zastosowania w recepturach środków czyszczących względnie wysokiego ich stężenia (ok. 30%), co pozwala na zmniejszenie udziału związków powierzchniowo i obniżenie kosztów produkcji. Rozpuszczalnik ten umożliwia modyfikację receptury bazowej w zależności od przeznaczenia produktu.

Środki ściernie wspomagają mechaniczne usuwanie zabrudzeń. Pomagają w zmniejszeniu spoiwości brudu, oderwaniu go od podłoża i zdyspergowaniu. Dobór środka ściernego, a przede wszystkim jego odpowiedniej granulacji zależy od rodzaju i twardości mytej powierzchni. Ścierniwo występujące w pastach do czyszczenia ma za zadanie naruszać strukturę zabrudzenia,

dzięki czemu związki powierzchniowo czynne mogą lepiej wnikać w głąb zabrudzenia i dyspergować je. Do najczęściej stosowanych materiałów ściernych należą: mączka marmurowa, mączka dolomitowa, tlenek glinu, tworzywa sztuczne – polietylen, polichlorek winylu, poliuretan, pumeks, proszek szklany, mikrosfera [21-23].

Utleniacze i środki o działaniu dezynfekcyjnym działają w produktach bakteriobójczo. Do najczęściej stosowanych należą silnie alkaliczne roztwory podchlorynu sodu, chloroamin i kwasu chlorocyjanurowego, nadtlenuk wodoru. Ich wadą jest agresywne działanie na zmywane powierzchnie i skórę rąk.

Środki kondycjonujące skórę (reffatinnng agents). Zadaniem tych środków jest zapobieganie wysuszeniu skóry podczas mycia poprzez jej nawilżenie i natłuszczenie. W wyniku oddziaływania tych środków skóra jest gładka i nie zmienia pierwotnego wyglądu. Jako reffating agents stosuje się: alkohole tłuszczowe, estry polioliowe kwasów tłuszczowych, glikol propylenowy, glicerynę etoksylaty olejów roślinnych [25,26].

Sekwestranty wykazują zdolność do kompleksowania soli metali ciężkich i metali ziem alkalicznych, przede wszystkim wapnia i magnezu. Działanie kompleksujące wykazują fosforany: sześciometafosforany sodu, poli- i pirofosforany, oraz sól sodowa kwasu etylenodiaminotetraoctwego, sole kwasu cytrynowego.

Modyfikatory lepkości zapewniają odpowiednią lepkość i stabilność preparatu. Odpowiednio wysoka lepkość produktu, zdaniem konsumentów, kojarzy się z jego jakością: przeciwdziała spływaniu z czyszczonych powierzchni, zapewnia łatwość rozprowadzania preparatu po czyszczonej powierzchni, może znamionować względnie wysokie stężenie składników aktywnych. Do najpopularniejszych modyfikatorów lepkości należą:

- *karboksymetyloceluloza (KMC)* posiada zdolność wiązania wody o masie kilkakrotnie przewyższającej masę suchej KMC, tworzy lepkie roztwory stabilizujące zawiesiny. Nie jest wrażliwa na obecność jedno- i dwuwartościowych kationów. Jest to polimer o właściwościach higroskopijnych. W zakresie pH 4-10 tworzy stabilne roztwory o wysokiej lepkości, pełni także funkcje wypełniacza, substancji błonotwórczej,
- *metyloceluloza* tworzy pseudoplastyczne roztwory, rozpuszczalne w zimnej wodzie, ulegające żelowaniu i flokulacji w gorącej wodzie. Metyloceluloza ma zdolność obniżania napięcia powierzchniowego wody, może być stosowana w szerokim zakresie pH 2-11. Dzięki niejonowemu charakterowi jest może być stosowana w obecności kationów, także wielowartościowych,
- *carbomery* są syntetycznymi polimerami kwasu akrylowego, o różnej masie cząsteczkowej oraz różnym stopniu usieciowania. Stosowane są do zagęszczania roztworów oraz

stabilizowania zawiesin. Wodne roztwory carbomerów mają niską lepkość oraz kwasowy odczyn. Maksymalną lepkość uzyskują po neutralizacji zasadami, w przedziale pH 6-10.

Ponadto jako związki zwiększające lepkość stosuje się także: chlorki alkilotrimetyloamoniowe, alkanoloamidy, mydła (sodowe, potasowe, trójetanoloamoniowe) [26-29].

Ocena właściwości użytkowych określających jakość past zawierających FAME z olejów roślinnych

Wprowadzenie FAME jako rozpuszczalnika hydrofobowego do receptur past czyszczących jest możliwe tylko w przypadku wytworzenia emulsji. Emulsje to układy heterogeniczne składające się z niemieszających ze sobą cieczy, z których jedną stanowi faza ciągła, a drugą fazą rozdrobniona w fazie ciągłej w postaci drobnych kropelek. Układ ten wprowadza szereg ograniczeń, wynikających często z braku stabilności produktu w czasie. Stabilność jest najważniejszym kryterium oceny jakości produktów w postaci emulsji. Jest miarą odporności na działanie czynników zewnętrznych, jakim poddawane są wyroby w etapie wytwarzania i przechowywania. Wyróżniamy stabilność chemiczną, termiczną, fizyczną. Terminem stabilności chemicznej określa się stabilność w stosunku do czynników chemicznych [31,34,45]. Stabilność termiczna jest miarą odporności na zmiany temperatur. Natomiast trwałość fizyczna jest miarą odporności na działanie wymuszeń zewnętrznych np. działanie siły ścinającej. Dlatego w skali laboratoryjnej wykonuje się testy symulujące czynniki, pod wpływem, których emulsja może ulec destabilizacji. Do najczęściej spotykanych metod badawczych należą: test temperaturowy, test wirówkowy, test wytrząsania. Test termiczny polega na przechowywaniu próbki na przemian w obniżonej i podwyższonej temperaturze. Test wirówkowy polega na poddawaniu produktu działaniu siły odśrodkowej w ustalonej liczbie obrotów (dla emulsji ok. 3000 obr./min.). Test wytrząsania symuluje ruchy próbki podczas transportu wyrobu. Próbką narażona jest na działanie czynnika zwiększającego częstotliwość zderzeń między cząstkami emulsji, przez co może ona utracić stabilność [34].

Ważnym aspektem w ocenie jakości past zawierających FAME jako rozpuszczalniki jest optymalizacja składu modelowych receptur pod względem wymaganych właściwości użytkowych tj. właściwości reologicznych, efektywności usuwania zabrudzeń, roztwarzalności w wodzie, rozprzeczalności po powierzchni. W przypadku wymienionych kryteriów oceny jakości wybór preparatów optymalnych jest niezwykle trudny. Według Kicińskiej, Borowieckiego [6] receptura optymalna jest to receptura, w której cechy pożądane wyrobu są wyrażone możliwie silnie, natomiast cechy niepożądane w stopniu, co najwyżej dopuszczalnym. Wybór receptury

optymalnej jest oparty na spełnieniu przez produkt możliwie jak najwięcej stawianych kryteriów jakościowych.

Ważnym narzędziem oceny jakościowej produktów chemii gospodarczej są testy konsumenckie. Pozwalają one na analizę porównawczą badanych właściwości produktu w warunkach laboratoryjnych z subiektywną oceną przyszłego nabywcy produktu. Test polega najczęściej na organoleptycznej ocenie takich właściwości takich jak: zapach, barwa konsystencja produktu, oraz ocenie konkretnych właściwości użytkowych np. efektywność czyszczenia, oddziaływanie na skórę rąk, a także porównaniu tych cech z wybranym produktem odniesienia. Respondenci biorący udział w teście są zapoznani z metodami oceny wybranych produktów, a bezpośredni wynik zależy często od upodobań i subiektywnych odczuć konsumenta. Podczas testu, oprócz samego produktu oceniane są często: estetyka i walory funkcjonalno-użytkowe opakowań [4,5,132].

Ocena sensoryczna jest użytecznym narzędziem dla udoskonalania produktów i kontroli ich jakości. Wrażenia dotykowe są dużo bardziej złożone i bardziej „subiektywne” niż wrażenia słuchowe i wizualne. Jest to reakcja na zimno, ciepło, ból chwilowy lub ciągły, słaby nacisk lub tarcie, w zależności od rodzaju bodźca. Najczęściej oceniane wrażenia dotykowe to przede wszystkim: uczucie miękkości, gładkości, lepkości, wilgotności czy tłustości. Skuteczna ocena sensoryczna jest ważnym elementem promowania nowych produktów wprowadzanych na rynek i może być wykorzystywana do:

- szybkich i tanich pomiarów efektów dotyczących kosmetyków i produktów chemii gospodarczej,
- optymalizacji różnych cech produktów,
- wyboru najlepszego produktu z grupy kilku produktów,
- badania trwałości w czasie przechowywania,
- udoskonalania receptur,
- zmiany składników.

Testy konsumenckie mogą być źródłem informacji o oczekiwaniach konsumentów w stosunku do określonego produktu i należy je traktować jako uzupełnienie badań laboratoryjnych [3,6].

W rozdziale 5.2 scharakteryzowano środki do czyszczenia, a w szczególności nowoczesne pasty, zawierające w swoim składzie rozpuszczalniki hydrofobowe. Omówiono podstawowe grupy surowców stosowane w recepturach tych produktów. Szczególną uwagę zwrócono na możliwość zastosowania w formulacjach preparatów czyszczących estrów metylowych kwasów tłuszczowych otrzymanych z olejów roślinnych. Są to biodegradowalne, o niskiej lotności, bezpieczne z punktu widzenia dermatologicznego i przeciwpożarowego komponenty, które mogą zastąpić naftę, terpeny czy oleje mineralne. Określono także wyróżniki jakości past do czyszczenia i metody ich oceny.

6. BADANIA WŁASNE

6.1 Charakterystyka surowców

Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) otrzymane zostały w procesie transestryfikacji olejów roślinnych alkoholem metylowym w obecności katalizatora alkalicznego w firmie Techno - Org – Wrocław [52]. Charakterystykę estrów otrzymanych z olejów: rzepakowego, sojowego, słonecznikowego, rycynowego i lnianego wg danych podanych przez producenta przedstawiono w tabeli 14.

FAME z oleju rzepakowego

Estry metylowe kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego to jednorodna, klarowna ciecz, o barwie od jasno- do ciemnożółtej, posiadająca lekko wyczuwalny zapach olejowy. Jest to produkt praktycznie nietoksyczny, nie powoduje silnego odtłuszczenia, ani podrażnień skóry. Może spowodować jedynie podrażnienie śluzówki oka. Jest to produkt palny, jednak stosunkowo wysoka temperatura zapłonu i niska lotność sprawiają, że FAME z oleju rzepakowego są bezpieczne w stosowaniu. FAME z oleju rzepakowego rozpuszczają się w węglowodorach alifatycznych, alifatyczno – aromatycznych, bezwodnych alkoholach, estrach, niejonowych związkach powierzchniowo czynnych, terpentynie.

Są stosowane są jako rozpuszczalniki tłuszczów i olejów, jako komponent mieszanek odtłuszczających, surowiec do wyrobu chemii gospodarczej i samochodowej, a także jako rozpuszczalnik farb i lakierów.

FAME dzięki właściwościom emulgującym układów o/w lub w/o są wykorzystywane w przemyśle spożywczym i produktów higieny osobistej. Ze względu na właściwości natłuszczające i smarne są stosowane w tworzywach sztucznych, płynach hydraulicznych i smarach technologicznych [37].

FAME z oleju sojowego

Estry metylowe kwasów tłuszczowych z oleju sojowego to jasnożółta, klarowna ciecz o łagodnym zapachu. Są powszechnie stosowane na rynku amerykańskim, w różnych gałęziach przemysłu, m.in. w produkcji środków chemii gospodarczej, w przemyśle metalowym do usuwania organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń, do usuwania: klejów, lakierów, farb oraz zabrudzeń typu graffiti z powierzchni gładkich, w przemyśle poligraficznym, do produkcji płuczek wiertniczych, w produkcji środków czyszczących przeznaczonych do samochodów, w

przemysle farb i lakierow, do wytwarzania sredkow antyadhezyjnych. Estry z oleju sojowego maja porownywalne wlasciwosci z powszechnie stosowanymi rozpuszczalnikami. Mogą zastepowac takie rozpuszczalniki jak: nafta, limonen, oleje silikonowe. Mają doskonałe wlasciwosci penetrujace pomocne przy usuwaniu rdzy. Wykazują jednak małą odporność na mocne środki utleniające, mogą reagowac z utleniaczami oraz z alkaliarni [52].

Z estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju sojowego wytwarza się biodegradowalne smary i środki wspomagające do ich produkcji, są składnikiem preparatów ochronnych przed szkodliwym działaniem czynników zewnetrznych, stanowią doskonałą ochronę antykorozyjną [37].

Estry metylowe kwasów tłuszczowych z oleju sojowego znalazły szerokie zastosowanie jako biopaliwo. Biodiesel sojowy produkuje się głównie w Stanach Zjednoczonych. Jest ekologicznym, biodegradowalnym, wolnym od siarki i związków aromatycznych paliwem ograniczającym emisję zanieczyszczeń do środowiska [99].

FAME z oleju słonecznikowego

Estry metylowe kwasów tłuszczowych z oleju słonecznikowego to jasnożółta, klarowna ciecz o łagodnym zapachu. Posiadają bardzo podobne wlasciwosci do estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju sojowego. Z FAME z oleju słonecznikowego wytwarza się biodegradowalne smary.

Estry metylowe kwasów tłuszczowych z oleju słonecznikowego, podobnie jak i FAME z oleju sojowego znalazły zastosowanie jako biopaliwo, głównie w Stanach Zjednoczonych, choć nie są aż tak szeroko rozpowszechnione jak FAME z oleju rzepakowego czy sojowego [88].

FAME z oleju lnianego

Estry metylowe kwasów tłuszczowych z oleju lnianego to jasnożółta, klarowna ciecz o łagodnym zapachu. Posiadają bardzo podobne wlasciwosci do estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju sojowego i słonecznikowego. Nie są one zbyt rozpowszechnione w przemyśle. Głównie stosowane są jako rozpuszczalniki i komponenty substancji smarowych.

FAME z oleju rycynowego

Estry metylowe kwasów tłuszczowych z oleju rycynowego to jasnożółta, klarowna ciecz o łagodnym zapachu. W porównaniu z FAME z olejów rzepakowego, słonecznikowego, sojowego i lnianego posiadają większą gęstość i lepkość kinematyczną. Stosowane są jako rozpuszczalniki

i środki smarne, a także przeprowadza się badania nad ich zastosowaniem jako domieszek do konwencjonalnych paliw [60].

Podstawowe właściwości omawianych estrów metylowych kwasów tłuszczowych przedstawia tabela 14.

Tabela 14 Podstawowe właściwości fizykochemiczne estrów metylowych otrzymanych z różnych olejów roślinnych [37].

Lp.	Właściwości fizykochemiczne	Estry metylowe z oleju rzepakowego	Estry metylowe z oleju sojowego	Estry metylowe z oleju słonecznikowego	Estry metylowe z oleju rycynowego	Estry metylowe z oleju lnianego
1.	Gęstość d_{20} [g/cm ³]	0,89	0,88	0,88	0,93	0,88
2.	Lepkość kinematyczna [mm ² /s]	4,5 (20°C)	4,7(20°C)	4,7 (20°C)	3,9 (20°C)	4,8(20°C)
3.	Liczba kwasowa [mg KOH/g]	max. 4	max. 3	max. 3	max. 3	max. 4
4.	Liczba jodowa [J ₂ /100g]	80-120	120-140	120-140	82 - 89	140-190
5.	Zawartość gliceryny [%]	0,2	0,18	0,17	0,58	0,20
6.	Zawartość wody [%]	0,04	0,04	0,08	0,09	0,05
7.	Temperatura przejścia ze stanu stałego w stan ciekły [°C]	ok.-5	ok.-4	ok.-6	ok.-14	ok.-12
8.	Temperatura zapłonu [°C]	>160	>170	>170	>170	>170
Skład reszt kwasowych [%]	KWASY NASYCONE					
	C12:0	-	-	ślady	-	-
	C14:0	ślady	ślady	ślady	-	-
	C16:0	1-5	2-12	2-9	1-2	5-7
	C18:0	0-5	1-5	1-9	1 -3	2-7
	C20:0	0-2	ślady	ślady	-	ślady
	C22:0	0-1	ślady	0-1	-	ślady
	C24:0	ślady	-	ślady	-	-
	KWASY JEDNONIENASYCONE					
	C16:1	0-1	ślady	0-1	-	0-1
	C18:1	13-38	22-31	14-43	2-10	13-37
	C _{18:1} ^{OH}	-	-	-	83-90*	-
	C20:1	0-3	-	-	-	ślady
	C22:1	0-6	-	-	-	-
	C24:1	ślady	-	-	-	ślady
	KWASY WIELONIENASYCONE					
	C18:2	5-30	47-54	40-75	3-5	5-23
C18:3	1-10	2-10	-	-	26-60	

* kwas rycynolowy

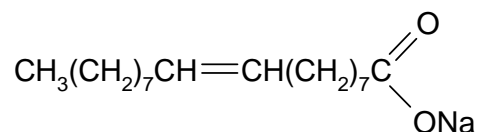
W badaniach eksperymentalnych wykorzystano olej napędowy, przejściowy, odsiarczony, bez dodatków uszlachetniających, produkcji PKN Orlen. Specyfikacje, dotyczące właściwości fizykochemicznych oleju napędowego przedstawiono w literaturze [70-72].

Związki powierzchniowo czynne (nazwy według nomenklatury INCI)

Sodium Oleate – Oleinian Sodu

Wzór sumaryczny: $C_{18}H_{33}O_2Na$

Wzór strukturalny:

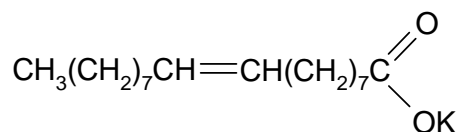


Nazwa (INCI)	Sodium Oleate
Nazwa handlowa	Sodium Oleate(Witco), Oleic Flakes(Norfox)
Nazwa techniczna	Sodium salt, 9-octanodecanoid acid
Funkcja	Anionowy związek powierzchniowo czynny, emulgator, środek konsystencjonotwórczy, środek myjący
Zastosowanie	Do produkcji mydeł oraz syndetów, składnik kremów do rąk, składnik preparatów do golenia, past do czyszczenia.

Potassium Oleate - Oleinian Potasu

Wzór sumaryczny: $C_{18}H_{33}O_2K$

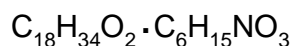
Wzór strukturalny:



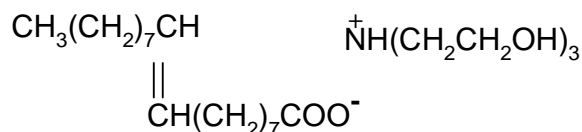
Nazwa (INCI)	Potassium Oleate
Nazwa handlowa	Potassium Oleate (Norfox KO)
Nazwa techniczna	Potassium salt, 9-octanodecanoid acid
Funkcja	Anionowy związek powierzchniowo czynny, emulgator, środek myjący, czyszczący.
Zastosowanie	Do produkcji żeli pod prysznic, szamponów, płynów do kąpieli, żeli do mycia twarzy, kremów do golenia, past do czyszczenia.

Triethanolamine Oleate - Oleinian Trójetanolaminy

Wzór sumaryczny:



Wzór strukturalny:

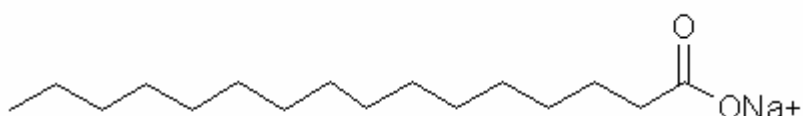


Nazwa (INCI)	Triethanoloamine Oleate
Nazwa handlowa	Triethanoloamine Oleate (Norfox KO)
Nazwa techniczna	Triethanoloamine salt, 9-octanodecanoid acid
Funkcja	Anionowy związek powierzchniowo czynny, emulgator, środek myjący, czyszczący.
Zastosowanie	Do produkcji kremów do golenia, fluidów do twarzy, past do czyszczenia.

Sodium Stearate- Stearynian Sodu, sól sodowa kwasu stearynowego, mydło sodowe

Wzór sumaryczny: C₁₇H₃₅O₂Na

Wzór strukturalny:

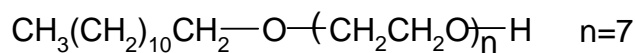


Nazwa (INCI)	Sodium Stearate
Nazwa handlowa	Sodium Stearate, Sodu Stearynian(POCH SA)
Nazwa techniczna	Sodium salt
Funkcja	Anionowy związek powierzchniowo czynny, emulgator, środek zwiększający lepkość, środek myjący
Zastosowanie	Do produkcji mydeł, składnik preparatów do golenia, składnik do past czyszczących, składnik preparatów do prania

Laureth-7- addukt 7 moli etylenu do alkoholu laurylowego

Wzór sumaryczny: CH₃(CH₂)₁₀-CH₂-O-(CH₂CH₂O)_n-H, n=7

Wzór strukturalny:



Nazwa (INCI)	Laureth-7
Nazwa handlowa	Rokanol L7(Rokita)
Nazwa techniczna	Oksyetylowany alkohol tłuszczowy
Funkcja	Niejonowy związek powierzchniowo czynny, emulgator
Zastosowanie	Składnik preparatów do pielęgnacji ciała, kremów, maści, mleczek, toników.

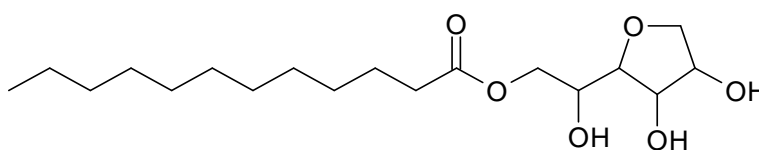
PEG-7 Hydrogenated Castor Oil- pochodna glikolu polietylenowego i uwodornionego oleju rycynowego

Nazwa (INCI)	PEG-7 Hydrogenated Castor Oil
Nazwa handlowa	Crodulet 7 (Croda), Arlacer 989 (ICI Surfactants)
Nazwa techniczna	Pochodna glikolu polietylenowego i uwodornionego oleju rycynowego
Funkcja	Niejonowy związek powierzchniowo czynny, emulgator, solubilizator
Zastosowanie	Składnik preparatów do pielęgnacji ciała, składnik kremów, maści, mleczek, toników.

Sorbitan Monolaurate- Monolaurynian Sorbitanu

Wzór sumaryczny: $C_{18}H_{34}O_6$

Wzór strukturalny:



Nazwa (INCI)	Sorbitan Monolaurate (MLS)
Nazwa handlowa	Crill 1 (Croda), Tego-PearlS33(Goldshmidt)
Nazwa techniczna	Pochodna Sorbitanu
Funkcja	Niejonowy związek powierzchniowo czynny, emulgator
Zastosowanie	Składnik preparatów do mycia, kremów, lotionów, składnik fluidów

6.2 Metodyka badań

Celem naukowym badań było określenie wpływu składu estrów metylowych kwasów tłuszczowych otrzymanych z olejów roślinnych na jakość biopaliw i produktów chemii gospodarczej. Przyjęte metodyki badawcze dotyczyły: oceny właściwości fizykochemicznych estrów metylowych kwasów tłuszczowych, właściwości smarnych kompozycji biopaliw oraz właściwości użytkowych past do czyszczenia, zawierających jako rozpuszczalniki FAME z olejów roślinnych. Właściwości fizykochemiczne estrów metylowych i ich roztworów w oleju napędowym zostały scharakteryzowane poprzez następujące wielkości: napięcie powierzchniowe, zwilżalność, lepkość kinematyczną, temperaturę początku utleniania (DSC). Właściwości smarne estrów metylowych i ich kompozycji z olejem napędowymi zostały określone za pomocą testów tribologicznych, w których wykorzystano: aparat czterokulowy (Tester T02), aparat w układzie kulka-tarcza (Tester T-11) oraz tester realizujący ruch posuwisto – zwrotny wysokiej częstotliwości (Tester HFRR). Po testach tribologicznych dokonano analizy zużycia elementów par ciernych. W tym celu wykorzystano: profilometrię, mikroskopię sił atomowych (AFM) oraz mikroanalizę rentgenowską. Oceny past czyszczących zawierających FAME z olejów roślinnych dokonano według polskich norm oraz na podstawie metodyk opracowanych w Katedrze Chemii Politechniki Radomskiej [21-28]. Obejmowały one: stabilność formy preparatu, roztwarzalność preparatu w wodzie, efektywność nakładania i rozprowadzania, skuteczność usuwania zabrudzeń, lepkość, testy sensoryczne. Poniżej scharakteryzowano omawiane metodyki badawcze.

Badania fizykochemiczne

Lepkość kinematyczna

Lepkość kinematyczną wyznaczano na podstawie normy PN-81/C-04011 przy użyciu lepkościomierza kapilarnego Ubbelohde'a (Rys. 6). Zasada oznaczania lepkości polega na pomiarze czasu przepływu określonej objętości badanej cieczy przez kapilarę wzorcowanego lepkościomierza, pod wpływem sił grawitacyjnych, w ściśle określonej temperaturze.



Rys. 6 Kapilara Ubbelohde`a.

Lepkość kinematyczną (ν) badanych substancji, obliczono na podstawie wzoru:

$$\nu = \frac{\tau}{\tau_0} \cdot \nu_0,$$

gdzie: ν – lepkość kinematyczna badanej substancji,

ν_0 – lepkość kinematyczna cieczy wzorcowej,

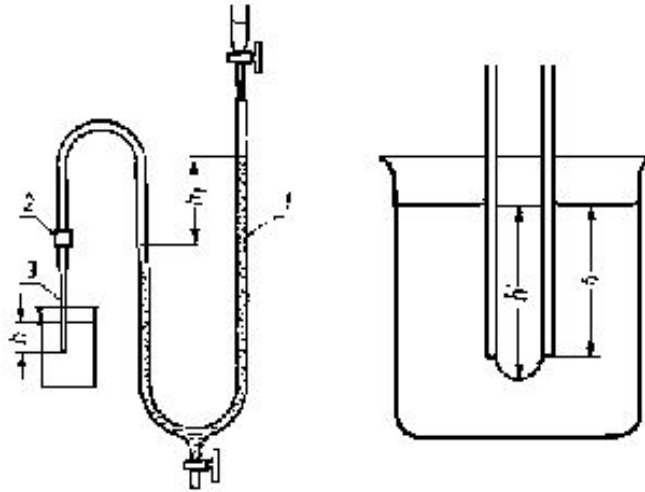
τ – czas przepływu badanej substancji,

τ_0 – czas przepływu cieczy wzorcowej.

Za wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną z trzech pomiarów.

Napięcie powierzchniowe

Pomiaru napięcia powierzchniowego dokonano metodą pęcherzykową, zwaną inaczej metodą największego ciśnienia pęcherzyków gazu. Metoda oparta jest na zjawisku występowania różnicy ciśnień, po obu stronach zakrzywionej powierzchni, tworzącego się pęcherzyka. W miarę wzrostu ciśnienia promień krzywizny maleje. Minimalny promień krzywizny i maksymalną różnicę ciśnień osiąga się, gdy pęcherzyk przyjmuje kształt półkuli o promieniu równym promieniowi kapilary. Dokonuje się pomiaru ciśnienia, jakie występuje podczas samorzutnego oderwania się pęcherzyka powietrza od kapilary zanurzonej w badanej cieczy [80]. Pomiaru napięcia powierzchniowego metodą pęcherzykową dokonano za pomocą zestawu przedstawionego na Rys. 7 .



Rys. 7 Przyrząd do pomiaru napięcia powierzchniowego metodą pęcherzykową. 1 – rurka szklana z badaną cieczą, 2 – zawór, 3- kapilara.

Napięcie powierzchniowe σ_x obliczono korzystając ze wzoru:

$$\sigma_x = \sigma_w \frac{h\rho_w - l\rho_x}{h\rho_w - l\rho_w},$$

gdzie:

σ_x – napięcie powierzchniowe cieczy badanej [mN/m],

σ_w – napięcie powierzchniowe wzorcowej [mN/m],

ρ_x – gęstość cieczy badanej [g/cm^3],

ρ_w – gęstość cieczy wzorcowej [g/cm^3],

l – głębokość zanurzenia kapilary [cm],

g – przyspieszenie ziemskie 981 [cm/s^2],

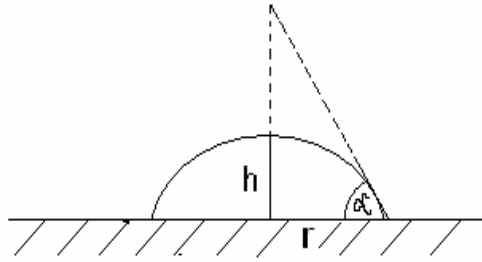
r – promień kapilary 0,038 [cm],

$h = h_2 - h_1$ [cm].

Za wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną z trzech pomiarów.

Kąta zwilżania

Pomiarów kąta zwilżania powierzchni stali dokonywano metodą „siedzącej” kropli (Rys. 8). Wykorzystano specjalny zestaw pomiarowy składający się z mikroskopu i kamery oraz komputera z zainstalowanym systemem akwizycji i obróbki cyfrowej obrazu MultiScanBase wersja 808.



Rys. 8 Kropla cieczy na powierzchni ciała stałego w obecności powietrza

Wartość kąta zwilżania obliczono ze wzoru [41]:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{2hr}{r^2 - h^2},$$

gdzie: r – promień kropli,

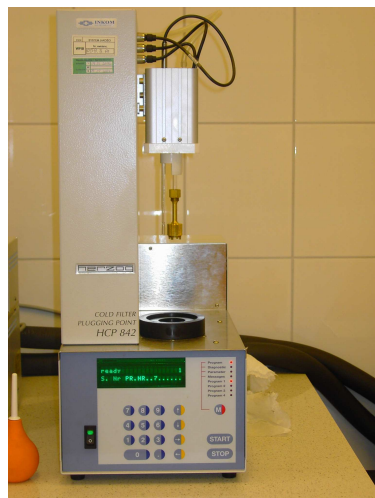
h – wysokość kropli

Za wynik pomiaru uznano wartość średnią z trzech niezależnych serii pomiarowych.

Temperatura zablokowania zimnego filtra

Oznaczenia temperatury zablokowania zimnego filtra dokonano wg PN-EN, wykorzystując aparat Walter Herzog HCP 842. Badania wykonano w Instytucie Paliw i Energii Odnawialnej w Warszawie. Aparat i filtr przedstawiono na Rys. 9.

a)



b)



Rys. 9 Aparat do oznaczania temperatury zablokowania zimnego filtra: a) aparat b) filtr.

Metodę oznaczania temperatury zablokowania zimnego filtra stosuje się do paliw destylatowych bez dodatków i paliw do silników z zapłonem samoczynnym, zawierających dodatki uszlachetniające. Wyniki oznaczeń, otrzymane zgodnie z tą metodą pozwalają oszacować najniższą temperaturę, w której paliwo bez zakłóceń może przepływać przez układ paliwowy. W przypadku olejów napędowych wartości temperatury zablokowania zimnego filtra są zwykle zbliżone do temperatury wystąpienia zakłóceń w pracy silnika.

Przesączoną przez bibułę filtracyjną próbkę paliwa, o objętości ok. 45 cm^3 , umieszcza się w naczyniu pomiarowym i chłodzi w ściśle określonych warunkach. Następnie 20 cm^3 płynu jest zasysane przez pompę próżniową do pipety w warunkach kontrolowanego podciśnienia 2 kPa, przez znormalizowany filtr. Procedura jest powtarzana w trakcie chłodzenia po każdorazowym obniżeniu temperatury o 1°C . Oznaczenie prowadzi się tak długo, aż ilość wydzielających się kryształów parafiny spowoduje zatrzymanie lub spowolnienie przepływu tak, że czas napełnienia pipety przekroczy 60 s lub paliwo nie spływa całkowicie z powrotem do naczynia pomiarowego przed kolejnym oziębieniem paliwa o 1°C . Jako temperaturę zablokowania zimnego filtra, przyjmuje się temperaturę, w której przeprowadzono ostatnią filtrację. Temperaturę zablokowania zimnego filtra (CFPP - Cold Filter Plugging Point) definiuje się jako najwyższą temperaturę, w której określona objętość paliwa chłodzona w znormalizowanych warunkach, nie przepływa w czasie 60 s przez znormalizowany układ filtracyjny. Układ filtracyjny jest zbudowany z pipety szklanej połączonej z filtrem, na który składa się korpus mosiężny z uszczelką pierścieniową wykonaną z tworzywa odpornego na działanie oleju i siatki filtracyjnej wykonanej z drutu ze stali nierdzewnej o wielkości oczek $45 \mu\text{m}$. Dla jednej próbki paliwa dokonuje się minimum dwóch oznaczeń temperatury z dokładnością do 1°C . Różnica pomiędzy dwoma wynikami oznaczeń, otrzymanymi przez tego samego wykonawcę, na tym samym aparacie, na identycznym materiale badawczym, może przekraczać wartości 1°C tylko w jednym przypadku na dwadzieścia [71].

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Pomiarów dokonano techniką, w której mierzy się moc cieplną, a dokładniej zmiany różnicy mocy strumienia cieplnego, powstającego między próbką badaną i referencyjną, w warunkach dynamicznych – ciągły przepływ tlenu. Pierwotnym sygnałem pomiarowym jest różnica temperatur powstająca między próbką badaną, a próbką odniesienia w trakcie zmian temperatury otoczenia obu próbek. Przyjęto następujące parametry pomiaru: szybkość nagrzewania $5^\circ\text{C}/\text{min.}$, przepływ tlenu $60 \text{ ml}/\text{min.}$, zakres temperatur $20 - 200^\circ\text{C}$, masa próbki 3-4 mg, Testy wykonano

za pomocą aparatu Seteram Labsys TM TG-DTA/DSC w Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu.

Mikroskopia sił atomowych (AFM)

Do badań wykorzystywano mikroskop sił atomowych Nanoscope III. Stosowano technikę, w której igła skanująca w czasie badania, pozostaje w kontakcie z analizowaną powierzchnią. Pomiary prowadzono w temperaturze 22°C. Skanowano powierzchnie o następujących wymiarach: 10µm x 10µm, 3µm x 3µm i 1µm x 1µm i 0,1µm x 0,1µm. Analizy wykonano na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

Mikroanaliza rentgenowska

Dokonano analizy powierzchniowej polegającej na uzyskiwaniu skaningowego obrazu z wykorzystaniem promieniowania rentgenowskiego. Do badań rentgenowskich powierzchni użyto skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) S 2460N Hitachi z możliwością badań w niskiej próżni oraz detektora z dyspersją energii (EDS) firmy Noran, z okienkiem Norvar i kryształem SiLi o rozdzielczości 133 eV, elektronicznie sprzężony z mikroskopem. Zdjęcia wykonano stosując detektor elektronów wstecznie rozproszonych (detektor BSE) i detektor elektronów wtórnych (detektor SE). Analizy jakościowe (widma promieniowania rentgenowskiego EDS) wykonano metodą bezwzorcową, przy powiększeniu 500-krotnym. Badania wykonano w Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu.

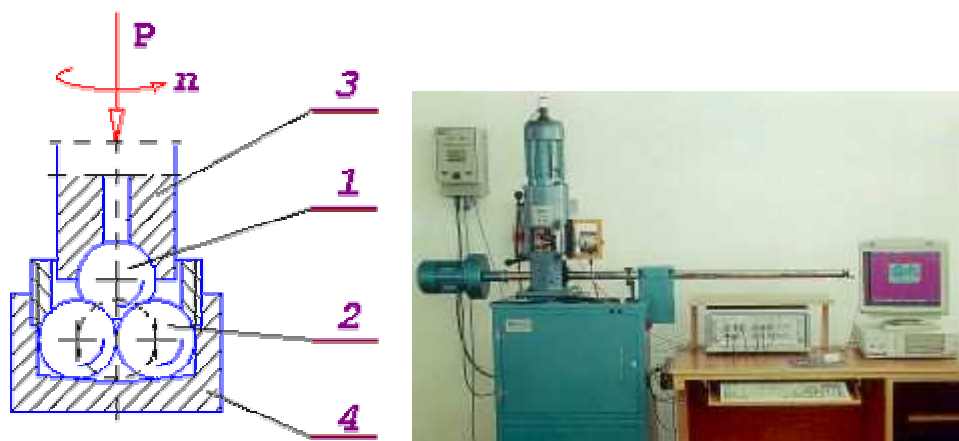
Badania tribologiczne

Badania tribologiczne prowadzono przy użyciu następujących urządzeń:

Aparat czterokulowy (tester tribologiczny T02)

Wykorzystywano aparat czterokulowy wyprodukowany w Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu (urządzenie zgodne z PN-76/C-04147) [109].

Zasada działania urządzenia przedstawiona jest na Rys. 10. Trzy unieruchomione w uchwycie (4) kulki (2), dociskane są z siłą P do kulki (1) zamocowanej we wrzecionie (3), które w czasie pomiaru obraca się z określoną prędkością obrotową n .



Rys. 10 Schemat skojarzenia ciernego i zdjęcie aparatu czterokulowego T-02

Stosowano kulki łożyskowe o średnicy $\frac{1}{2}$ ", wykonane ze stali łożyskowej ŁH15, (chropowatość powierzchni $R_a=0,32\mu\text{m}$, twardość $60\div 65\text{HRC}$). Temperaturę mierzono za pomocą termopary umieszczonej w substancji smarowej.

Ocena zużycia

Dokonywano pomiaru śladu zużycia w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku tarcia. Używano mikroskop odbiciowy Polar, produkcji PZO-Warszawa (Polska) oraz mikroskop firmy Nikon (typ MM-40/L3FA), wykorzystywano system akwizycji i obróbki cyfrowej obrazu MultiScanBase wersja 808.

Ocena stanu powierzchni

Profil skaz i chropowatość śladów zużycia poszczególnych kulek oceniano przy użyciu skaningowego profilometru (TOPOL50) produkcji Instytutu Nowoczesnych Technologii Wytwarzania (IOS) w Krakowie.

Przygotowanie elementów pary cierniej do badań

Przed badaniami wszystkie kulki zostały dokładnie oczyszczone chemicznie. Proces czyszczenia odbywał się w myjce ultradźwiękowej i obejmowały trzy etapy mycia: w benzynie ekstrakcyjnej ($5 \div 10$ min), w toluenie ($5 \div 10$ min) i w acetonie (5 min.). Po oczyszczeniu próbki były suszone przez 30 min.

Metodyka badań tarciovych

Przeprowadzano następujące rodzaje badań:

- Test przy stałym obciążeniu, pozwalający określić zmiany oporów ruchu w czasie, przez poszczególne kompozycje smarowe. Stosowano stałe, zadane obciążenie z zakresu od 1 kN do 6,0 kN. Przeprowadzono badania ze stałą prędkością obrotową 500 obr./min. Czas trwania testów wynosił od 15 minut do 3 godzin. Współczynnik tarcia (μ) obliczano na podstawie pomiaru momentu siły tarcia (M_T). Korzystano z następującego wzoru:

$$\mu = 222,47 \frac{M_T}{P}$$

gdzie: M_T – moment siły tarcia [N·m], P – nacisk [N], współczynnik 222,47, który wynika z rozkładu sił pomiędzy kontaktującymi się czterema kulkami.

- Test, z liniowym narostem obciążenia w czasie trwania testu, pozwalający określić właściwości przeciwwztarciowe różnych kompozycji smarowych. Na podstawie wykonanych pomiarów wyznaczano następujące wielkości:

a) obciążenie zacierające (P_t) - nacisk, przy którym następuje przerwanie warstwy granicznej objawiające się gwałtownym przyrostem momentu siły tarcia,

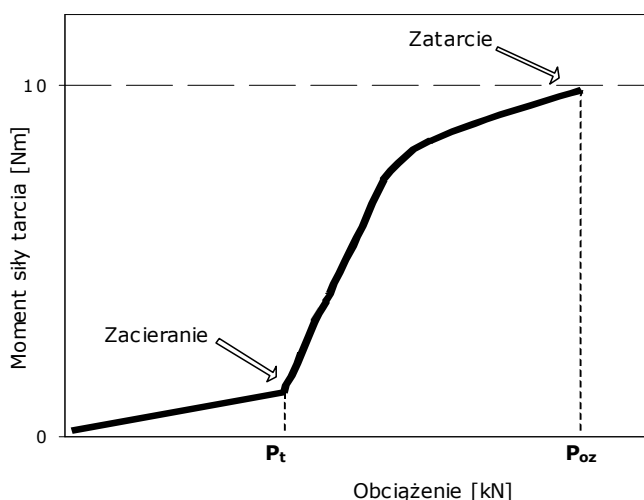
b) obciążenie zatarcia (P_{oz}) - obciążenie, przy którym moment tarcia przekroczył wartość $10 \text{ N} \cdot \text{m}$,

c) graniczne obciążenie zatarcia (p_{oz}), które obliczano z następującej zależności:

$$p_{oz} = 0,52 \frac{P_{oz}}{d^2},$$

gdzie: P_{oz} - obciążenie zatarcia, d - średnica szczytu kulki mierzona po zakończonym teście.

Typową zależność momentu tarcia w funkcji obciążenia przedstawia Rys. 11. Zaznaczono na nim obciążenie zacierające i obciążenie zatarcia.



Rys. 11 Zależność momentu siły od obciążenia.

Stosowano następujące warunki pomiaru: prędkość przyrostu obciążenia 409 N/s, obciążenie minimalne 0 N, obciążenie maksymalne 8 kN, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr/min.

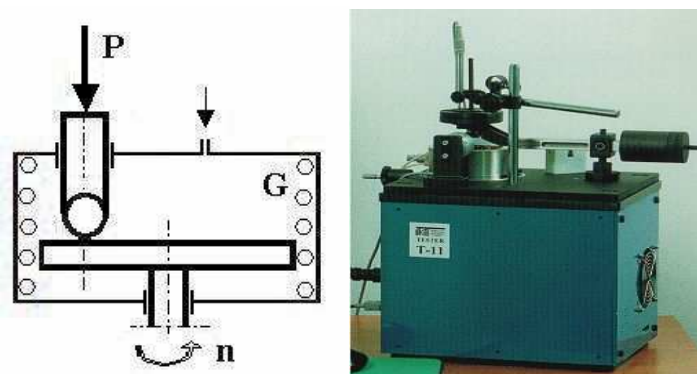
Opracowanie wyników

Dla badań prowadzonych pod stałym obciążeniem, dokonywano zapisu momentu siły tarcia, co 1 sekundę. Dla testów 900, 3600, 10800 sekundowych punkty na wykresach są uśrednionymi wartościami odpowiednio z 30, 120, 360 sekundowych przedziałów czasowych oraz z trzech niezależnych serii pomiarowych. Dla testów prowadzonych ze zmiennym w czasie obciążeniem, moment siły tarcia zapisywano, co 0,013 sekundy.

Do obliczenia granic przedziału ufności wartości średniej współczynnika tarcia i zużycia wykorzystywano rozkład *t*-Studenta. Dla poziomu ufności 0,90 wyznaczono przedziały, które stanowią błąd pomiarowy.

Urządzenie o skojarzeniu kula – tarcza (tester tribologiczny T11)

Badania wykonano przy zastosowaniu aparatu T-11, który wyprodukowano w Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu. Schemat skojarzenia ciernego i zdjęcie aparatu przedstawia Rys. 12.



Rys. 12 Schemat skojarzenia ciernego i zdjęcie urządzenia typu kula-tarcza, T-11 (*P*- nacisk, *G*- grzałka, *n*- ilość obrotów)

Stosowano kulki o średnicy 6,35 mm wykonane ze stali oraz tarcze o średnicy 20 mm, wykonane ze stali ŁH15 (chropowatość powierzchni $R_a = 0,16 \mu\text{m}$).

Przygotowanie elementów pary ciernej do badań

Przed badaniami wszystkie elementy zostały dokładnie oczyszczone chemicznie. Proces czyszczenia odbywał się w myjce ultradźwiękowej i obejmował trzy etapy mycia: w benzynie ekstrakcyjnej (5 ÷ 10 min), w toluenie (5 ÷ 10 min) i w acetonie (5 min.). Po oczyszczeniu próbki były suszone przez 30 min.

Metodyka badań tarciovych

Badania przeprowadzono w styku skoncentrowanym (kulka stalowa - tarcza stalowa). Stosowano kulki o średnicy 6,35 mm wykonane ze stali oraz tarcze o średnicy 20 mm, wykonane ze stali ŁH15. Testy wykonano w następujących warunkach:

- Obciążenie 10 N i 50 N.
- Prędkość liniowa 0,1 m/s.
- Czas tarcia 900 s, 10800 s.
- Droga tarcia 90 m, 1080 m.
- Temperatura 22°C.

Na podstawie pomiaru siły tarcia obliczano współczynnik tarcia z wzoru:

$$\mu = \frac{F_T}{P},$$

gdzie: F_T – siła tarcia [N], P – nacisk [N].

W czasie testów 900 i 10800- sekundowych dokonywano zapisu siły tarcia, co 1 sekundę. Punkty prezentowane na wykresach są uśrednionymi wartościami z odpowiednio 30 i 360 sekundowych przedziałów czasowych oraz z trzech niezależnych serii pomiarowych. Przedziały ufności wyznaczano analogicznie jak w przypadku opracowania rezultatów badań na aparacie czterokulowym.

Ocena zużycia

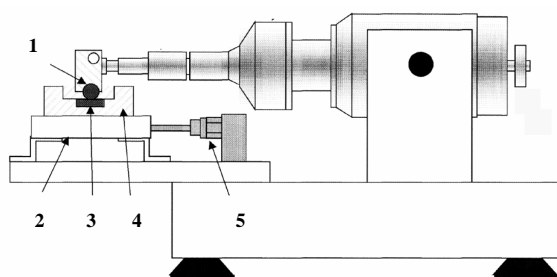
Średnica skazy poszczególnych kulek określana była poprzez pomiar śladu zużycia w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku tarcia. Używano mikroskop odbiciowy Polar, produkcji PZO-Warszawa (Polska).

Ocena stanu powierzchni

Profil skaz i chropowatość śladów zużycia poszczególnych kulek oceniano przy użyciu skaningowego profilometru (TOPO L50) produkcji Instytutu Nowoczesnych Technologii Wytwarzania (IOS) w Krakowie.

Urządzenie realizujące ruch posuwisto-zwrotny wysokiej częstotliwości (tester tribologiczny HFRR)

Badania wykonano przy zastosowaniu testera tribologicznego realizującego ruch posuwisto-zwrotny (HFRR- High Frequency Reciprocating Ring-Ball on Flat). Pomiary wykonano zgodnie z Normą PN-EN ISO 1256-1. Schemat jednostki mechanicznej i zdjęcie aparatu przedstawia Rys. 13.



Rys. 13 Schemat jednostki mechanicznej i zdjęcie aparatu HFRR, 1 - próbka górna, 2 - blok grzejny, 3 - próbka dolna, 4 - termometr, 5 - przetwornik siły.

Przyjęta metoda oceny smarności jest stosowana do testowania olejów napędowych, a także paliw zawierających dodatki smarnościowe. Badania prowadzono w styku skoncentrowanym, w układzie kulka-tarcza. Przyjęto standardowe parametry pomiaru określone normą PN-EN ISO12156-1. W trakcie testu tribologicznego następuje pomiar siły tarcia i rezystancji styku. Rejestrowana jest również temperatura i wilgotność otoczenia węzła tarcia.

Przygotowanie elementów pary ciernej do badań

Przed badaniami wszystkie elementy zostały dokładnie oczyszczone chemicznie. Proces czyszczenia odbywał się w myjce ultradźwiękowej i obejmował trzy etapy mycia: w benzynie

ekstrakcyjnej (5 ÷10 min), w toluenie (5 ÷10 min) i w acetonie (5 min.). Po oczyszczeniu próbki były suszone przez 30 min.

Metodyka badań tarciovych

Testowana kulka jest umieszczona w uchwycie i wykonuje ruch posuwisto-zwrotny z częstotliwością 50 Hz i długością skoku 1mm. Ma ona średnicę 6 mm i jest wykonana ze stali o twardości od 58-66 w skali Rockwella i chropowatości $R_a < 0,05 \mu\text{m}$. Przyłożono do niej obciążenie 2 N. Testowana kulka jest w kontakcie tarciovym z płytką testową. Płytką o średnicy 10 mm jest wykonana ze stali przez obróbkę skrawaniem wyżarzonego pręta od 190 do 210 w skali Vickersa „HV30” i chropowatości $R_a < 0,05 \mu\text{m}$ (zgodnie z normą AISE E-52100). Badania prowadzone są w obecności 2 cm^3 paliwa, względnie kompozycji z dodatkami smarowościowymi. W trakcie testu płytka jest całkowicie zanurzona, co zapewnia tarcie w obecności badanego medium. Ze względu na wpływ warunków zewnętrznych na wielkości mierzone, utrzymywana jest stała wilgotność i temperatura. Pomiary prowadzono w komorze zapewniająca stałą wilgotność, a temperatura cieczy jest utrzymywana na poziomie $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Czas trwania testu wynosi 75 min.

W oparciu o przeprowadzone pomiary można wyznaczyć: współczynnik tarcia, skorygowana średnicę skazy (WS 1,4) oraz grubość filmu smarnego.

Współczynnik tarcia μ pomiędzy próbkami wyznaczono korzystając ze wzoru:

$$\mu = \frac{F}{P},$$

gdzie: F- jest siłą tarcia, a P obciążeniem wyrażonym w N.

Średnicę skazy WS 1,4 wyznaczono na podstawie: pomiaru średnicy śladu zużycia powstałego na kulce testowej, następnie skorygowano do normalnego ciśnienia pary wodnej równego 1,4 kPa zgodnie z procedurą obliczeniową:

1. Średniej średnicy śladu zużycia (MWSD)

$$\text{MWSD} = \frac{x + y}{2},$$

w którym:

x – jest wielkością śladu zużycia mierzona w kierunku prostopadłym do oscylacji;

y – jest wielkością śladu zużycia mierzona w kierunku równoległym do oscylacji;

2. Obliczenie początkowego bezwzględnego ciśnienia pary wodnej (AVP_1)

$$AVP_1 = \frac{RH_1 \times 10^V}{750} \text{ [kPa]},$$

w którym:

RH_1 – jest wilgotnością względną na początku badania, w procentach [%];

$$V = 8,017352 - \frac{1705,984}{231,864 + T_1}$$

gdzie T_1 – jest temperaturą powietrza na początku badania, w °C;

3. Końcowe bezwzględne ciśnienie pary AVP_2 :

$$AVP_2 = \frac{RH_2 \times 10^V}{750} \text{ [kPa]},$$

w którym:

RH_2 – jest wilgotnością względną na początku badania, w procentach [%];

$$V = 8,017352 - \frac{1705,984}{231,864 + T_2}$$

gdzie T_2 – jest temperaturą powietrza na początku badania, w °C.

4. Średnie bezwzględne ciśnienie pary (AVP)

$$AVP = \frac{AVP_1 + AVP_2}{2},$$

5. Skorygowana średnica śladu zużycia – WS 1,4.

$$WS_{1,4} = MWSD + HCF (1,4 + AVP),$$

gdzie $HCF = 60$ dla nieznanymi próbek paliwa.

Miarą pokrycia trących powierzchni filmem smarnym jest rezystancja kontaktu elementów par ciernych. Tworzeniu filmu smarnego oddzielającego elementy trące, odpowiadają duże wartości rezystancji, a dla bezpośredniego kontaktu metalicznego rezystancja jest równa zero. Ilość przerw filmów smarnych jest rejestrowana elektronicznie, w czasie trwania testu i wyrażana procentowo.

Ocena zużycia

Średnica skazy poszczególnych kulek określana była poprzez pomiar śladu zużycia w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku tarcia. Używano mikroskop odbiciowy HFR2, produkcji Inkom Instruments (Polska).

Ocena stanu powierzchni

Profil skaz i chropowatość śladów zużycia poszczególnych kulek oceniano przy użyciu skaningowego profilometru (TOPO L50) produkcji Instytutu Nowoczesnych Technologii Wytwarzania (IOS) w Krakowie.

Wyróżniki jakości past do czyszczenia

Lepkość dynamiczna

Pomiary lepkości dynamicznej wykonano z wykorzystaniem lepkościomierza rotacyjnego typu RVDV-I+ firmy Brookfield (Rys. 14).



Rys. 14 Lepkościomierz typu RVDV-I+ firmy Brookfield.

Jest to cyfrowy miernik lepkości dynamicznej preparatów działający na zasadzie pomiaru siły oporu, z jaką oddziałuje preparat na wirujący w nim przedmiot. Jest on wyposażony w kilka różnych wirników (wrzecion), od których zależy jego zakres pomiarowy. Dla modelu RVDV-I+ oraz dla wrzecion od RV1 ÷ RV7 wynosi on od 100 ÷ 13 000 000 mPa · s.

W zależności od lepkości badanego preparatu stosowano różne wrzeciona. Dla preparatów o niskich lepkościach stosowano wrzeciona o numerach 1 – 2, zaś dla preparatów o wysokich

lepkościach o numerach 6 – 7. Pomiaru dokonywano przy zadanej prędkości obrotowej wrzeciona. Odczytywano stopień wychylenia sprężyny i wartość lepkości dynamicznej. Pomiar wykonywano w temperaturze 22 °C. Wyniki są średnią arytmetyczną z trzech niezależnych serii pomiarowych.

Stabilność formy

Ocena stabilności formy preparatów czyszczących polegała na wizualnej ocenie próbek przechowywanych przez okres 2 miesięcy w temperaturze pokojowej (22⁰ C). Próbki o objętości 100 cm³, umieszczone w odkrytych szklanych pojemnikach, oceniano wizualnie raz w tygodniu, a ewentualne zmiany formy preparatu przedstawiano w postaci opisu. Próbki niestabilne nie kwalifikowały się do dalszych badań.

Stabilność pod wpływem działania czynników zewnętrznych takich jak: temperatura, działanie siły ścinającej, wstrząsanie

W celu oceny stabilności preparatów do czyszczenia, pod wpływem działania czynników zewnętrznych, wykonano cykl badań wytrzymałościowych, na które składały się: testy temperaturowe, wirówkowe i wstrząsania. Testy temperaturowe pozwoliły na ocenę wizualną próbek past do czyszczenia przechowywanych naprzemiennie w podwyższonej (ok. 40⁰C) i obniżonej (ok. 4⁰C) temperaturze. Badania wykonano w cieplarni typu CL-65 firmy ELKON i chłodzarni firmy Amica, a test trwał 6 dni. Preparaty poddano również testom wirówkowym, mających na celu ocenę wpływu działania siły odśrodkowej na stabilność pasty. Testy 30 minutowe przy prędkości obrotowej 1000 obr./min. wykonano się na wirówce typu MPW-2. Wykonano również dwugodzinne testy wstrząsania z częstotliwością $2 \cdot s^{-1}$ w temperaturze 22⁰C. Po testach dokonano wizualnej oceny stabilności próbek. Pasty, które były stabilne po teście wirówkowym i wstrząsania otrzymują „+” a niestabilne „-”. Preparaty, które nie uzyskały stabilności, chociaż w jednym z wymienionych testów, nie zostały zakwalifikowane do dalszych badań [26-28].

Roztworzalność preparatu w wodzie

Badanie polega na określeniu czasu niezbędnego do całkowitego roztworzenia preparatu w wodzie, podczas mieszania z prędkością obrotową 100 obr./min [21].

Do zlewki o pojemności 150 ml wlewo 100 g wody destylowanej i dodano 2 cm³ badanej pasty zaaplikowanej przy pomocy strzykawki, na wprawione w ruch mieszadło. Następnie zmierzono czas całkowitego roztworzenia pasty w wodzie. Pomiaru wykonano w temperaturze 22⁰C. Wynik

końcowy oznaczenia był średnią arytmetyczną z przeprowadzonych pomiarów [22,24]. Rezultaty badań przedstawiono w postaci tabeli.

Nakładanie i rozprowadzanie preparatów na czyszczonej powierzchni

Efektywność nakładania i rozprowadzania preparatu na czyszczonej powierzchni oceniano w następujący sposób: przygotowywano gładką płytkę ceramiczną o wymiarach 15 cm x 15 cm i o chropowatości powierzchni 0,36 μm . Powierzchnię płytki myto w wodnym roztworze detergentu i dodatkowo odfuszczało alkoholem etylowym. Tak przygotowaną płytkę ustawiano w pozycji poziomej i przymocowywano do podłoża. Następnie, na czystą i zwilżoną gąbkę o wymiarach 5 x 8 cm i grubości 2 cm nakładano 4 g badanego preparatu, odważonego z dokładnością 0,01 g. Powierzchnię gąbki z naniesionym preparatem przykładano do powierzchni płytki ceramicznej. Następnie wykonano 5 kolistych ruchów, starając się, aby czyszczony obszar obejmował jak największą część powierzchni płytki. Następnie oszacowano efektywność nakładania i rozprowadzania preparatów zgodnie z punktacją przedstawioną w Tab. 15. Pomiary powtarzano 3-krotnie [23,24].

Tabela 15 Ocena punktowa efektywności nakładania i rozprowadzania preparatu na powierzchni płytki ceramicznej [23].

LICZBA PUNKTÓW	KRYTERIA OCENY
0	Preparatu nie można nałożyć na gąbkę i nie poddaje się rozprowadzaniu.
1	Preparat trudno nałożyć na gąbkę i rozmazuje się po powierzchni lub nie pokrywa jej równomiernie, zostając na gąbce.
2	Preparat łatwo rozprowadza się po powierzchni i równomiernie ją pokrywa.

Skuteczność usuwania zabrudzeń

Skuteczność usuwania zabrudzeń badanych preparatów oceniano na podstawie zdolności preparatu do usuwania modelowego zabrudzenia z płytki ceramicznej. W tym celu przygotowano płytki ceramiczne o wymiarach 15 cm x 15 cm i o chropowatości powierzchni 0,36 μm . Powierzchnię płytki myto w wodnym roztworze detergentu i dodatkowo odfuszczało alkoholem etylowym. Następnie przygotowywano modelowe zabrudzenia.

Do badań wytypowano dwa rodzaje zabrudzeń: I rodzaj – zaczerpnięto z normy PN – C – 77003 „Wyroby chemii gospodarczej – płynne środki do ręcznego mycia naczyń – wymagania i badania” oraz II rodzaj - według testu, proponowanego przez IKW (The German Cosmetic, Toiletry,

Perfumery and Detergent Association, Section Cleaning and Maintenance Products) [22-24,45]. Zabrudzenia przygotowano bezpośrednio przed wykonaniem badań.

I rodzaj zabrudzenia powstał poprzez dokładne wymieszanie następujących składników: 34 g margaryny mlecznej, 34 g mąki pszennej, 20 g mleka w proszku, 7 g żółtek jaj kurzych oraz 50 g wody destylowanej. Następnie na powierzchnię jednej płytki наносono 12 g zabrudzenia (odważonego z dokładnością 0,01 g), po czym równomiernie rozprowadzono je po całej powierzchni. Tak przygotowane płytki pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze pokojowej (22° C) na 24 h.

II rodzaj zabrudzeń zastosowano w przypadku wybranych preparatów, charakteryzujących się najlepszymi właściwościami fizykochemicznymi i użytkowymi. Zabrudzenie to otrzymano poprzez dokładne wymieszanie 20 g cukru, 100 g syropu malinowego i 20 g mąki pszennej (całość delikatnie podgrzewano do całkowitego rozpuszczenia się cukru). Na jedną płytkę наносono 3,4 gram kompozycji i równomiernie rozprowadzono przy pomocy pędzla. Tak przygotowane płytki poddawane były sztuczemu starzeniu, polegającemu na przechowywaniu ich w cieplarni w 200°C przez 2 godziny. Następnie płytki wyjmowano i pozostawiono w temperaturze pokojowej przez 15 godzin [21,26].

Przygotowane w ten sposób płytki poddawane były czyszczeniu. W tym celu na gąbkę o wymiarach 5 x 8 cm i grubości 2 cm nakładano 2 g pasty i 4 g wody destylowanej, 4 g mleczka i 2 g wody destylowanej, 2 g proszku i 6 g wody destylowanej, odważonych z dokładnością 0,01 grama. Powierzchnię gąbki z naniesionym preparatem przykładano do środka powierzchni płytki ceramicznej i obciążano odważnikiem o masie 1 kg. Następnie wykonano 60 ruchów posuwisto-zwrotnych, od jednego do drugiego końca płytki. Po procesie czyszczenia płytkę spłukiwano bieżącą wodą i osuszano. Badanie prowadzono w temperaturze pokojowej [21-25]. Następnie na podstawie wizualnej obserwacji, zgodnie z przyjętą skalą (Tabela 16) oceniano efektywność czyszczenia. Każdy pomiar powtarzano 3-krotnie.

Tabela 16 Skala punktowa zastosowana podczas badania efektywności czyszczenia [23,24].

LICZBA PUNKTÓW	KRYTERIA OCENY
0 pkt	Brak widocznego oddziaływania preparatu na zabrudzenie;
1 pkt	Naruszona struktura zabrudzenia; widoczna usunięta warstwa zabrudzenia; ledwo dostrzegalny prześwit białej płytki w miejscu nałożenia preparatów;
2 pkt	Naruszona struktura zabrudzenia; widoczna usunięta warstwa zabrudzenia; dostrzegalny prześwit białej płytki w miejscu nałożenia preparatów;
3 pkt	Naruszona struktura zabrudzenia; widoczna choć niewyraźna usunięta warstwa zabrudzenia; dostrzegalny prześwit białej płytki w miejscu nałożenia próbek; ewentualnie szeroki obszar usuniętego zabrudzenia (średnica około 2cm) o niekoniecznie dobrej wyrazistości, zabrudzenie nie zostało całkowicie usunięte;
4 pkt	Struktura zabrudzenia została poważnie naruszona, bardzo wyraźny prześwit białej płytki, ewentualnie szeroki obszar usuniętego zabrudzenia (średnica około 2cm), zabrudzenie nie zostało całkowicie usunięte;
5 pkt	Struktura zabrudzenia została poważnie naruszona, bardzo wyraźny prześwit białej płytki, ewentualnie szeroki obszar usuniętego zabrudzenia (średnica około 4cm) charakteryzujący się dobrą wyrazistością, zabrudzenie nie zostało całkowicie usunięte;
6 pkt	W miejscu nałożenia preparatów zabrudzenie zostało całkowicie usunięte;

Ocena sensoryczna

Badania sensoryczne są badaniami, które umożliwiają porównanie właściwości użytkowych otrzymanych preparatów pomiędzy sobą i względem produktu odniesienia. Prawidłowa, obiektywna i powtarzalna ocena cech sensorycznych jest możliwa po spełnieniu określonych warunków, w jakich zostają przeprowadzone. Do najważniejszych z nich należy: dobór odpowiedniej liczebności zespołu oceniającego oraz przeprowadzenie badań w warunkach sprzyjających właściwej i obiektywnej ocenie próbek. Badania sensoryczne pozwalają na subiektywną ocenę wrażeń dotykowych lub wizualnych. Analizie poddaje się szereg parametrów, do których należą m.in.: przyczepność, konsystencja, jednolitość, rozprowadzalność.

Aby wyniki badań dawały wiarygodne rezultaty badania przeprowadzono na reprezentatywnej grupie probantów, a wynik badań był średnią arytmetyczną z trzech prób. Rezultaty badań opracowanych preparatów odniesiono do produktów handlowych. Metodyka badań została opracowana na podstawie danych literaturowych [69] oraz Polskich Norm. Kryteria i skalę oceny przedstawiono w tabeli 17.

Tabela 17 Kryteria i skala oceny sensorycznej preparatów[69].

<i>Parametr</i>	<i>Definicja</i>	<i>Wynik</i>	<i>Opis kryterium oceny</i>
Przyczepność	Określa możliwość nabrania preparatu na pomocą gąbki	Bardzo dobra (3pkt)	preparat łatwo nabiera się z próbki, nie spływa z gąbki, ale się na niej utrzymuje
		Dobra (2 pkt)	preparat łatwo się nabiera, ale widoczne jest powolne spływanie w przypadku zbyt rzadkiej konsystencji lub możliwość oderwania preparatu od gąbki w przypadku zbyt gęstej konsystencji
		Wystarczająca (1pkt)	preparat jest zbyt gęsty by z łatwością mógł być nabrany, ale nabranie preparatu jest możliwe bądź też preparat jest zbyt rzadki by utrzymywać się na gąbce, spływa z niej, ale nabranie jest możliwe
		Zła (0 pkt)	preparatu nie można nabrać, gdyż jest zbyt rzadki lub zbyt gęsty
Konsystencja	określa gęstość oraz spójność emulsji	Bardzo dobra (3 pkt)	swobodne zanurzenie palca pod kątem ok. 60° powoduje odkształcenie pasty, które powoli zanika w czasie kilkunastu sekund
		Dobra (2 pkt)	swobodne zanurzenie palca pod kątem ok. 60° powoduje odkształcenie pasty, które powoli zanika w czasie kilku sekund
		Wystarczająca (1 pkt)	swobodne zanurzenie palca pod kątem ok. 60° powoduje odkształcenie pasty, które nie zanika w czasie kilkunastu sekund
		Zła (0 pkt)	swobodne zanurzenie palca pod kątem ok. 60° powoduje odkształcenie pasty, które zanika natychmiast po wyjęciu palca lub nie zanika w ogóle
Jednolitość	określa jakość emulsji, dobra emulsja powinna być jednorodna, o gładkiej powierzchni bez widocznych pęcherzyków powietrza	Bardzo dobra (3 pkt)	jednolitość bardzo dobra, brak widocznych lub wyczuwalnych grudek ani pęcherzyków powietrza
		Dobra (2 pkt)	jednolitość dobra, brak widocznych lub wyczuwalnych grudek, dopuszczalne pęcherzyki powietrza
		Wystarczająca (1pkt)	jednolitość średnia, możliwe widoczne warstwy lub wyczuwalne grudki lub pęcherzyki powietrza
		Zła (0 pkt)	preparat niejednorodny lub/i grudkowaty, zapowietrzony
Rozprowadzanie po powierzchni	określa miarę zdolności do rozprowadzania preparatu na powierzchni ceramicznej	Bardzo dobra (3 pkt)	preparat doskonale się rozprowadza, pokrywa powierzchnię
		Dobra (2 pkt)	preparat dobrze się rozprowadza, ale nie pokrywa całej powierzchni
		Wystarczająca (1pkt)	preparat rozprowadza się z trudem bądź „rozlewa” się
		Zła (0 pkt)	preparat jest nierozprowadzalny, zbyt gęsty bądź też zbyt rzadki

7. PREZENTACJA WYNIKÓW I ICH OMÓWIENIE.

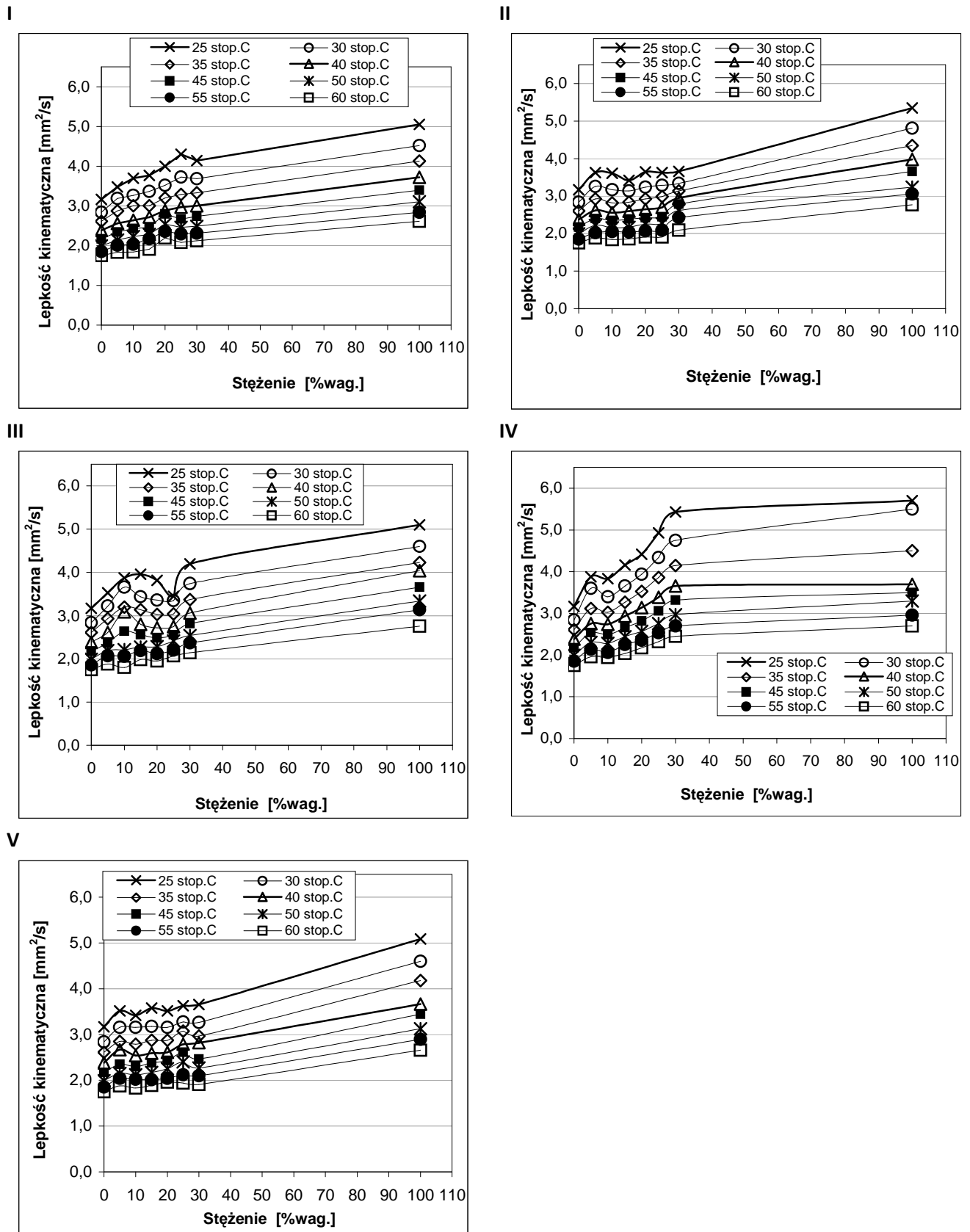
7.1 Ocena jakości biopaliw w aspekcie ich właściwości fizykochemicznych

Lepkość kinematyczna

Lepkość kinematyczna jest jedną z ważniejszych wielkości decydujących o jakości biopaliw. Wpływa ona znacząco na parametry wtrysku paliwa. Lepkość cieczy jest funkcją temperatury i maleje wraz z jej wzrostem. Dla każdego urządzenia technicznego istnieje optymalny zakres lepkości cieczy stosowanych jako substancje smarujące, ciecze hydrauliczne lub inne ciecze eksploatacyjne. Zwiększenie lepkości przy obniżaniu temperatury powoduje zwiększenie strat energii na pokonywanie oporów tarcia. W skrajnych przypadkach, zwiększenie lepkości cieczy smarującej może uniemożliwić prawidłowe działanie maszyny lub prowadzić do zniszczenia niektórych jej części. Zmniejszenie lepkości, towarzyszące wzrostowi temperatury cieczy smarującej, może spowodować jej wyciek, a w konsekwencji zwiększenie zużycia współpracujących powierzchni, a nawet zatarcie.

Pomiary lepkości kinematycznej cieczy są oparte o bezpośredni lub pośredni pomiar oporu, jaki stawia ciecz przy względnym ruchu w stosunku do ciała stałego. Ruch cieczy powinien być laminarny. Ruch taki ma miejsce przy małych prędkościach i w przewodach o małej średnicy, zwanych kapilarami. W metodach opartych na przepływie lepkość kinematyczna jest obliczana na podstawie czasu przepływu, określonej objętości cieczy przez kalibrowaną kapilarę, w ściśle określonych warunkach pomiaru i w ściśle ustalonej temperaturze.

Pomiar lepkości kinematycznej (ν) został wykonany w oparciu o normę PN-81/C-04011, przy zastosowaniu lepkościomierza Ubbelohde'a. Oznaczanie lepkości kinematycznej prowadzono w zakresie temperatur 25-60°C. Określono wpływ stężenia i temperatury na wartość lepkości kinematycznej poszczególnych kompozycji biopaliw. Uzyskane wyniki badań wpływu stężenia i rodzaju estru na wartość lepkości kinematycznej przedstawiono na Rys. 15.



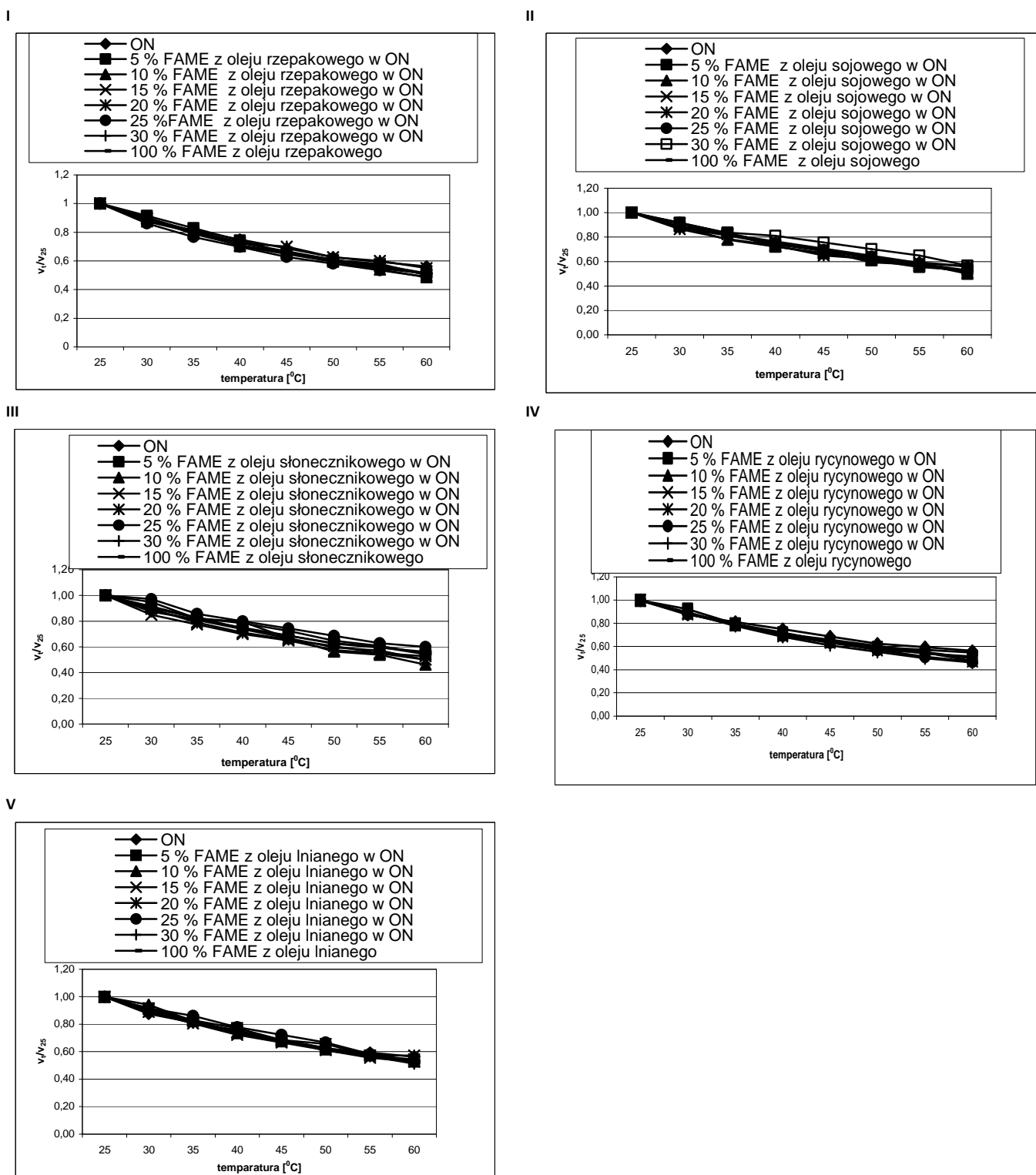
Rys. 15 Zależności lepkości kinematycznej od stężenia i temperatury roztworów estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju: I – rzepakowego, II – sojowego, III – słonecznikowego, IV – rycynowego, V - lnianego w oleju napędowym, lepkościomierz Ubbelohde'a, zakres temperatur 25 – 60°C, pomiarów dokonano wg PN-81 C-04011.

Zbadano zależność lepkości kinematycznej od stężenia i temperatury roztworów estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z olejów roślinnych: rzepakowego, sojowego, słonecznikowego, rycynowego i lnianego w oleju napędowym. Do badań wytypowano olej napędowy oraz roztwory FAME o stężeniach 5, 10, 15, 20, 25, 30 %, 100 % w oleju napędowym. Wszystkie badane roztwory charakteryzują się podobnym przebiegiem zmian wartości lepkości w funkcji temperatury oraz stężenia. Dla całego, będącego przedmiotem badań zakresu temperatur, lepkość roztworów rośnie wraz ze wzrostem stężenia. Roztwory estrów metylowych z oleju rycynowego już od najniższych stężeń przyjmowały relatywnie wyższe wartości ν , niż roztwory pozostałych estrów. Na to szczególne zachowanie pochodnych oleju rycynowego może mieć wpływ obecność grupy hydroksylowej zdolnej do oddziaływań, np. poprzez wiązanie wodorowe. Dla czystego oleju napędowego wartości lepkości mieszczą się w granicach od 1,8 (w 60°C) do 3,2 mm²/s (w 25°C). Odpowiednio roztwory, FAME w oleju napędowym, uzyskują wartości z przedziałów: FAME z oleju rzepakowego od 1,8 do 5,1 mm²/s; FAME z oleju sojowego od 1,8 do 5,4 mm²/s; FAME z oleju słonecznikowego od 1,8 do 5,1 mm²/s; FAME z oleju rycynowego od 1,9 do 5,4 mm²/s; FAME z oleju lnianego od 1,8 do 5,1 mm²/s. Najwyższe wartości lepkości, w stosowanym zakresie temperatur, uzyskano dla „czystych” FAME a różnice w wartościach ν dla poszczególnych temperatur, nie przekraczały 2 mm²/s, w porównaniu do czystego oleju napędowego. Roztwory 5 % FAME w oleju napędowym w temperaturze 60 °C uzyskały lepkość na poziomie 1,8 – 1,9 mm²/s, która jest porównywalna dla oleju napędowego. Dla kolejnych coraz większych stężeń roztworów lepkość wzrasta osiągając wartość ok. 2,5 mm²/s dla 100% roztworów. Różnice w wartościach lepkości między roztworami poszczególnych estrów są niewielkie, oscylują w granicach błędu. Wartość lepkości, estrów metylowych kwasów tłuszczowych otrzymanych z olejów roślinnych, w temperaturze 25 °C jest blisko dwukrotnie wyższa niż oleju napędowego. Tak duży, relatywny wzrost lepkości przy zmianie temperatury od 60 do 25°C wskazuje, że jeszcze mniej korzystne zmiany mogą następować w niższych temperaturach, a szczególnie poniżej zera. Najwyższą wartość lepkości w temperaturze 25 °C uzyskały FAME z oleju sojowego i rycynowego – 5,4 mm²/s dla pozostałych estrów wartość ta wyniosła 5,1 mm²/s.

Obserwowane zmiany lepkości w funkcji stężenia estrów są skutkiem obecności w roztworze związków zdolnych do silniejszych oddziaływań międzycząsteczkowych, niż węglowodorów wchodzących w skład oleju napędowego.

W celu lepszej prezentacji zależności lepkości w funkcji temperatury obliczono stosunek lepkości oleju napędowego i roztworów dla poszczególnych temperatur (ν_i) do lepkości

w temperaturze 25 °C (v_{25}). Zależności parametru v_t / v_{25} w funkcji temperatury dla roztworów różnych estrów przedstawia Rys. 16.



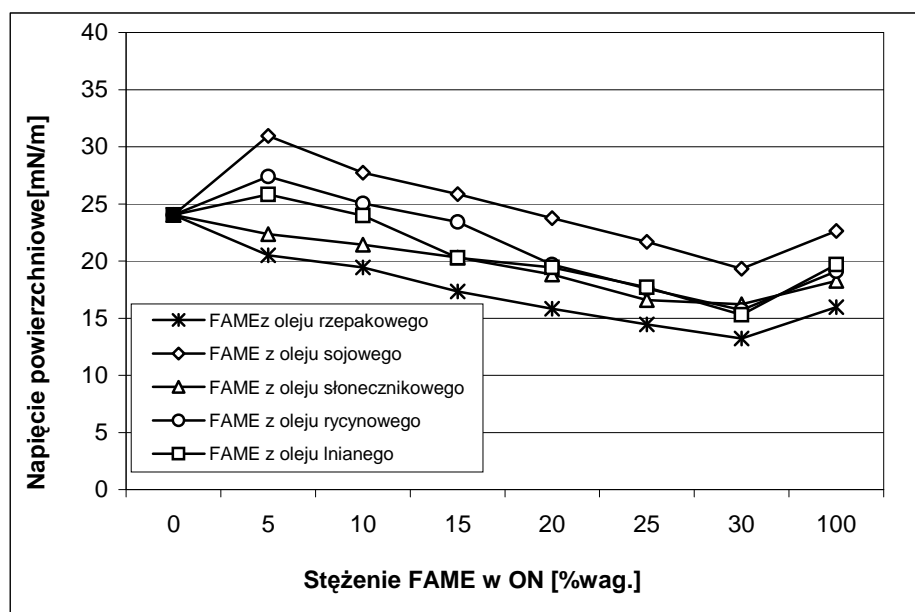
Rys. 16 Zależności parametru v_t / v_{25} w funkcji temperatury dla roztworów estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju: I – rzepakowego, II – sojowego, III – słonecznikowego, IV – rycynowego, V - lnianego w oleju napędowym, lepkościomierz Ubbelohde'a, zakres temperatur 25 – 60°C.

Analiza zależności (Rys. 16) wskazuje, że charakterystyki temperaturowe, dla estrów, ich roztworów i oleju napędowego praktycznie pokrywają się. Jest to korzystne, ponieważ, różnice w wartościach współczynnika lepkości między olejem napędowym, a roztworami estrów w przedziale temperatur od 25°C do 60°C, nie są zbyt duże, aby znacząco wpływały na przepływ paliwa.

Napięcie powierzchniowe i zwilżalność

Wpływ na smarność paliw ma zdolność do tworzenia na granicy faz warstwy adsorpcyjnej. W warunkach tarcia jest ona podstawą do tworzenia filmu smarnego, który wpływa na obniżenie oporów ruchu i zużycia. O stężeniu składników roztworu w warstwie powierzchniowej decyduje aktywność powierzchniowa rozważanych związków, której miarą może być napięcie powierzchniowe.

Na Rys. 17 przedstawiono zależność napięcia powierzchniowego (σ) od stężenia roztworów (c) estrów metylowych kwasów tłuszczowych pochodzących z różnych olejów roślinnych w oleju napędowym. Pomiar prowadzono metodą pęcherzykową.



Rys. 17 Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych pochodzących z różnych olejów roślinnych w oleju napędowym. Metoda pęcherzykowa. Temperatura 23°C.

Wyniki pomiarów są odniesione do oleju napędowego, który charakteryzuje się względnie niskim napięciem powierzchniowym ($24 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$). Wprowadzenie do ON estru otrzymanego z oleju słonecznikowego a szczególnie rzepakowego, zmniejsza napięcie powierzchniowe już od najmniejszego stężenia (5%) i obserwowane zmiany mają w przybliżeniu charakter liniowy. Odmienne zachowują się 3 pozostałe rodzaje estrów. Dla stężenia dodatku równego 5%, napięcie

powierzchniowe rośnie, w odniesieniu do oleju napędowego, a następnie prawie liniowo maleje. Roztwory FAME z oleju: lnianego, rycynowego i sojowego wykazują wartości (σ), większe niż dla oleju napędowego, odpowiednio przy stężeniach: 10, 15, 20 %. Napięcia powierzchniowe, 30% roztworów FAME z oleju: rzepakowego, sojowego, słonecznikowego, rycynowego i lnianego, przyjmują odpowiednio wartości: 16, 22, 18, 19, 20 mN · m⁻¹.

Biorąc pod uwagę budowę estrów, należało spodziewać się ich większej aktywności z roztworów, niż oleju napędowego. Tymczasem dla 3 estrów, przy niskich stężeniach, napięcie powierzchniowe ich roztworów rośnie. Graniczne stężenie, przy którym wartość σ roztworów jest mniejsza niż 24 mN · m⁻¹, jest różne dla każdego z tych estrów. Obserwacje te świadczą, że o zdolnościach adsorpcyjnych nie decyduje wyłącznie obecność aktywnej grupy estrowej, zdolnej do oddziaływania z powierzchnią, ale także oddziaływania międzycząsteczkowe między składnikami roztworu a rozpuszczalnikiem. Są to dwie przeciwstawne tendencje, a o napięciu powierzchniowym decyduje efekt wypadkowy. Tezę tą potwierdzają także, obserwowane dla wszystkich estrów, wzrosty wartości σ przy wzroście stężenia od 30% do 100%. Jest to ewidentny wpływ oddziaływań między cząsteczkami estrów w cieczy, które stają się konkurencyjne do oddziaływań estrów z powierzchnią. Na różnice, między estrami i roztworami estrów, może mieć wpływ udział poszczególnych reszt kwasowych o różnych długościach łańcuchów, obecność wiązań nienasyconych i grupy hydroksylowej (Tabela 14).

Pomiarów kąta zwilżania powierzchni stali, przez roztwory estrów metylowych w oleju napędowym, dokonywano metodą „siedzącej” kropli. Nie można było dokonać pomiaru kąta zwilżania, ponieważ krople zbyt szybko rozpląwały się po powierzchni. Zarówno olej napędowy jak i jego roztwory charakteryzowały się bardzo dobrą zwilżalnością powierzchni stali.

Temperatura zablokowania zimnego filtra

Głównym problemem związanym ze stosowaniem estrów i ich roztworów w oleju napędowym jest ich lepkość w temperaturach ujemnych, która może zdecydowanie utrudniać przepływ paliwa. Dlatego też wykonano badania, które miały na celu wyznaczenie temperatury zablokowania zimnego filtra.

Zachowanie się paliw w niskich temperaturach może być określane przez pomiar temperatury zablokowania zimnego filtra (t_z). Do badań wytypowano następujące próbki paliw: czyste estry metylowe, 30% roztwory estrów metylowych w oleju napędowym oraz olej napędowy. Wyniki oznaczeń zestawiono w tabeli 18. Wynik końcowy jest średnią arytmetyczną z trzech oznaczeń.

Tabela 18 Oznaczenie temperatury zablokowania zimnego filtra wg PN-EN 116 (CFPP - Cold Filter Plugging Point), Aparat Walter Herzog HCP 842

Paliwo	Temperatura zablokowania zimnego filtra [$^{\circ}\text{C}$]
ON	-10 ± 1
30% FAME z oleju rzepakowego w ON	-10 ± 1
30% FAME z oleju słonecznikowego w ON	-9 ± 1
30% FAME z oleju sojowego w ON	-10 ± 1
30% FAME z oleju rycynowego w ON	-10 ± 1
30% FAME oleju lnianego w ON	-11 ± 1
100% FAME z oleju rzepakowego	-5 ± 1
100% FAME z oleju słonecznikowego	-2 ± 1
100% FAME z oleju sojowego	-4 ± 1
100% FAME z oleju rycynowego	$+17 \pm 1^*$
100% FAME z oleju lnianego	-12 ± 1

*pomiar niemożliwy do wykonania ze względu na zbyt wysoką lepkość paliwa.

Olej napędowy powoduje zablokowanie zimnego filtra w temperaturze -10°C . Dla czystych estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) wartości t_z mieszczą się w przedziale od -2 do -5°C . Wyjątek stanowi FAME z oleju lnianego, dla którego temperatura t_z dochodzi nawet do -12°C . Właściwości te zawdzięcza obecności 3 wiązań podwójnych w łańcuchach alkilowych. Natomiast zbyt wysoka lepkość FAME z oleju rycynowego, już w temperaturze 17°C , uniemożliwiła pomiar, ponieważ nastąpiło mechaniczne zatrzymanie wskazań przyrządu. Dlatego te estry praktycznie nie powinny znaleźć zastosowania jako biopaliwa.

Dla 30 % roztworów FAME w oleju napędowym temperatura zablokowania zimnego filtra oscyluje w zakresie od -9 do -11°C , a zmierzone wartości mieszczą się w granicach błędów. Stwierdzono, więc, że 30 % udział estrów metylowych, nie wpływa, lub wpływa w niewielkim stopniu, na zmianę wartości temperatury zablokowania zimnego filtra, w odniesieniu do oleju napędowego.

Reasumując, z przeprowadzonych badań wynika, że wprowadzenie estrów metylowych kwasów tłuszczowych do oleju napędowego, do stężenia 30%, praktycznie nie zmienia temperatury zablokowania zimnego filtra. W oparciu o to stwierdzenie nie ma przeciwwskazań do stosowania 30% estrów w oleju napędowym jako paliw w warunkach zimowych.

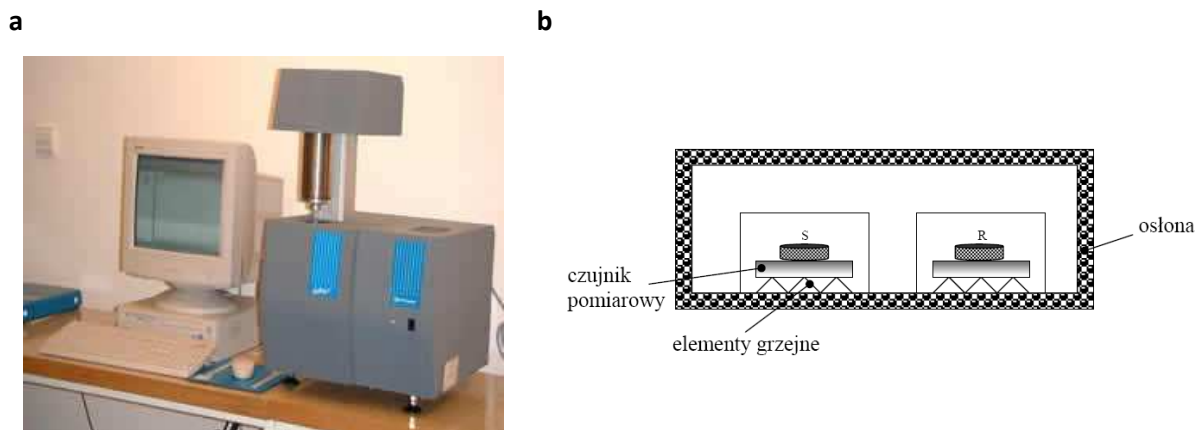
Próba interpretacji tych wyników może być oparta na analizie oddziaływań międzycząsteczkowych w roztworach. Do stężenia 30% rozpuszczalność estrów jest dobra i brak jest znaczącego udziału oddziaływań między cząsteczkami estrów. Potwierdzeniem tej tezy są porównywalne wartości temperatur t_z dla roztworów dwóch estrów o zdecydowanie odmiennych właściwościach: estru z oleju rycynowego i lnianego. Oddziaływania między cząsteczkami estru

z oleju rycynowego są względnie duże, głównie ze względu na obecność grupy hydroksylowej. Estry z oleju lnianego cechuje niska temperatura zablokowania filtra, co nie ma większego przełożenia na temperaturę t_z , jego 30% roztworu.

Odporność termooksydacyjna (DSC)

Oleje roślinne i ich pochodne mają skłonność do utlenienia szczególnie w podwyższonych temperaturach, co może znacząco pogarszać ich jakość. Dlatego też w produktach, które zawierają oleje i ich pochodne stosuje się antyoksydanty [113]. Także estry metylowe kwasów tłuszczowych, jako biopaliwo i dodatki do oleju napędowego, mogą mieć obniżoną odporność termooksydacyjną.

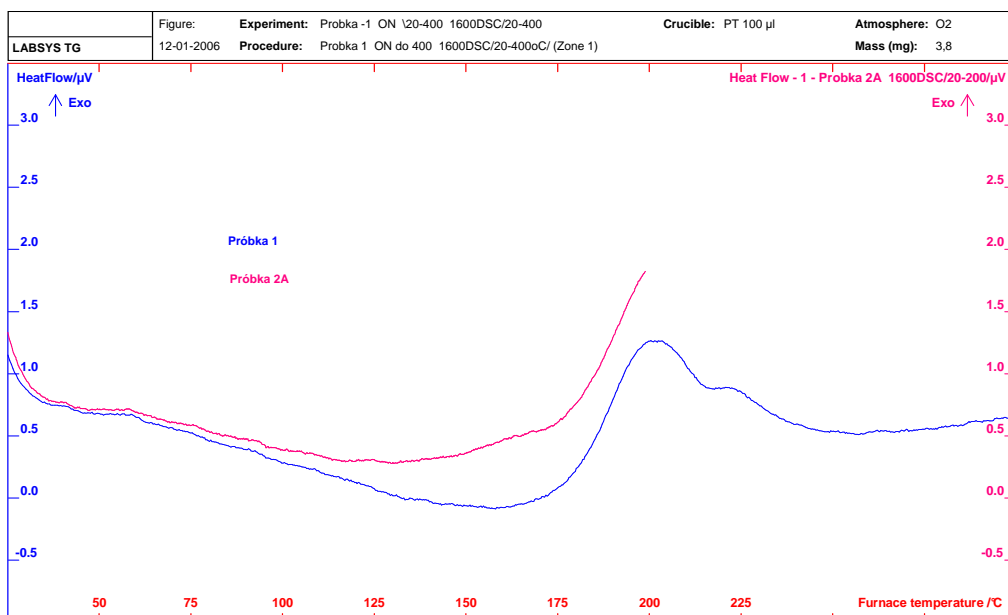
Jedną z metod oceny jest różnicowa kalorymetria skaningowa (Differential Scanning Calorimetry – DSC). Jest to względnie prosta i szybka metoda i może być dobrą alternatywą do innych metod analitycznych wykorzystywanych do oceny procesów starzenia. Do jej zalet można zaliczyć: małe ilości próbki użytej do badań – rzędu miligramów, szybkość uzyskania wyników w porównaniu z innymi metodami oceny procesów starzenia, czułość przyrządu, określana przez minimalną, mierzalną wartość efektu cieplnego. Pomiaru wykonano w Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu za pomocą kalorymetru DSC typu SETARAM LAB System TG DSC, który przedstawiono na Rys. 18.



Rys. 18 Kalorymetr typu przepływ ciepła - a, schemat komory pomiarowej DSC z kompensacją mocy - b, S – próbka badana, R- próbka odniesienia. SETARAM LAB System TG DSC.

Stosowano następujące warunki pomiarowe: masa próbki 3-4 g, szybkość narostu temperatury 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, szybkość przepływu tlenu 50 ml/min. Próbkę były umieszczone w tyglach platynowych, otwartych, przewidywany zakres temperatur od 20 $^{\circ}\text{C}$ do 200 $^{\circ}\text{C}$. Miarą właściwości termooksydacyjnych jest czas początku utleniania (t_{pu}). Jest on wynikiem ekstrapolacji fragmentu krzywej kalorymetrycznej. Wyższej wartości t_{pu} odpowiada wyższa odporność na utlenianie.

Przykładową krzywą kalorymetryczną dla oleju napędowego (próbka 1) i FAME z oleju rzepakowego (próbka 2A) przedstawiono na Rys. 19.



Rys. 19 Krzywe kalorymetryczne oleju napędowego (próbka 1) i estrów metylowych z oleju rzepakowego (próbka 2A) w funkcji temperatury. Szybkość nagrzewania 5 °/min., przepływ tlenu 60 ml/min., temp. 20-200°C, masa próbki 3-4 mg, Seteram Labsys TMTG-DTA/DSC.

Zbiór wartości temperatur początku utleniania (t_{pu}) w zależności od badanego medium, przedstawia Tabela 19.

Tabela 19 Zdolność termooksydacyjna estrów i ich roztworów. Pomiar kalorymetryczny(DSC), szybkość nagrzewania 5 °/min., przepływ tlenu 60 ml/min., temp. 20-200°C, masa próbki 3-4 mg, Seteram Labsys TMTG-DTA/DSC.

Substancja smarowa	Temperatura początku utleniania t_{pu} [°C]
ON	154±1
FAME z oleju rzepakowego	123±1
FAME z oleju słonecznikowego	120±1
FAME z oleju sojowego	132±1
FAME z oleju rycynowego	124±1
FAME z oleju lnianego	130±1
10% FAME z oleju rzepakowego w ON	163±1
10% FAME z oleju słonecznikowego w ON	142±1
10%EMKT z oleju sojowego w ON	168±1
10% FAME z oleju rycynowego w ON	145±1
10% FAME z oleju lnianego w ON	156±1

Wyznaczone temperatury początku utleniania dla oleju napędowego i estrów metylowych kwasów tłuszczowych z 5 różnych olejów są zgodne z oczekiwaniami. Olej napędowy ma największe wartości t_{pu} , ponieważ jest on bardziej odporny na utlenianie. Porównywalne wartości mają estry z oleju sojowego i lnianego i są one ok. 15% niższe niż oleju napędowego. Podczas gdy pochodne pozostałych 3 estrów przyjmują wartości mniejsze o ok. 20% (Tabela 19).

Bardziej korzystne właściwości termooksydacyjne w stosunku do estrów wykazują ich 10% roztwory w oleju napędowym. Dla trzech roztworów wartości t_{pu} są wyższe, niż dla oleju napędowego, a największą wartość przyjmuje roztwór estru z olejem sojowym. Jest ona większa o ok. 10% niż dla oleju napędowego. Najmniejsze wartości t_{pu} przyjmują roztwory estrów z olejem słonecznikowym i rycynowym, które są jednak tylko kilka procent niższe, niż dla oleju napędowego.

W oparciu o uzyskane wyniki można twierdzić, że podatność estrów na utlenianie jest większa niż ich roztworów. Wartości t_{pu} dla roztworów są porównywalne do otrzymanych dla oleju napędowego. Analiza wyników wszystkich kompozycji estrów i ich roztworów w oleju napędowym wskazuje, że istnieje możliwość zoptymalizowania składu biopaliw zawierających FAME ze względu na ich właściwości termooksydacyjne.

7.2 Ocena jakości biopaliw ze względu na ich właściwości tribologiczne.

Jedną z głównych cech jakościowych oleju napędowego, która ma zasadniczy wpływ na właściwe i bezawaryjne funkcjonowanie instalacji paliwowej jest jego smarność. Smarność z punktu widzenia tribologii jest cechą zespołową substancji smarującej oraz powierzchni smarowanej i określa się ją jako zdolność do wytworzenia trwałej warstwy smarnej (granicznej) na powierzchni trących materiałów w wyniku adsorpcji. Olej napędowy jest nośnikiem energii stosowanym w silnikach z zapłonem samoczynnym, pełni również rolę środka smarowego. Zanim zostanie on spalony, musi przebyć drogę od zbiornika, poprzez pompę wtryskową, wtryskiwacze aż do cylindra. Pompa wtryskowa, niezależnie od rodzaju i typu oraz wtryskiwacz zawierają precyzyjne elementy przetłaczające paliwo przy wysokim jego ciśnieniu i jednocześnie są smarowane tym paliwem. Niewystarczająca smarność paliwa może, więc prowadzić do przyspieszonego zużycia pomp i wtryskiwaczy, a w niektórych przypadkach nawet niesprawności całego układu zasilania, a także wzrostu emisji substancji szkodliwych z układu wydechowego [112].

Ocenę jakości biopaliw rozpatrywano głównie w aspekcie ich smarności. Analizowano wpływ rodzaju i stężenia estrów metylowych (FAME) na opory ruchu i zużycie. W tym celu przeprowadzono szereg testów tribologicznych przy użyciu różnych tribotesterów (T02, T-11, HFRR). Po wykonanych testach dokonano analizy zużycia wykorzystując profilometrię, mikroanalizę rentgenowską i mikroskopię sił atomowych (AFM). Metodyki badawcze przedstawiono w rozdz. 6.2.

Wpływ rodzaju i stężenia biokomponentu na opory ruchu i zużycie (Tester T02)

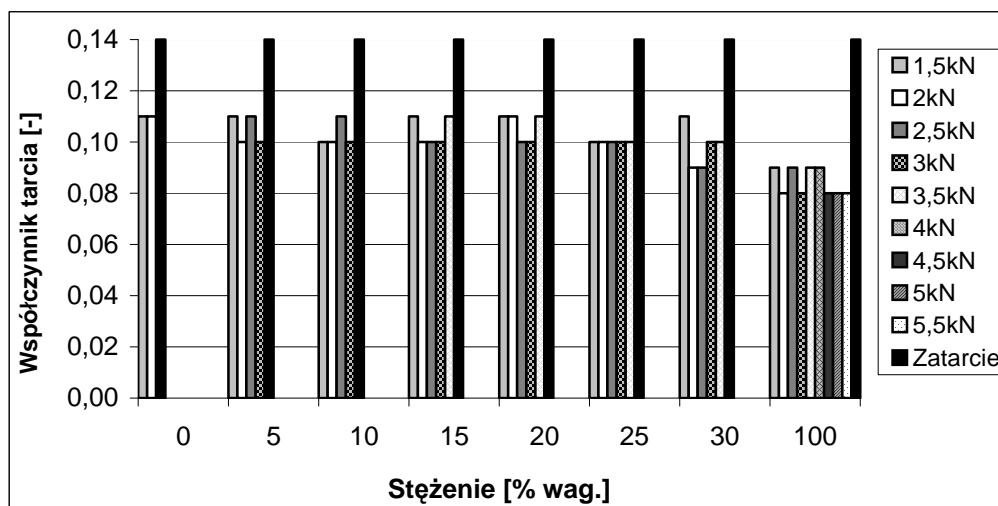
W celu oceny oporów ruchu i zużycia w obecności roztworów FAME w oleju napędowym wykorzystywano aparat czterokulowy wyprodukowany w Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu (urządzenie zgodne z PN-76/C-04147). Wykonano trzy rodzaje testów: 900-sekundowe, przy stałym obciążeniu, jedno i trzygodzinne przy stałym obciążeniu oraz przeciwwzartarciowe z liniowo narastającym obciążeniem.

- *900-sekundowe testy przy stałym obciążeniu*

Testy przy stałym obciążeniu wykonano dla roztworów FAME w oleju napędowym dla stężeń z przedziału od 0 do 100% i różnych obciążeń od 1,5 kN aż do wystąpienia zatarcia (obciążenie P_z). Czas trwania testów wynosił 900 sekund, a wielkościami mierzonymi były: współczynnik tarcia i średnica skazy. Zgodnie z przyjętą konwencją będą prezentowane wyniki dla poszczególnych estrów i będą one odniesione do oleju napędowego jako bazy.

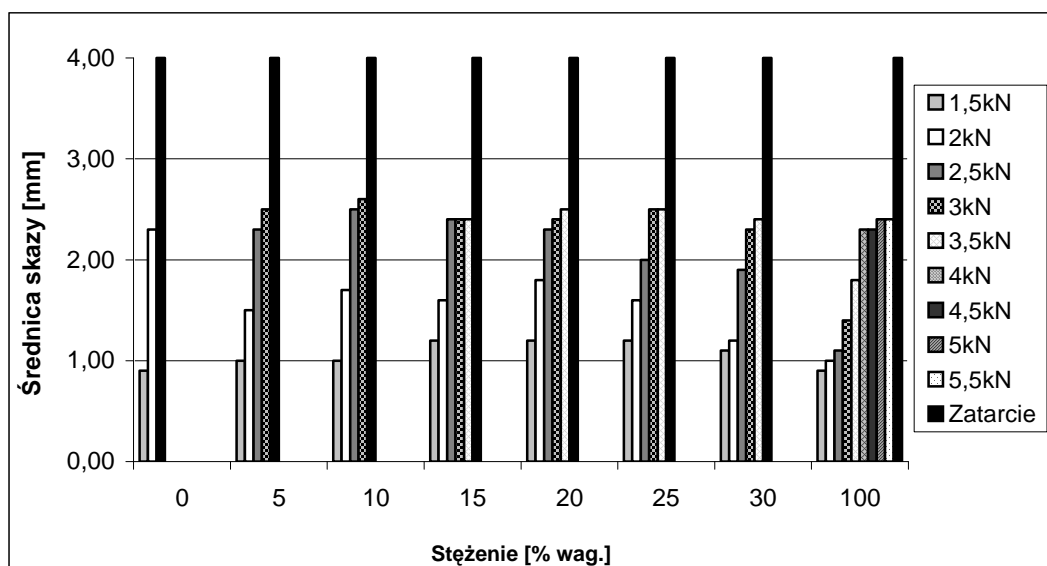
Olej napędowy wykazuje względnie niski współczynnik tarcia (0,11), który dla dwóch obciążeń 1,5 i 2,0 kN nie ulega zmianie (Rys. 20). Natomiast średnica skazy, przy wzroście obciążenia, wzrasta ponad 2,5- krotnie. Powyżej 2,0 kN następuje zatarcie (Rys. 21).

Wprowadzenie estrów z oleju rzepakowego, jako dodatków, wpływa zdecydowanie na wzrost obciążenia, przy którym następuje zatarcie (Rys. 20). Roztwory 5 i 10% ulegają zatarciu od obciążenia 3,5 kN; 15, 20, 25, 30% od 4 kN a 100% od 6 kN. Interesującym jest spostrzeżenie, że praktycznie brak jest wpływu stężenia i obciążenia na opory ruchu (Rys. 20). Współczynnik tarcia przyjmuje wartości porównywalne do otrzymanych dla oleju napędowego. Nieco mniejsze wartości μ odnotowano dla 100% roztworów, ale i one mieszczą się w granicach błędu. Należy sądzić, że aż do wystąpienia zatarcia utrzymuje się film smarny, który zapewnia warunki zbliżone do tarcia granicznego.



Rys. 20 Zależność współczynnika tarcia od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju rzepakowego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr/min, czas testu 900 s.

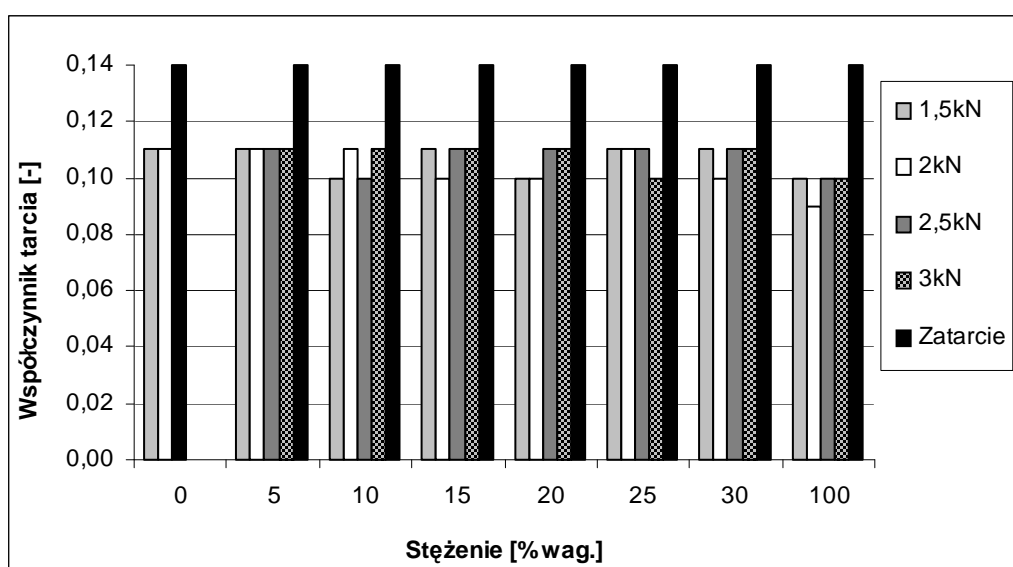
Natomiast średnica skazy rośnie wraz ze wzrostem obciążenia dla wszystkich stężeń (Rys. 21). Najmniejsze wartości uzyskano dla obciążenia 1,5 kN i są one dla wszystkich stężeń porównywalne, a średnia wartość wynosi 1,1 mm. Szczególnie szybko wzrasta zużycie dla obciążeń poprzedzających zatarcie, dla których przyjmuje wartość średnią $d = 2,4 \pm 0,1$ mm. Są to wartości porównywalne z wartością d dla oleju napędowego przy obciążeniu 2,0 kN.



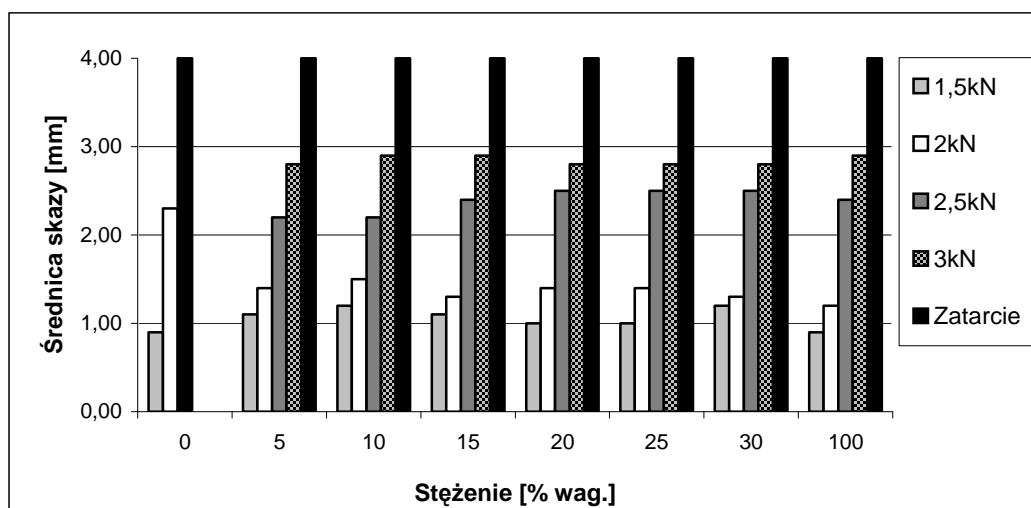
Rys. 21 Zależność średnicy skazy od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju rzepakowego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr/min, czas testu 900 s.

Charakterystyki roztworów FAME z oleju sojowego i rzepakowego w oleju napędowym są zbliżone. Współczynnik tarcia jest w granicach błędu stały i wynosi średnio ok. 0,11 (Rys. 22),

a średnica śladu zużycia, dla roztworów o różnych stężeniach, rośnie wraz ze wzrostem obciążenia (Rys. 23). Dla obciążenia poprzedzającego zatarcie (3,0 kN) wynosi ona ok. 2,9 mm i jest o ok. 20% niższa w porównaniu do roztworów FAME z oleju rzepakowego. Obciążenie, przy którym występuje zatarcie jest dla wszystkich roztworów jednakowe i wynosi 3,5 kN.

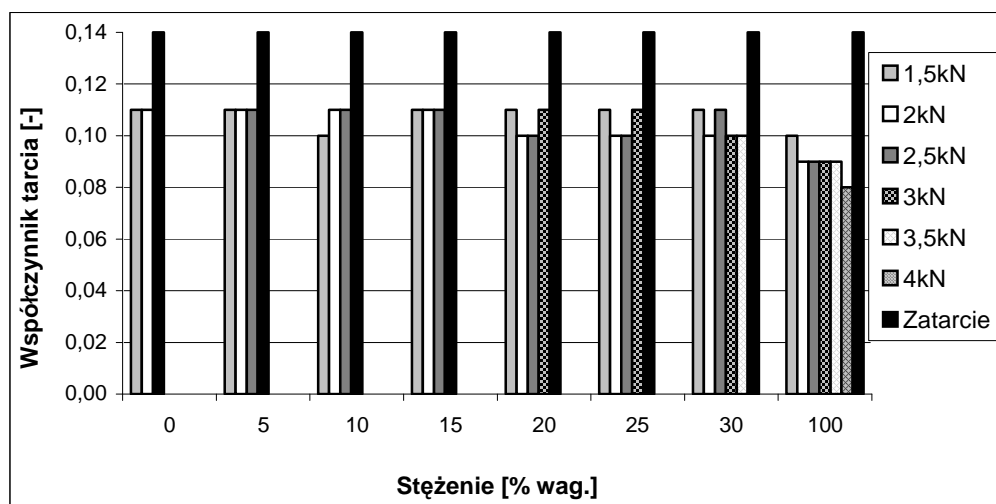


Rys. 22 Zależność współczynnika tarcia od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju sojowego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeczona 500 obr/min, czas testu 900 s.

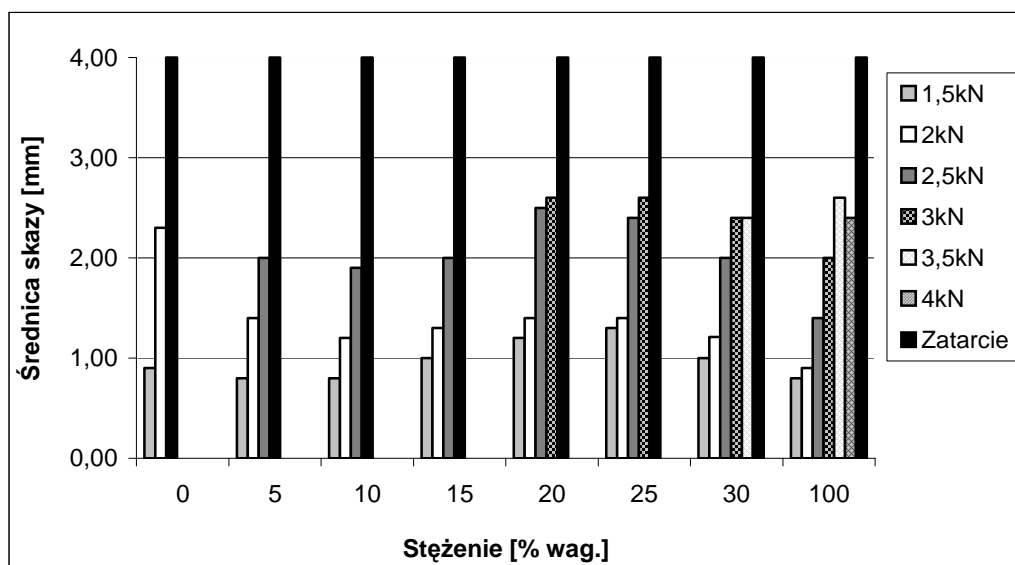


Rys. 23 Zależność średnicy skazy od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju sojowego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeczona 500 obr/min, czas testu 900 s.

Roztwory FAME z oleju słonecznikowego wykazują porównywalne, w granicach błędu, wartości współczynnika tarcia (0,10), które nie zależą od stężenia oraz nacisku (Rys. 24). Nieco niższe wartości μ wyznaczono dla 100% roztworów, które wykraczają tylko o 0,01 poza granicę błędu. Uzyskane rezultaty są porównywalne do wcześniej omawianych roztworów estrów. Natomiast średnica skazy wydaje się być najniższa, w porównaniu z innymi badanymi układami, z wyjątkiem roztworów z FAME z oleju rzepakowego. Dla obciążeń poprzedzających zatarcie (3,0; 3,5; 4,0 kN) wartości d są porównywalne, a ich średnia arytmetyczna wynosi ok. 2,5 mm (Rys. 25). Obciążenie zatarcia wzrasta wraz ze stężeniem i dla 100% roztworów wynosi 4,5 kN. Jest ono niższe tylko od wyznaczonego dla 100% roztworów FAME z oleju rzepakowego.

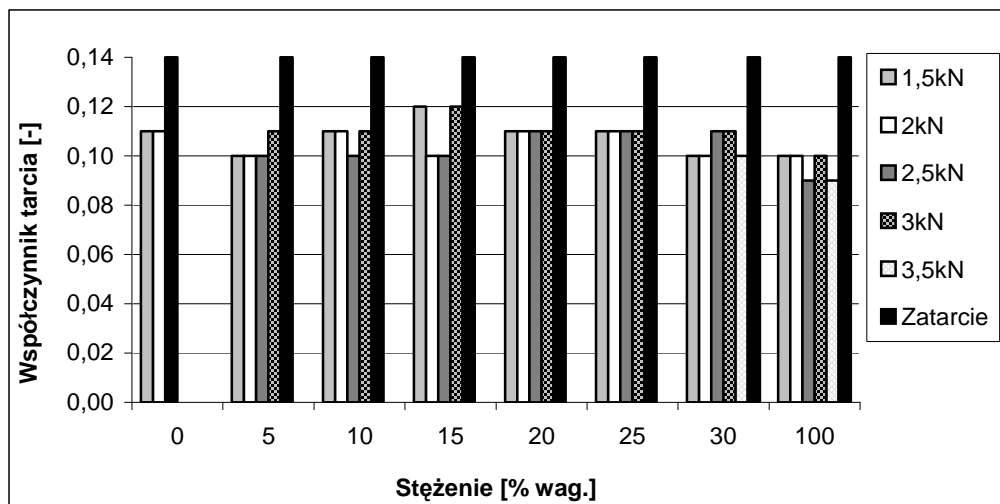


Rys. 24 Zależność współczynnika tarcia od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju słonecznikowego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr/min, czas testu 900 s.

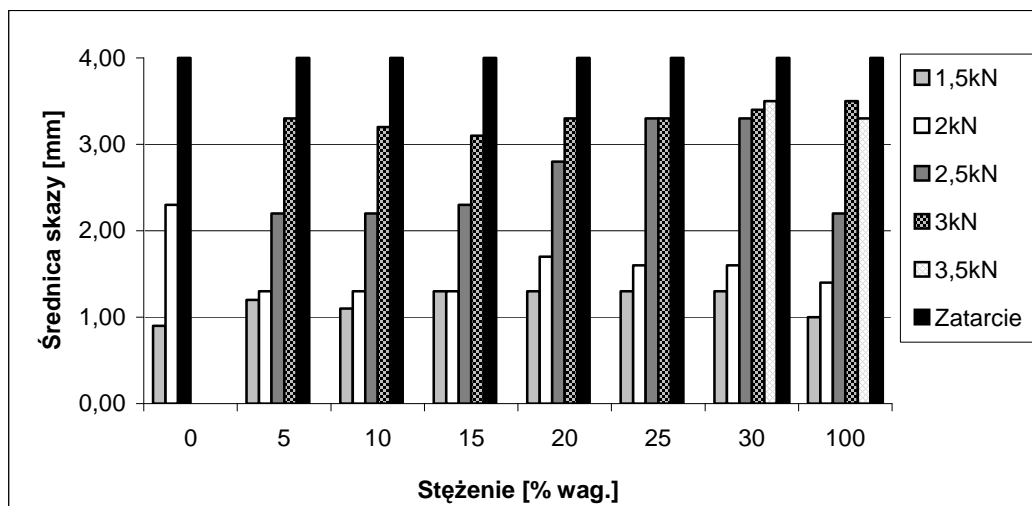


Rys. 25 Zależność średnicy skazy od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju słonecznikowego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr/min, czas testu 900 s.

Roztwory estrów z oleju rycynowego zacierają się już przy obciążeniu 3,5 kN z wyjątkiem 100% roztworu. Współczynnik tarcia przyjmuje wartość ok. 0,11 a średnica skazy dla obciążeń poprzedzających zatarcie jest względnie duża i wynosi średnio 3,3 mm (Rys. 26, Rys. 27).



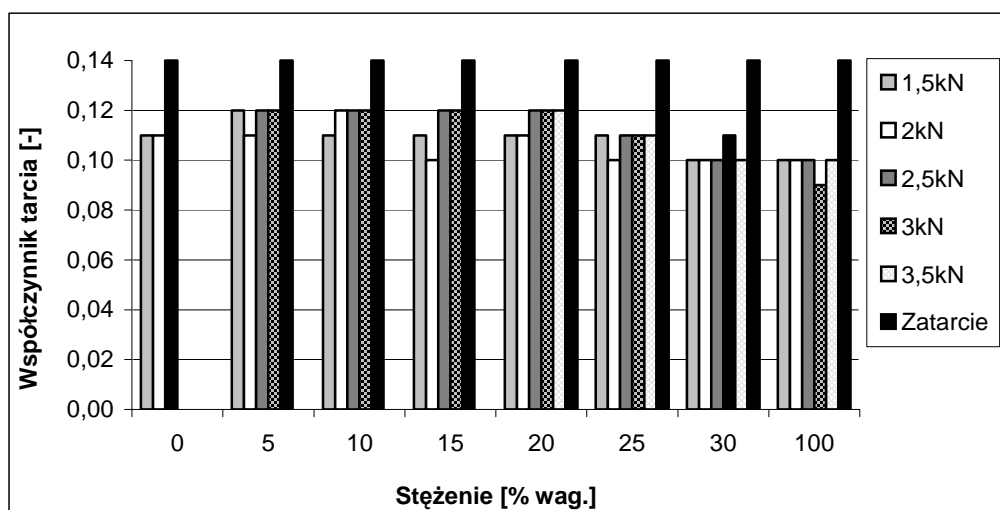
Rys. 26 Zależność współczynnika tarcia od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju rycynowego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr/min, czas testu 900 s.



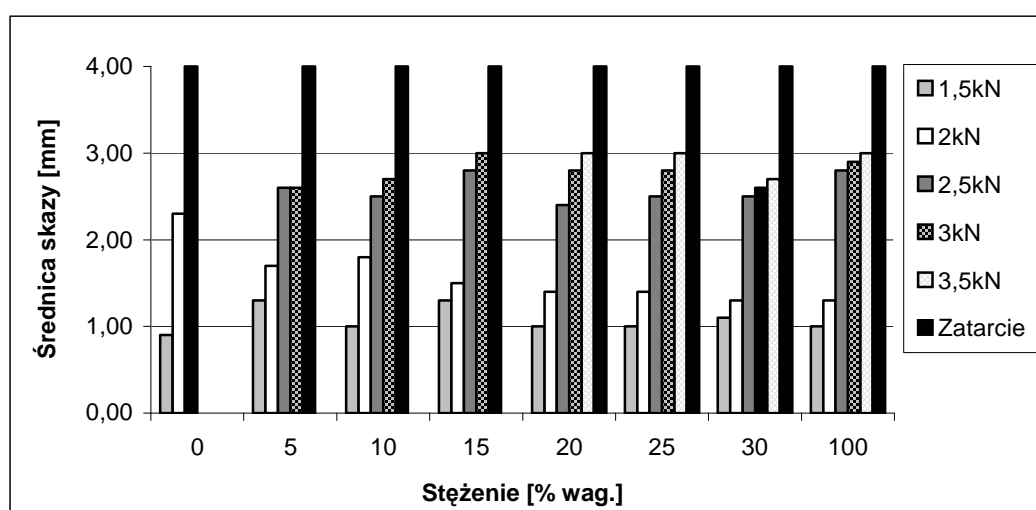
Rys. 27 Zależność średnicy skazy od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju rycynowego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr/min, czas testu 900 s.

Względnie dobre charakterystyki wykazują roztwory FAME z oleju lnianego (Rys. 28, 29) Roztwory o stężeniach 20, 25, 30 i 100% nie wykazują zatarcia przy obciążeniu 3,5 kN (Rys. 28).

Opory ruchu są porównywalne z innymi badanymi układami (ok. 0,11), a największe średnice skazy występują przed zatarciem i są one dla różnych stężeń porównywalne (ok. 2,8 mm).



Rys. 28 Zależność współczynnika tarcia od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju lnianego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr/min, czas testu 900 s.



Rys. 29 Zależność średnicy skazy od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju lnianego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr/min, czas testu 900 s.

Charakterystyczną cechą roztworów estrów w oleju napędowym i oleju napędowego jest stały, niezależny od obciążenia, stężenia i rodzaju estru, współczynnik tarcia. Przyjmuje on wartości $0,11 \pm 0,01$ dla obciążeń, przy których nie występuje zatarcie. Wyniki te świadczą o tworzeniu się, w warunkach tarcia, filmu smarnego, który warunkuje względnie niskie opory ruchu. Dla oleju napędowego ulega on przerwaniu dla obciążeń powyżej 2 kN, po którym

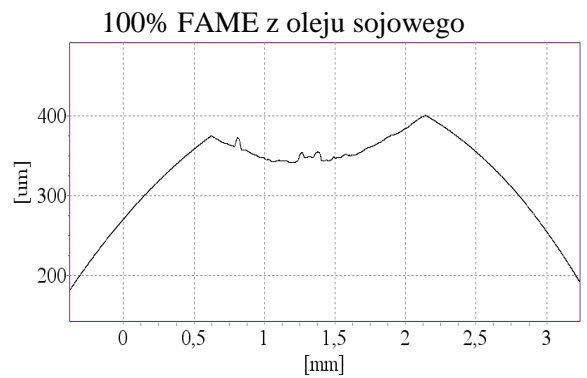
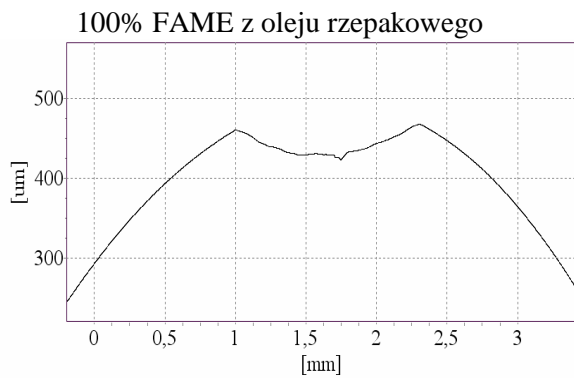
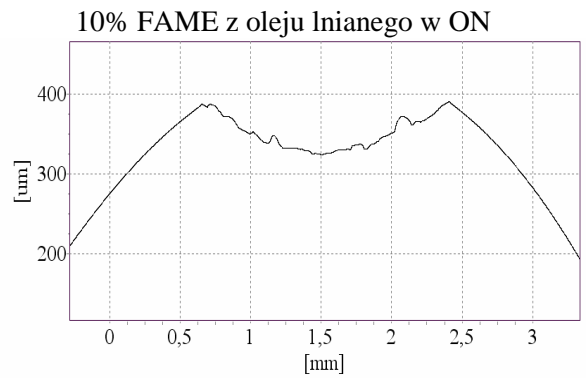
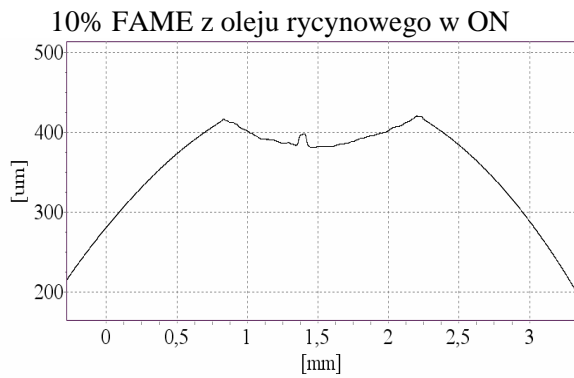
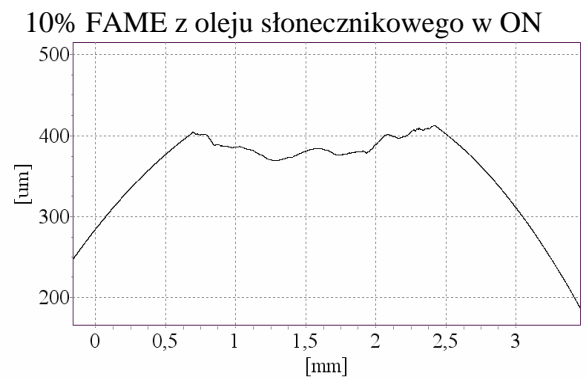
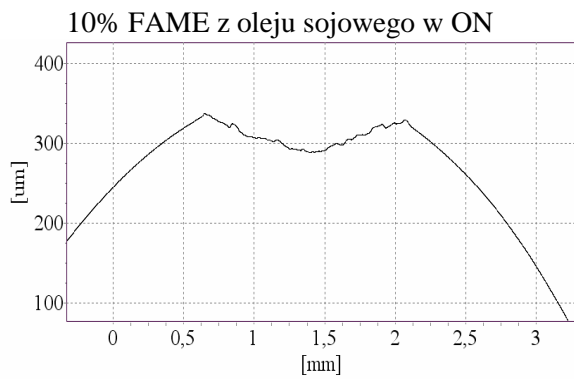
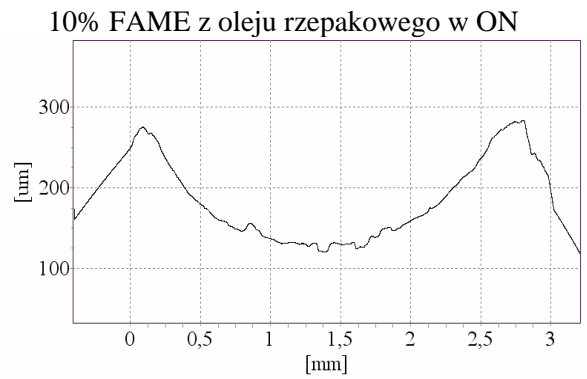
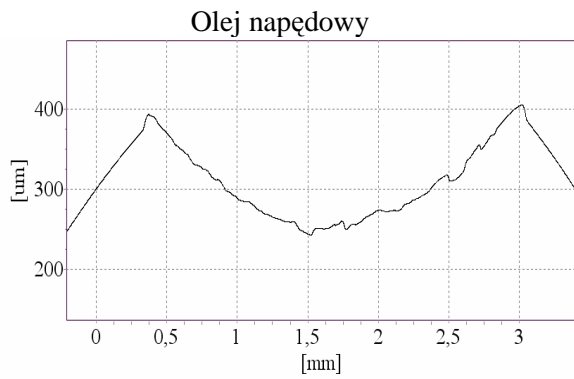
następuje zatarcie. W porównaniu z olejem napędowym roztwory estrów wykazują wyższą odporność na zatarcie. Należy sądzić, że z udziałem estrów, które wykazują wyższą aktywność powierzchniową niż olej napędowy, tworzy się bardziej trwały film smarny. Charakteryzuje się on większą zdolnością do przenoszenia obciążeń. Obciążenie, przy którym następuje zatarcie (P_z), zależy od stężenia i rodzaju estrów. Dla większości badanych układów największe wartości P_z odnotowano dla 100% roztworów. Wyjątek stanowią roztwory FAME z oleju sojowego, które ulegają zatarciu przy 3,5 kN, oprócz 5% roztworu, który zaciera się przy 2,5 kN. Ze względów aplikacyjnych najkorzystniejsze charakterystyki wykazują roztwory estrów otrzymywane z oleju rzepakowego, a następnie lnianego (Rys. 20, 21, 28, 29).

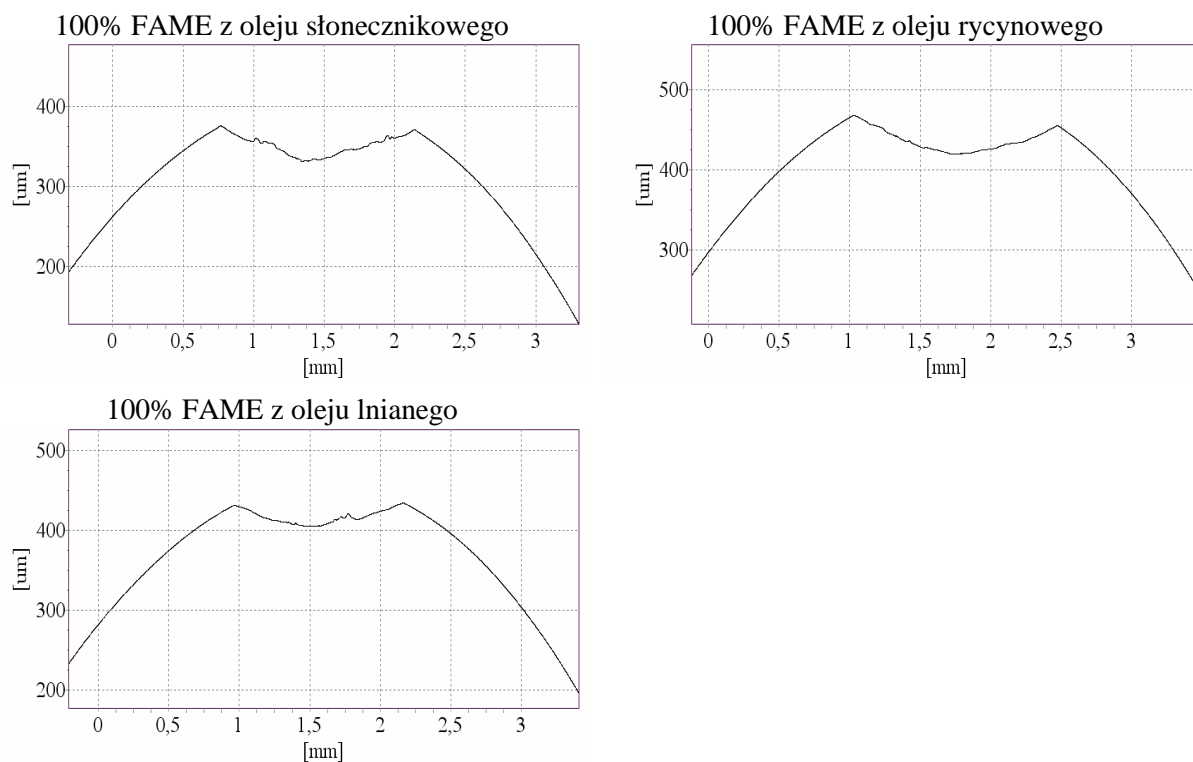
Właściwości tribologiczne roztworów, w tym zużycie, można odnieść do oleju napędowego tylko dla dwóch obciążeń 1,5 i 2,0 kN. Dla 1,5 kN zużycie w obecności estrów jest większe od zmierzonych dla oleju napędowego i maksymalne różnice dochodzą nawet do 40%. Relacje ulegają radykalnej zmianie już przy 2,0 kN, dla których średnica skazy roztworów zmniejsza się nawet 2,5-krotnie względem oleju napędowego. Przy maksymalnych obciążeniach, przy których nie następuje zatarcie, dla konkretnych stężeń, najniższe właściwości przeciwzużyciowe mają roztwory FAME z oleju rzepakowego ($d=2,4$ mm) i słonecznikowego ($d = 2,5$ mm), a najwyższe z oleju rycynowego ($d = 3,3$ mm).

W konkluzji można stwierdzić, że estry jako dodatki do oleju napędowego charakteryzują się względnie niskimi oporami ruchu, zużyciem, a także zwiększają obciążenie, przy którym następuje zatarcie.

Badania profilometryczne

Po testach przy stałym obciążeniu dokonano pomiaru chropowatości powierzchni śladu zużycia oraz porównano profile skaz kulek. Pomiary wykonano dla oleju napędowego, „czystych” estrów metylowych oraz ich 10% roztworów w ON. Uzyskane wyniki zestawiono na Rys. 30 i w tabeli 20.





Rys. 30 Profile kulek po 900-sekundowych testach na aparacie czterokulowym przy obciążeniu 2 kN. Profilometr (TopoL50).

Analizując wykresy profili skaz kulek stwierdzono, że czyste estry wykazują trzykrotnie mniejsze zużycie w porównaniu do oleju napędowego. Najmniejszą głębokość skazy ok. 30 µm zaobserwowano dla FAME z oleju lnianego. Dla pozostałych estrów metylowych głębokość skazy utrzymuje się na poziomie 50 µm. W przypadku 10% roztworów zużycie zmniejsza się około dwukrotnie w stosunku do oleju napędowego wyniki te potwierdzają tendencję zmian przedstawioną w Tabeli 20.

Tabela 20 Chropowatość powierzchni poddanej tarcii i referencyjnej, nie poddanej tarcii. Tester T02, 2 kN, 500 rpm, 900 s. Profilometr Topo L50.

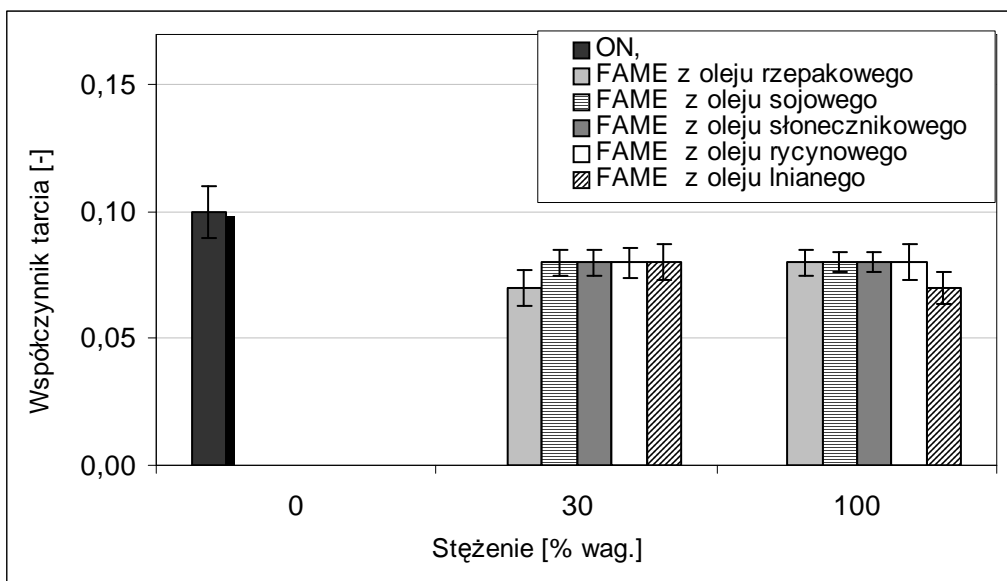
Substancja smarowa	Chropowatość R_a [μm]
Powierzchnia przed tarcii	0,15
Czysty ON	0,36
10% roztwory FAME w ON	
Rzepakowy	0,34
Sojowy	0,40
Słonecznikowy	0,31
Rycynowy	0,30
Lniany	0,42
100% FAME	
Rzepakowy	0,25
Sojowy	0,25
Słonecznikowy	0,22
Rycynowy	0,22
Lniany	0,19

Przy interpretacji oporów ruchu, jako czynnik wpływający na wartości μ , dla czystych estrów, można podać zmniejszenie chropowatości powierzchni. Dla 10% roztworów FAME, jako substancji smarowych, wartości R_a są zbliżone do oleju napędowego i mieszczą się w granicach od 0,30 do 0,42 μm . Natomiast w przypadku czystych estrów metylowych kwasów tłuszczowych chropowatość powierzchni jest około dwukrotnie mniejsza niż zmierzona w oleju napędowym (Tabela 20).

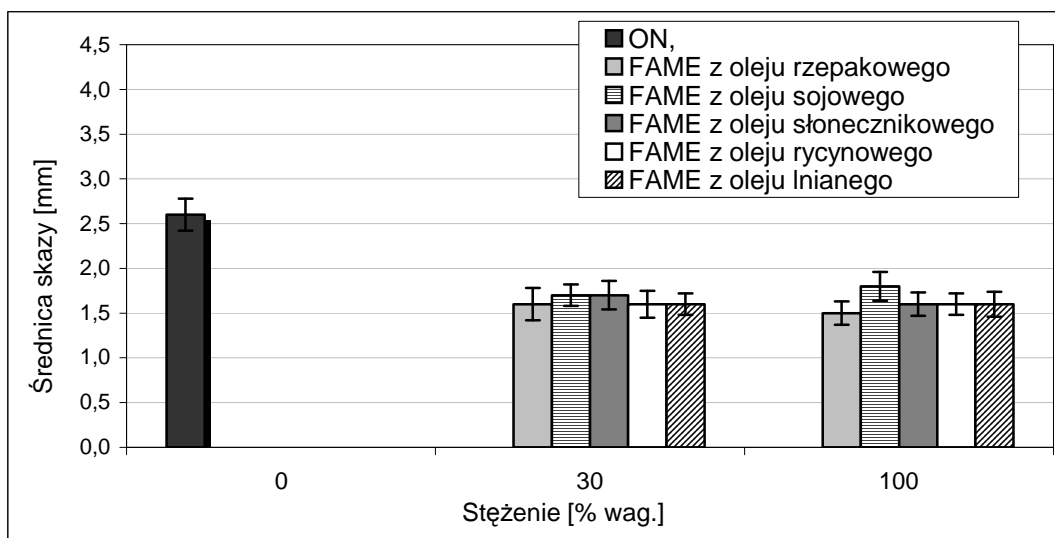
- *Testy jednogodzinne i trzygodzinne przy stałym obciążeniu 2kN*

Testy jedno i trzygodzinne miały na celu prześledzenie zmian składu roztworów w dłuższych przedziałach czasu tarcia. Można, bowiem sądzić, że obniżeniu zużycia w obecności estrów, mogą towarzyszyć reakcje chemiczne, a produkty przemian tribochemicznych, mogą mieć wpływ na warunki tarcia.

Testy tribologiczne przeprowadzono przy obciążeniu 2 kN, przy którym olej napędowy nie uległ zatarciu. Współczynniki tarcia przedstawione na rysunkach Rys. 31, 33 są uśrednionymi wartościami w odpowiednich przedziałach czasowych (1 godzina i 3 godziny) i z trzech niezależnych serii pomiarowych. Po zakończonym eksperymencie została zmierzona średnica śladu zużycia, a wartości średnie z trzech pomiarów podane zostały na rysunkach Rys. 32, 34.



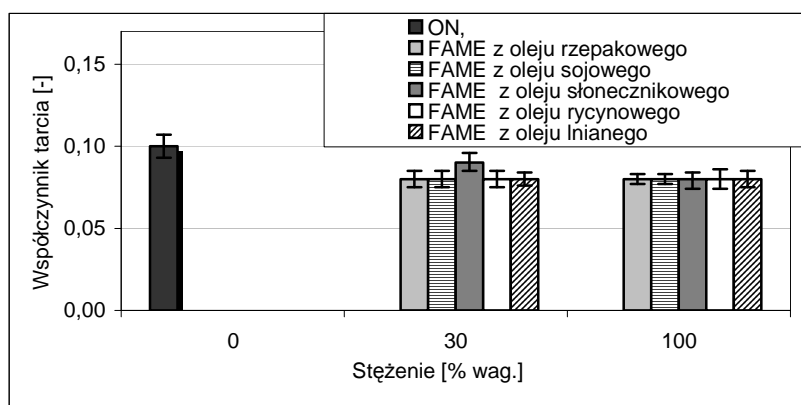
Rys. 31 Zależność współczynnika tarcia od stężenia i rodzaju estrów metylowych kwasów tłuszczowych w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min., czas testu 3 600 s.



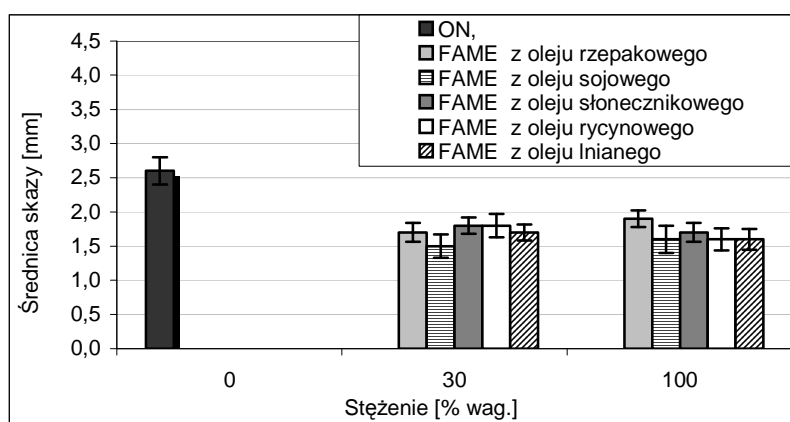
Rys. 32 Zależność średnicy skazy od stężenia i rodzaju estrów metylowych kwasów tłuszczowych w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), obciążenie 2kN, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min., czas testu 3 600 s.

Wartość współczynnika tarcia, w porównaniu do 900-sekundowych testów, w środowisku oleju napędowego, praktycznie nie zmieniała się. Dla roztworów wartość μ obniżyła się średnio o ok. 30% i praktycznie nie zależała od rodzaju estru, jego stężenia i czasu tarcia (Rys. 31, Rys. 32).

W testach 1- i 3- godzinnych zmierzona średnica skazy dla oleju napędowego zwiększyła się, w porównaniu z otrzymaną w 900 sekundowych testach, o ok. 12%. Natomiast w obecności roztworów, wzrost ten wynosił średnio kilka procent. Wprowadzenie estrów do oleju napędowego, w testach 1 i 3 godzinnych spowodowało spadek wartości d o średnio ok. 40%. Jest to znacznie mniej niż w testach 15 minutowych, w których zużycie zmniejszało się nawet 2,5- krotnie. Porównanie to wskazuje na efektywność działania dodatków, które w największym stopniu zmniejszają zużycie w początkowym stadium pracy urządzenia, w trakcie jego rozruchu. Dla przeprowadzonych testów znamionym jest brak wpływu czasu tarcia, oraz rodzaju i stężenia dodatku zarówno na zużycie jak i opory ruchu (Rys. 31-34).



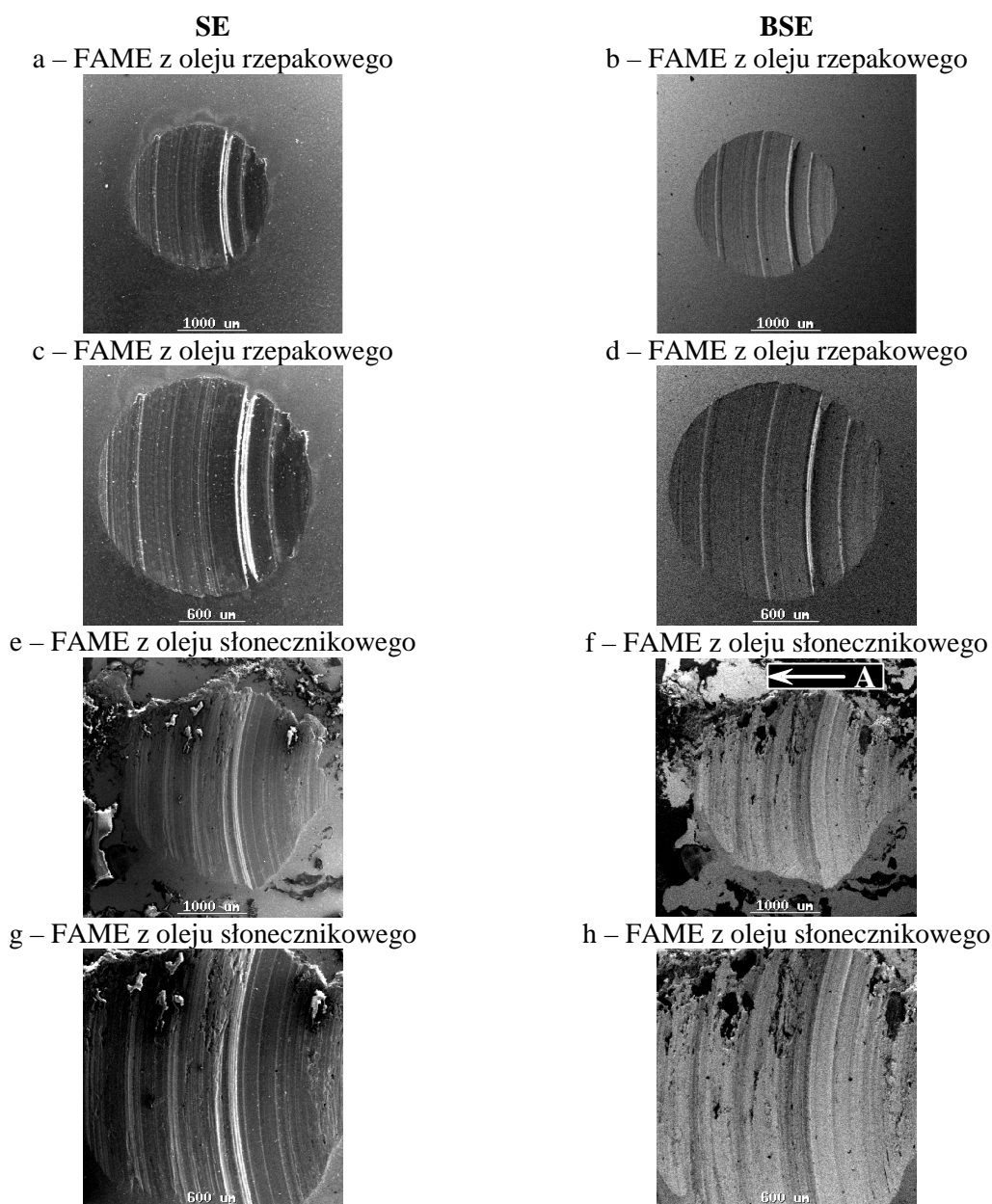
Rys. 33 Zależność współczynnika tarcia od stężenia i rodzaju estrów metylowych kwasów tłuszczowych w oleju napędowym Aparat czterokulowy (tester T-02), obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min., czas testu 10 800 s.



Rys. 34 Zależność średnicy skazy od stężenia i rodzaju estrów metylowych kwasów tłuszczowych w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min., czas testu 10 800 s.

Mikroanaliza rentgenowska

Do oceny stanu powierzchni po procesie tarcia zastosowano metodę skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Wykorzystano mikroskop S 2460N firmy Hitachi. Zastosowano napięcie przyspieszające: 15 kV, powiększenie: 25x i 40x, kąt odbioru: 25°. Pomiary wykonano w wysokiej próżni stosując detekcję elektronów wtórnych (SE) oraz wstecznie rozproszonych (BSE). Analizie poddano kulki po testach tribologicznych na aparacie T-02 (czas testu: 3 godz., obciążenie stałe: 2 kN) w obecności FAME z oleju rzepakowego (Rys. 35 a-d) oraz FAME z oleju słonecznikowego (Rys. 35 e-f).

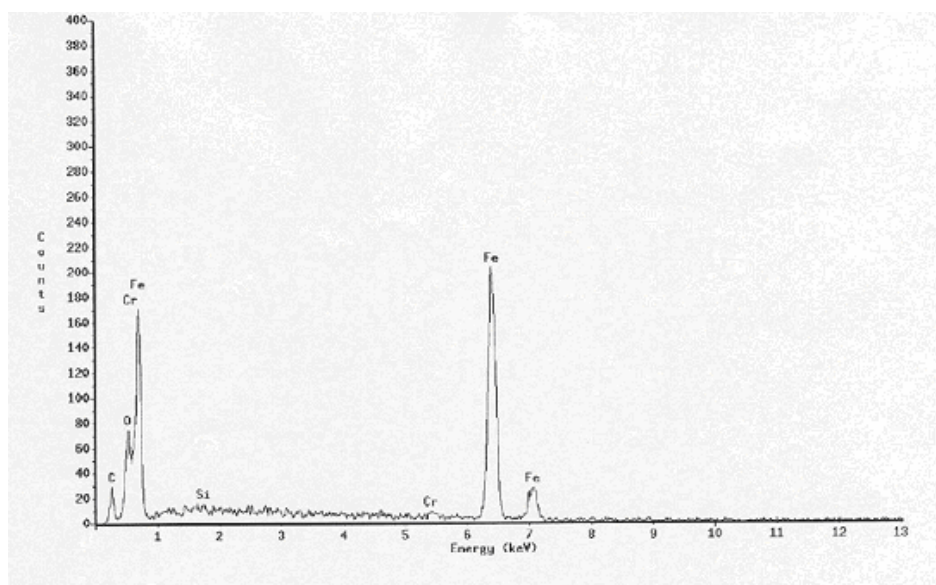


Rys. 35 Zdjęcia śladu zużycia kulek tarcia w świetle elektronów wtórnych (SE) i elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Powiększenie 40x (c,d,g,h) i 25x (a,b,e,f). Mikroskop elektronowy skaningowy (SEM) S 2460N Hitachi.

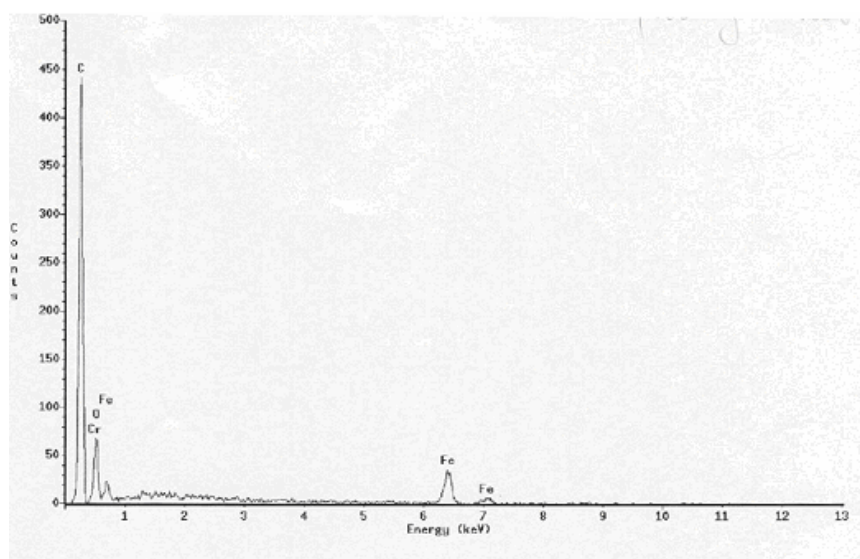
Ślad zużycia kulki, po tarciu z FAME z oleju rzepakowego, jest regularny, czysty – bez widocznej obecności produktów zużycia. Ścieżka tarcia jednolita, bez znaków adhezyjnego wrywania, wskazuje na umiarkowane, jednostajne zużywanie przez skrawanie, (ewentualnie niewielkie zużycie ściernie). Odmienny obraz przedstawia ślad zużycia kulki po tarciu z FAME z oleju słonecznikowego: ścieżka tarcia jest nieregularna, z wyraźnymi łuskami oraz widocznymi cząstkami produktów zużycia, obecnymi również w postaci nacieku w bezpośrednim sąsiedztwie ścieżki. Stan powierzchni po tarciu wyraźnie wskazuje na gwałtowne i bardzo mocne zużywanie zarówno adhezyjne, jak i przez skrawanie.

Oprócz zdjęć powierzchni kulek wykonano również mikroanalizę rentgenowską za pomocą detektora z dyspersją energii (EDS) firmy Noran z okienkiem Norman i kryształem SiLi o rozdzielczości 133 eV. Widma EDS wykonano metodą bezwzorcową przy powiększeniu 500x (Załącznik nr 12.2). Miała ona na celu identyfikację składu warstwy wierzchniej poddanej tarciu. Pomiary wykonano w obszarach śladu zużycia oraz, dla porównania, poza śladem zużycia. W przypadku testów w obecności FAME z oleju słonecznikowego wykonano dodatkową analizę z obszaru z widocznymi naciekami produktów zużycia (oznaczonego na Rys. 35 f literą A). Przykładowe obrazy analizy jakościowej dla FAME z oleju słonecznikowego w śladzie i poza śladem zużycia przedstawiono na Rys. 36 a i b.

a)



b)



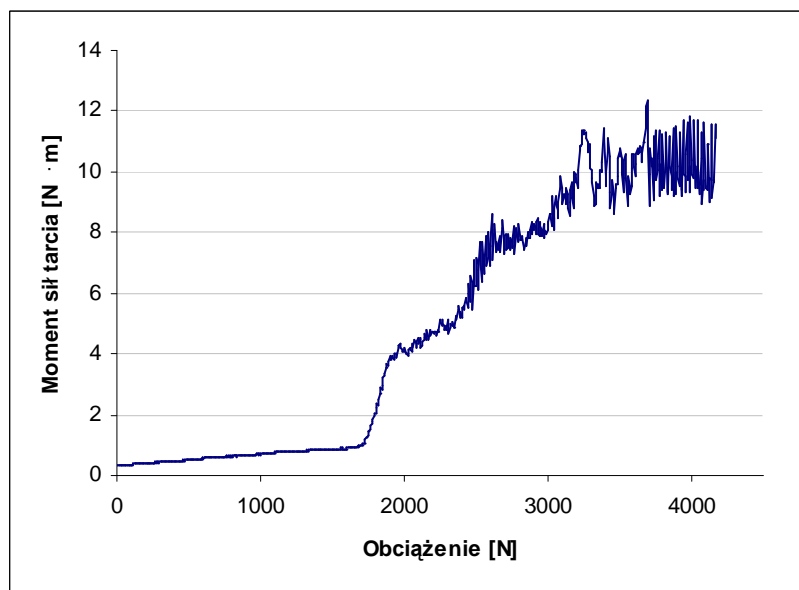
Rys. 36 Mikroanaliza rentgenowska powierzchni kulki w śladzie (a) i poza śladem zużycia (b). Pomiary wykonano po teście na aparacie T-02, obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min., czas trwania testu 10800 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.

Dla wszystkich badanych kulek stwierdzono występowanie tlenu w śladzie zużycia. Obecność tlenków na powierzchni ścieżki tarcia wskazuje na reakcje utleniania, które zachodzą podczas tarcia. Można, więc wnioskować, że oprócz zużycia typowo mechanicznego, powodującego odkrywanie aktywnej powierzchni metalu, jednocześnie zachodzi zużycie chemiczne polegające na intensywnym utlenianiu nowo odkrywanej powierzchni. Analiza obszaru A, położonego blisko ścieżki tarcia, wykazała bardzo dużą zawartość węgla (pik C jest prawie 5-cio krotnie większy niż pik Fe – Rys. 36 a i b). Tak duże nagromadzenie węgla w tym obszarze może być spowodowane degradacją termiczną FAME z oleju słonecznikowego.

Wpływ rodzaju i stężenia biokomponentu na właściwości przeciwwzatarciowe (Tester T02).

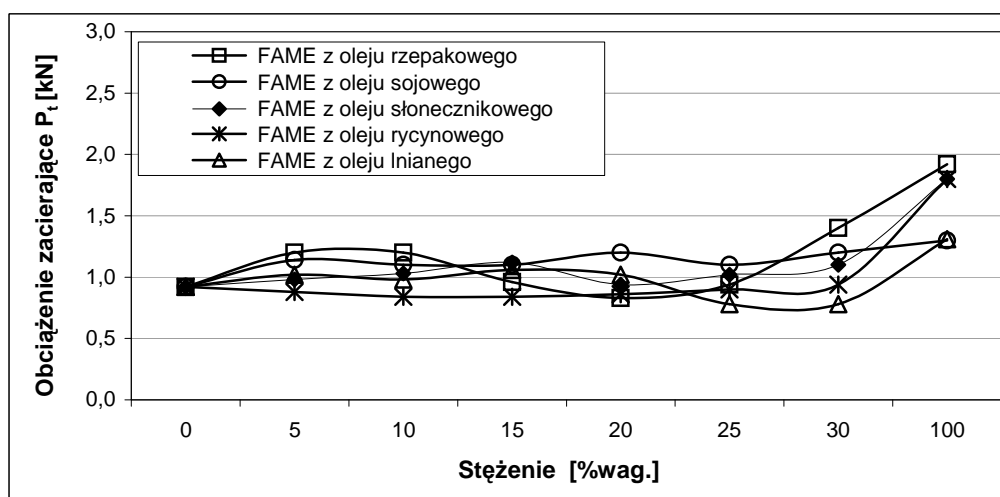
W celu oceny właściwości przeciwwzatarciowych roztworów estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) w oleju napędowym wykonano badania z liniowym narostem obciążenia. Pomiary wykonano dla oleju napędowego, FAME oraz ich roztworów o stężeniach: 5, 10, 15, 20, 25, 30 %. Rezultaty badań przedstawiono na rys. 38-40.

W porównaniu z testami przy stałym obciążeniu badania właściwości przeciwwzatarciowych substancji smarowych prowadzone są w bardziej ekstremalnych warunkach. Decydującym jest szybkość przyrostu obciążenia ($409 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$). Typowy przebieg zmian momentu sił tarcia w funkcji narastającego obciążenia przedstawia Rys. 37.



Rys. 37 Przebieg zmian momentu sił tarcia (M_T) w funkcji narastającego obciążenia. Substancja smarowa: 5% roztwór FAME z oleju rycynowego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr/min., prędkość narostu obciążenia 409 N/s.

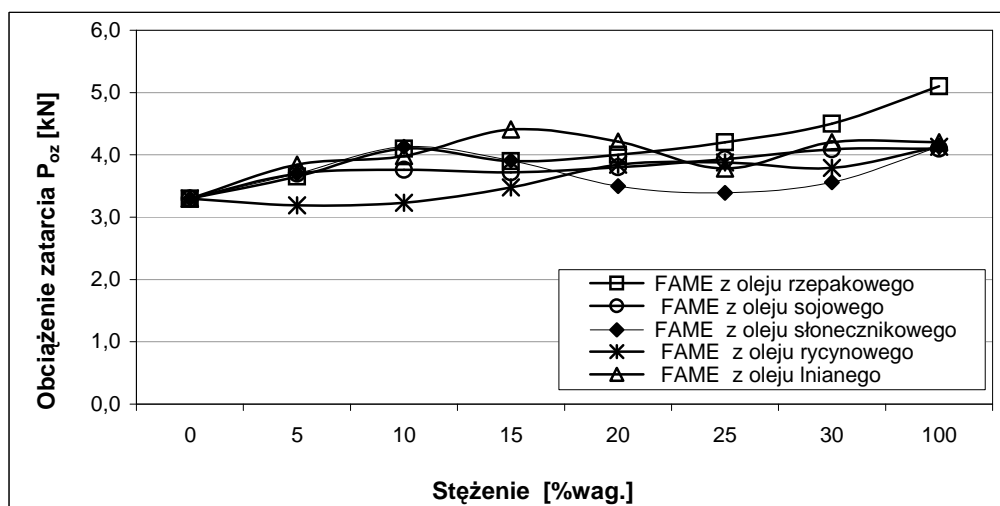
Obciążenie, przy którym następuje znaczący wzrost wartości M_T nosi nazwę obciążenia zacierającego (P_t) i jest ono jedną z ważniejszych wielkości charakteryzujących niezawodność. Przy tym obciążeniu rozpoczyna się zdefektowanie filmu smarnego i proces zacierania. W silniku może to doprowadzić do zatarcia i zniszczenia elementów konstrukcyjnych. Wartości P_t mogą być miarą trwałości filmu smarnego. Obciążenie zacierające dla oleju napędowego wynosi 0,9 kN i po dodaniu estru rośnie (Rys. 38).



Rys. 38 Zależność obciążenia zacierającego (P_t) od stężenia roztworów estrów metylowych kwasów tłuszczowych z różnych olejów roślinnych w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr/min., prędkość narostu obciążenia 409 N/s.

Dla roztworów o stężeniach od 5 do 30 % największe wartości P_t dochodzą nawet do 1,4 kN (30% roztwory estrów z oleju rzepakowego). Wartości średnie kształtują się na niższym poziomie, ok. 1 kN. Brak jest wyraźnego wpływu stężenia. Natomiast gradacja względem rodzaju estru jest następująca. Najmniejsze wartości P_t przyjmują estry z oleju rycynowego, następnie w kolejności: lnianego, słonecznikowego, sojowego i rzepakowego (Rys. 38). Zdecydowanie większą trwałością charakteryzuje się film smarny tworzony w środowisku estrów (100% roztwory). Względem oleju napędowego wartości P_t są ponad dwukrotnie większe dla FAME z oleju rzepakowego i sojowego, ponad 1,5 raza dla FAME z oleju sojowego i lnianego. Wyniki te dobrze korespondują z wynikami testów przy stałym obciążeniu, dla których najwyższe obciążenia, przy których następowało zatarcie, wykazywały roztwory estrów o stężeniu 100%.

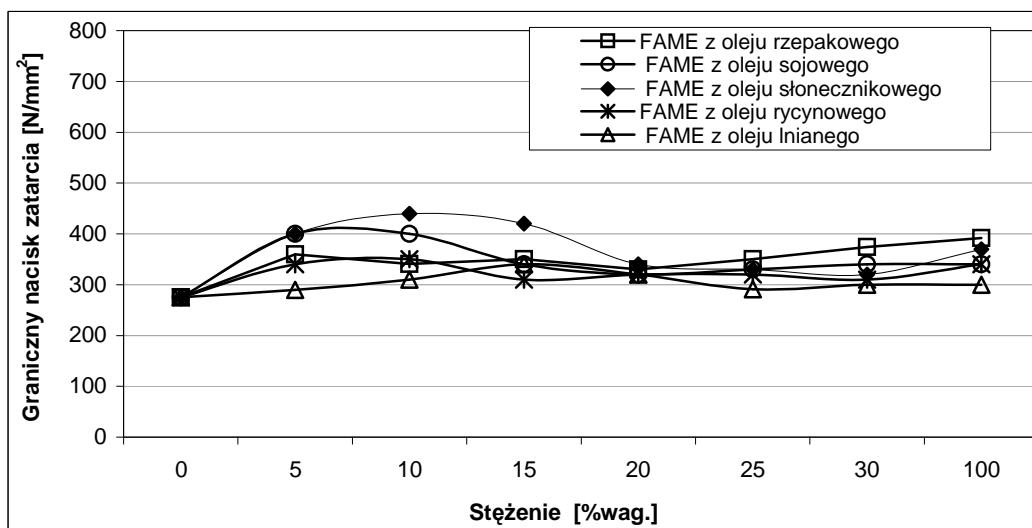
Także obciążenie zatarcia (P_{oz}) rośnie po dodaniu estru, od wartości 3,3 kN dla oleju napędowego do wartości 5,1 kN dla FAME z oleju rzepakowego (Rys. 39).



Rys. 39 Zależność obciążenia zatarcia (P_{oz}) od stężenia roztworów estrów metylowych kwasów tłuszczowych, z różnych olejów roślinnych, w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr/min., prędkość narostu obciążenia 409 N/s.

Generalnie roztwory wszystkich badanych estrów przyjmują wyższe wartości P_{oz} niż olej napędowy. Maksymalne wartości obciążenia zatarcia wykazują 100% roztwory, i tak wartość P_{oz} dla estrów z olejów: rzepakowego wynosi - 5,1 kN, lnianego – 4,2 kN, a dla pozostałych estrów 4,1 kN.

Graniczny nacisk zatarcia p_{oz} charakteryzuje zużycie w ekstremalnych warunkach, przy obciążeniu zatarcia. Obliczone wartości p_{oz} , zgodnie z równaniem $p_{oz} = 0,52 \frac{P_{oz}}{d^2}$, przedstawiono na Rys. 40.



Rys. 40 Zależność granicznego nacisku zatarcia (p_{oz}) od stężenia roztworów estrów metylowych kwasów tłuszczowych z różnych olejów roślinnych, w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (Tester T-02), prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr/min., prędkość narostu obciążenia 409 N/s.

Ponieważ wartości p_{oz} są wyznaczone na drodze pośredniej $p_{oz} = 0,52 \frac{P_{oz}}{d^2}$ obarczone są one większym błędem eksperymentalnym. Brak widocznych tendencji zmian w funkcji stężenia i rodzaju estrów (Rys. 40) można przypisać właśnie występowaniem błędów, które mogą być nawet rzędu kilkudziesięciu N/mm^2 . Dlatego też można uchwycić tylko pewne ogólne prawidłowości. Generalnie wszystkie estry i ich roztwory przyjmują większe wartości p_{oz} , niż uzyskane dla oleju napędowego.

Wyniki testów zatarciowych wskazują, że estry i ich roztwory mogą być stosowane jako biopaliwo, ze względu na ich zdolności do przeciwdziałania zacieraniu. Stosowane jako dodatki poprawiają właściwości przeciwwzatarciowe oleju napędowego.

Wpływ rodzaju i stężenia biokomponentu na opory ruchu i zużycie przy obciążeniach 10 i 50 N w styku skoncentrownym (tester T-11)

Przedstawiono wyniki badań właściwości tribologicznych, roztworów estrów metylowych w oleju napędowym, w skojarzeniu kulka stalowa – tarcza stalowa, na urządzeniu T – 11 (Rys. 41). Analizowano wpływ stężenia i rodzaju estru na współczynnik tarcia i zużycie. Testy przeprowadzono w następujących warunkach pracy urządzenia: prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie stałe 10 N lub 50 N, czas trwania testu – 900 s. Wielkościami pomiarowymi są: współczynnik tarcia oraz średnica śladu zużycia kulki. Po wykonaniu badań tarciovych dokonano analizy śladu zużycia wykorzystując metodę skaningowej mikroskopii elektronowej i mikroanalizę

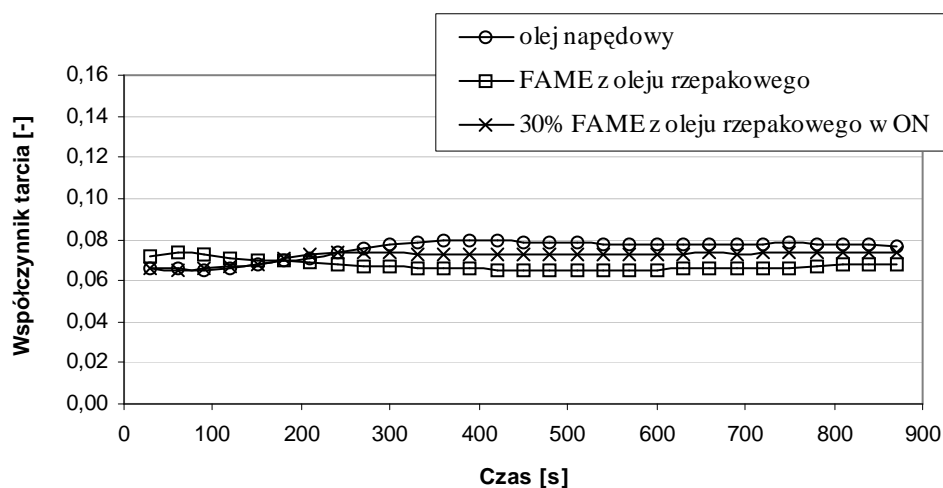
rentgenowską. Zastosowano techniki i parametry badań według metodyki przedstawionej w rozdziale 6.2.



Rys. 41 Stanowisko badawcze - aparat T-11

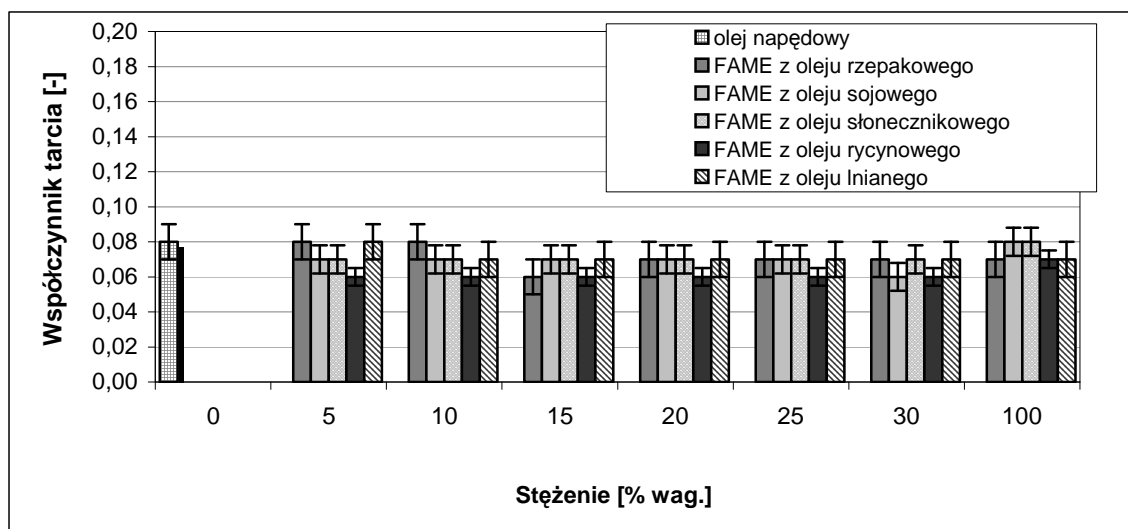
Obciążenie 10 N

Do badań prowadzonych pod obciążeniem 10 N, wytypowano roztwory estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych z olejów roślinnych (FAME) w oleju napędowym (ON) o następujących stężeniach: 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%. Dodatkowo, wykonywano także pomiary dla oleju napędowego i FAME, które na rysunkach i w tekście są często nazywane roztworami 100 %. Reprezentatywne zależności współczynnika tarcia od czasu przedstawiono na Rys. 42.



Rys. 42 Zależność współczynnika tarcia od czasu w obecności: oleju napędowego (ON) oraz roztworów estrów metylowych z kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego (stężenia 30 i 100%). Tester T-11, skojarzenie kulka – tarcza (kulka stalowa, tarcza stalowa), obciążenie 10 N, prędkość poślizgu 0,1 m/s, czas testu 900 s.

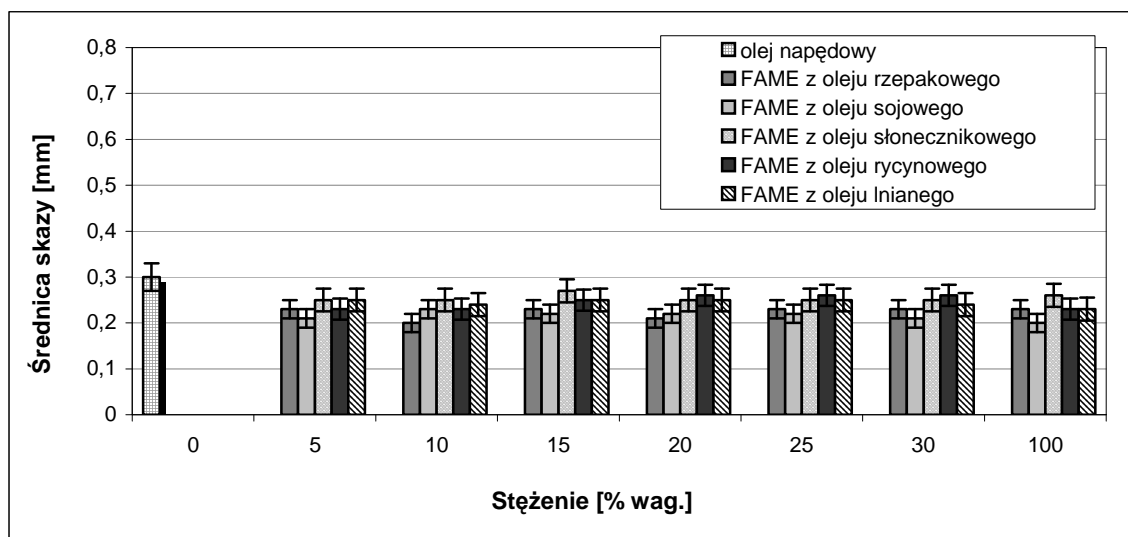
Przebieg zmian wartości współczynnika tarcia (μ) w czasie, dla każdej z analizowanych substancji smarowych, jest podobny. W początkowej fazie testu, obserwowane są niewielkie oscylacje μ w granicach 0,06 – 0,08. Po przekroczeniu około 300 – 400 sekundy testu następuje stabilizacja wartości współczynnika tarcia. W celu porównania zdolności poszczególnych kompozycji do zmniejszania oporów ruchu na Rys. 43 przedstawiono zbiorcze zestawienie uśrednionych wartości μ . Poszczególne dane uzyskano w wyniku uśrednienia rezultatów, z co najmniej trzech niezależnych serii pomiarowych.



Rys. 43 Zależność współczynnika tarcia od stężenia roztworów estrów metylowych kwasów tłuszczowych w oleju napędowym. Tester T11, skojarzenie kulka – tarcza (kulka stalowa, tarcza stalowa), obciążenie 10 N, prędkość poślizgu 0,1 m/s, czas 900 s.

Dla czystego oleju napędowego, w skojarzeniu kulka stalowa – tarcza stalowa, przy obciążeniu 10 N uzyskano wartość współczynnika tarcia 0,08. Dodatek do ON estrów metylowych z kwasów tłuszczowych nie wpływał znacząco na zmianę oporów ruchu. Na przedstawionej zależności (Rys. 43), brak jest widocznej tendencji zmian μ w funkcji stężenia i rodzaju estru. Dla wszystkich badanych roztworów FAME w ON oraz dla „czystych” FAME uzyskiwano zbliżone wartości μ , z przedziału od 0,06 do 0,08. Nie stwierdzono także istotnych różnic we wpływie rodzaju oleju, z którego otrzymywano kwasy tłuszczowe, na wartości współczynnika tarcia. Na uwagę zasługują jedynie wartości współczynników tarcia odnotowane dla wszystkich analizowanych roztworów estrów metylowych, otrzymanych z oleju rycynowego (Rys. 43). Dla zdecydowanej liczby stężeń wartości μ wynosiły 0,06. Różnice względem pozostałych kompozycji są jednak niewielkie i w zasadzie mieszczą się w granicach błędów.

Każdorazowo, po procesie tarcia dokonywano oceny wartości średnicy skazy kulki. Uzyskane rezultaty przedstawiono na Rys. 44.

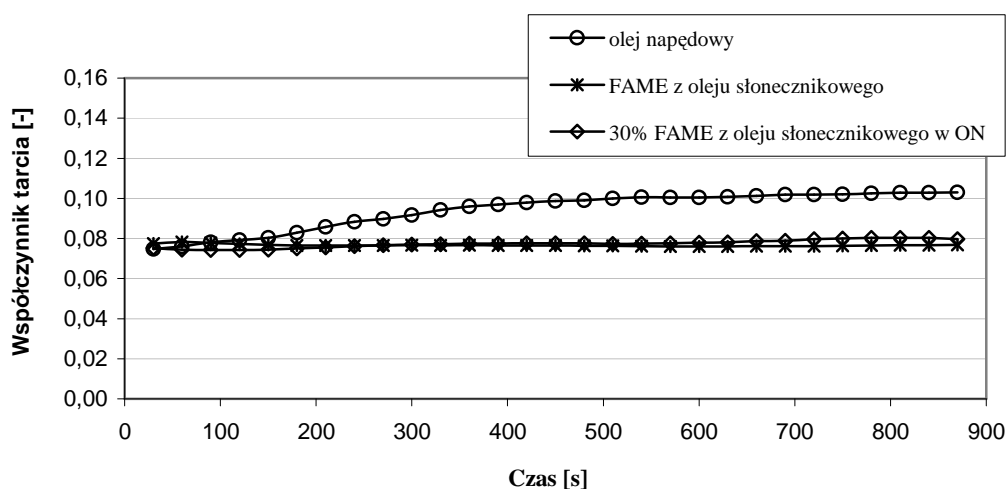


Rys. 44 Zależność średnicy skazy od stężenia w obecności estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) w oleju napędowym. Tester T11, skojarzenie kulka – tarcza (kulka stalowa, tarcza stalowa), obciążenie 10N, prędkość poślizgu 0,1 m/s, czas testu 900 s.

Pod obciążeniem 10 N, dla czystego oleju napędowego, uzyskano skazę o średnicy 0,30 mm. Wprowadzenie estrów powoduje obniżenie średnicy skazy o ponad 30%. Wahania wielkości średnicy skazy uzyskane dla roztworów poszczególnych FAME w oleju napędowym w zależności od stężenia mieszczą się w granicach błędu lub nieznacznie go przekraczają. Dla poszczególnych roztworów obserwowano wartości d odpowiednio z zakresów: FAME z oleju rzepakowego – 0,20-0,23 mm; FAME z oleju sojowego – 0,20-0,23 mm, FAME z oleju słonecznikowego – 0,25-0,27 mm, FAME z oleju rycynowego – 0,23-0,26 mm oraz dla FAME z oleju lnianego – 0,23-0,25 mm. Z danych tych wynika, że spośród analizowanych estrów najwyższą zdolność przeciwdziałania zużyciu wykazywały estry otrzymane z olejów rzepakowego i sojowego. Obserwowane średnice skaz były średnio kilkanaście procent niższe niż odnotowane dla pozostałych FAME, otrzymywanych z olejów słonecznikowego, rycynowego czy też lnianego.

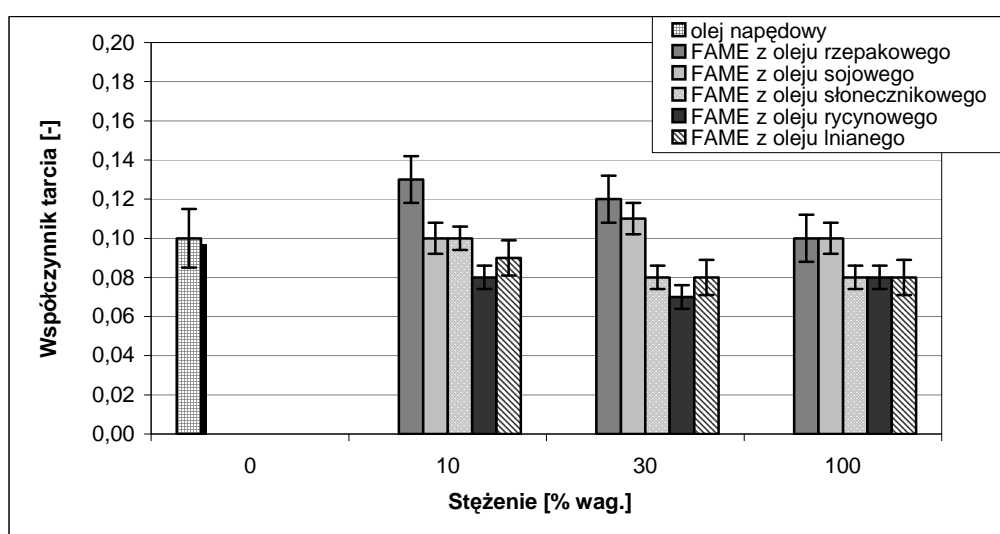
Obciążenie 50 N

Do badań prowadzonych pod obciążeniem 50 N, wykorzystywano roztwory FAME z olejów roślinnych w oleju napędowym (ON) o następujących stężeniach: 10%, 30% i 100% oraz olej napędowy. Przykładowe zależności współczynnika tarcia od czasu przedstawiono na Rys. 45.



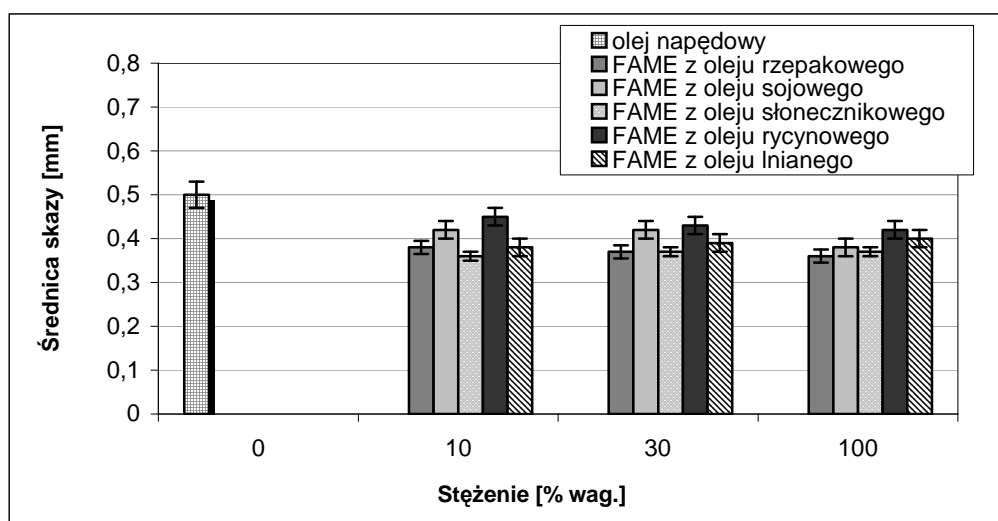
Rys. 45 Zależność współczynnika tarcia od czasu w obecności: oleju napędowego (ON) oraz roztworów FAME z oleju słonecznikowego (stężenia 30 i 100%). Tester T-11, skojarzenie kulka – tarcza (kulka stalowa, tarcza stalowa), obciążenie 50 N, prędkość poślizgu 0,1 m/s, czas testu 900 s.

Zmiany współczynnika tarcia (μ) w funkcji czasu dla oleju napędowego można podzielić na dwa zakresy. W pierwszym do około 400 sek. następował jednostajny wzrost wartości μ , a w drugim jego stabilizacja na poziomie 0,1 i nieco wyższym. Wartości uzyskiwane dla poszczególnych kompozycji różniły się między sobą nieznacznie i zawierały się w przedziale od 0,07 do 0,12. Dla wszystkich roztworów, z wyjątkiem estrów metylowych z oleju rzepakowego (stężenia 10 i 30 %) wartości μ były nie większe niż dla oleju napędowego. Średnio opory ruchu roztworów estrów rosną w szeregu: FAME z oleju rycynowego, FAME z oleju lnianego, FAME z oleju słonecznikowego, FAME z oleju sojowego i FAME z oleju rzepakowego. Różnice nie są zbyt wielkie. Zbiorcze zestawienie uzyskanych rezultatów przedstawia Rys. 46.



Rys. 46 Zależność współczynnika tarcia od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych Tester T11, skojarzenie kulka – tarcza (kulka stalowa, tarcza stalowa), obciążenie 50 N, prędkość poślizgu 0,1 m/s, czas 900 s.

Na Rys. 47 przedstawiono wpływ stężenia i rodzaju FAME w oleju napędowym na wielkość średnicy skazy po tarciu, przy obciążeniu 50 N.



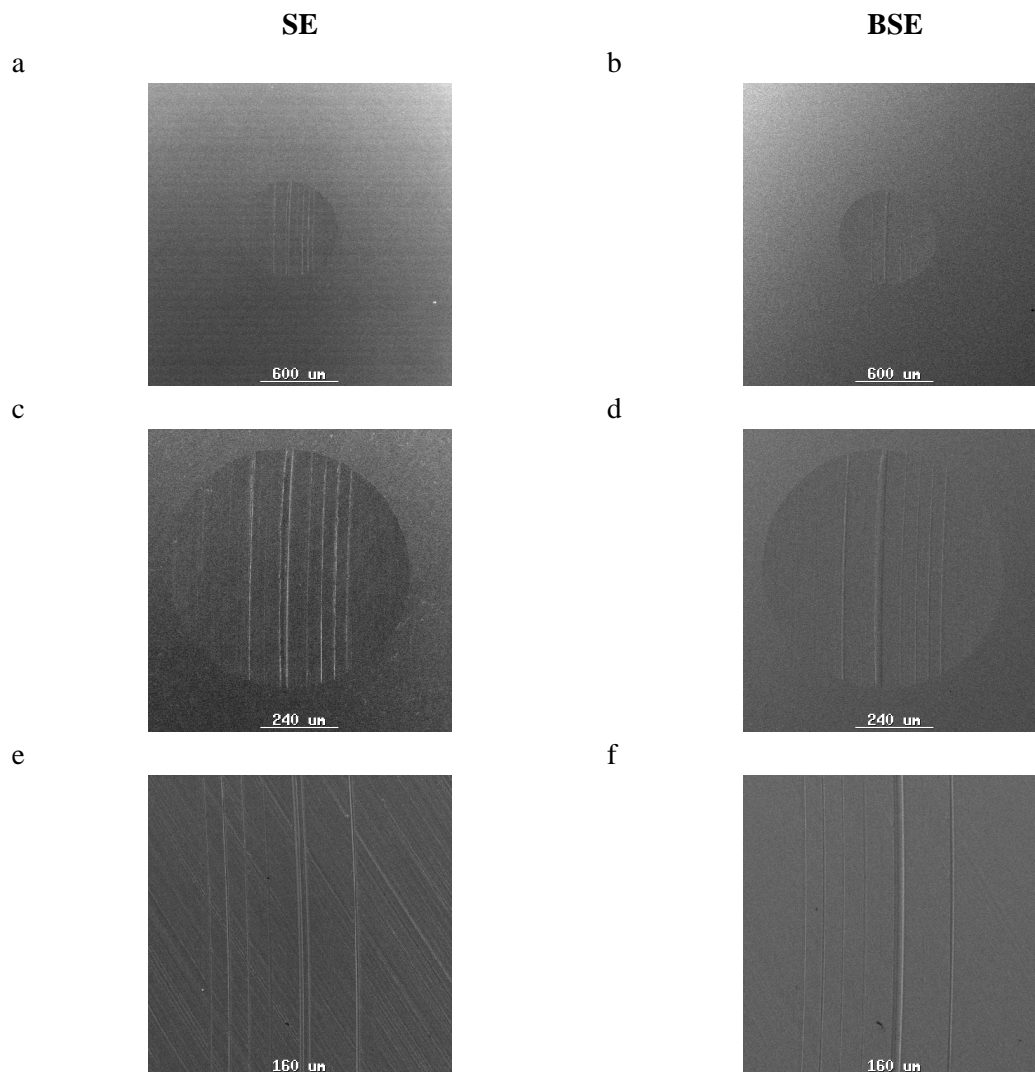
Rys. 47 Zależność średnicy śladu zużycia od stężenia w obecności estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) w oleju napędowym. Tester T11, skojarzenie kulka – tarcza (kulka stalowa, tarcza stalowa), obciążenie 50N, prędkość poślizgu 0,1 m/s, czas testu 900 s.

Przy obciążeniu 50 N wielkość średnicy skazy w przypadku oleju napędowego wyniosła 0,5 mm. Dla badanych roztworów FAME w ON oraz dla czystych FAME uzyskano niższe wartości zużycia od kilkunastu do prawie 30 %, w odniesieniu do oleju napędowego. Obserwowane różnice w wartościach d są dla roztworów poszczególnych estrów następujące: z oleju rzepakowego – 0,36-0,38 mm; z oleju sojowego – 0,38-0,42 mm; z oleju słonecznikowego – 0,36-0,37 mm; z oleju rycynowego – 0,42-0,45 mm; z oleju lnianego – 0,38-0,40 mm. Na podstawie przeprowadzonych testów nie można definitywnie określić wpływu stężenia, czy też rodzaju estru na właściwości przeciwzużyciowe. Istotne jest jednak, że kompozycje zawierające FAME, w porównaniu z ON, generalnie zmniejszają zużycie elementów par ciernych wykonanych ze stali.

Mikroanaliza rentgenowska

Do analizy śladu zużycia wykorzystano metodę skaningowej mikroskopii elektronowej oraz mikroanalizę rentgenowską. Badano ślad zużycia kulki i tarczy po testach tribologicznych na aparacie T-11 (czas testu: 3 godz., obciążenie 50 N, prędkość poślizgu 0,1 m/s), w obecności FAME z oleju rzepakowego. Zdjęcia śladu zużycia kulki wykonano w powiększeniu 40x i 100x, natomiast tarczy w 150x. Do analizy topografii powierzchni zastosowano detekcję elektronów

wtórnych (SE) oraz wstecznie rozproszonych (BSE). Uzyskane obrazy przedstawiono na Rys. 48, a-f.



Rys. 48 Zdjęcia śladu zużycia powierzchni tarczy i kulki po tarceniu w świetle elektronów wtórnych (SE) i elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Powiększenie: a,b 40x, c,d 100x, e,f 150x. Mikroskop elektronowy skaningowy (SEM) S 2460N Hitachi.

Przedstawione obrazy wskazują na niewielkie zużycie elementów węzła tarcia. Zmierzona średnica skazy kulki wynosi 0,7 mm. Ślady zużycia kulki oraz tarczy są regularne z wyraźnymi, niezbyt głębokimi rysami. Na zużytej powierzchni nie zaobserwowano obecności produktów zużycia. Ścieżka tarcia, poza rysami, gładka, bez znaków adhezyjnego wrywania. Można stwierdzić, że podczas tarcia zachodzi raczej łagodne, jednostajne zużywanie ściernie.

Przeprowadzono również analizę warstwy wierzchniej kulki i tarczy, z obszaru śladu zużycia oraz poza nim, stosując mikroanalizę rentgenowską (EDS). Widma EDS, przedstawione w załączniku nr 12.2, wykonano w powiększeniu 500x. Skład pierwiastkowy powierzchni kulki oraz

tarczy był identyczny, zarówno w obszarze ścieżki tarcia, jak i poza nią. Można więc wnioskować, że podczas tarcia nie zachodzi intensywne zużycie chemiczne, w tym procesy utleniania.

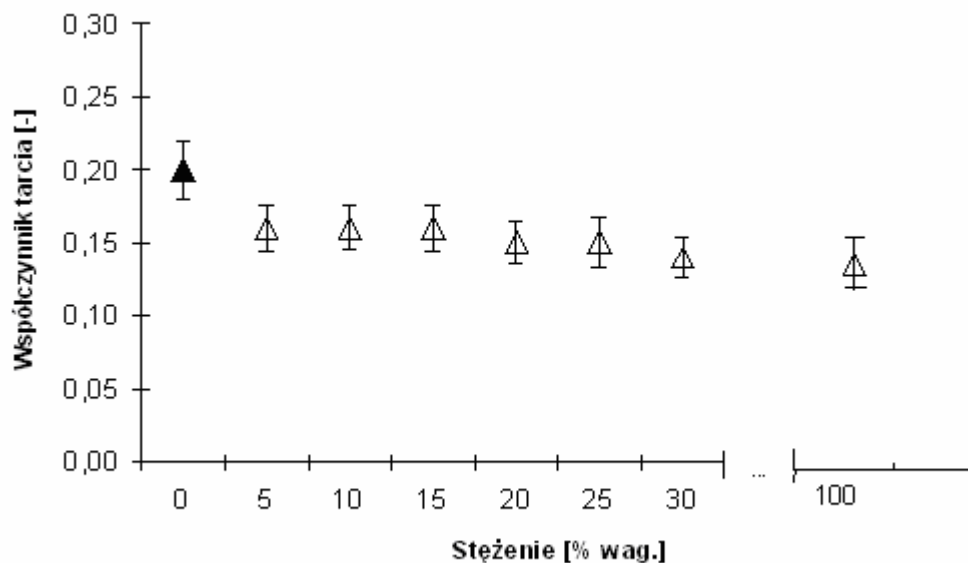
Ocena smerności paliw z użyciem aparatu o ruchu posuwisto-zwrotnym wysokiej częstotliwości (Tester HFRR)

Badania oceny smerności prowadzono, przy użyciu testera tribologicznego, realizującego ruch posuwisto-zwrotny (HFRR - High Frequency Reciprocating Ring-Ball on Flat). Urządzenie przedstawiono na Rys. 49.



Rys. 49 Tester HFRR realizujący ruch posuwisto zwrotny o wysokiej częstotliwości.

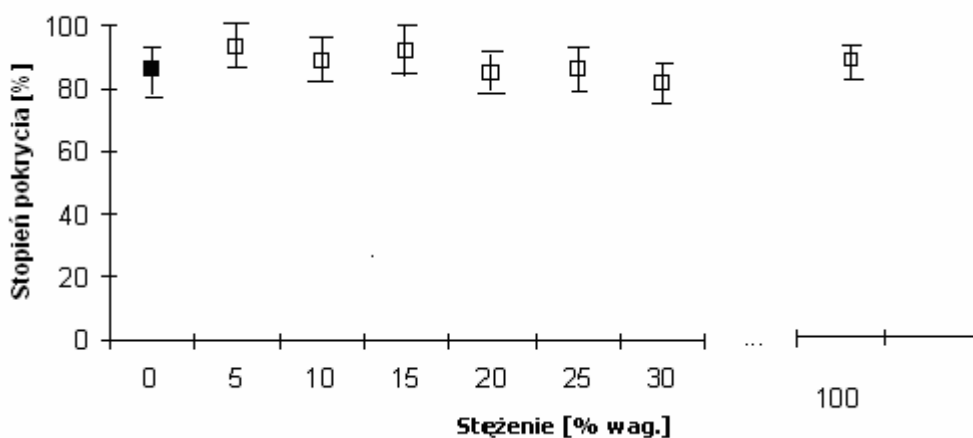
Wyznaczono zależność współczynnika tarcia, średnicy skazy i stopnia pokrycia filmem smarnym współpracujących tarciowo powierzchni, od rodzaju i stężenia FAME w oleju napędowym. Badania prowadzono w następujących warunkach: częstotliwość drgań 50 Hz, obciążenie 2 N, długość skoku 1 mm, temperatura paliwa 60 °C, czas trwania testu 75 min. Wyznaczone zależności przedstawiają rysunki: 50-52.



Rys. 50 Zależność współczynnika tarcia od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego. Tester HFRR realizujący ruch posuwisto-zwrotny wysokiej częstotliwości, częstotliwość drgań 50 Hz, obciążenie 2 N, długość skoku 1mm, temperatura paliwa 60 °C, czas testu 75 min.

Współczynnik tarcia (μ) maleje wraz ze wzrostem stężenia estru, osiągając najmniejszą wartość dla 100% jego zawartości. Największy spadek wartości μ o ok. 20 %, obserwuje się już przy stężeniu 5% dodatku. Dalszy wzrost stężenia powoduje systematyczne zmniejszenie wartości μ , która dla „czystego” estru osiąga wartość o ok. 30% mniejszą niż dla oleju napędowego.

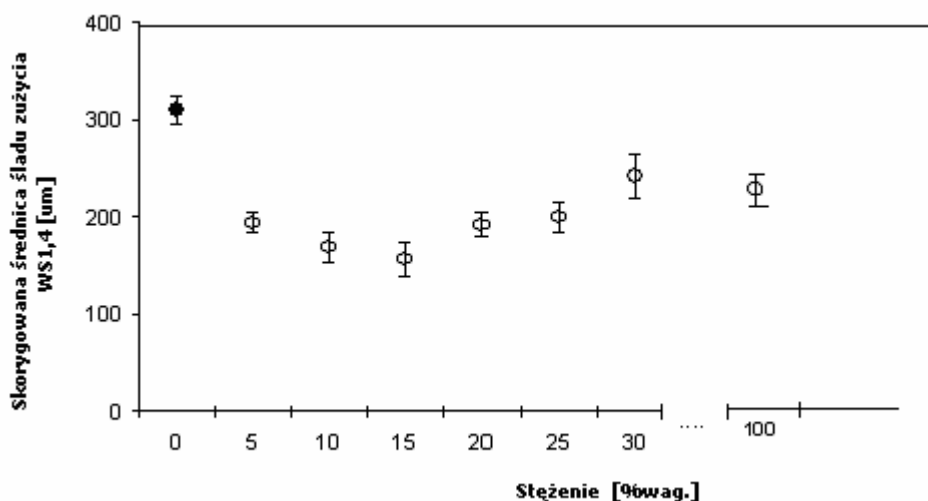
Stopień pokrycia filmem smarnym, współpracujących tarciowo powierzchni, jest rozumiany jako procentowy udział powierzchni pokrytej filmem smarnym, do całkowitej powierzchni kontaktu. Jego zależność w funkcji stężenia roztworu przedstawia Rys. 51.



Rys. 51 Zależność stopnia pokrycia filmem smarnym od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego. Tester HFRR realizujący ruch posuwisto-zwrotny wysokiej częstotliwości, częstotliwość drgań 50 Hz, obciążenie 2 N, długość skoku 1mm, temperatura paliwa 60 °C, czas testu 75 min.

„Stopień pokrycia” dobrze koresponduje ze zmianami oporów ruchu (Rys. 50). Wzrostowi udziału procentowego filmu smarnego towarzyszy spadek współczynnika tarcia.

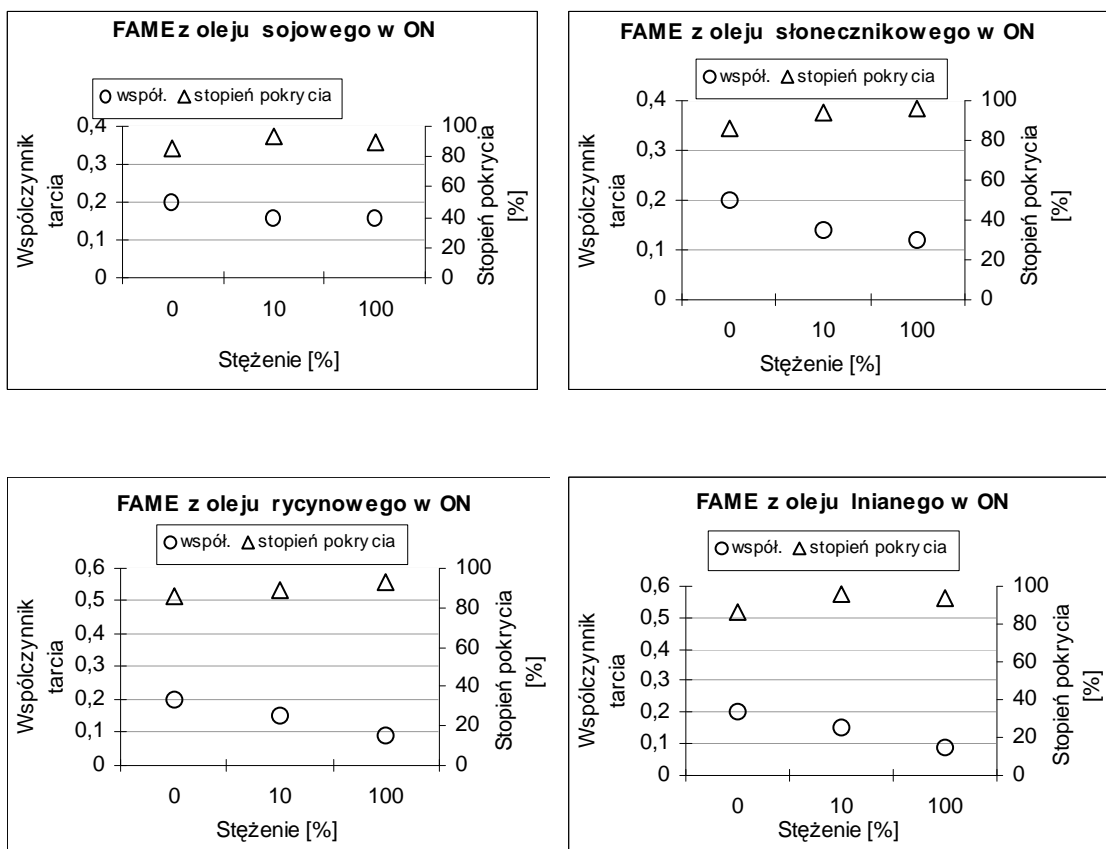
Właściwości przeciwzużyciowe roztworów estrów metylowych w oleju napędowym oceniane były na podstawie wielkości skorygowanej średnicy skazy kulek, oznaczonej jako WS 1,4. Uzyskane wyniki przedstawiono na Rys. 52.



Rys. 52 Zależność skorygowanej średnicy śladu zużycia (WS 1,4) od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego. Tester HFRR realizujący ruch posuwisto-zwrotny wysokiej częstotliwości, częstotliwość drgań 50 Hz, obciążenie 2 N, długość skoku 1mm, temperatura paliwa 60⁰C, czas testu 75 min.

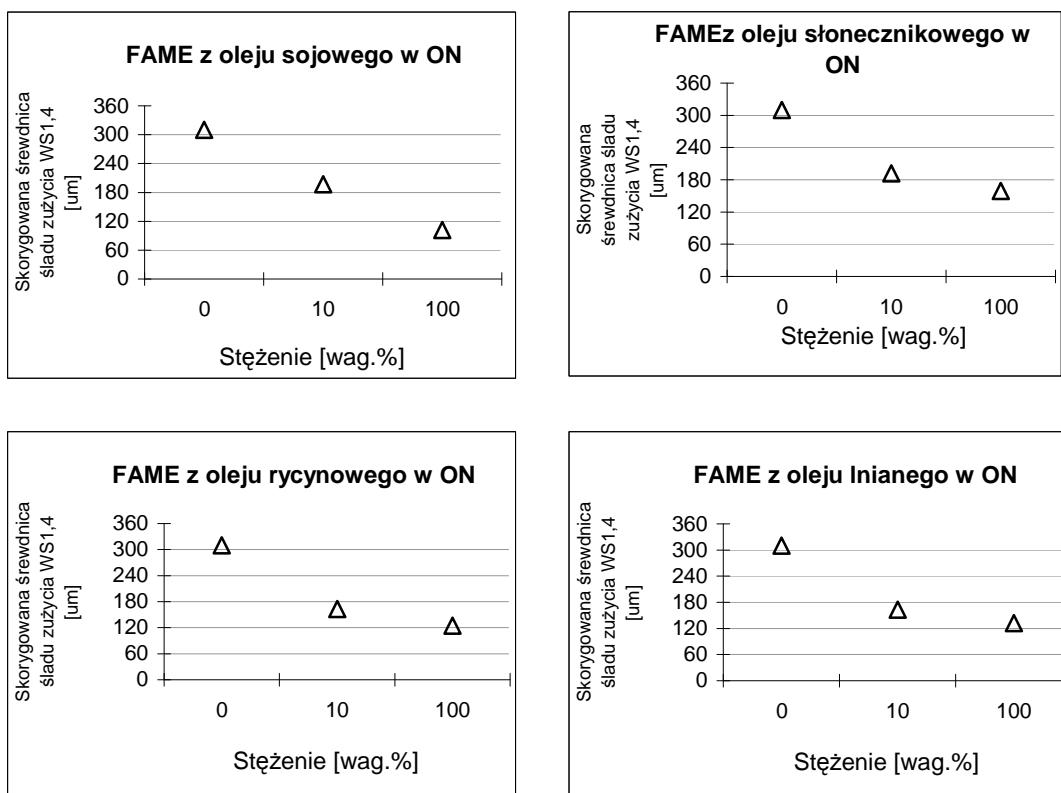
Zmiany skorygowanej średnicy skazy w funkcji stężenia estrów metylowych w oleju napędowym nie są monotoniczne. Zdecydowanie największą średnicę skazy – 310 µm stwierdzono w przypadku czystego oleju napędowego. Dla poszczególnych kompozycji roztworów estrów metylowych średnice śladu zużycia były znacznie niższe. Najmniejsza wartość odnotowano dla 15% roztworu i jest ona niemal o połowę mniejsza (156 µm), niż otrzymana dla oleju napędowego. Z kolei dla czystych estrów metylowych z oleju rzepakowego uzyskano średnicę skazy równą 217 µm. Otrzymane wyniki można odnieść do wymogów smerności olejów napędowych zamieszczonych w najnowszej Światowej Karcie Paliw. Dla standardowych testów HFRR przyjmuje się jako maksymalną wartość WS1,4 = 400 µm. Przeprowadzone badania wskazują, że wszystkie wartości średnicy śladu zużycia są znacznie niższe.

Zależność współczynnika tarcia i stopnia pokrycia filmem smarnym dla FAME z olejów: sojowego, słonecznikowego, rycynowego i lnianego przedstawia Rys. 53.



Rys. 53 Zależność współczynnika tarcia i stopnia pokrycia filmem smarnym od rodzaju i stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych w oleju napędowym. Tester HFRR realizujący ruch posuwisto-zwrotny wysokiej częstotliwości, częstotliwość drgań 50 Hz, obciążenie 2 N, długość skoku 1mm, temperatura paliwa 60 °C, czas testu 75 min.

Dla 10% roztworów FAME w ON wartości współczynnika tarcia są w granicach błędów i oscylują na poziomie od 0,14 do 0,16. Dla „czystych” FAME wartości te mieszczą się w granicach od 0,09, dla estrów z oleju lnianego i rycynowego, do wartości 0,12 dla FAME z oleju sojowego i słonecznikowego. W porównaniu z olejem napędowym współczynnik tarcia maleje o ok. 30% dla roztworów 10% FAME w oleju napędowym, a o ok. 50% dla czystych estrów. Grubość filmu smarnego utrzymuje się na poziomie od 93-96%. Zależność skorygowanej średnicy śladu zużycia WS 1,4 przedstawiono na Rys. 54.



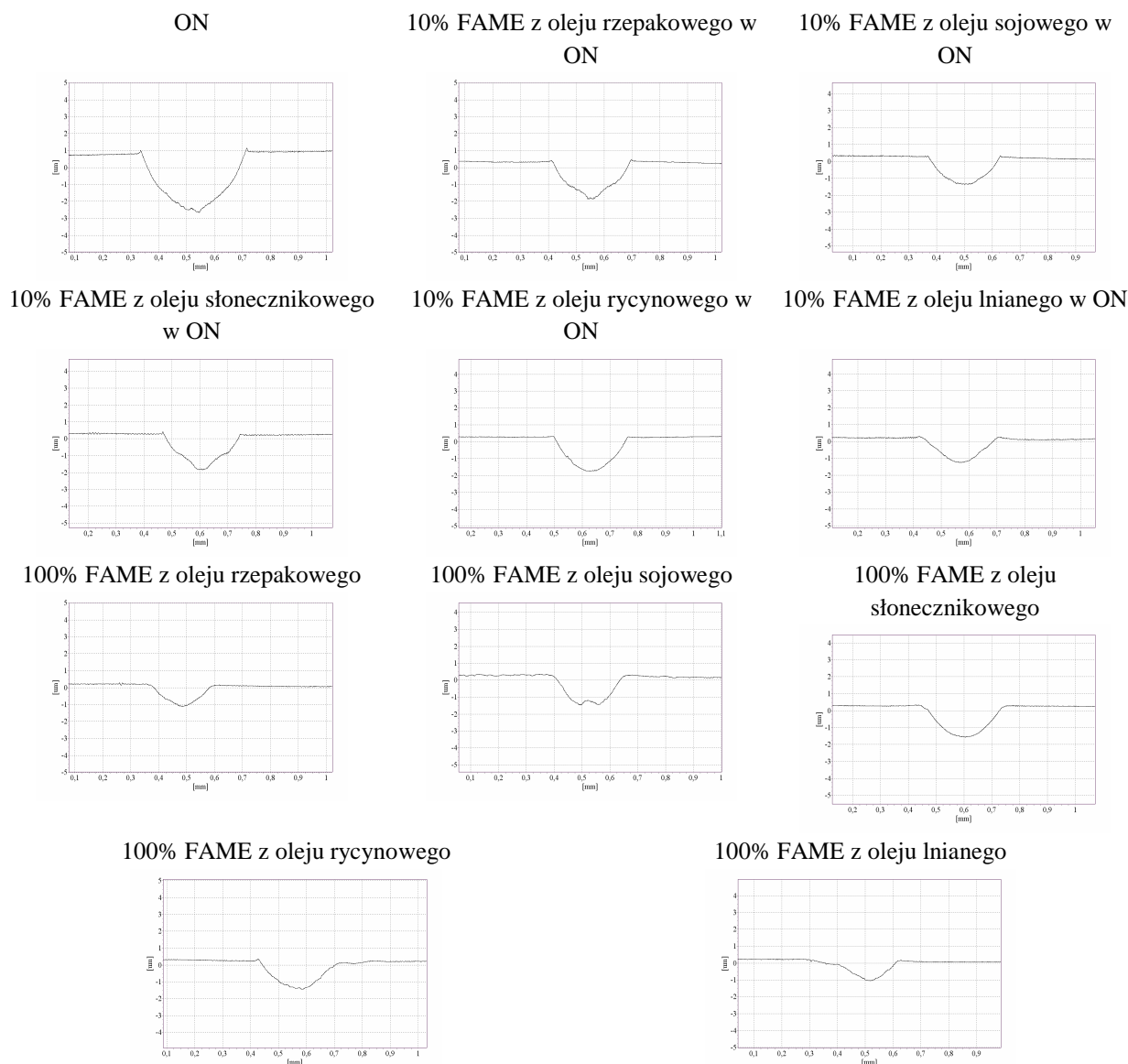
Rys. 54 Zależność skorygowanej średnicy śladu zużycia WS1,4 od rodzaju i stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych w oleju napędowym. Tester HFRR realizujący ruch posuwisto-zwrotny wysokiej częstotliwości, częstotliwość drgań 50 Hz, obciążenie 2 N, długość skoku 1mm, temperatura paliwa 60 0C, czas testu 75 min.

W porównaniu z olejem napędowym, już 10% roztwory FAME powodują obniżenie wartości średnicy skazy o ponad 40%. Najniższe wartości odnotowano dla „czystych” estrów, które dochodzą nawet do 100 µm w przypadku FAME z oleju sojowego, do 120 µm dla FAME z oleju rycynowego. Dla FAME z oleju słonecznikowego i lnianego wartość średnicy śladu zużycia maleją ponad dwukrotnie w stosunku do oleju napędowego i wynosi odpowiednio 160 i 130 µm.

Przy niewielkim obciążeniu (2 N), stosowanym w urządzeniu HFRR, w którym realizowany jest ruch posuwisto-zwrotny, FAME i ich roztwory wykazują korzystniejsze właściwości niż olej napędowy. Ze względów aplikacyjnych najbardziej obszerny materiał zgromadzono dla FAME z oleju rzepakowego. Tendencje zmian są jednak wspólne dla wszystkich estrów i ich roztworów. Współczynnik tarcia maleje w stosunku do bazy (ON) od ok. 20% do ponad 50%. Wartości μ zależą w niewielkim stopniu od stężenia i najmniejsze wartości osiągał dla estrów jako biopaliwa. Wpływ estrów na zużycie jest większy niż na opory ruchu. Skorygowana średnica skazy (WS1,4) w obecności roztworów maleje nawet 2,5 krotnie w stosunku do oleju napędowego. Wielkość WS1,4 maleje wraz ze wzrostem stężenia i osiąga najniższe wartości dla estrów jako biopaliwa.

Badania profilometryczne

Zużycie można także ilościowo ocenić poprzez pomiar profilu śladu zużycia. Wyniki przedstawiono na Rys. 55. Można łatwo zauważyć, że powierzchnia śladu zużycia jest największa, gdy substancją smarującą jest olej napędowy. Dla estrów i ich roztworów jest ona zdecydowanie mniejsza, co potwierdza gradacja zmian skorygowanej średnicy śladu zużycia (Rys. 55).



Rys. 55 Profil rysy na odcinku 1 mm, Profilometr (Topo L50). Tester HFRR realizujący ruch posuwistozwrotny wysokiej częstotliwości, częstotliwość drgań 50 Hz, obciążenie 2 N, długość skoku 1mm, temperatura paliwa 60 °C, czas testu 75 min.

Dodatkowo wykonano pomiary chropowatości powierzchni, a jako miarę przyjęto wartości R_a (Tabela 21). Po tarciu w oleju napędowym chropowatość rośnie od 0,01 do 0,04 μm , a po wprowadzeniu estrów maleje, choć nie są to duże zmiany.

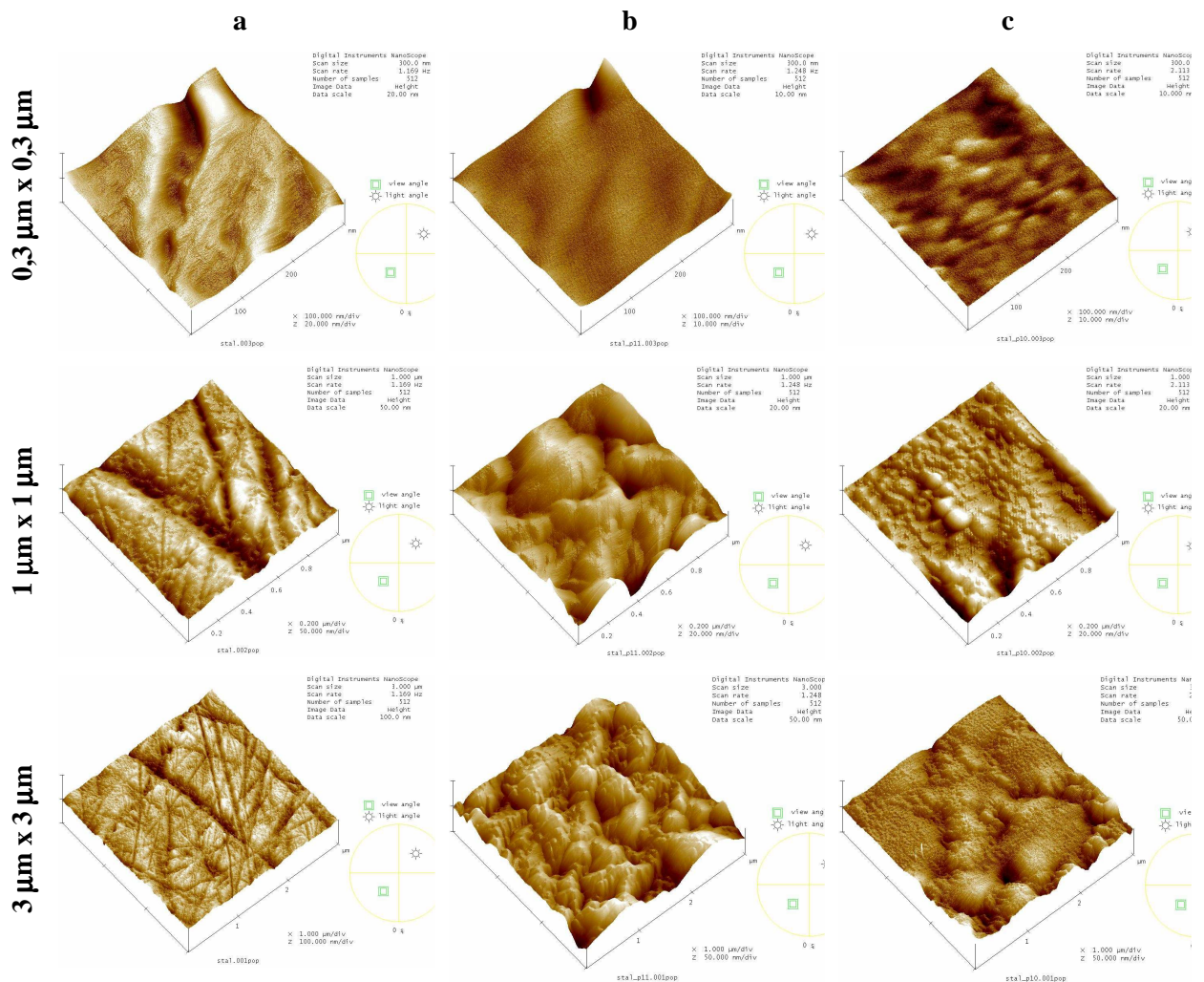
Tabela 21 Chropowatość powierzchni poddanej tarcii i referencyjnej nie poddanej tarcii. Tester HFRR realizujący ruch posuwisto-zwrotny wysokiej częstotliwości, częstotliwość drgań 50 Hz, obciążenie 2 N, długość skoku 1mm, temperatura paliwa 60 °C, czas testu 75 min. Profilometr Topo L50.

Substancja smarowa	Chropowatość R_a [μm]
Powierzchnia przed tarciami	0,01
Czysty ON	0,04
10% roztwory FAME w ON	
rzepakowy	0,03
sojowy	0,03
słonecznikowy	0,04
rycynowy	0,04
lniany	0,03
100% FAME	
rzepakowy	0,02
sojowy	0,03
słonecznikowy	0,03
rycynowy	0,04
lniany	0,04

Poprawy warunków tarcia w obecności estrów i ich roztworów w oleju napędowym należy upatrywać w tworzeniu, w warunkach tarcia, filmu smarnego. Stopień pokrycia powierzchni filmem smarnym wzrasta, po wprowadzeniu estrów, od kilku do kilkunastu procent, względem ON (Rys. 51). Tworzenie filmu smarnego jest wynikiem, większej od oleju napędowego, aktywności powierzchniowej estrów spowodowanej istnieniem: grupy estrowej, wiązań nienasyconych i grupy hydroksylowej (estry metylowe kwasu rycynolowego). Różnice we właściwościach tribologicznych poszczególnych estrów są trudne do interpretacji ze względu na fakt, że są one mieszaniną estrów metylowych kwasów o zróżnicowanym udziale procentowym, a nawet kilkuprocentowy udział może mieć wpływ na tworzenie warstwy powierzchniowej.

Mikroskopia sił atomowych (AFM)

Do oceny zmian morfologii powierzchni w wyniku tarcia wykorzystywano mikroskopię sił atomowych (AFM). Analizowano powierzchnie próbek stalowych przed tarciami oraz po tarciami, w obecności: oleju napędowego, estrów metylowych i ich 10% i 100% roztworów w oleju napędowym. Oceniano estry metylowe otrzymywane z olejów: rzepakowego, słonecznikowego, sojowego, rycynowego i lnianego. Wykonywano mapy z obszarów o następujących wymiarach: 10 μm x 10 μm , 3 μm x 3 μm , 1 μm x 1 μm i 0,3 μm x 0,3 μm . Porównywano topografię powierzchni poszczególnych próbek przed i po tarciami. Przykładowe obrazy topografii stalowej próbki przedstawiono na Rys. 56.



Rys. 56 Obrazy AFM powierzchni próbki stalowej: a - przed tarciem, po tarciu w obecności oleju napędowego, c- po tarciu w obecności 10% roztworu FAME z oleju lnianego w oleju napędowym. Obszary skanowanej powierzchni: 0,3 μm x 0,3 μm , 1 μm x 1 μm , 3 μm x 3 μm .

Na przedstawionych obrazach próbek stalowych przed tarciem widoczne są rysy powstałe w podczas szlifowania ich powierzchni (Rys.56). W wyniku procesu tarcia, w obecności oleju napędowego zmienia się struktura warstwy wierzchniej i staje się ona bardziej pofałdowana.

Po tarciu w obecności 10% roztworów różnych estrów metylowych w oleju napędowym zaobserwowano zmiany topografii powierzchni względem badań w obecności ON. Wprowadzenie do kompozycji smarowej 10% FAME z olejów lnianego i rycynowego wpływało na znaczne wygładzanie powierzchni po tarciu.

Zastosowanie jako substancji smarowych czystych estrów metylowych także powoduje powstawanie odmiennej topografii powierzchni od obserwowanej po badaniach w obecności oleju napędowego. Znaczne wygładzanie powierzchni po tarciu następowało po zastosowaniu FAME z olejów słonecznikowego, rycynowego i lnianego (Załącznik 12.3, Rys. 98, 100, 101), przy czym

zdecydowanie największe wygładzenie zaobserwowano w przypadku ostatniego z estrów. W tym przypadku powierzchnia miała jednorodną strukturę i była tylko nieznacznie gładsza od obserwowanej dla oleju napędowego.

Istotne jest, że uzyskane dla poszczególnych próbek obrazy AFM są losowo wybierane spośród różnych miejsc śladu zużycia. Stwierdzano, że powierzchnia skazy jest zazwyczaj dość niejednorodna i mapy z poszczególnych obszarów tej samej skazy często różnią się między sobą. Podsumowując badanie wykonywane przy pomocy mikroskopu sił atomowych można stwierdzić, że obecność w kompozycjach smarowych FAME wpływa na zmianę topografii powierzchni po tarciu. Mając na uwadze budowę chemiczną FAME należy spodziewać się wytwarzania, na współpracujących powierzchniach, filmu smarnego zabezpieczającego elementy pary ciernej przed nadmiernym zużyciem.

7.3 Wpływ składu past do czyszczenia zawierających estry metylowe kwasów tłuszczowych z olejów roślinnych na wyróżniki ich jakości

Rozpuszczalniki pełnią bardzo ważną rolę w nowoczesnych środkach czyszczących. Wspomagają proces czyszczenia poprzez rozpuszczanie zabrudzeń, najczęściej o złożonym składzie chemicznym i nierozpuszczalnych w wodzie. Pierwszymi, powszechnie stosowanymi rozpuszczalnikami hydrofobowymi była benzyna i nafta. Stosowane samodzielnie, bądź jako komponenty wspomagały usuwanie takich zanieczyszczeń jak: oleje, smary, smoła, farby, lakiery. Ich wadą jednak jest to, iż nie są biodegradowalne, a przez to uciążliwe dla środowiska naturalnego.

W rozdziale przedstawiono wpływ rodzaju i stężenia komponentów, a szczególności estrów metylowych jako ekologicznych rozpuszczalników, na wybrane determinanty jakości past do czyszczenia. Badania obejmowały opracowanie receptur modelowych oraz optymalizację ich składu poprzez ocenę ich: lepkości, stabilności formy, roztwarzalności w wodzie, efektywności nakładania i rozprowadzania po powierzchni oraz zdolności do usuwania zabrudzeń. Dla wybranych preparatów, których skład został zoptymalizowany, wykonano testy porównawcze z produktem handlowym. Rezultaty badań przedstawiono na rysunkach: 57-72. Testy zostały przeprowadzone zgodnie z metodykami omówionymi w rozdz. 6.2.

Opracowanie receptur past do czyszczenia zawierających estry metylowe z olejów roślinnych.

Na podstawie dostępnych danych literaturowych [117-119] oraz rezultatów badań własnych opracowano receptury modelowych past do czyszczenia. W celu optymalizacji składu receptur wykonano 46 preparatów oznaczonych w tabelach 22, 23, 24 symbolami od P1-P46. Pasty otrzymano poprzez połączenie w temperaturze 70°C dwóch faz: hydrofobowej i wodnej, przy ciągłym mieszaniu. Fazę olejową stanowiły estry metylowe i mieszanina anionowego i niejonowego związku powierzchniowo czynnego, rozpuszczalnikiem hydrofilowym była woda. Konserwant dodano po schłodzeniu preparatu do temp. ok. 22 °C.

Tabela 22 Receptury past czyszczących ze zmienną zawartością FAME (Gr. A)

Składniki	Pasty [% wag.]																			
	Gr. A																			
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19	P20
FAME z oleju rzepakowego	10	12	14	16	18															
FAME z oleju sojowego						10	12	14	16	18										
FAME z oleju słonecznikowego											10	12	14	16	18					
FAME z oleju lnianego																10	12	14	16	18
Oleinian sodu	22																			
Oksyetylat uwodornionego oleju rycynowego	10																			
Konserwant	0,1																			
Woda	do 100																			

Tabela 23 Receptury past czyszczących ze zmienną zawartością anionowych związków powierzchniowo czynnych (Gr. B)

Składniki	Pasty [% wag.]																
	Gr. B																
	P21	P22	P23	P24	P25	P26	P27	P28	P29	P30	P31	P32	P33	P34	P35	P36	P37
FAME z oleju rzepakowego	14																
Oleinian Sodu	16	18	20	22	24												
Oleinian trójetanolaminy						16	18	20	22	24							
Oleinian potasu											16	20	24				
Stearynian sodu														16	18	20	22
Oksyetylat uwodornionego oleju rycynowego	10																
Konserwant	0,1																
Woda	do 100																

Tabela 24 Receptury past czyszczących ze zmienną zawartością niejonowych związków powierzchniowo czynnych (Gr. C)

Składniki	Pasty [% wag.]								
	Gr. C								
	P38	P39	P40	P41	P42	P43	P44	P45	P46
FAME z oleju rzepakowego	14								
Oleinian Sodu	22								
Oksyetylat alkoholu laurylowego (*m=7)	8	10	12						
Monolaurynian sorbitanu				8	10	12			
Oksyetylat uwodornionego oleju rycynowego (*m=7)							8	10	12
Konserwant	0,1								
Woda	do 100								

*m – liczba moli tlenu etylenu w cząsteczce

Pasty podzielono na trzy grupy, ze względu na zmienne stężenie jednego ze składników i stałe stężenia pozostałych komponentów w recepturach.

Pasty od **P1-P20 (grupa A)** posiadały stałe stężenie:

- anionowego związku powierzchniowo czynnego – oleinianu sodu – 22%,
- niejonowego związku powierzchniowo czynnego - oksyetylat uwodornionego oleju rycynowego (m=7) – 10%,
- konserwanta – 0,1%.

Różniły się natomiast rodzajem i zawartością estrów metylowych w stężeniach: 10, 12, 14, 16, 18%.

Pasty od **P21-P37 (grupa B)** posiadały stałe stężenie:

- rozpuszczalnika - estrów metylowych z oleju rzepakowego – 14%,
- niejonowego związku powierzchniowo czynnego - oksyetylat uwodornionego oleju rycynowego (m=7) – 10%,
- konserwanta – 0,1%.

W grupie B (P21-P37) preparaty różniły się stężeniem anionowego związku powierzchniowo czynnego. Wprowadzono do receptur: oleinian sodu, oleinian trójetanoloaminy, oleinianu potasu, oraz stearynian sodu w stężeniach: 16, 18, 20, 22, 24 %.

Pasty od **P38-P46 (grupa C)** posiadały stałe stężenie:

- rozpuszczalnika - estrów metylowych z oleju rzepakowego – 14%,
- anionowego związku powierzchniowo czynnego – oleinianu sodu – 22%,
- konserwanta – 0,1%.

Różniły się natomiast rodzajem i stężeniem niejonowego związku powierzchniowo czynnego. Do receptur wprowadzono: oksyetylat alkoholu laurylowego (m=7), oksyetylat uwodornionego oleju rycynowego (m=7), monolaurynian sorbitanu w stężeniach 8, 10, 12 %.

Produkty handlowe

W niniejszej pracy właściwości użytkowe opracowanych past czyszczących porównano z preparatami handlowymi. Spośród dostępnych na rynku past do czyszczenia wybrano produkty ze średniej półki, których ceny mieściły się w granicach 7-12 zł za 250 g. Dobór produktów handlowych był podyktowany przeznaczeniem danego produktu oraz obecnością rozpuszczalnika hydrofobowego, w dwóch pierwszych wyrobach (PH1, PH2) była to nafta, a w trzecim (PH3) limonen.

Krótką charakterystykę handlowych past do czyszczenia z rozpuszczalnikami, oznaczonych symbolami PH1, PH2, PH3 przedstawiono w tabeli 25.

Tabela 25 Charakterystyka handlowych past do czyszczenia z rozpuszczalnikiem.

Pasty handlowe	Opakowanie	Charakterystyka (wg etykiet umieszczonych na opakowaniu)
PH1	250 g	Pasta z rozpuszczalnikiem do czyszczenia naczyń i urządzeń kuchennych oraz armatury sanitarnej
PH2	250 g	Uniwersalna pasta czyszcząca z rozpuszczalnikiem z przeznaczeniem do usuwania zabrudzeń z powierzchni kuchenek gazowych, grilli oraz powierzchni metalowych i emaliowanych
PH3	250 g	Pasta czyszcząca specjalnego przeznaczenia, zawierająca rozpuszczalnik, do usuwania: smarów, rdzy, sadzy, olejów technicznych, do stosowania w przemyśle, przy pracach mechanizacyjnych, w warsztatach samochodowych

7.3.1 Stabilność

Bardzo ważnym aspektem w produkcji past do czyszczenia z rozpuszczalnikiem hydrofobowym jest utrzymanie ich stabilności podczas użytkowania i przechowywania. Tym bardziej pasty występujące w postaci emulsji pod wpływem czynników zewnętrznych mogą ulegać wielu niekorzystnym zjawiskom tj. flokulacja, koalescencja, rozwarstwienie. Dlatego zapewnienie właściwej stabilności przez cały okres użytkowania produktu zaczyna się już na etapie projektowania składu receptur. Szczególne znaczenie ma tu właściwy dobór układu emulgującego.

W tym celu opracowano receptury past do czyszczenia zawierających jako rozpuszczalnik estry metylowe kwasów tłuszczowych oraz dokonano oceny stabilności formy oraz stabilności w testach wytrzymałościowych.

Na podstawie analizy danych literaturowych oraz rezultatów badań własnych opracowano receptury 46 past czyszczących oznaczonych symbolami P1-P46, których skład podano w tabelach: 22, 23, 24. W skład receptur wchodziły następujące składniki:

- rozpuszczalniki hydrofobowe: estry metylowe kwasów tłuszczowych z olejów: rzepakowego, sojowego, słonecznikowego i lnianego,
- anionowe związki powierzchniowo czynne: oleinian sodu, oleinian trójetanolaminy, oleinian potasu, oraz stearynian sodu,
- niejonowe związki powierzchniowo czynne: oksyetylat alkoholu laurylowego (m=7), oksyetylat uwodornionego oleju rycynowego (m=7), monolaurynian sorbitanu,
- rozpuszczalnik hydrofilowy – woda,
- konserwant.

Stabilność formy

Ocena stabilności formy polegała na obserwacji wizualnej próbek przechowywanych przez okres 2 mies. w temperaturze pokojowej. Metodę przedstawiono w rozdz. 6.2. próbki o objętości 100 cm³ umieszczono w odkrytych pojemnikach szklanych, a ich wygląd oceniano raz w tygodniu. Ocena ta miała na celu odnotowanie ewentualnych zmian w wyglądzie past takich jak: wydzielanie fazy estrowej, wody, rozwarstwienie.

Dokonano oceny wpływu estrów metylowych oraz emulgatorów na stabilność formy past. Uzyskane rezultaty testów porównano z produktami handlowymi.

Wpływ estrów metylowych kwasów tłuszczowych

Dokonano oceny wpływu rodzaju i zawartości estrów metylowych na stabilność formy past do czyszczenia podczas przechowywania. Rezultaty testu wykazały, że stabilność formy po okresie dwóch miesięcy przechowywania uzyskały wszystkie pasty, za wyjątkiem past oznaczonych jako: P12, P14 zawierającej FAME z oleju słonecznikowego w stężeniu kolejno 12 i 16% oraz pasta oznaczona symbolem P19 zawierająca 16% FAME z oleju lnianego. Zaobserwowano wydzielanie się fazy estrowej na powierzchni past oraz ich rozwarstwienie.

Wpływ anionowych związków powierzchniowo czynnych

Na stabilność formy past do czyszczenia zawierających rozpuszczalnik hydrofobowy ma znaczący wpływ obecność anionowych związków powierzchniowo czynnych. Dlatego analizowano receptury, w których zmieniano rodzaj i stężenie tych komponentów (receptury P21-P37, Tab.23).

Po przeprowadzonych obserwacjach można stwierdzić, że stabilność formy utrzymywały pasty, które zawierały w swoim składzie oleinian sodu w stężeniach 16, 18, 20, 22, 24% (receptury: P21-P25, Tab.23) oraz stearynian sodu w stężeniach: 16, 18, 20, 22% (receptury:

P34-P37, Tab.23). Niestabilne natomiast były pasty zawierające oleinian trójetanoloaminy i potasu (receptury: P26-P33, Tab.23). Dla tych preparatów odnotowano rozwarstwienie, obniżenie lepkości i wydzielenie fazy estrowej.

Wpływ niejonowych związków powierzchniowo czynnych

Wykonano testy stabilności formy past do czyszczenia różniących się rodzajem i stężeniem niejonowego związku powierzchniowo czynnego. Testom poddano preparaty oznaczone P38-P46 (receptury wg tabeli 24). Po ośmiotygodniowej obserwacji stwierdzono niestabilność dla past oznaczonych symbolami: P38, zawierającej oksyetylenowany alkohol lauryłowy ($m=7$) w stężeniu 8% oraz P42 i P43 zawierających monolaurynian sorbitanu w stężeniu kolejno 10 i 12%. Odnotowano objawy niestabilności analogiczne jak dla poprzednio omawianych preparatów.

Produkty handlowe

W celu porównania stabilności formy wykonanych preparatów wykonano testy dla wybranych produktów handlowych. Badaniom poddano trzy pasty handlowe, których charakterystyki przedstawiono w Tab. 25. W pierwszych czterech tygodniach testu nie zaobserwowano istotnych zmian w wyglądzie past, od piątego tygodnia zaobserwowano wydzielenie się barwnika oraz rozwarstwienie pasty oznaczonej symbolem PH1. Pozostałe dwa produkty (PH2, PH3) były stabilne.

Testy obciążeniowe

W celu oceny stabilności past do czyszczenia pod wpływem działania czynników zewnętrznych wykonano cykl badań obciążeniowych, w skład których wchodziły: testy temperaturowe, wirówkowe i wytrząsania zgodnie z metodyką opisaną w rozdz. 6.2.

Testy temperaturowe pozwoliły na ocenę wizualną próbek past do czyszczenia przechowywanych naprzemiennie w podwyższonej ok. 40°C i obniżonej ok. 4°C temperaturze. Badania wykonano w cieplarni typu CL-65 firmy ELKON i chłodzarni firmy Amica, a test trwał 2 tygodnie.

Testy wirówkowe miały na celu ocenę wpływu działania siły odśrodkowej na stabilność pasty. Testy 30 minutowe przy prędkości obrotowej 1000 obr./min. wykonano się na wirówce typu MPW-2.

Wykonano dwugodzinne testy wstrząsania z częstotliwością $2 \cdot s^{-1}$ w temperaturze 22°C.

Po testach dokonano wizualnej oceny stabilności próbek. Analizowano wpływ poszczególnych składników, zachowując numerację grup z tabel: 22, 23, 24. W badaniach wyeliminowano pasty, które nie uzyskały stabilności formy (z grupy A: P12, P14, z grupy B: P26-P33, z grupy C: P38, P42, P43 - Tab. 22, 23, 24, produkt handlowy - PH1- Tab. 25).

Wpływ estrów metylowych kwasów tłuszczowych

Analizowano wpływ zawartości estrów metylowych kwasów tłuszczowych na stabilność past do czyszczenia, poddanych działaniu czynników zewnętrznych: temperatury, siły ścinającej, wstrząsania. Skład receptur P1-P20 podano w Tab. 22.

W testach temperaturowych wymaganej stabilności nie uzyskały pasty oznaczone symbolami P2 i P9. Preparaty te uległy rozwarstwieniu. Wszystkie pozostałe preparaty były stabilne w teście temperaturowym i wytrząsania.

Wpływ anionowych związków powierzchniowo czynnych

Wykonano testy stabilności past do czyszczenia, różniących się z rodzajem jonowego związku powierzchniowo czynnego. Testom obciążeniowym poddano preparaty oznaczone P21-P37 (receptury wg Tab. 23). Wszystkie pasty z omawianej grupy uzyskały pozytywnie oceny w teście stabilności.

Wpływ niejonowych związków powierzchniowo czynnych

Wykonano testy stabilności past do czyszczenia, różniących się rodzajem niejonowego związku powierzchniowo czynnego. Wszystkie pasty z tej grupy przeszły pozytywnie testy temperaturowe. Natomiast po teście wirówkowym odnotowano utratę stabilności past: P39, P40, P41. Dwie pierwsze zawierały etoksylat alkoholu laurylowego ($m=7$) w stężeniach 10, 12 %, a trzecia monolaurynian sorbitanu w stężeniu 8% (Tab.24). Wszystkie preparaty były stabilne po testach wytrząsania.

Produkty handlowe

Dokonano również oceny stabilności wybranych handlowych past (PH2, PH3) do czyszczenia. Po przeprowadzonych testach stwierdzono, że badane produkty rynkowe były odporne na działanie podwyższonej i obniżonej temperatury. Nie zmieniły również swojej formy po testach wirówkowych i wytrząsania.

W rozdziale 7.3.1 dokonano oceny jakości past a kryterium oceny stanowiła ich stabilność. Zastosowano metodyki omówione w rozdz. 6.2. Określono stabilność formy preparatów podczas przechowywania w temperaturze otoczenia (22°C) oraz w testach obciążeniowych (testy temperaturowe, wirówkowe, wytrzasań). W oparciu o wyniki przeprowadzonych testów stabilnościowych i wytrzymałościowych sformułowano następujące uogólnienia:

- rodzaj i stężenie estrów metylowych stosowanych jako rozpuszczalniki ma znaczący wpływ na stabilność otrzymanych preparatów czyszczących. Pasty, zawierające 16% rozpuszczalnika charakteryzuje mniejsza stabilność formy podczas przechowywania i działania siły odśrodkowej, niż tych z mniejszą ich zawartością. Kompozycje zawierające jako rozpuszczalniki: FAME z oleju słonecznikowego i lnianego również wykazywały mniejszą stabilność względem past zawierających FAME z oleju rzepakowego i sojowego. Odnotowano wydzielanie się estrów na powierzchni past i ich rozwarstwienie,
- szczególny wpływ na stabilność formy ma odpowiedni dobór anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych. Wszystkie pasty zawierające oleiniany: potasu i trójetanoloaminy były niestabilne podczas przechowywania. Natomiast względnie wysoką stabilnością we wszystkich rodzajach testów charakteryzowały się pasty zawierające oleinian i stearynian sodu w zakresie stężeń 16-24%. Pasty zawierające etoksylat alkoholu laurylowego (m=7) o stężeniu 10 i 12% oraz monolaurynian sorbitanu o stężeniu 8% nie uzyskały stabilności,
- Spośród wszystkich 46 wykonanych preparatów 27 przeszło pozytywnie wszystkie testy obciążeniowe. Natomiast brak stabilności wykazywały pasty o symbolach: P2, P9, P12, P14, P19, P26, P27, P28, P29, P30, P31, P32, P33, P38, P39, P40, P41, P42, P43 (receptury wg Tab.22, 23, 24). Odnotowano także utratę stabilności formy podczas przechowywania dla produktu handlowego oznaczonego jako PH1.

Pasty, które nie uzyskały stabilności, w minimum jednym z testów stabilności, zostały wyeliminowane z dalszych badań.

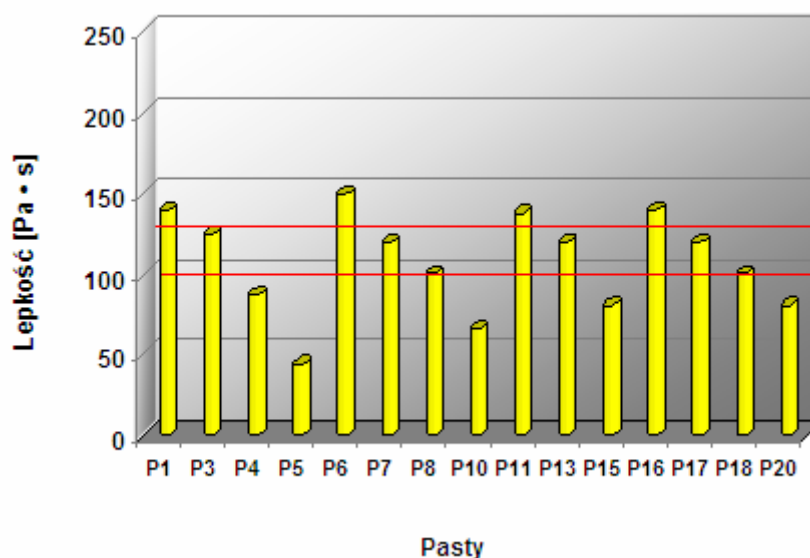
Kryterium stabilności past do czyszczenia jest wstępnym etapem oceny ich jakości. W dalszej części pracy, badania zostaną rozszerzone o ocenę: lepkości, zdolności roztwarzania w wodzie, efektywności czyszczenia, efektywności nakładania i rozprowadzania po powierzchni. Pomogą one zweryfikować skład przedstawionych receptur past do czyszczenia ze względu na ich właściwości użytkowe.

7.3.2 Lepkość

Lepkość past do czyszczenia jest wielkością niezbędną do zapewnienia im pożądanych właściwości użytkowych. Zbadano wpływ rodzaju i stężenia: estrów metylowych kwasów tłuszczowych oraz jonowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych na współczynnik lepkości past do czyszczenia. Pomiaru lepkości dokonywano zgodnie z metodyką badawczą przedstawioną w punkcie 6.2. Na podstawie badań własnych i pomiarów lepkości produktów handlowych wyznaczono przedział lepkości, który zapewniałaby im odpowiednie właściwości użytkowe. Na podstawie badań przeprowadzonych dla produktów handlowych ustalono, że lepkość na poziomie 90-120 Pa · s zapewni preparatom wymagane właściwości aplikacyjne. Rezultaty badań przedstawiono w formie wykresów, czerwonymi liniami oznaczono przedział lepkości wyznaczonej na podstawie dwóch produktów handlowych PH2 i PH3.

Wpływ estrów metylowych kwasów tłuszczowych

Zbadano współczynnik lepkości dynamicznej wykonanych preparatów w zależności od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (Rys.57). Zastosowano oznaczenia past zgodnie z Tab.22.



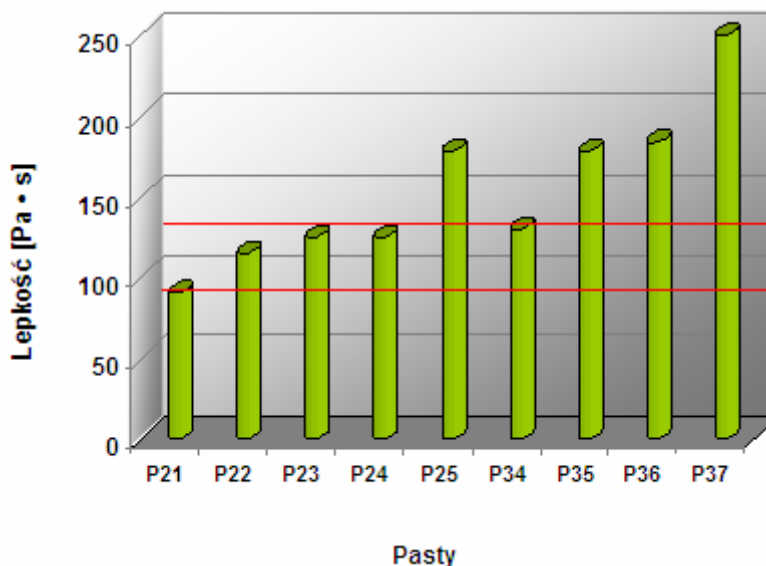
Rys. 57 Zależność lepkości od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych użytych w pastach do czyszczenia, Tab.22 (Grupa A, P1-P20).

Rezultaty badań jednoznacznie wskazują, że wzrost stężenia FAME z olejów: rzepakowego, sojowego, sojowego, słonecznikowego i lnianego powoduje spadek współczynnika lepkości past. Dla preparatów zawierających FAME z oleju rzepakowego uzyskano lepkość w przedziale 140 – 44 Pa · s (receptury: P1-P5), FAME z oleju sojowego od

150 - 66 Pa · s (receptury: P6-P10), FAME z oleju słonecznikowego 138 - 80 Pa · s (receptury: P11-P15), FAME z oleju lnianego 140 - 80 Pa · s (receptury: P16-P20). Najkorzystniejsze wartości współczynnika lepkości, mieszczące się w granicy 90-120 Pa · s , odnotowano dla past oznaczonych jako: P3, P7, P8, P13, P17, P18 (Rys. 57).

Wpływ anionowych związków powierzchniowo czynnych

Zbadano wpływ rodzaju i stężenia anionowego związku powierzchniowo czynnego na lepkość past przeznaczonych do czyszczenia. Jako anionowe związki powierzchniowo czynne zastosowano oleinian sodu w stężeniach: 16, 18, 20, 22, 24 % oraz stearynian sodu w stężeniach 16, 18, 20, 22 %. Zastosowano oznaczenia zgodnie z Tab. 23. Uzyskane rezultaty przedstawiono na Rys. 58.

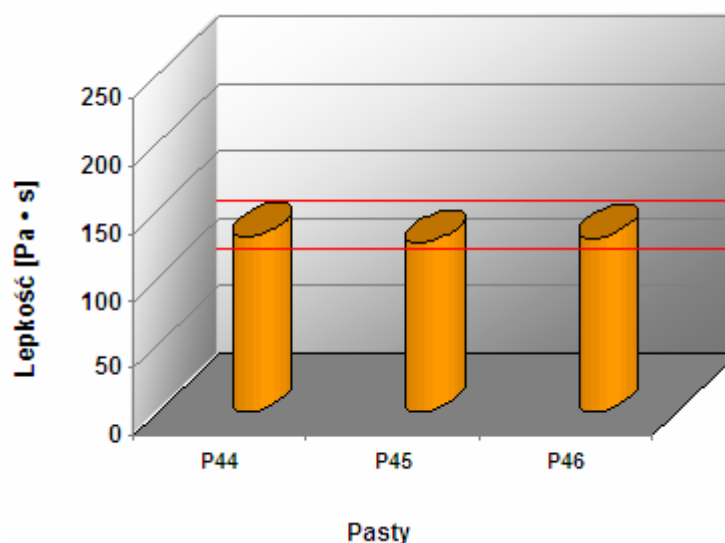


Rys. 58 Zależność lepkości od stężenia anionowych związków powierzchniowo czynnych w pastach do czyszczenia, Tab.23 (Grupa B, P21-P37).

Pasty zawierające oleinian sodu charakteryzowały się niższą lepkością względem preparatów ze stearynianem sodu. Wartości współczynnika lepkości mieściły się w przedziale od 90 do 178 Pa · s. Dla past zawierających stearynian sodowy osiągnęły wyższe wartości lepkości od 130 - 257 Pa · s. Wymaganą wartość lepkości niejonowych, w granicach 90 - 120 Pa · s uzyskano dla past: P21, P22, P23, P24, P34.

Wpływ niejonowych związków powierzchniowo czynnych

Analizie poddano wpływ stężenia niejonowego związku powierzchniowo czynnego na wartość współczynnika lepkości. Zastosowano oksyetylat uwodornionego oleju rycynowego (m=7) w stężeniach: 8, 10, 12%. Rezultaty przedstawiono na Rys.59.



Rys. 59 Zależność lepkości od stężenia niejonowych związków powierzchniowo czynnych w pastach do czyszcze, Tab.24 (Grupa C, P38-P46).

Wszystkie omawiane pasty charakteryzowały się podobnymi, w granicach błędu wartościami współczynnika lepkości. Były one zbliżone do optymalnej lepkości równej 120 Pa · s.

W oparciu o uzyskane wyniki pomiarów lepkości dla produktów handlowych ustalono, że najwyższa lepkość preparatów powinna się kształtować na poziomie 90-120 Pa · s. To kryterium spełniły pasty o numerach: P3, P7, P8, P13, P17, P18 (grupa A), P21, P22, P23, P24, P34 (grupa B), P44, P45, P46 (grupa C). Ponadto wykazano, że można regulować lepkość preparatów do czyszczenia poprzez dobór rodzaju i stężenia rozpuszczalnika oraz emulgatorów. Wzrost udziału FAME w recepturach powodował spadek lepkości, natomiast wzrost stężenia anionowych związków powierzchniowo czynnych jej wzrost. W dalszych testach użytkowych poza wymienionymi preparatami uwzględniono również preparaty, które uzyskały lepkości powyżej wymaganej granicy 120 Pa · s. Jak wykazały dalsze badania, mogą być stosowane do czyszczenia pionowych powierzchni oraz mogą spełniać pozostałe kryteria jakościowe tj. roztwarzalność w wodzie, efektywność nakładania i skuteczność usuwania zabrudzeń.

7.3.3 Roztwarzalność w wodzie

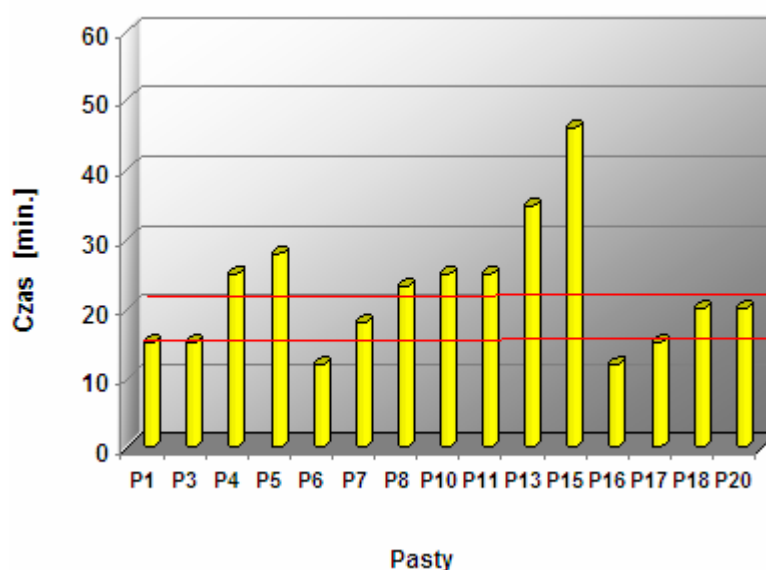
Po czyszczeniu powierzchni pastami były one spłukiwane wodą. Dlatego ważnym jest, aby preparaty posiadały zdolność roztwarzania w wodzie. Zbadano wpływ zawartości estrów metylowych, anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych na

roztwarzalność past do czyszczenia wykonanych wg receptur z tabel: 22, 23, 24 oraz produktów handlowych. Badanie przeprowadzono wg metodyki zawartej w rozdziale 6.2.

Na podstawie wstępnych testów roztwarzalności, dla wykonanych preparatów oraz produktów handlowych ustalono graniczny czas roztwarzania w przedziale 15-20 minut. Rezultaty przedstawiono w postaci wykresów (Rys. 60-71). Czerwonymi liniami na wykresach oznaczono wymagany przedział czasu roztwarzania preparatów w wodzie.

Wpływ estrów metylowych kwasów tłuszczowych

Zbadano wpływ stężenia FAME na czas roztwarzania past do czyszczenia. Uzyskane rezultaty przedstawiono na Rys. 60.

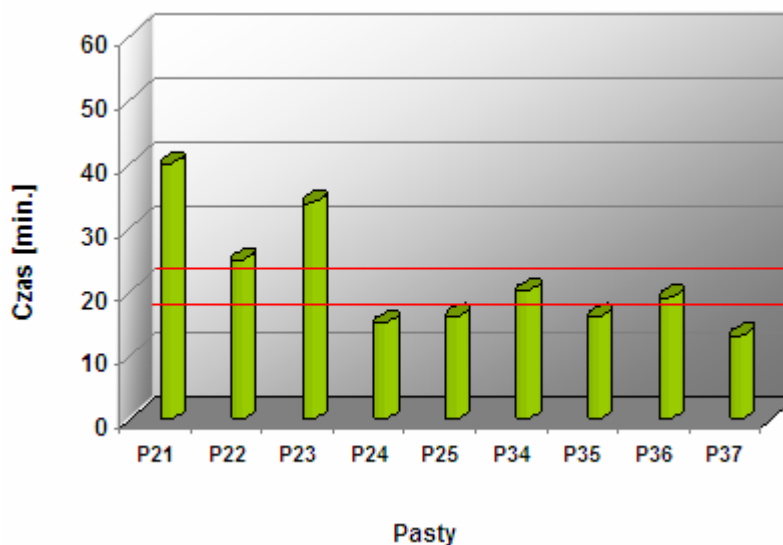


Rysunek 60 Czas roztwarzania past z różnym rodzajem i stężeniem estrów metylowych kwasów tłuszczowych, Tab.22 (Grupa A, P1-P20).

Czas roztwarzania preparatów w wodzie był dla wszystkich past zróżnicowany i mieścił się w zakresie od 12 do 35 min. Stwierdzono, że wzrost stężenia estrów metylowych dla wszystkich past powoduje wydłużenie czasu roztwarzania. Najkrótszy czas roztwarzania (12 min.) odnotowano dla pasty P6 zawierającej FAME z oleju sojowego o stężeniu 10 % oraz P16 zawierającej 10 % FAME z oleju lnianego. Najdłużej roztwarzały się pasty: P13, P15 zawierające estry z oleju słonecznikowego w stężeniu 14 i 18% (35 i 46 min). Wymagany czas roztwarzania preparatów uzyskano dla past o numerach: P1, P3, P7, P17, P18 i P20.

Wpływ anionowych związków powierzchniowo czynnych

Zbadano wpływ anionowych związków powierzchniowo czynnych na czas roztwarzania past w kąpeli wodnej. Wynik przedstawiono na Rys. 61. Oznaczenia past przyjęto zgodnie z Tab. 23.

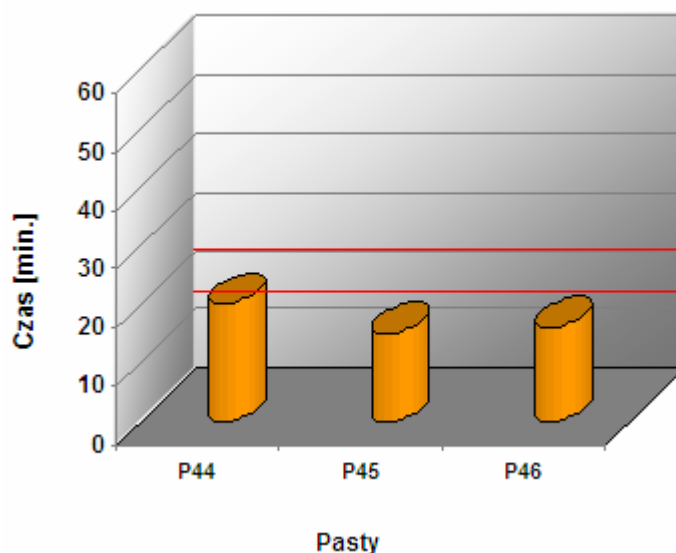


Rys. 61 Czas roztwarzania past z różnym rodzajem i stężeniem anionowego związku powierzchniowo czynnego, Tab.23 (Grupa B, P21-P37).

Analiza uzyskanych wyników pozwoliła stwierdzić, że brak jest prostej zależności pomiędzy zawartością anionowych związków powierzchniowo czynnych, a roztwarzalnością preparatów. Można stwierdzić, że jedynie, że preparaty zawierające 16, 18 i 20 % oleinianu sodu roztwarzały się w wodzie ok. dwukrotnie dłużej niż te ze stearynianem sodu (receptury: P34-P37). Dla tych pierwszych czasy roztwarzania mieściły się w przedziale: 25-40 min. Czasy roztwarzania zbliżone do wymaganego przedziału czasu 15 - 20 min. uzyskano dla preparatów P25, P34, P35, P36.

Wpływ niejonowych związków powierzchniowo czynnych

Analizie poddano zależność czasu roztwarzania od zawartości etoksylatu uwodornionego oleju rycynowego ($m=7$). Rezultaty przedstawiono na Rys. 62.



Rys. 62 Czas roztwarzania past z różnym stężeniem niejonowego związku powierzchniowo czynnego, Tab.24 (Grupa C, P38-P46).

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wzrost stężenia etoksylatu uwodornionego oleju rycynowego ($m=8$) nie wpływa znacząco na roztwarzalność past w wodzie. Uzyskano czasy roztwarzania zbliżone do czasów wyznaczanych dla produktów handlowych, z zakresu 15-18 min.

Miarą roztwarzalności był czas potrzebny do rozpuszczenia 2 cm^3 pasty w 100 cm^3 wody. Dla preparatów handlowych wynosił on 15 i 20 min. Na podstawie uzyskanych na rezultatów badań stwierdzono, że czas roztwarzania szeregu otrzymanych preparatów był krótszy niż dla produktów handlowych. Wymagany przedział czasu ok. 15-20 min. uzyskały pasty oznaczone jako: P1, P3, P6, P16, P18 i P20 (grupa A), P25, P34, P35, P36 (grupa B), P44 (grupa C). Zaobserwowano wyraźny wpływ stężenia estrów na roztwarzalność past. Wzrost zawartości FAME wydłużał czas potrzebny do jej roztworzenia w wodzie (Rys. 60). Nie odnotowano natomiast wyraźnego wpływu stężenia anionowych związków powierzchniowo czynnych na czas roztwarzania past. Zależał on od rodzaju związku. Szybciej roztwarzały się pasty zawierające mydło stearynowe niż oleinowe. Pasty zawierające etoksylat uwodornionego oleju rycynowego ($m=8$) (P44-P46) uzyskały czasy zbliżone do produktów handlowych.

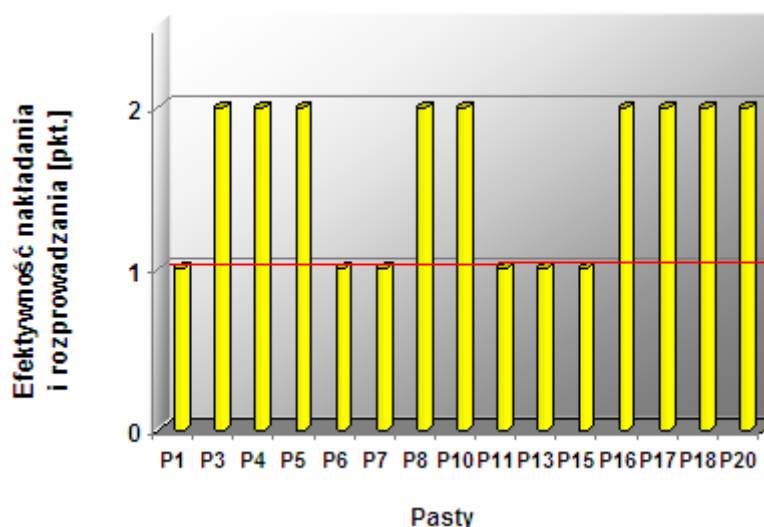
7.3.4 Efektywność nakładania i rozprowadzania po powierzchni

Efektywność nakładania i rozprowadzania past jest ważnym wyróżnikiem ich jakości. Oceny tego wyróżnika jakości dokonano zgodnie z metodyką zawartą w rozdz. 6.2. Test efektywności

nakładania i rozprowadzania opracowanych preparatów (receptury wg tabel 22, 23, 24) polegał na wizualnej obserwacji nakładania i rozprowadzania preparatu, zgodnie ze skalą punktową (0-2 pkt) zaprezentowaną w tabeli 15. Przedstawiono rezultaty badań wpływu stężenia estrów metylowych (tabela 22, grupa A), anionowych związków powierzchniowo czynnych (tabela 23, grupa B), niejonowego związku powierzchniowo czynnego (tabela 24, grupa C) na efektywność nakładania i rozprowadzania preparatu po powierzchniach ceramicznych (Rys. 63-65). Badane pasty handlowe otrzymały niską ocenę nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach. Uzyskały 1 punkt, w trzystopniowej skali (0-2 pkt). Analogicznie jak dla poprzednich testów, czerwoną linią na wykresach oznaczono optymalną efektywność nakładania i rozprowadzania, jaką powinny wykazywać otrzymane preparaty, wyznaczoną dla produktów rynkowych PH2 i PH3.

Wpływ estrów metylowych kwasów tłuszczowych

Analizowano wpływ stężenia estrów metylowych na efektywność nakładania i rozprowadzania past na czyszczonych powierzchniach. Otrzymane rezultaty przedstawiono na Rys. 63.



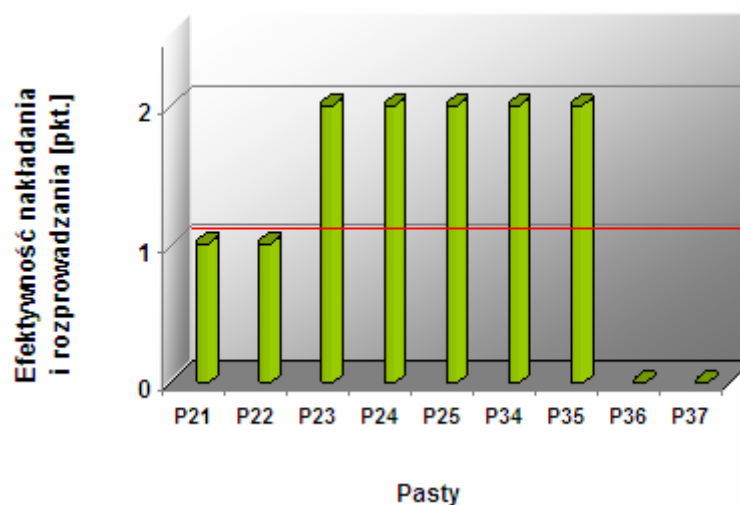
Rys. 63 Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania past na czyszczonych powierzchniach. Zastosowano pasty zawierające różne rodzaje i stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych, otrzymane zgodnie z recepturami przedstawionymi w Tab.22 (Grupa A, P1-P20).

Stężenie i rodzaj estru metylowego w pastach czyszczących nieznacznie wpływa na ich efektywność nakładania i rozprowadzania na ceramicznych powierzchniach. Najefektywniej nakładały i rozprowadzały się preparaty zawierające FAME z oleju sojowego, lnianego oraz z rzepakowego od stężenia 14%, uzyskały 2 pkt w trzypunktowej ocenie. Natomiast gorsze

rezultaty uzyskano dla past zawierających FAME z oleju sojowego (P6, P7) i słonecznikowego (P11, P13, P15), oraz rzepakowego (P1), które uzyskały 1 pkt. Warto podkreślić, że dziewięć z piętnastu otrzymanych preparatów wykazywało efektywność nakładania i rozprowadzania na poziomie 2 pkt, czyli wyższą niż produkty handlowe.

Wpływ anionowych związków powierzchniowo czynnych

Badaniu efektywności nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach poddano pasty grupy B (P21-P37). Uzyskane rezultaty przedstawiono na Rys. 64.

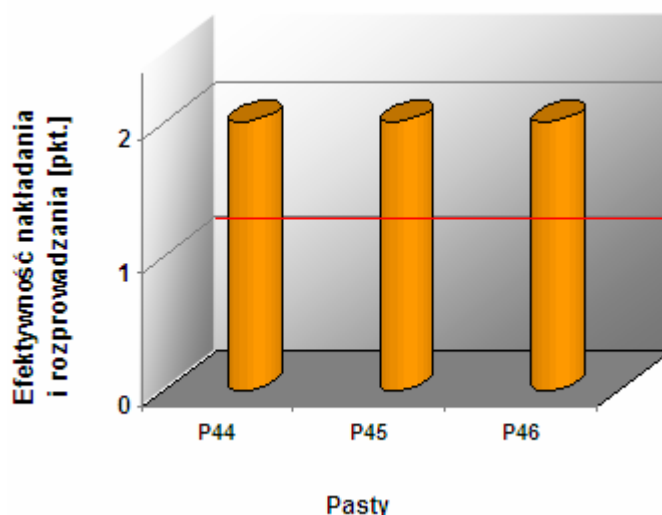


Rys. 64 Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania past na czyszczonych powierzchniach. Zastosowano pasty zawierające różne rodzaje i stężenia anionowych związków powierzchniowo czynnych, otrzymane zgodnie z recepturami przedstawionymi w Tab.23 (Grupa B, P21-P37).

W wyniku analizy uzyskanych wyników stwierdzono, że stężenie i rodzaj mydeł w pastach wpływa znacząco na efektywność ich nakładania i rozprowadzania po powierzchni. Najniższą efektywnością nakładania i rozprowadzania charakteryzowały się pasty zawierające 20 i 22 % stearynianu sodu (P36, P37). Zbyt duża lepkość utrudniała nałożenie pasty na gąbkę, dlatego uzyskały notę 0 pkt w trzystopniowej skali (0-2). Nieco wyższy wynik (1 pkt) uzyskały pasty zawierające 16 i 18% oleinianu sodu (P21, P22). Po nałożeniu nie pokrywały one równomiernie czyszczonej powierzchni. Najlepsze rezultaty w teście uzyskano dla past zawierających 20, 22, 24 % oleinianu sodu (P23, P24, P25) oraz 16 i 18% stearynianu sodu (P34, P35).

Wpływ niejonowych związków powierzchniowo czynnych

Analizowano, w jaki sposób stężenie niejonowego związku powierzchniowo czynnego w pastach czyszczących (Tab. 24) wpływa na efektywność nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach. Uzyskane rezultaty zilustrowano na Rys. 65.



Rys. 65 Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania past na czyszczonych powierzchniach. Zastosowano pasty zawierające różne stężenia niejonowego związku powierzchniowo czynnych, otrzymane zgodnie z recepturami przedstawionymi w Tab.24 (Grupa C, P38-P46).

Analiza uzyskanych wyników wskazuje na brak korelacji między zawartością etoksylatu uwodornionego oleju rycynowego ($m=7$), a efektywnością nakładania i rozprowadzania preparatów na czyszczonych powierzchniach. Wszystkie preparaty wykazywały się wysoką zdolnością nakładania i rozprowadzania po powierzchni na poziomie 2 pkt.

Dokonano oceny efektywności nakładania i rozprowadzania past na czyszczonych powierzchniach ceramicznych. Oceny dokonywano według 3 stopniowej skali (0-2 pkt.). Preparaty handlowe charakteryzowały się niską oceną badanej właściwości, uzyskując 1 pkt. Spośród 27 ocenianych past tylko dwie (P36, P37) uzyskały 0 punktów. tzn najniższą ocenę. Pozostałe preparaty uzyskały noty w granicach od 1 do 2 punktów. Warto podkreślić, że 17 past (P3, P4, P5, P8, P10, P16, P17, P18, P20, P23, P24, P24, P34, P35, P44, P45, P46) uzyskało ocenę maksymalną - 2 pkt. Reasumując, wykonane pasty, w porównaniu z produktami handlowymi cechują się zadowalającą efektywnością nakładania i rozprowadzania na powierzchniach ceramicznych.

7.3.5 Skuteczność usuwania zabrudzeń

Wysoka efektywność usuwania zabrudzeń jest najważniejszą cechą wyróżniającą nowoczesne środki czyszczące. Podstawowym celem czyszczenia jest mechaniczne usunięcie

zabrudzenia, pochodzącego ze środowiska zewnętrznego, który gromadzi się na powierzchniach [19,23].

Podczas procesu czyszczenia rozpuszczalniki wchodzące w skład past wnikają w zabrudzenia tłuszczowe. Przypuszcza się, że obecność estrów metylowych jako aktywnych rozpuszczalników będzie wspomagać usuwanie zabrudzeń z czyszczonych powierzchni.

Metodyka skuteczności usuwania zabrudzeń została dobrana tak, aby symulować stosowanie środka czyszczącego w warunkach domowych. Do badań zastosowano dwa rodzaje zabrudzeń: I zabrudzenie wykonane wg PN- C-77003 oraz II rodzaj zabrudzenia opracowany specjalnie dla wybranych preparatów o najlepszych właściwościach użytkowych [26]. Oceniano zdolność usuwania zabrudzeń z powierzchni ceramicznych. Omówiono wpływ estrów metylowych, anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych na efektywność czyszczenia otrzymanych preparatów. Badania przeprowadzano zgodnie z metodyką badawczą przedstawioną w punkcie 6.2. Przyjęto skalę oceny od 0 do 6 pkt. Kryteria przyznawanych punktów zostały opisane w tabeli 16.

Analizowano preparaty handlowe pod kątem usuwania zabrudzenia I typu. Produkty handlowe oznaczone jako PH2 i PH3 uzyskały noty kolejno 3 i 4 pkt. w siedmiopunktowej skali (0-6 pkt.). Taki przedział wartości uznano za optymalny dla usuwania zabrudzenia I typu przez otrzymane pasty czyszczące. Na rysunkach oznaczono go czerwonymi liniami.

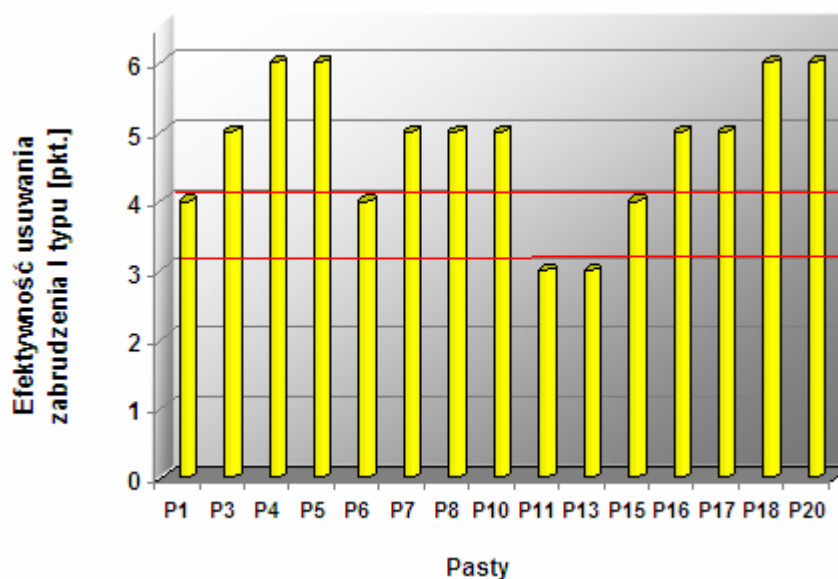
Usuwanie zabrudzenia I typu

Na Rys. 66 przedstawiono przykładową skuteczność usuwania zabrudzenia typu I (wg metodyki, rozdz. 6.2) z powierzchni ceramicznej dla pasty P24. Przedstawiono powierzchnie przed nałożeniem zabrudzenia, po zabrudzeniu oraz po czyszczeniu preparatem.



Rys. 66 Skuteczność usuwania zabrudzenia typu I z powierzchni ceramicznej przez pastę P24. Wpływ estrów metylowych kwasów tłuszczowych.

Przeanalizowano wpływ rodzaju i stężenia estrów metylowych na skuteczność usuwania zabrudzenia typu I past wykonanych zgodnie z recepturami past przedstawionymi w Tab.22 (grupa A, P1-P20). Rezultaty badań przedstawiono na Rys. 67.

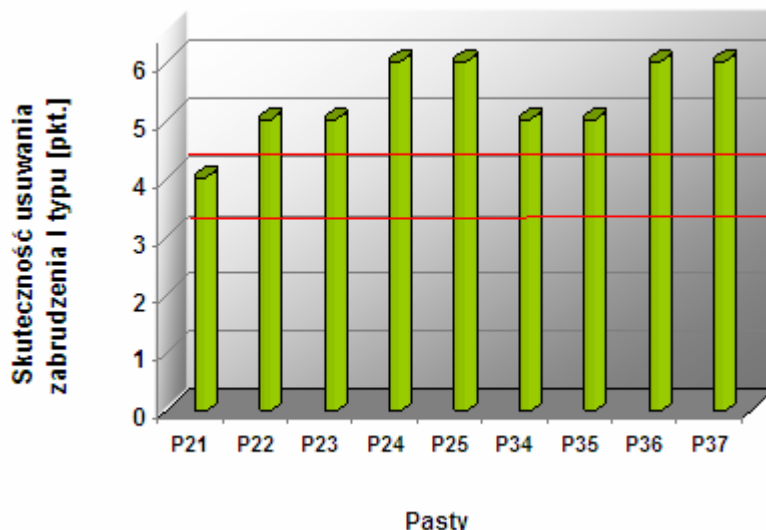


Rys. 67 Ocena punktowa efektywności usuwania zabrudzenia I typu z czyszczonej powierzchni ceramicznej. Zastosowano pasty zawierające różne rodzaje i stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych, otrzymane zgodnie z recepturami przedstawionymi w Tab.22 (Grupa A, P1-P20).

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że najwyższą efektywność czyszczenia na poziomie 6 pkt wykazywały pasty: P4, P5, P18, P20. Dwie pierwsze zawierały FAME z oleju rzepakowego w stężeniu 16 i 18 %, kolejne FAME z oleju lnianego w stężeniu 14 i 18 %. Dwukrotnie niższą skuteczność usuwania zabrudzeń wykazywały pasty zawierające FAME z oleju słonecznikowego (P11, P13). Pozostałe preparaty posiadały względnie dobrą zdolność usuwania zabrudzeń na poziomie 4 i 5 pkt. Można z tego wnioskować, że większość otrzymanych past charakteryzuje wyższa efektywność usuwania zabrudzeń, w porównaniu z produktami handlowymi.

Wpływ anionowych związków powierzchniowo czynnych

Analizowano wpływ rodzaju i stężenia anionowych związków powierzchniowo czynnych na skuteczność czyszczenia past (grupa B, P21-P37). Zastosowanie oleinianu i stearynianu sodu w różnych stężeniach, obok niejonowego związku powierzchniowo czynnego (oksyetylatu uwodornionego oleju rycynowego) miało na celu optymalizację receptur pod kątem wysokiej skuteczności czyszczenia. Wyniki przedstawiono na Rys. 68.

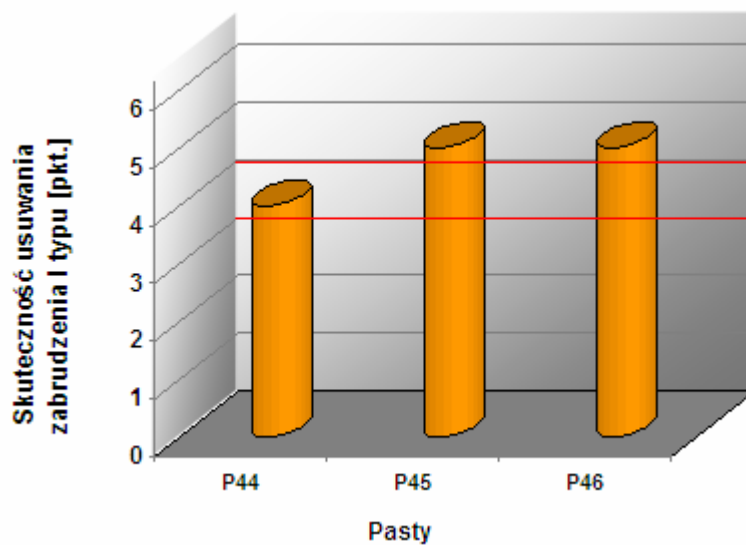


Rys. 68 Ocena punktowa efektywności usuwania zabrudzenia I typu z czyszczonej powierzchni. Zastosowano pasty zawierające różne rodzaje i stężenia anionowych związków powierzchniowo czynnych, otrzymane zgodnie z recepturami przedstawionymi w Tab.23(Grupa B, P21-P37)

Analizując uzyskane dane stwierdzono, że wzrost stężenia anionowego związku powierzchniowo czynnego polepsza skuteczność usuwania zabrudzeń. Najwyższą odnotowano dla past zawierających 22 i 24% oleinianu sodu (P24, P25) oraz 20 i 22 % stearynianu sodu (P36, P37). Dla past zawierających te związki w innych stężeniach odnotowano zadowalające wyniki testu. Były one porównywalne, a nawet lepsze w porównaniu z produktami handlowymi.

Wpływ niejonowych związków powierzchniowo czynnych

Badaniu skuteczności czyszczenia poddano pasty różniące się stężeniem etoksylatu uwodornionego oleju rycynowego (m=7). Uzyskane wyniki zilustrowano na Rys. 69.

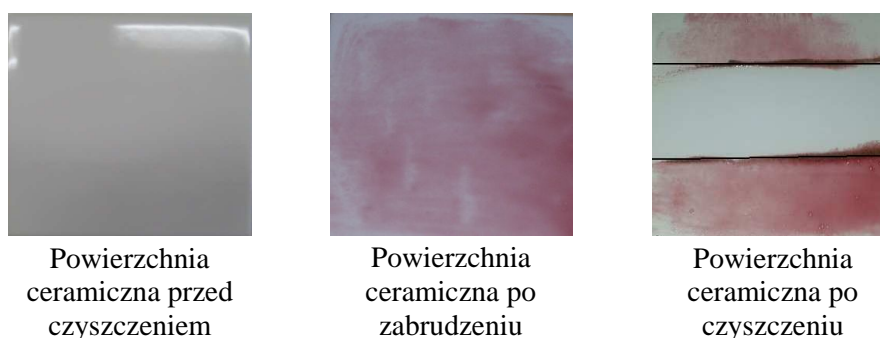


Rys. 69 Ocena punktowa efektywności usuwania zabrudzenia I typu z czyszczonej powierzchni. Zastosowano pasty zawierające różne rodzaje i stężenia niejonowych związków powierzchniowo czynnych, otrzymane zgodnie z recepturami przedstawionymi w Tab.24 (Grupa C, P38-P46)

Analiza uzyskanych danych pozwoliła stwierdzić, że brak jest związku pomiędzy stężeniem oksyetylatów a efektywnością czyszczenia. Pasty uzyskały porównywalne noty na poziomie 4 i 5 punktów w siedmiopunktowej skali (0-6).

Usuwanie zabrudzenia II typu

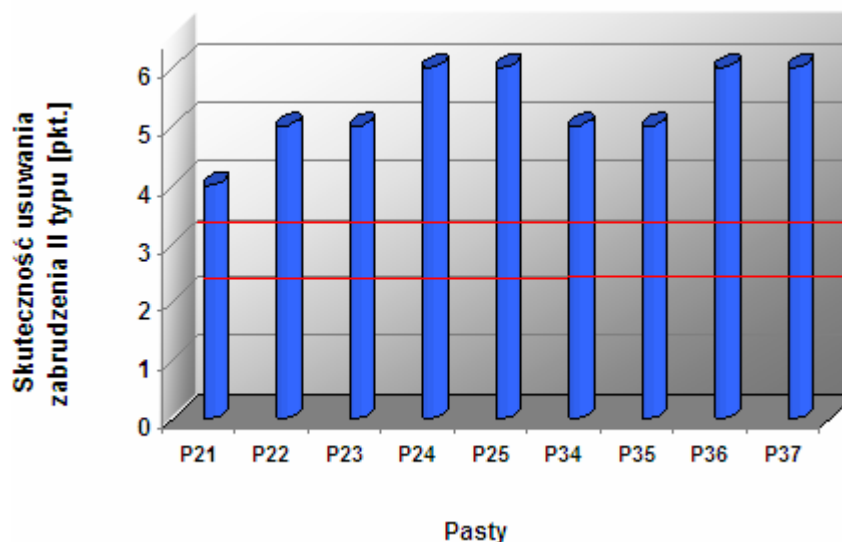
Na Rys. 70 przedstawiono efektywność usuwania zabrudzenia II typu (wg metodyki, rozdz. 6.2) z powierzchni ceramicznej przez pastę P5.



Rys. 70 Skuteczność usuwania zabrudzenia typu II z powierzchni ceramicznej przez pastę P5.

Analizowane preparaty handlowe PH2 i PH3 uzyskały noty kolejno 2 i 3 punktów w 7 punktowej skali (0-6 pkt.), które oznaczono na wykresach.

Usuwanu zabrudzenia II typu poddano preparaty, które wykazywały najwyższą zdolność usuwania zabrudzenia w poprzednim teście (na poziomie 6 pkt). Były to pasty P4, P5, P18, P20 (grupa A) oraz P36, P37 (grupa B). Otrzymane rezultaty przedstawiono na Rys. 71.



Rys. 71 Ocena punktowa efektywności usuwania zabrudzenia II typu z czyszczonej powierzchni dla wybranych preparatów. Zastosowano pasty otrzymane zgodnie z recepturami przedstawionymi w Tab.22,23.

Wartości ocen, uzyskane dla wszystkich badanych past oscylują w granicach 4 – 6 punktów. Najmniejszą liczbę punktów uzyskano dla past: P18 i P24 - 2pkt, a największą dla past P5 – 6 pkt.

Zbadano skuteczność usuwania zabrudzenia I i II typu z powierzchni ceramicznych za pomocą past czyszczących. Oceny dokonywano według metodyki przedstawionej w punkcie 6.2. Preparaty handlowe uzyskały zróżnicowane noty w zakresie od 2-4 punktów. Natomiast pasty P1-P46 oceniono w granicach od 4-6 punktów. Podsumowując skuteczność usuwania zabrudzeń szeregu past otrzymanych według receptur własnych była znacznie lepsza od preparatów handlowych.

7.4 Ocena sensoryczna optymalnych receptur past do czyszczenia.

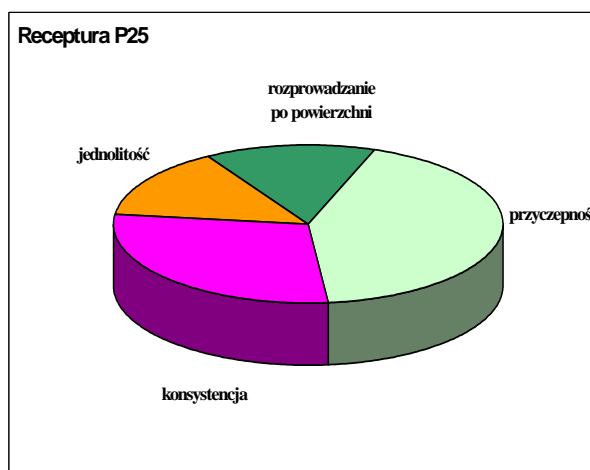
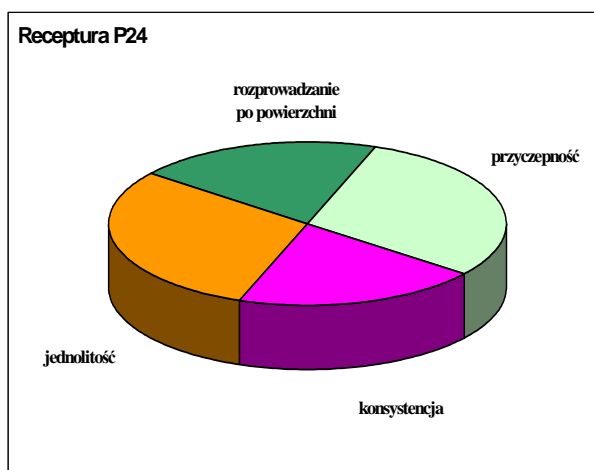
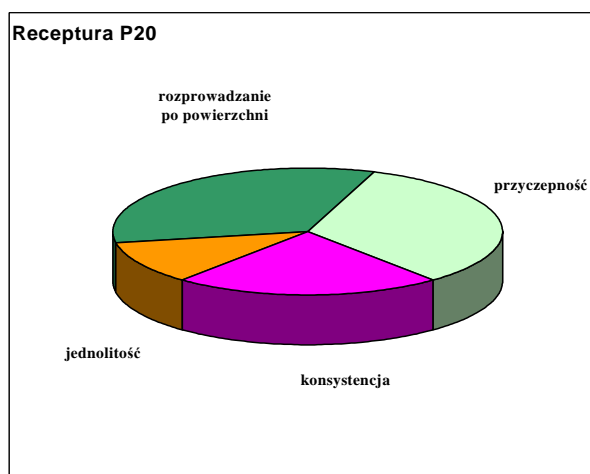
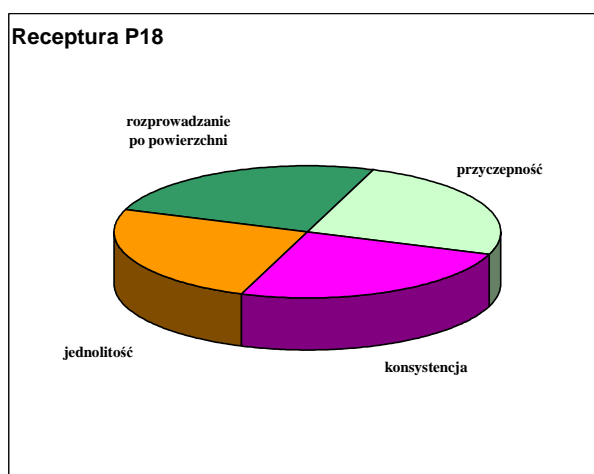
Ocena sensoryczna jest ważnym elementem kształtowania jakości produktów i może stanowić cenne uzupełnienie badań eksperymentalnych. Ocena sensoryczna past do czyszczenia polega na zbadaniu cech organoleptycznych, głównie za pomocą zmysłów wzroku oraz dotyku. Zgodnie z wymaganiami konsumentów w stosunku do tego typu produktów opracowano kryteria i skalę ocen, które przedstawiono w tabeli 17 (rozdz. 6.2).

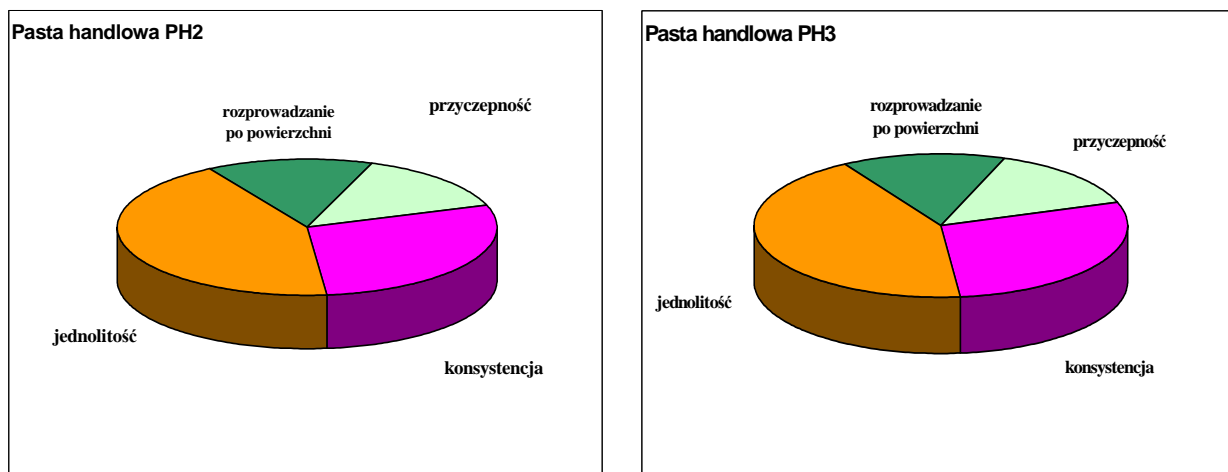
Badaniom sensorycznym poddano wybrane optymalne receptury past do czyszczenia, które w poprzednich testach spełniały pozytywnie możliwie najwięcej stawianych kryteriów jakościowych. W tabeli 26 zestawiono rezultaty wszystkich przeprowadzonych testów dla receptur optymalnych. Skład wybranych receptur podano w tabelach: 22, 23.

Tabela 26 Zestawienie właściwości użytkowych receptur optymalnych past czyszczących.

Rodzaj testu	Oczekiwany wynik	Rezultaty testów			
		P18	P20	P24	P25
Stabilność formy	„+” - stabilna,	+	+	+	+
Testy temperaturowe	„+” - stabilna,	+	+	+	+
Testy wirówkowe	„+” - stabilna,	+	+	+	+
Testy wytrząsania	„+” - stabilna,	+	+	+	+
Lepkość	90- 120 Pa · s	124	120	125	135
Roztwarzalność w wodzie	15 -20 min.	20	20	15	16
Efektywność nakładania i rozprowadzania	1- 2 pkt	2	2	2	2
Skuteczność usuwania zabrudzeń:					
typu I	3 - 4 pkt	6	6	6	6
typu II	2 - 3 pkt	5	5	5	5

Ocenić poddano następujące wyróżniki jakościowe: przyczepność, konsystencję, jednolitość i rozprowadzanie past czyszczących po powierzchni. Zespół oceniający składał się z reprezentatywnej grupy probantów, odpowiednio przeszkolonych do wykonywania testu wg opracowanej metodyki badawczej (rozdział 6.2), wynik końcowy był średnią arytmetyczną z trzech niezależnych serii pomiarowych. Do testów wytypowano pasty: P18, P20, P24, P25 oraz pasty handlowe PH2, PH3. Rezultaty przedstawiono na wykresach (Rys. 72).





Rys. 72 Testy sensoryczne dla otrzymanych preparatów optymalnych i past handlowych

Na podstawie otrzymanych rezultatów testów można stwierdzić, że otrzymane pasty do czyszczenia zawierające FAME z oleju rzepakowego i lnianego wykazywały parametry sensoryczne porównywalne, a nawet lepsze w stosunku do produktów handlowych. Najwyższe noty (3 pkt), dla każdego z ocenianych kryteriów przyznano paście P18, zawierającej jako rozpuszczalnik estry metylowe z oleju lnianego. Wszystkie z ocenianych past charakteryzowały się bardzo dobrą konsystencją i przyczepnością. Dla past rynkowych najniżej oceniono parametr rozpraszalności i przyczepności (1pkt w skali 0-3 pkt). Przeprowadzona analiza sensoryczna potwierdza rezultaty badań eksperymentalnych. Większość omawianych preparatów z rozpuszczalnikami estrowymi charakteryzuje się właściwościami użytkowymi lepszymi w porównaniu do produktów handlowych.

8. PODSUMOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu estrów metylowych otrzymanych z olejów roślinnych na jakość biopaliw i produktów chemii gospodarczej. W pracy omówiono szczegółowo wybrane jakości dla tych produktów, oraz udowodniono na drodze eksperymentalnej, że estry metylowe mogą w nich spełniać dwie różne funkcje: dodatków smarnościowych do konwencjonalnych olejów napędowych oraz rozpuszczalników w pastach czyszczących. Zastosowanie estrów metylowych jest podyktowane przede wszystkim względami ekologicznymi, głównie tym, że pochodzą one ze źródeł odnawialnych, są biodegradowalne i nie wykazują szkodliwego działania na organizm ludzki.

Stosowanie estrów metylowych jako biokomponentów do paliw konwencjonalnych nie jest nowością. Wnikliwa analiza literatury wskazuje na wykorzystanie estrów jako dodatków do paliw do silników z zapłonem samoczynnym (diesla). Jednak pomimo szeregu prac prowadzonych z tego zakresu, ciągle istnieją zastrzeżenia, co do stosowania tego rodzaju paliw alternatywnych, zarówno wśród producentów jak i użytkowników samochodów. Konsumenci biopaliw, jako nabywcy tego dobra na rynku, obawiają się wzrostu cen i pogorszenia ich jakości. Warunkiem koniecznym prawidłowej pracy silników są ich odpowiednie i stabilne właściwości fizykochemiczne i tribologiczne. Stosowanie biopaliw bez dokonania modyfikacji silników diesla wymaga spełnienia norm jakościowych, określonych dla paliw ropopochodnych.

Istotnym problemem jest zapewnienie odpowiedniej jakości otrzymanych biopaliw, które mogłyby być stosowane w warunkach różnych temperatur i obciążeń. Biorąc pod uwagę skład poszczególnych olejów, otrzymane z nich FAME różnią się budową, zatem trudno jest przewidywać ich właściwości. Z tego względu kształtowanie jakości biopaliw jest procesem ciągłym, który wymaga testowania szeregu cech typowych dla paliw konwencjonalnych, takich jak: pompowność, stabilność chemiczna, niska korozyjność, zdolność do samozapłonu. Szczególnie ważne jest zapewnienie odpowiedniej smarności, aby zabezpieczać elementy silnika przed nadmiernym zużyciem czy zatarciem.

W pracy dokonano oceny jakości otrzymanych biopaliw, względnie biokomponentów do oleju napędowego głównie w aspekcie ich smarności. Jest to szczególnie istotne, ponieważ brak jest kompleksowych badań smarności szczególnie dla FAME otrzymywanych z różnych olejów roślinnych, zarówno jako biopaliw jak i biokomponentów. Pozostałe cechy biopaliw są lepiej opisane w literaturze [91,93].

W oparciu o analizę rynku łatwo dostępnych i stosunkowo tanich olejów roślinnych wybrano pięć, które różniły się budową chemiczną. Otrzymano estry z oleju: rzepakowego,

sojowego, słonecznikowego, rycynowego i lnianego. Ze względu na skład poszczególnych olejów, każdy z tych produktów składał z estrów, które różniły się budową reszty kwasowej: liczbą wiązań nienasyconych, liczbą atomów węgla w łańcuchu, obecnością grupy hydroksylowej. Podjęto próbę wyjaśnienia, jak wpłynie zaproponowana zmiana składu otrzymanych kompozycji paliw na ich właściwości tribologiczne. W tym celu wykonano szereg testów fizykochemicznych i tribologicznych. Dokonano optymalizacji kompozycji zawierających FAME jako dodatki do oleju napędowego.

Druga część pracy dotyczy oceny właściwości użytkowych nowoczesnych past czyszczących, zawierających jako rozpuszczalniki FAME. Produkcja środków czyszczących stanowi ok. 50 % udziału wszystkich produktów na rynku chemii gospodarczej w Polsce [4]. Producenci najczęściej deklarują określone działanie towarów w oparciu o działania marketingowe. Istotnym jest fakt braku obowiązku podawania na opakowaniach składu środka czyszczącego, dlatego właściwości takich produktów trudno jest zweryfikować. Brak jest również uregulowań prawnych, jak np. w przypadku kosmetyków dotyczących oceny wprowadzanych na rynek produktów. Jedyny warunek, jaki musi być spełniony to zapewnienie bezpieczeństwa użytkowania, szczególnie w przypadku stosowania rozpuszczalników. Wytyczne dla środków czystości określa dyrektywa 2001/95/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z 3 grudnia 2001 w sprawie ogólnego bezpieczeństwa produktów. Ponieważ trudno oszacować skuteczność działania środków czyszczących w oparciu o hasła reklamowe, czy nawet zawartość określonych komponentów, szczególnie poszukiwanymi są metody i kryteria oceny ich jakości. Dlatego jednym z wyznaczonych celów było wykorzystanie dotychczasowych osiągnięć zespołu pracowników Katedry Chemii, z zakresu metod kompleksowej oceny preparatów czyszczących oraz uzupełnienie ich o nowe doświadczenia w zakresie wytwarzania past z rozpuszczalnikami [19-29]. Omawiane metody przedstawiono w rozdziale 6.2. Niezwykle istotne w opracowaniu receptur preparatów jest właściwy dobór na drodze eksperymentu poszczególnych składników, które spełniając określone funkcje warunkują otrzymanie produktu o pożądanym działaniu. Zamiana choćby jednego z komponentu w recepturze powoduje, że produkt może nie spełniać założonych kryteriów jakościowych. Z tego względu przy opracowaniu formulacji oprócz określenia rodzaju i stężenia FAME uwzględniono również ilościowy i jakościowy dobór anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych. Istotnym było również opracowanie metody wytwarzania past w skali laboratoryjnej.

Wprowadzenie FAME jako ekologicznych rozpuszczalników do receptur past czyszczących wymagało analizy ich wybranych wyróżników jakościowych. Dlatego dokonano oceny właściwości użytkowych optymalnych preparatów, a rezultaty zweryfikowano na

podstawie testów sensorycznych. Dokonano również analizy porównawczej ich właściwości z produktami handlowymi.

8.1. Ekonomiczne aspekty wykorzystania estrów metylowych w biopaliwach i produktach chemii gospodarczej

Z przeprowadzonej analizy badań literaturowych można stwierdzić, że obecnie wytwarzanie estrów metylowych, głównie z oleju rzepakowego ukierunkowane jest na produkcję biopaliw płynnych. W ocenie ekonomicznej tej produkcji należy brać pod uwagę nie tylko efekty bezpośrednie, ale także i skutki natury gospodarczej, społecznej i ekologicznej. Ponadto niezwykle istotnym jest poszukiwanie, weryfikowanie w warunkach praktycznych i wdrażanie rozwiązań poprawiających efektywność produkcji, jak i jakość FAME. Jest to jedyne rozwiązanie, które zapewni im konkurencyjność w stosunku do paliw tradycyjnych. Z tych powodów należy dążyć do optymalizacji kosztów wytwarzania estrów metylowych z oleju rzepakowego, z uwzględnieniem ochrony środowiska oraz zasad inżynierii procesów rolniczych. W warunkach glebowo klimatycznych naszego kraju rzepak ma realne znaczenie jako surowiec nadający się do przetwarzania na produkty przemysłowe. Dostępność olejów roślinnych i stosunkowo łatwy sposób ich „przerobu” na estry uczynił z nich w krótkim czasie atrakcyjny surowiec także dla produktów chemii gospodarczej. Zastosowanie FAME jako rozpuszczalników w produktach chemii gospodarczej jest innowacją, która wymaga również rachunku ekonomicznego produkcji. Rozwój rynku FAME, jako nośnika energii do silników z zapłonem samoczynnym jest uzależniony w dużym stopniu od względów politycznych. Ma to istotny wpływ na jego cenę jako surowca, a także realne możliwości wykorzystania w różnych gałęziach przemysłu. Obniżeniu kosztów powinny służyć odpowiednie regulacje prawno-finansowe, doskonalenie technologii i organizacji produkcji oraz zbytu, w tym również produktów ubocznych. Mając na uwadze powyższe rozważania należy sadzić, że wzrost produkcji FAME, który zrównoważy zapotrzebowanie na surowiec niezbędny do celów paliwowych jak i innych, może być możliwy jedynie przez maksymalne ograniczenie kosztów jego produkcji. Działania te powinny obejmować wszystkie etapy począwszy od produkcji nasion oleistych do przerobu olejów roślinnych po proces transestryfikacji.

8.2 Ocena jakości biopaliw w aspekcie ich smarności

Jednym z założeń pracy była ocena jakościowa biopaliw w aspekcie ich smarności. W tym celu wybrano wielkości charakteryzujące smarność.

Podstawową właściwością paliw zasilających silnik diesla jest ich lepkość szczególnie w niskich temperaturach. Dlatego też podjęto badania zmian współczynnika lepkości w przedziale temperatur 25-60°C, a także wykonano pomiary temperatury zablokowania zimnego filtra, która jest jednym z podstawowych kryteriów oceny możliwości wykorzystania paliw. Zmiany współczynnika lepkości kinematycznej (ν): oleju napędowego i roztworów estrów mają zbliżony przebieg (Rys. 15, 16). Natomiast różnice względem oleju napędowego rosną wraz ze spadkiem temperatury i wzrostem stężenia. Różnice w wartościach współczynnika lepkości między olejem napędowym, a roztworami estrów w przedziale temperatur od 25°C do 60°C, nie są zbyt duże, aby znacząco wpływały na przepływu paliwa. Ale już wartości lepkości 100 % roztworów są na tyle duże, że wymagają głębszej analizy. W niższych temperaturach, a szczególnie ujemnych wzrost wartości lepkości kinematycznej może być tak duży, by zakłócić przepływ. Dlatego też wyznaczono temperaturę zablokowania zimnego filtra (t_z), która jest wielkością o bezpośrednim znaczeniu aplikacyjnym. Analiza wartości t_z potwierdza przewidywania oparte na wynikach pomiarów lepkości. Roztwory o stężeniu 30 % mają porównywalne do oleju napędowego, wartości t_z . Natomiast wartości mierzonej temperatury (t_z) dla 100 % roztworów są zdecydowanie wyższe (Tab. 18). FAME z oleju rycynowego mają w temperaturze kilkunastu stopni tak dużą lepkość, że brak jest możliwości wykonania pomiaru. Przyczyn można upatrywać w zdolności do tworzenia wiązań międzycząsteczkowych z udziałem grupy hydroksylowej. Tworzy się struktura asocjacyjna, która wpływa na lepkość cieczy. Zdecydowanie odmiennie zachowują się estry z oleju lnianego. Zmierzone wartości t_z dla tych estrów są natomiast niższe niż dla oleju napędowego (Tab. 18). Przyczynę można upatrywać w budowie reszt kwasowych tych estrów, w których kilkadziesiąt procent (60%) stanowią estry, których reszty kwasowe zawierają 3 wiązania nienasycone. Zapewnia to występowanie cieczy o względnie niskiej lepkości, w niskich temperaturach.

Wpływ na smarność paliw ma również aktywność powierzchniowa FAME, której miarą jest napięcie powierzchniowe i zwilżalność. Zwiększenie stężenia aktywnego składnika w warstwie powierzchniowej przyczynia się do tworzenia w warunkach tarcia trwałego filmu smarnego zabezpieczającego elementy pary ciekiej przed zużyciem czy zatarciem. Wyznaczono na drodze eksperymentu stężenie estrów, przy którym odnotowano znaczne obniżenie napięcia powierzchniowego względem oleju napędowego. Przy 25% i 30% udziale biokomponentów zaobserwowano obniżenie wartości napięcia powierzchniowego od kilku do 30 % (Rys. 17). Ponadto estry jak i ich roztwory wykazywały wysokie powinowactwo względem powierzchni stali, charakteryzowały się dużą zwilżalnością i rozlewnością.

Zachodzące w dynamicznych warunkach tarcia procesy, takie jak utlenianie lub hydroliza mogą ulec intensyfikacji i pośrednio wpływać na właściwości smarne paliw z udziałem FAME. Dlatego wykonano testy mające na celu określenie podatności na utlenianie estrów i ich roztworów w oleju napędowym. Badania prowadzono metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej, wykorzystując kalorymetr typu SETARM LAB System TG DSC (Rys.18). Za pomocą otrzymanych krzywych kalorymetrycznych wyznaczono temperaturę początku utleniania t_{pu} (Tabela 19). Wykazano, że „czyste” estry metylowe wykazują znacznie niższą stabilność oksydacyjną niż ich roztwory w oleju napędowym. Ma to znaczenie praktyczne, ponieważ istnieje możliwość optymalizacji kompozycji ze względu na ich właściwości termooksydacyjne.

Właściwości tribologiczne estrów i ich roztworów były weryfikowane z wykorzystaniem 3 typów tribometrów: maszyny czterokulowej (T-02), aparatu tarcowego ze skojarzeniem kulka-tarcza (T-11), przyrządu do oceny właściwości smarnych paliw (HFRR).

Testy przy stałym obciążeniu (Tester T02)

Testy prowadzono w obecności estrów oraz ich roztworów. Przy stałych obciążeniach, mierzony był współczynnik tarcia (μ) i średnica skazy (d). Najmniejsza wartość obciążenia wynosiła 1,5 kN i dla kolejnych pomiarów zwiększano ją co 0,5 kN aż do wystąpienia „zatarcia”, tzn., gdy moment sił tarcia przekroczył wartość 10 N·m. Medium smarne można było więc scharakteryzować także przez wielkość obciążenia przy którym nastąpiło zatarcie (P_z).

Przy przyjętych parametrach pracy testera opory ruchu są porównywalne. Zdecydowana liczba zmierzonych wartości μ mieści się w przedziale $0,10 \pm 0,01$. Są one porównywalne do uzyskanych dla oleju napędowego (0,11). Dla roztworów obserwuje się niewielki spadek wartości μ wraz ze wzrostem stężenia. Praktycznie zmniejszenie wartości μ obserwuje się dla roztworów o stężeniach 100 %. Można więc twierdzić, że estry i ich roztwory w niewielkim stopniu obniżają opory ruchu, jednak tworzony z ich udziałem film smarny ma większą zdolność do przenoszenia wysokich obciążeń.

Zużycie w obecności estrów i ich roztworów jest także wygodnie odnieść do wyników uzyskanych dla oleju napędowego (Rys. 20-29). Dla obciążenia 1,5 kN średnie zużycie jest mniejsze w obecności oleju napędowego, ale już przy 2,0 kN dodatki estrów powodują, że średnica skazy jest nawet 2,5 krotnie mniejsza niż dla oleju napędowego. Dla wyższych obciążeń można szukać korelacji wyłącznie między roztworami estrów, gdyż w obecności oleju napędowego, przy obciążeniu 2,5 kN układ ulega zatarciu. Dla roztworów, o określonym stężeniu, zużycie rośnie wraz z obciążeniem osiągając największą wartość dla obciążenia poprzedzającego zatarcie. Wyniki te mogą być interpretowane w kategoriach trwałości filmu

smarnego. Przy obciążeniu bliskim wartościom P_Z ulega on destrukcji i zużycie gwałtownie rośnie.

Kryterium, które wyraźnie różnicuje stosowane media smarne jest obciążeniem, przy którym następuje zatarcie. Stosując go, najkorzystniejsze właściwości wykazywały FAME z oleju rzepakowego. W obecności tego estru układ uległ zatarciu dopiero przy 6,0 kN. W dalszej kolejności można wymienić FAME z oleju: lnianego, słonecznikowego, rycynowego i sojowego (Rys. 20-29).

Otrzymane rezultaty dobrze korespondują ze zmianami napięcia powierzchniowego roztworów estrów (Rys. 17). Wartości σ maleją w następującym szeregu: estry metylowe z oleju rzepakowego, lnianego, słonecznikowego i sojowego. Korelacja zmian wartości P_Z z napięciem powierzchniowym wskazuje na rolę adsorpcji estrów z roztworów na powierzchni ciała stałego. Tworzona, w warunkach statycznych, warstwa adsorpcyjna przekształca się, w tworzony w warunkach tarcia, film smarny. Jego trwałość zależy od rodzaju estru oraz jego stężenia, podobnie jak aktywność estrów z roztworu. Przy obciążeniu 2,0 kN przeprowadzono testy dla roztworów estrów przy większych przedziałach czasowych: 3600 i 10800 s (Rys. 31, 32 i 33, 34). Obserwuje się bardziej efektywne obniżenie oporów ruchu i zużycia w porównaniu z testami, których czas trwania wynosił 900s. Wyniki te wskazują, że w trakcie tarcia konstituuje się z udziałem estrów warstwa wierzchnia, która wpływa na poprawę właściwości tribologicznych.

Testy zatarciowe (Tester T02)

Wielkościami charakteryzującymi właściwości przeciwzatarciowe były: obciążenie zacierające (P_t) i zatarcia (P_{oz}) oraz graniczny nacisk zatarcia (p_{oz}). Roztwory estrów poprawiają właściwości przeciwzatarciowe oleju napędowego. Można zaobserwować tendencję do zmniejszania wartości: P_t , P_{oz} i p_{oz} w funkcji stężenia, a najniższe wartości uzyskano dla 100 % roztworów. Dla przykładu obciążenie zacierające wzrosło ponad dwukrotnie dla FAME z oleju: rzepakowego, słonecznikowego, rycynowego względem oleju napędowego jako bazy (Rys. 37, 38, 39). Dla roztworów z zakresu stężeń 5-30 %, wzrost ten jest wprawdzie mniejszy, ale także znaczący, rzędu kilkudziesięciu procent.

Testy przy stałym obciążeniu (Tester T-11)

W skojarzeniu kulka – tarcza stosowane obciążenia 10 i 50 N (Tester T-11) są zdecydowanie mniejsze niż w aparacie czterokulowym, w którym nacisk jest rzędu kN. W tych warunkach estry oraz ich roztwory, stosowane jako substancje smarowe, zmniejszają opory

ruchu i zużycie w odniesieniu do oleju napędowego. Jedynie niewielki wzrost współczynnika tarcia obserwuje się dla estrów i ich roztworów, przy wzroście obciążenia z 10 do 50 N. Tak więc, dla skojarzenia kulka – tarcza, przy relatywnie niskich obciążeniach, estry i ich roztwory mają porównywalne właściwości.

Testy smarnościowe paliw (HFRR)

W przyjętej, zgodnej z normą PN-EN ISO 1256-1 metodzie (HFRR), parę cierną stanowiła kulka w kontakcie z płaszczyzną, ruch był posuwisto zwrotny, a obciążenie wynosiło 2 N. Wielkościami mierzonym były: współczynnik tarcia, średnica śladu zużycia i stopień pokrycia rozumiany jako procentowy udział pokrycia współpracujących powierzchni przez film smarny. FAME i ich roztwory w oleju napędowym poprawiały zmierzone charakterystyki. Współczynnik tarcia zmniejszał się od 20 do 55 %. Na podstawie uzyskanych wyników, można twierdzić, że dla tak niskich obciążeń (2N) zastosowanie czystych estrów jest równie skuteczne jak ich roztworów. Podsumowanie to ma znaczenie praktyczne, ponieważ testy HFRR są jednym z ważniejszych normatywnych testów określających właściwości smarne paliw. Wynika z nich bezpośrednio, że skład estrów może nie mieć większego wpływu na właściwości smarne paliw z ich udziałem.

Podsumowując powyższe rozważania można stwierdzić, że dodatki w postaci estrów metyloowych kwasów tłuszczowych z olejów roślinnych korzystnie modyfikują właściwości tribologiczne oleju napędowego. Obniżają opory ruchu i zużycia, poprawiają trwałość filmu smarnego, mogą, zatem stanowić aktywne dodatki smarnościowe do paliw konwencjonalnych.

8.3 Ocena wybranych wyróżników jakości past do czyszczenia

W oparciu o doświadczenia praktyki laboratoryjnej w zakresie wytwarzania produktów chemii gospodarczej przeznaczonych do czyszczenia [19-29,69,76,78,79] oraz na podstawie receptur handlowych opracowano 46 formułacji past czyszczących zawierających FAME z olejów roślinnych. Istotne było wprowadzenie do receptur estrów metyloowych, które pełniłyby rolę rozpuszczalnika hydrofobowego, wspomagającego rozpuszczanie zabrudzeń. Zbadano wpływ estrów na takie wyróżniki jakości past jak: stabilność, lepkość, roztwarzalność w wodzie, efektywność nakładania i rozprowadzania, skuteczność usuwania zabrudzeń. W celu wyłonienia preparatów, o najkorzystniejszych właściwościach użytkowych, przeprowadzono szereg pomiarów i ocen wg zdefiniowanych w metodyce badawczej kryteriów jakościowych (rozdział 6.2). Dokonano eliminacji preparatów, które były niestabilne, a wśród wszystkich ocenianych

preparatów wybrano 4 o optymalnych właściwościach użytkowych (Tabela 26). Wnioski z przeprowadzonych testów podsumowano według wybranych wyróżników jakości.

Stabilność preparatów była najważniejszym kryterium ich oceny. Pasty, które uzyskały stabilności zostały odrzucone i nie kwalifikowały się do dalszych badań. Stabilność we wszystkich testach obciążeniowych uzyskano dla 27 z 46 wykonanych preparatów. Zaskakującym była utrata stabilności formy pasty handlowej PH1, która już w piątym tygodniu przechowywania uległa rozwarstwieniu. Wykazano, że im większy udział estrów w paście czyszczącej, tym większe prawdopodobieństwo utraty jej stabilności poprzez wydzielanie fazy tłuszczowej. Istotne znaczenie ma również rodzaj stosowanego anionowego i niejonowego związku powierzchniowo czynnego. Najwyższą stabilność uzyskano dla past zawierających: oleinian i stearynian sodu.

Istotnym kryterium oceny jakości była *lepkość*. Względnie wysoka lepkość pasty gwarantuje jej dobre nakładanie i rozprowadzanie po czyszczonej powierzchni oraz nie spływanie z niej. Na podstawie badań własnych i pomiarów lepkości preparatów handlowych ustalono, że wartość współczynnika lepkości w granicach 90-120 Pa · s będzie zapewniać paście omawiane właściwości. Takie kryterium spełniało 14 past o numerach: P3, P7, P8, P13, P17, P18 (grupa A), P21, P22, P23, P24, P34 (grupa B), P44, P45, P46 (grupa C). Ważne było też, że lepkość past można regulować w zależności od zawartości rozpuszczalnika oraz anionowych związków powierzchniowo czynnych. Wzrost stężenia FAME powodował obniżenie lepkości, natomiast zwiększenie udziału anionowych związków powierzchniowo czynnych jej wzrost. Ma to znaczenie praktyczne, ponieważ można w ten sposób uzyskać pasty o wysokiej lepkości do czyszczenia pionowych powierzchni.

Roztwarzalność past w wodzie jest ważna ze względu na jej splukiwanie z czyszczonej powierzchni. Ustalono granice czasu roztwarzania past w przedziale 15 – 20 min. Takie kryterium spełniały pasty handlowe PH2, PH3 oraz preparaty oznaczone jako: P1, P3, P6, P16, P18 i P20 (grupa A), P25, P34, P35, P36 (grupa B), P44 (grupa C). Zaobserwowano, że większy udział FAME wydłużał czas roztwarzania pasty roztwarzalności w wodzie. Uzyskano preparaty, których czasy roztwarzania były dłuższe niż 30 min. Pasty te pomimo przekroczenia wymaganego czasu roztwarzania zakwalifikowano do dalszych badań. Zawierają one duży udział estrów, zatem ze względu na swój hydrofobowy charakter mogą być stosowane do usuwania przypaleń i innych trudnouslywalnych zabrudzeń.

Z punktu widzenia *nakładania i rozprowadzania preparatów* dobór składu okazał się właściwy. Na 27 wykonanych preparatów tylko dwie uzyskały 0 pkt. Istotnym jest, że 17 past

uzyskało maksymalną ocenę 2 pkt, wskazuje, że otrzymane preparaty charakteryzują się lepszą efektywnością nakładania i rozprowadzania względem produktów rynkowych.

Najważniejszym z ocenianych kryteriów było *usuwanie zabrudzeń*. Pasty do czyszczenia z rozpuszczalnikami muszą z efektywnie usuwać zabrudzenia zarówno te rozpuszczalne jak i nierozpuszczalne w wodzie. Zarówno I jak i II typ zabrudzenia otrzymane pasty usunęły efektywniej niż produkty handlowe. Preparatom wykonanym wg oryginalnych receptur przyznano 4-6 pkt, natomiast produktom handlowym w zakresie: 2-4 pkt w sześciostopniowej skali.

Uzupełnieniem rezultatów badań laboratoryjnych były testy sensoryczne. Potwierdziły one, że większość z preparatów zawierających FAME z olejów roślinnych charakteryzuje się lepszymi właściwościami użytkowymi względem produktów handlowych. Szczególnie wysoko zostały ocenione preparaty zawierające FAME z oleju rzepakowego i lnianego.

Na podstawie analizy przedstawionych wniosków można stwierdzić, że:

- 1. Pierwsza teza pracy została udowodniona poprzez wykazanie, że estry metylowe otrzymane z olejów roślinnych korzystnie modyfikują właściwości smarne oleju napędowego.** Potwierdzeniem tego są testy przeprowadzone przy stałym obciążeniu na trzech rodzajach aparatów tarciovych (T02, T-11, HFRR). Przy obciążeniach w zakresie od 2 N do 6 kN wskazują na efektywne zmniejszenie oporów ruchu i zużycia o ok. 10-30% względem oleju napędowego oraz dla czystych FAME prawie 3-krotne zwiększenie obciążenia, przy którym nastąpiło zatarcie elementów pary ciernej. W testach zatarciowych, przy dodatku 30% FAME do oleju napędowego stwierdza się zwiększenie obciążenia zatarcia P_{oz} o prawie 40% względem oleju napędowego. Korzystne rezultaty można interpretować na podstawie badań właściwości fizykochemicznych. Wskazują one, że FAME z olejów roślinnych są aktywnymi powierzchniowo składnikami biopaliw, skutecznie obniżają napięcie powierzchniowe, dobrze zwilżają powierzchnie stali, poprawiają trwałość filmu smarnego.
- 2. Druga teza pracy została udowodniona poprzez stwierdzenie, że estry metylowe kwasów tłuszczowych otrzymywane z olejów roślinnych są potencjalnymi, aktywnymi rozpuszczalnikami past do czyszczenia.** Opracowano 27 receptur past do czyszczenia z udziałem FAME z olejów roślinnych spełniające wymagania stawiane tego typu produktom. Na drodze eksperymentalnej zoptymalizowano skład receptur i wyłoniono 4 produkty o najlepszych właściwościach użytkowych. Stwierdzono, że zastosowanie

FAME z olejów: rzepakowego i lnianego jako rozpuszczalnika w pastach do czyszczenia wpływa korzystnie na wybrane cechy użytkowe produktów tj.: lepkość preparatu, roztwarzalność w wodzie, efektywność nakładania i rozprowadzania, usuwanie zabrudzeń. Wykazano również, że pasty zawierające jako komponenty FAME z olejów roślinnych charakteryzują się lepszymi właściwościami użytkowymi w porównaniu do past handlowych, zatem FAME mogą stać się potencjalnymi zamiennikami tradycyjnych rozpuszczalników stosowanych w tego typu pastach.

3. **Cel pracy został osiągnięty, którym było doświadczalne określenie wpływu estrów metylowych kwasów tłuszczowych na właściwości smarne biopaliw oraz właściwości użytkowe past do czyszczenia.**
4. **Rezultaty badań mogą stanowić podstawy do praktycznych zastosowań.** FAME otrzymane z olejów roślinnych oprócz zastosowania w przemyśle paliwowym mogą stanowić nietoksyczne, biodegradowalne i bezpieczne pożarowo substancje smarowe. Mogą również znaleźć zastosowanie jako ekologiczne rozpuszczalniki lub komponenty do rozpuszczalników w nowoczesnych formach produktów czyszczących np. aerozole, mikroemulsje, preparaty dwufazowe.
5. **Analiza literaturowa czynników ekonomicznych produkcji FAME pozwala stwierdzić, że istnieje duży potencjał, który daje możliwość ich wykorzystania jako ekologicznych rozpuszczalników w produktach chemii gospodarczej.** Warto podkreślić, że cena estrów metylowych jest konkurencyjna względem tradycyjnych rozpuszczalników. Ponieważ FAME są wykorzystywane głównie do celów paliwowych, konieczne jest wprowadzenie nowych regulacji prawno-finansowych wspierających inwestycje promujące ideę paliw alternatywnych. Szczególne znaczenie ma tu obniżenie stawki podatku akcyzowego, tworzenie rynków zbytu, korzystne dla podmiotów rynku rozwiązania prawne.
6. Wykorzystanie opracowanych przez zespół badawczy [19-29] metodyk kompleksowej oceny jakości past do czyszczenia, w oryginalnej formie lub po niewielkich modyfikacjach, mogą posłużyć producentom chemii gospodarczej do oceny jakości szerokiej gamy asortymentu wyrobów czyszczących. Są to cenne informacje, ze względu na brak uregulowań prawnych i znormalizowanych metod oceny jakości tego typu produktów.
7. **Uzyskane wyniki badań i wyznaczają dalsze kierunki badań** szczególnie w zakresie biopaliw płynnych, zawierających FAME z oleju rzepakowego jako dodatek do oleju napędowego. Są one podstawą do badań aplikacyjnych jakości tego typu paliw

alternatywnych w innych niż smarność aspektach, takich jak: wartość energetyczna, efekty spalania, skład frakcyjny, zdolność do samozapłonu, oddziaływanie na elementy konstrukcyjne silnika itp. Ponadto trend na masowe wykorzystanie estrów metylowych, jako biokomponentów, wspomaga rozwój badań w zakresie nowych technologii otrzymywania tego surowca np. z tłuszczów odpadowych i posmażaliczych. Stwarza możliwości do pozyskiwania gliceryny, cennego składnika receptur, szczególnie dla przemysłu farmaceutycznego i kosmetycznego. Wykorzystanie gliceryny odpadowej jest możliwe w produktach chemii gospodarczej. Wpływa to korzystnie na zagospodarowanie tego surowca, a tym samym obniżenia kosztów produkcji FAME.

9. LITERATURA

- [1] Analizy rynkowe na lata 2007/2008. Rośliny oleiste, Wydawnictwo Instytutu Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej, Warszawa 2007.
- [2] Rynek zbóż, roślin oleistych i wysokobiałkowych - Raport, Fundacja Programów Pomocy dla Rolnictwa (FAPA), Zespół Monitoringu Zagranicznych Rynków Rolnych (FAMMU), Warszawa, 2008.
- [3] Tomaszewicz – Potępa A, Mitoraj M., Kompozycje do mycia zewnętrznych powierzchni twardych, *Towaroznawcze Problemy Jakości*, 2/11, 2007, 61-67.
- [4] Friis S., Skagerlind P., Stabilizacja kosztów produkcji wyrobów chemii gospodarczej wobec zmian zachodzących w gospodarce światowej, *SOFW Journal*, 1/4, 2008, 12-14.
- [5] Rutkowski A., Współczesne perspektywy Chemii Gospodarczej, *Pollena TŚPK*, 9, 1992, 21-33.
- [6] Kicińska E., Borowiecki J., Optymalizacja receptur chemii gospodarczej, *Pollena TŚPK*, 8, 1982, 61-67.
- [7] Skrzypek E., Różnicowanie cen węgla kamiennego jako narzędzie optymalizacji wykorzystania zasobów w gospodarce narodowej, Wydawnictwo UMCS w Lublinie, Lublin, 1991.
- [8] Skrzypek E., Jakość i efektywność, Wydawnictwo UMCS w Lublinie, Lublin, 2000.
- [9] Rosiak E., Przemysł Tłuszczowy, Polska wieś w Europie, Wydawnictwo Instytutu Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej, Warszawa, 2004.
- [10] Wasilewski T., Klimaszewska E., Znaczenie składników o działaniu nawilżającym w kształtowaniu jakości żeli pod prysznic, *Towaroznawcze Problemy Jakości*, 1 /10, 2007, 62-73.
- [11] Sułek M., Klimaszewska E., Chmielewska I., Montmorillonite in controlling quality of creams for oily skin, *Current Trends in Commodity Science*, University of Economics Publishing House, Vol. 1, Poznań, 2008, 613-618.
- [12] Wieloletni program promocji biopaliw lub innych paliw odnawialnych na lata 2008 – 2014, Minister Gospodarki, Warszawa, 2007.
- [13] Sapińska-Śliwa A., Przegląd krajowych i zagranicznych źródeł finansowania inwestycji związanych z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii, *Strategia Rozwoju Energetyki Odnawialnej*, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, 2000.
- [14] Program rozwoju obszarów wiejskich na lata 2007-2013, Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, Warszawa, 2007.
- [15] Informator Krajowego Zrzeszenia Producentów Rzepaku, *Nasz rzepak*, 8, 2005, 25-32.
- [16] Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r o systemie monitorowania i kontrolowania jakości paliw (Dz. U. Nr 169, poz. 1200).
- [17] Panek-Gondek K., Ekologiczne aspekty wykorzystania biopaliw, *Forum Czystej Energii*, Targi POLEKO, 20 - 23 listopad, Poznań, 2007.
- [18] Zakrzewski T., Biopaliwa - zagrożenie, szansa czy konieczność, *Raport Krajowej Izby Biopaliw*, Warszawa, 2007.
- [19] Sułek M.W, Wasilewski T., Klimaszewska E., Towaroznawcze aspekty stosowania trójmetyloglicyny (Betaine) w żelach pod prysznic, *Jakość i bezpieczeństwo w zrównoważonym rozwoju*, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, 2008, 325-330.
- [20] Sułek M.W, Wasilewski T., Klimaszewska E., Bąk A., Kryteria oceny past ze ścierniwem w oparciu o wybrane właściwości fizykochemiczne, *Jakość i bezpieczeństwo w zrównoważonym rozwoju*, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, 2008, 134-138.
- [21] Sułek M.W, Wasilewski T., Klimaszewska E., Sas. W., Wpływ rodzaju i stężenia etoksylatów olejów roślinnych na wybrane cechy użytkowe mleczek czyszczących, *Towaroznawcze Problemy Jakości*, 2 /15, 2008, 52-60.
- [22] Sułek M.W, Klimaszewska E., Application of cenosphere in pastes for cleansing hard surfaces, *Czasopismo Techniczne Chemia*, 16/105, 2008, 133-140.
- [23] Sułek M.W., Wasilewski T., Klimaszewska E., Opracowanie receptur i technologii wytwarzania mleczek czyszczących, na bazie mikrosfery pozyskiwanej z popiołów lotnych, *Polish Journal of Chemical Technology*, Kraków 2008 (przyjęty do druku).

- [24] Sułek M.W., Wasilewski T., Klimaszewska E., Mikrosfera pozyskiwana z popiołów lotnych jako nowoczesne ścierniwo do produkcji mleczek czyszczących, HPCI Congress, Warszawa 2008, 129-136.
- [25] Sułek M.W., Wasilewski T., Klimaszewska E., Mleczo czyszczące do czyszczenia zwłaszcza twardych powierzchni, Zgłoszenie patentowe nr P385295, Urząd Patentowy, Warszawa.
- [26] Sułek M.W., Klimaszewska E., Małysa A., Ocena stabilności past do czyszczenia twardych powierzchni zawierających mikrosferę, Towaroznawcze Problemy Jakości 1 /14, 2008, 55-70.
- [27] Sułek M.W., Klimaszewska E., Pytlas K., Wybrane właściwości fizykochemiczne mleczek do czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni jako wyróżniki oceny jakości produktów, Towaroznawcze Problemy Jakości, 1/14, 2008, 71-101.
- [28] Sułek M.W., Klimaszewska E., Zięba M., Ocena stabilności mleczek stosowanych do czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni, Towaroznawcze Problemy Jakości, 3/16, 2008, 24-32.
- [29] Sułek M.W., Wasilewski T., Klimaszewska E., Wpływ stężenia niejonowego surfaktanta na wybrane cechy jakościowe mleczek czyszczących, Towaroznawcze Problemy Jakości, 4/17, 2008, 107-117.
- [30] Boliński L., Wybrane zagadnienia z chemii gospodarczej, Wydawnictwo SSGW-AR, Warszawa, 1988.
- [31] Hoffman T., Kozłowski T., Towaroznawstwo środków piorących i czyszczących, Wydawnictwo WSE w Krakowie, Kraków, 1973.
- [32] Arct J., Mycie, czyszczenie i szorowanie w gospodarstwie domowym. Cz. I. Wiadomości Drogistowskie, 4, 1994, 27-29.
- [33] Arct J., Mycie, czyszczenie, szorowanie w gospodarstwie domowym. Cz. III Wiadomości Drogistowskie, 2, 1994, 25-26.
- [34] Zieliński R., Surfaktanty budowa właściwości zastosowania, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań, 2009.
- [35] Porter M.R., Handbook of surfactants, Blackie A&P, Devon, 1994.
- [36] Ogonowski J., Tomaszewicz-Potepa A., Związki powierzchniowo czynne, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 1999.
- [37] Przondo J., Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie w produktach chemii gospodarczej, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2007.
- [38] Sułek M. W., Bąk A., Sikora A., Alkyl polyglucosides as modern and ecological cosmetic materials, Current Trends In Commodity Science, The Poznań University of Economics Publishing House, Vol. I, Poznań, 2007, 27-29.
- [39] Sułek M. W., Pytlas K., Bąk A. Właściwości fizykochemiczne i tribologiczne liotropowych ciekłych kryształów otrzymanych na bazie wodnych roztworów oksyetylatów alkoholi laurylowych, Problemy eksploatacji, 4/71, 2008, 189 – 204.
- [40] Sułek M.W., Wasilewski T., Antiseizure properties of aqueous solutions of compounds forming liquid crystalline structures, Tribology Letters, 18, 2005, 197-205.
- [41] Sułek M.W., Wasilewski T., Tribological properties of aqueous solutions of alkyl polyglucosides, Wear, 260, 2006, 193-204.
- [42] Sułek M.W., Wasilewski T., Einfluss der kettenlänge von alkylpolyglukosiden auf die tribologischen eigenschaften ihrer wässrigen lösungen, Tribologie und Schmierungstechnik, 1, 2004, 9-13.
- [43] Propagowanie biopaliw jako skutecznej alternatywy dla ropy w sektorze transportu, Raport MEMO/07/5, Bruksela, 2007.
- [44] Sułek M.W., Wasilewski T., Influence of concentration on lubricity ethoxylated sorbitan esters aqueous solutions, International Journal of Applied Mechanics and Engineering, 7, 2002, 189-195.
- [45] Sułek M.W., Wasilewski T., Pomagalska M., Towaroznawcze aspekty wykorzystania alkilopoliglukozydów w kosmetykach i chemii gospodarczej, Towaroznawstwo wobec integracji z Unią Europejską, Wydawnictwo ITeE, Radom, 2004, 625-629.
- [46] Sułek M.W., Wasilewski T., Bocho-Janiszewska A., Sas W., Surface active compounds as lubricant additives, Surfactants and dispersed systems in theory and practice, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2003, 587-590.
- [47] Wasilewski T., Klimaszewska E., Znaczenie składników o działaniu nawilżającym w kształtowaniu jakości żeli pod prysznic, Towaroznawcze Problemy Jakości, 1/10, 2007, 62-73.
- [48] Niewiadomski H., Surowce tłuszczowe, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 1984.

- [49] Dmytryshyn S.I., Dalai A.K., Chaudhari S.T., Mishira H.K., Reaney M.J., Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties, *Bioresource Technology*, 92, 2004, 55-64.
- [50] Kupryszewski G., *Wstęp do chemii organicznej*, Polskie Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1988.
- [51] Bystram K., Cygańska J., Jakubowski A., Klukowski A., Modzelewska K., Rutkowski A., Szczepańska H., *Poradnik Inżyniera, Przemysł tłuszczowy*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa, 1976.
- [52] Przondo J., Dudycz R., Sekuła L., Środki niejonowe powierzchniowo czynne otrzymywane bezpośrednio z oleju rzepakowego, *Chemik*, 12, 1994, 54-57.
- [53] Tys J., Piekarski W., Jackowska I., Kaczor A., Zajac G., Starobrat P., *Technologiczne i ekonomiczne uwarunkowania produkcji biopaliwa z rzepaku*, Wydawnictwo Instytutu Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie, Lublin, 2003.
- [54] J. Kijeński, W. Walisiewicz-Niedbalska, *Biodiesel a środowisko*, *Przemysł Chemiczny*, 12/85, 2006, 1568-1569.
- [55] Zienkiewicz J., Gajewska I., Senderecja I., Wallmoden W., *Kalendarz chemiczny – część II – technologiczna*, Państwowe Wydawnictwo Techniczne, Warszawa, 1999.
- [56] Kulczyki A., *Nowoczesne paliwa silnikowe*, *Chemik*, 5, 2005, 227-237.
- [57] Galwas-Zakrzewska M., Makles Z., *Wpływ biokomponentów paliwowych na zanieczyszczenia powietrza*, *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, 2/39, 2005, 69-73.
- [58] Fabiasz E., Morawski I., *Badania nad wytwarzaniem estrów metyloowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego*, *Przemysł Chemiczny*, 8/77, 1998, 297-299.
- [59] Rębiś J., Filip A., *Research techniques to determine quality parameters of materials used in fuelling systems for biofuels*, *The 16-th Symposium of IGWT, Achieving Commodity and Service Excellence in the Age of Digital Convergence*, Vol. 1, August 18-22, Suwon, Korea, 66-69.
- [60] Hreczuch W., Mittelbach M., Holas J., Soucek J., Bekierz G., *Produkcja i główne kierunki przemysłowego wytworzenia estrów metyloowych kwasów tłuszczowych*, *Przemysł Chemiczny*, 4/79, 2000, 111-114.
- [61] Merkisz J., Kozak M., *Wpływ składu mieszanek biopaliw z paliwami konwencjonalnymi na emisję toksycznych składników spalin*, *Eksploatacja i niezawodność*, 3, 2003, 12-18.
- [62] Kardasz K., Kędzierska E., Konopka M., Kajdas Cz., *Estry metyloowe kwasów tłuszczowych jako dodatki smarowości do olejów napędowych*, *Problemy Eksploatacji*, 1/48, 2003, 191-201.
- [63] Kolczyński, J., *Wybrane aspekty technologiczne i eksploatacyjne stosowania Biodiesla FAME. Służby materiałów pędnych i smarów*, Polskie Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 2005.
- [64] Pągowski Z., *Badania eksploatacyjne biopaliw rzepakowych*, *Raport Instytutu Lotnictwa*, Warszawa, 2007.
- [65] Szlachta Z., *Zasilanie silników wysokoprężnych paliwami rzepakowymi*, *Wydawnictwo Komunikacji i Łączności*, Warszawa, 2002.
- [66] Roszkowski A., *Rzepak jako surowiec dla przemysłu oleochemicznego*, *Problemy inżynierii rolniczej*, T. II, Warszawa, 1996.
- [67] Białowas E., Lukosek M., Hreczuch W., *Właściwości modelowych roztworów oksyetylatów estrów metyloowych kwasów z oleju rzepakowego*, *Chemik*, 2, 2001, 36-42.
- [68] Gunstone F. D., *What else besides commodity oils and fats?* *European Journal of Lipid Science and Technology*, 4/101, 1999, 124-130.
- [69] Sułek M.W., Małysa A., Pytlas K., *Ocena jakościowa kremów zawierających oleje roślinne: sojowy, z pestek winogron, kukurydziany*, *Towaroznawcze Problemy Jakości*, 4/9, 2006, 75-87.
- [70] Sułek M.W., Kulczycki A., Małysa A., *Ocena jakościowa paliw na bazie biokomponentów*, *Towaroznawcze Problemy Jakości*, 2/7, 2006, 30-40.
- [71] Sułek M.W., Kulczycki A., Małysa A., *Assessment of lubricity of compositions of fuel oil with biocomponents derived from rapeseed*, *Wear*, 268, 2010, 104-108.
- [72] Sułek M.W., Kulczycki A., Małysa A., *Właściwości smarne biopaliw na bazie estrów metyloowych kwasów tłuszczowych i oleju napędowego*, *Materiały Konferencyjne, Zadania polskiego sektora paliwowego w promocji biopaliw*, Centralne Laboratorium Naftowe, Warszawa, 2006.

- [73] Sułek M.W., Pytlas K., Bąk A., Właściwości fizykochemiczne i tribologiczne liotropowych ciekłych kryształów otrzymanych na bazie wodnych roztworów oksyetylatów alkoholi laurylowych, *Problemy Eksploatacji*, 4/2008, 189-204.
- [74] Sułek M.W., Pytlas K., Wpływ etoksylatów alkoholi jako dodatków na zmniejszenie oporów ruchu i zużycie w środowisku wodnym, *Tribologia*, 6, 2008, 149-163.
- [75] Sułek M. W., Małysa, Consumers assessment of hand-washing pastes containing methyl esters of fatty acids from vegetable oils, *HPCI Congres*, Warsaw, 2008.
- [76] Sułek M. W., Małysa A., Dwufazowe płyny do kąpieli jako przykład innowacyjnych form kosmetycznych, *Towaroznawstwo – Opakowania- Logistyka*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań, 2008, 82-90.
- [77] Ważyńska B., Okowiak J., Kołacz S., Małysa A., Tribological properties of paraffin oil doped with liquid crystalline mezogenes, *Opto-Electronics Review*, 16/3, 2008, 267-270.
- [78] Sułek M.W., Małysa A., Mikoćka L., Assessment of selected physical-chemical and usable properties of diphas bath liquids, *All for Cosmetics Conference*, 20-21.11, Warsaw 2007.
- [79] Sułek M.W., Małysa A., Kobryń E., Quality estimation of cleansing agents containing fatty acid methyl esters from plant oils, *Current Trends in Commodity Science*, The Poznań University of Economics Publishing House, Vol. I, Poznań, 2007, 594-598.
- [80] Sułek M.W., Kulczycki A., Małysa A., Właściwości fizykochemiczne i tribologiczne kompozycji estrów metylowych kwasów tłuszczowych i oleju napędowego, *Tribologia*, 3, 2007, 255-270.
- [81] Sułek M.W., Kulczycki A., Małysa A., Właściwości smarne kompozycji estrów metylowych kwasów tłuszczowych i oleju napędowego, *Tribologia*, 2, 2006, 27-43.
- [82] Lewandowska A., Foltynowicz Z., Podleśny A., Ocena cyklu życia (LCA) wybranych wyrobów przemysłowych, *Materiały III Międzynarodowej Konferencji - Ekologia wyrobów*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Krakowie, Kraków 2003, 56-59.
- [83] Kajdas C., Majzner M., Effectiveness of selected CHO compounds as antiwear additives to white mineral oils, *Tribology & Lubrication Technology*, 9/61, 2005, 42-49.
- [84] Marcinkowska E., Chochół A., Hornik S, Grzybek P., Szakiel J., Turek P., Żuk W., Innowacyjne metody badań oraz ocena zmian jakości produktów przemysłowych. Etap I, *Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Krakowie*, Kraków, 2006.
- [85] Wasilewicz-Niezbalska W., Kijeński J., Czynniki surowcowe i technologiczne wpływające na jakość estrów metylowych kwasów tłuszczowych, *Chemik*, 3/4, 2004, 117-121.
- [86] Kulczycki A. Kajdas Cz., New approach to account for independent tribological test results that cannot be correlated in a simple way, *Międzyn. Konf. Tribology – Science and Application*, Wiedeń, kwiecień 2003.
- [87] Matyschok H., Odnawialne, oparte na olejach roślinnych, alternatywne paliwo do silników wysokoprężnych, *Chemik*, 3, 2001, 59-65.
- [88] Wiślicki B., Krzyżanowski R., Wolańska M., Fizykochemia własności użytkowych estrów metylowych kwasów oleju rzepakowego – paliwa do silników Diesla. Paliwa alternatywne do silników spalinowych, *Wydawnictwo IBMER*, Warszawa, 1993.
- [89] Nowak D., Henn Z., Racjonalizacja przerobu tłuszczów technicznych i ich wykorzystanie jako bazy surowcowej, *Przemysł Chemiczny*, 79, 2000, 463-466.
- [90] Walisiewicz- Niezbalska W., Kosmacińska B., Chmielarz B., Niektóre kierunki przerobu olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych na cele techniczne, *Pollena TŚPK*, 41, 1997, 190-196.
- [91] Mittelbach, M., Tritthart P., Junek H. Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils, II: Emissions Tests Using Rape Oil Methyl Ester, *Energy in Agriculture*, 4, 1985, 207-215.
- [92] Sitnik L. J., *Ekopaliwa silnikowe*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2004.
- [93] Skopal F., Komers K., Bilanzierung der Umesterung von Naturölen zu Biodiesel, *J. Prakt. Chem.*, 338, 1996, 83-87.
- [94] Matyschok H., Chemiczno-technologiczne aspekty procesu transestryfikacji olejów roślinnych i tłuszczów małowcząsteczkowymi alkoholami głównie metylowym, *Chemik*, 10, 2001, 267-277.
- [95] Dunn R.O., Bagby M.O., Low Temperature Properties of Triglyceride – Based Diesel Fuels, *J. Am. Oil Chemist’s Soc.*, 72, 1995, 895-904.
- [96] Bos S., Fałęcki K., Kiszal L.J., Produkcja oleju napędowego biodiesel w Polsce i na świecie oraz jej uwarunkowania ekologiczno-ekonomiczne, *Materiały konferencyjne: Ekologiczno-ekonomiczne aspekty produkcji oleju napędowego biodiesel*, Szklarska Poręba, 1998, 41-64.

- [97] Maleque M.A., Wear surface characteristic of tribo-materials under palm oil methyl ester added lubricant, *Industrial Lubrication and Tribology*, 54, 2002, 177-182.
- [98] Masjuki H.H., Maleque M.A., Investigation of the anti-wear characteristics of palm oil methyl ester using a four ball tribometer test, *Wear*, 205, 1997, 179-186.
- [99] Lang X., Dalai A.K., Reaney M.J., Preparatison and evaluation of vegetable oil derived biodiesel as lubricity additives, *Tribo Test*, 8/2, 2001, 131-150.
- [100] Reich A. R., Mendoza E., Can fatty esters exhibit pressure behaviour when used as boundary additives in hot rolling aluminum metal?, *Lubrication Engineering*, 8/54, 1998, 10-16.
- [101] Drown D.C., Harper K., Frame E., Screening vegatable oil alcohol esters as fuel lubricity enhancers, *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 78/6, 2001, 579-584.
- [102] Nawafor O.M., Rice G., Performance of rapeseed methyl ester in diesel engine, *Renewable Energy*, 6, 1995, 335-342.
- [103] Dmytryshyn S.I., Dalai A.K., Chaudhari S.T., Mishira H.K., Reaney M.J., Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties, *Bioresource Technology*, 92, 2004, 55-64.
- [104] Furey M. J., Kajdas C., Kempniński R., Szczerek N., Kulczycki A., Tribopolymerization from Science to Application, Polish/American Collaboration, 11th Nordic Symposium on Tribology NORDTRIB, Norwegia, Oslo, 2004, 731-740.
- [105] Kajdas C., Majzner M., Effectiveness of selected CHO compounds as antiwear additives to white mineral oils, *Tribology Transactions*, 1/48, 2005, 93-99.
- [106] Kupryszewski G., *Wstęp do chemii organicznej*, Polskie Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1988.
- [107] Hreczuch W., Mittelbach M., Holas J., Soucek J., Bekierz G., Produkcja i główne kierunki przemysłowego wykorzystania estrów metylowych kwasów tłuszczowych, 4/79, 2000, 111-114.
- [108] Kardasz K., Kędzierska E., Kajdas C., Okulicz W., Efektywność estrów metylowych oleju rzepakowego jako dodatku przeciwwuzyciowego do niskosiarkowego oleju napędowego w porównaniu z innymi substancjami pochodzenia roślinnego i syntetycznego, *Tribologia*, 2/32, 2001, 139-150.
- [109] Piekoszewski W., Szczerek W., Tuszyński M., The Action of Lubricants Under Extreme Conditions in a modified Four-Ball Tester, *Wear*, 249, 2001, 188-193.
- [110] Gawrońska H., Górski W.: Biodegradacja i ekotoksyczność wybranych rodzajów cieczy eksploatacyjnych, *Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji*, 68, 1999, 5 – 14.
- [111] Fiszer S., Szalajko U., Oleje roślinne jako substytuty środków smarowych pochodzenia naftowego, 3, 2000, 181 – 188.
- [112] Batko B., Dobek T. K., Ocena właściwości smarnych wybranych paliw pochodzenia roślinnego i naftowego, *Inżynieria Rolnicza*, 4/102, 2008, 69-74.
- [113] Drabik J., Pawelec E., Janecki J., Bajer J.: Sprawozdanie z prac badawczych pt: Opracowanie ekologicznych smarów plastycznych o podwyższonej stabilności termicznej. Sprawozdanie z działalności statutowej, Instytut Technologii Eksploatacji, Radom, 2001.
- [114] Podstawowe metody oceny jakości przemysłowych środków smarnych i ich znaczenie eksploatacyjne. Total, rozdział IV, Materiały informacyjne firmy ELF, 2002, 8-13.
- [115] Kajdas C., Kulczycki A., A new idea of the influence of solid materials on kinetics of chemical reactions, *Materials Science - Poland*, 3/26, 2008, 787-796.
- [116] Frąckowiak M., Wawrzyniak R., Wasiak W., Foltynowicz Z., Oleje roślinne i odpadowe jako surowiec do produkcji estrów metylowych, *Gospodarka odpadami komunalnymi – Warszawa*, Komitet Chemii Analitycznej PAN, 2005, 79-103.
- [117] Materiały informacyjne firmy Clariant, 2008.
- [118] Materiały informacyjne firmy Stepan, 2008.
- [119] Materiały informacyjne APAG (The European Oleochemicals and Allied and Products Group), The Safety of Fatty Acid Methyl Esters & their acceptability as immediate previous cargoes to be used in foods after further processing, Report, 2008.
- [120] Bator A., Dobrodziej J., Koziół S., Lech J., Michalczewski R., Piekoszewski W., Tuszyński W., Wiśniewski M., Wojtuński M., Wulczyński J., Metody i urządzenia testowe do badania tarcia i zużycia, *Tribologia i Tribotechnika*, Wydawnictwo IteE, Radom, 2000, 306-332.
- [121] Durbut P., Surface activity, *Handbook of detergents*, Marcel Dekker, 1999.

- [122] Podkówka W., Biopaliwo - Gliceryna - Pasza z rzepaku – praca zbiorowa, Wydawnictwo WU ATR Bydgoszcz, 2004.
- [123] Porter M.R., Handbook of surfactants, Chapman & Hall, 1994.
- [124] Boschkova K., Kronberg B., Rutland M., Imae T., Study of thin surfactant films under shear using the tribological surface force apparatus, *Tribology International*, 34, 2001, 815-822.
- [125] Kodali D., High performance ester lubricants from natural oils, *Industrial Lubrication and Tribology*, 54, 2002, 165-170.
- [126] Feldman D.G., Kessler M., Fluid qualification tests – evaluation of the lubricating properties of biodegradable fluids, *Industrial Lubrication and Tribology*, 54, 2002, 117-129.
- [127] Tadros T. F., *Applied Surfactants Principles and Applications*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2005.
- [128] Walendowska M., Wojciechowska P., Kozak W., Cierpiszewski R., Quality Assessment of Dish Washing Liquids on Polish Market, *Current Trends in commodity science*, University of Economics Publishing House, Vol. 1, Poznań, 2007, 650-655.
- [129] Arno Ch., Kuo-Yann L., *Liquid Detergents*, Blackwell Publishing, Oxford, 2006.
- [130] Farn R. J., *Chemistry and Technology of Surfactants*, Blackwell Publishing, Oxford, 2006.
- [131] Foltynowicz Z., Nowe trendy w towaroznawstwie przemysłowym, *Towaroznawstwo – opakowania – logistyka*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań, 2008, 58-72.
- [132] Korzeniowski A., *Towaroznawstwo artykułów przemysłowych*, Badanie jakości wyrobów, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań, 1999.
- [133] Ratajczak M., *Infrastruktura w gospodarce rynkowej*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań, 1999.
- [134] Woś J., Rachocka J., Regionalne uwarunkowania zachowań konsumentów, *Marketing w rozwoju regionu*, Wydawnictwo Uniwersytetu Szczecińskiego, Szczecin, 2002.
- [135] Woś J., Rachocka J., Kasperek-Hoppe M., *Zachowanie konsumentów – teoria i praktyka*. Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań 2004.
- [136] Dereszewska A., Jastrzębska M., *Badanie i ocena jakości wybranych artykułów przemysłowych cz. 1*, Wydawnictwo Akademii Morskiej w Gdyni, Gdynia, 2006.
- [137] Kiżel E., *Konsumencki proces decyzyjny i jego determinanty - praca zbiorowa*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Katowicach, Katowice, 2006.
- [138] Nasiłowski M., *System rynkowy, podstawy mikro- i makroekonomii*, Wydawnictwo Key Text, Warszawa, 1998.
- [139] Wrzosek W., *Funkcjonowanie Rynku*, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa, 2002.
- [140] Kiżel E., *Racjonalność konsumpcji i zachowań konsumentów - praca zbiorowa*, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa, 2004.
- [141] Zalewski R.I., *Miejsce i rola towaroznawstwa w naukach o jakości*, Materiały Konferencji: Rola Towaroznawstwa w zarządzaniu jakością w warunkach gospodarki opartej na wiedzy, Politechnika Radomska i Komisja Nauk Towaroznawczych PAN, Radom 16-17.10, 2002.
- [142] Zalewski R.I., *Planowanie i analiza eksperymentów w projektowaniu jakości wyrobów*, Materiały Konferencji: Optymalizacja jakości Wyrobów, Akademia Ekonomiczna w Krakowie, Kraków, 1995, 21-23.
- [143] Chochół A., Hornik S., Kaniewski J., Grzybek P., Szakiel, Turek P., *Zastosowanie nowych narzędzi zarządzania jakością dla wybranych wyrobów przemysłowych*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Krakowie, Kraków, 2004.
- [144] Gregory N. M., Taylor M. P., *Mikroekonomia*, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa, 2009.
- [145] Rekowski M., *Mikroekonomia*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań, 2005.
- [146] Begg D., *Mikroekonomia*, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa, 2007.
- [147] Dyr T., *Czynniki rozwoju rynku regionalnych przewozów pasażerskich*, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom, 2009.
- [148] Richards I.R., *Energy balances In the growth of oilseed rape for biodiesel and of wheat for bioethanol*, Levington Agroculture, British Association for Biofuels and Oils, Levington Agriculture Report, 2000.

- [149] Roszkowski A., Rzepak jako surowiec dla przemysłu oleochemicznego, *Problemy Inżynierii Rolniczej*, 2, 1996, 1- 9.
- [150] Tys J., Jak zwiększyć opłacalność rzepaku, *Eksploatacja i Niezawodność*, 3/9, Warszawa, 2003, 32-42.
- [151] Scharmer K., Biodiesel. Energy and environmental evaluation rapeseed oil methyl ester, *Union Zur Förderung Von Oel- Und Prpteinpflanzen*, 5, 2001, 32-36.
- [152] Dobek T., Energetyczna i ekonomiczna ocena technologii produkcji rzepaku ozimego, Wydawnictwo AR w Szczecinie, Szczecin, 2003.
- [153] Szulc M.R., Stan olejarstwa i jego najbliższe perspektywy rozwojowe. *Rośliny Oleiste*, Wydawnictwo Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin, Bydgoszcz, 1995, 315-322.
- [154] Przybyłowski P., Augustyn A., Zintegrowana polityka produktowa jako narzędzie zrównoważonego rozwoju. "Ekologiczne problemy zrównoważonego rozwoju, Wydawnictwo Wyższej Szkoły Ekonomicznej w Białymstoku, Białystok 2009, 82-101.
- [155] Gębala S., Przybyłowski P., Radomska W., Sposób identyfikacji ilościowej estrów etylowych oleju rzepakowego (FAME) w oleju napędowym z biododatkami. Zgłoszenie patentowe nr P385088 z dnia 06.05.2008
- [156] Wienskowski J., Foltynowicz Z., Co konsumenci i kierownictwo stacji paliw wie o biopaliwach, *Paliwa Płynne*, 10/2005, 34-35.
- [157] Malinowska P., Gliszczyńska-Świągło A., Szymusiak H., Antioxidant activity ranking of selected plant extracts used as raw materials in cosmetic industry, *Polyphenols Communications*, T. I/II, 2008, 811-812.
- [158] Kubiak A., Kozak W., Wojciechowska P., Cierpiszewski R., Evaluation of Commercial Detergents on the Example of Floor Cleaning Liquids, *Current Trends in Commodity Science proceedings of the 9th International Conference (IGWT)*. T. 1 i 2, 2007, 476 – 481.
- [159] Śmiechowska M., Newerli-Guz J., Kierunki przekształceń w strukturze agrarnej obszarów wiejskich Polski północno-zachodniej na przykładzie powiatu szczecińskiego. *Inżynieria Ekologiczna*, 11/2005, 112-113.
- [160] Śmiechowska M., Newerli-Guz J., Świadomość ekologiczna a kształtowanie się nowych postaw konsumenckich młodzieży, *II Międzynarodowa Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa "Mechanizmy i uwarunkowania ekorozwoju"*, Europejskie Stowarzyszenie Ekonomistów Środowiska i Zasobów Naturalnych Oddział Polski, Politechnika Białostocka, Rajgród 21-24. 09.1998, 195-201.

10. SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1 Produkcja nasiona oleistych na świecie w sezonie 2007/2008 [1].....	16
Rys. 2 Produkcja nasiona oleistych w Unii Europejskiej w sezonie 2007/2008 [1].....	18
Rys. 3 Wpływ temperatury na lepkość dynamiczną oleju napędowego, i estrów metylowych oleju rzepakowego (EMKOR) i oleju rzepakowego [65].	48
Rys. 4 Wpływ temperatury na gęstość oleju napędowego, estrów metylowych oleju rzepakowego(EMKOR) i oleju rzepakowego [65].....	49
Rys. 5 Krzywe destylacji oleju napędowego i estrów metylowych oleju rzepakowego (EMKOR) [65].	50
Rys. 6 Kapilara Ubbelohde`a.....	72
Rys. 7 Przyrząd do pomiaru napięcia powierzchniowego metodą pęcherzykową. 1 – rurka szklana z badaną cieczą, 2 – zawór, 3- kapilara.....	73
Rys. 8 Kropla cieczy na powierzchni ciała stałego w obecności powietrza.....	74
Rys. 9 Aparat do oznaczania temperatury zablokowania zimnego filtra: a) aparat b) filtr.	74
Rys. 10 Schemat skojarzenia ciernego i zdjęcie aparatu czterokulowego T-02.....	77
Rys. 11 Zależność momentu siły od obciążenia.....	78
Rys. 12 Schemat skojarzenia ciernego i zdjęcie urządzenia typu kula-tarcza, T-11 (P- nacisk, G- grzałka, n- ilość obrotów).....	79
Rys. 13 Schemat jednostki mechanicznej i zdjęcie aparatu HFRR, 1 - próbka górna, 2 - blok grzejny, 3 – próbka dolna, 4 – termometr, 5 - przetwornik siły.	81
Rys. 14 Lepkościomierz typu RVDV-I+ firmy Brookfield.....	84
Rys. 15 Zależności lepkości kinematycznej od stężenia i temperatury roztworów estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju: I – rzepakowego, II – sojowego, III – słonecznikowego, IV – rycynowego, V - lnianego w oleju napędowym, lepkościomierz Ubbelohde`a, zakres temperatur 25 – 60°C, pomiarów dokonano wg PN-81 C-04011.91	
Rys. 16 Zależności parametru v_1/v_{25} w funkcji temperatury dla roztworów estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju: I – rzepakowego, II – sojowego, III – słonecznikowego, IV – rycynowego, V - lnianego w oleju napędowym, lepkościomierz Ubbelohde`a, zakres temperatur 25 – 60°C.....	93
Rys. 17 Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych pochodzących z różnych olejów roślinnych w oleju napędowym. Metoda pęcherzykowa. Temperatura 23 ⁰ C.....	94
Rys. 18 Kalorymetr typu przepływ ciepła - a, schemat komory pomiarowej DSC z kompensacją mocy – b, S – próbka badana, R- próbka odniesienia. SETARAM LAB System TG DSC.	97
Rys. 19 Krzywe kalorymetryczne oleju napędowego (próbka 1) i estrów metylowych z oleju rzepakowego (próbka 2A) w funkcji temperatury. Szybkość nagrzewania 5 ⁰ /min., przepływ tlenu 60 ml/min., temp. 20-200 ⁰ C, masa próbki 3-4 mg, Seteram Labsys TM TG-DTA/DSC.....	98
Rys. 20 Zależność współczynnika tarcia od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju rzepakowego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeczona 500 obr/min, czas testu 900 s.....	101
Rys. 21 Zależność średnicy skazy od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju rzepakowego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeczona 500 obr/min, czas testu 900 s.....	101
Rys. 22 Zależność współczynnika tarcia od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju sojowego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeczona 500 obr/min, czas testu 900 s.....	102
Rys. 23 Zależność średnicy skazy od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju sojowego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeczona 500 obr/min, czas testu 900 s.....	102
Rys. 24 Zależność współczynnika tarcia od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju słonecznikowego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeczona 500 obr/min, czas testu 900 s.....	103
Rys. 25 Zależność średnicy skazy od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju słonecznikowego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeczona 500 obr/min, czas testu 900 s.....	103
Rys. 26 Zależność współczynnika tarcia od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju rycynowego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeczona 500 obr/min, czas testu 900 s.....	104
Rys. 27 Zależność średnicy skazy od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju rycynowego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeczona 500 obr/min, czas testu 900 s.....	104
Rys. 28 Zależność współczynnika tarcia od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju lnianego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeczona 500 obr/min, czas testu 900 s.....	105

Rys. 29 Zależność średnicy skazy od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) z oleju lnianego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr/min, czas testu 900 s.	105
Rys. 30 Profile kulek po 900-sekundowych testach na aparacie czterokulowym przy obciążeniu 2 kN. Profilometr (TopoL50).	108
Rys. 31 Zależność współczynnika tarcia od stężenia i rodzaju estrów metylowych kwasów tłuszczowych w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min., czas testu 3 600 s.	110
Rys. 32 Zależność średnicy skazy od stężenia i rodzaju estrów metylowych kwasów tłuszczowych w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), obciążenie 2kN, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min., czas testu 3 600 s.	110
Rys. 33 Zależność współczynnika tarcia od stężenia i rodzaju estrów metylowych kwasów tłuszczowych w oleju napędowym Aparat czterokulowy (tester T-02), obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min., czas testu 10 800 s.	111
Rys. 34 Zależność średnicy skazy od stężenia i rodzaju estrów metylowych kwasów tłuszczowych w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min., czas testu 10 800 s.	111
Rys. 35 Zdjęcia śladu zużycia kulek tarcia w świetle elektronów wtórnych (SE) i elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Powiększenie 40x (c,d,g,h) i 25x (a,b,e,f). Mikroskop elektronowy skaningowy (SEM) S 2460N Hitachi....	112
Rys. 36 Mikroanaliza rentgenowska powierzchni kulki w śladzie (a) i poza śladem zużycia (b). Pomiary wykonano po teście na aparacie T-02, obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min., czas trwania testu 10800 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.	114
Rys. 37 Przebieg zmian momentu sił tarcia (M_T) w funkcji narastającego obciążenia. Substancja smarowa: 5% roztwór FAME z oleju rycynowego w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr/min., prędkość narostu obciążenia 409 N/s.	115
Rys. 38 Zależność obciążenia zacierającego (P_i) od stężenia roztworów estrów metylowych kwasów tłuszczowych z różnych olejów roślinnych w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr/min., prędkość narostu obciążenia 409 N/s.	115
Rys. 39 Zależność obciążenia zatarcia (P_{oz}) od stężenia roztworów estrów metylowych kwasów tłuszczowych, z różnych olejów roślinnych, w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (tester T-02), prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr/min., prędkość narostu obciążenia 409 N/s.	116
Rys. 40 Zależność granicznego nacisku zatarcia (p_{oz}) od stężenia roztworów estrów metylowych kwasów tłuszczowych z różnych olejów roślinnych, w oleju napędowym. Aparat czterokulowy (Tester T-02), prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr/min., prędkość narostu obciążenia 409 N/s.	117
Rys. 41 Stanowisko badawcze - aparat T-11	118
Rys. 42 Zależność współczynnika tarcia od czasu w obecności: oleju napędowego (ON) oraz roztworów estrów metylowych z kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego (stężenia 30 i 100%). Tester T-11, skojarzenie kulka – tarcza (kulka stalowa, tarcza stalowa), obciążenie 10 N, prędkość poślizgu 0,1 m/s, czas testu 900 s.	118
Rys. 43 Zależność współczynnika tarcia od stężenia roztworów estrów metylowych kwasów tłuszczowych w oleju napędowym. Tester T11, skojarzenie kulka – tarcza (kulka stalowa, tarcza stalowa), obciążenie 10 N, prędkość poślizgu 0,1 m/s, czas 900 s.	119
Rys. 44 Zależność średnicy skazy od stężenia w obecności estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) w oleju napędowym. Tester T11, skojarzenie kulka – tarcza (kulka stalowa, tarcza stalowa), obciążenie 10N, prędkość poślizgu 0,1 m/s, czas testu 900 s.	120
Rys. 45 Zależność współczynnika tarcia od czasu w obecności: oleju napędowego (ON) oraz roztworów FAME z oleju słonecznikowego (stężenia 30 i 100%). Tester T-11, skojarzenie kulka – tarcza (kulka stalowa, tarcza stalowa), obciążenie 50 N, prędkość poślizgu 0,1 m/s, czas testu 900 s.	121
Rys. 46 Zależność współczynnika tarcia od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych Tester T11, skojarzenie kulka – tarcza (kulka stalowa, tarcza stalowa), obciążenie 50 N, prędkość poślizgu 0,1 m/s, czas 900 s.	121
Rys. 47 Zależność średnicy śladu zużycia od stężenia w obecności estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) w oleju napędowym. Tester T11, skojarzenie kulka – tarcza (kulka stalowa, tarcza stalowa), obciążenie 50N, prędkość poślizgu 0,1 m/s, czas testu 900 s.	122
Rys. 48 Zdjęcia śladu zużycia powierzchni tarczy i kulek po tarcia w świetle elektronów wtórnych (SE) i elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Powiększenie: a,b 40x, c,d 100x, e,f 150x. Mikroskop elektronowy skaningowy (SEM) S 2460N Hitachi.	123
Rys. 49 Tester HFRR realizujący ruch posuwisto zwrotny o wysokiej częstotliwości.	124
Rys. 50 Zależność współczynnika tarcia od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego. Tester HFRR realizujący ruch posuwisto-zwrotny wysokiej częstotliwości, częstotliwość drgań 50 Hz, obciążenie 2 N, długość skoku 1mm, temperatura paliwa 60 °C, czas testu 75 min.	125

Rys. 51 Zależność stopnia pokrycia filmem smarnym od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego. Tester HFRR realizujący ruch posuwisto-zwrotny wysokiej częstotliwości, częstotliwość drgań 50 Hz, obciążenie 2 N, długość skoku 1mm, temperatura paliwa 60 °C, czas testu 75 min.	125
Rys. 52 Zależność skorygowanej średnicy śladu zużycia (WS 1,4) od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego. Tester HFRR realizujący ruch posuwisto-zwrotny wysokiej częstotliwości, częstotliwość drgań 50 Hz, obciążenie 2 N, długość skoku 1mm, temperatura paliwa 60 °C, czas testu 75 min.	126
Rys. 53 Zależność współczynnika tarcia i stopnia pokrycia filmem smarnym od rodzaju i stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych w oleju napędowym. Tester HFRR realizujący ruch posuwisto-zwrotny wysokiej częstotliwości, częstotliwość drgań 50 Hz, obciążenie 2 N, długość skoku 1mm, temperatura paliwa 60 °C, czas testu 75 min.	127
Rys. 54 Zależność skorygowanej średnicy śladu zużycia WS1,4 od rodzaju i stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych w oleju napędowym. Tester HFRR realizujący ruch posuwisto-zwrotny wysokiej częstotliwości, częstotliwość drgań 50 Hz, obciążenie 2 N, długość skoku 1mm, temperatura paliwa 60 °C, czas testu 75 min.	128
Rys. 55 Profil rysy na odcinku 1 mm, Profilometr (Topo L50). Tester HFRR realizujący ruch posuwisto-zwrotny wysokiej częstotliwości, częstotliwość drgań 50 Hz, obciążenie 2 N, długość skoku 1mm, temperatura paliwa 60 °C, czas testu 75 min.	129
Rys. 56 Obrazy AFM powierzchni próbki stalowej: a - przed tarciem, po tarciu w obecności oleju napędowego, c- po tarciu w obecności 10% roztworu FAME z oleju lnianego w oleju napędowym. Obszary skanowanej powierzchni: 0,3 μm x 0,3 μm, 1 μm x 1 μm, 3 μm x 3 μm.	131
Rys. 57 Zależność lepkości od stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych użytych w pastach do czyszczenia, Tab.22 (Grupa A, P1-P20).	141
Rys. 58 Zależność lepkości od stężenia anionowych związków powierzchniowo czynnych w pastach do czyszczenia, Tab.23 (Grupa B, P21-P37).	142
Rys. 59 Zależność lepkości od stężenia niejonowych związków powierzchniowo czynnych w pastach do czyszczenia, Tab.24 (Grupa C, P38-P46).	143
Rysunek 60 Czas roztwarzania past z różnym rodzajem i stężeniem estrów metylowych kwasów tłuszczowych, Tab.22 (Grupa A, P1-P20).	144
Rys. 61 Czas roztwarzania past z różnym rodzajem i stężeniem anionowego związku powierzchniowo czynnego, Tab.23 (Grupa B, P21-P37).	145
Rys. 62 Czas roztwarzania past z różnym stężeniem niejonowego związku powierzchniowo czynnego, Tab.24 (Grupa C, P38-P46).	146
Rys. 63 Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania past na czyszczonych powierzchniach. Zastosowano pasty zawierające różne rodzaje i stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych, otrzymane zgodnie z recepturami przedstawionymi w Tab.22 (Grupa A, P1-P20).	147
Rys. 64 Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania past na czyszczonych powierzchniach. Zastosowano pasty zawierające różne rodzaje i stężenia anionowych związków powierzchniowo czynnych, otrzymane zgodnie z recepturami przedstawionymi w Tab.23 (Grupa B, P21-P37).	148
Rys. 65 Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania past na czyszczonych powierzchniach. Zastosowano pasty zawierające różne stężenia niejonowego związku powierzchniowo czynnych, otrzymane zgodnie z recepturami przedstawionymi w Tab.24 (Grupa C, P38-P46).	149
Rys. 66 Skuteczność usuwania zabrudzenia typu I z powierzchni ceramicznej przez pastę P24.	150
Rys. 67 Ocena punktowa efektywności usuwania zabrudzenia I typu z czyszczonej powierzchni ceramicznej. Zastosowano pasty zawierające różne rodzaje i stężenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych, otrzymane zgodnie z recepturami przedstawionymi w Tab.22 (Grupa A, P1-P20).	151
Rys. 68 Ocena punktowa efektywności usuwania zabrudzenia I typu z czyszczonej powierzchni. Zastosowano pasty zawierające różne rodzaje i stężenia anionowych związków powierzchniowo czynnych, otrzymane zgodnie z recepturami przedstawionymi w Tab.23(Grupa B, P21-P37).	152
Rys. 69 Ocena punktowa efektywności usuwania zabrudzenia I typu z czyszczonej powierzchni. Zastosowano pasty zawierające różne rodzaje i stężenia niejonowych związków powierzchniowo czynnych, otrzymane zgodnie z recepturami przedstawionymi w Tab.24 (Grupa C, P38-P46).	152
Rys. 70 Skuteczność usuwania zabrudzenia typu II z powierzchni ceramicznej przez pastę P5.	153
Rys. 71 Ocena punktowa efektywności usuwania zabrudzenia II typu z czyszczonej powierzchni dla wybranych preparatów. Zastosowano pasty otrzymane zgodnie z recepturami przedstawionymi w Tab.22,23.	154
Rys. 72 Testy sensoryczne dla otrzymanych preparatów optymalnych i past handlowych	156
Rysunek 73 Mikroanaliza rentgenowska śladu zużycia tarczy po teście na aparacie T-11. Prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie 50 N, czas trwania testu 900 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju rzepakowego.	188
Rysunek 74 Mikroanaliza rentgenowska śladu zużycia tarczy po teście na aparacie T-11. Prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie 50 N, czas trwania testu 900 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju rzepakowego.	189
Rysunek 75 Mikroanaliza rentgenowska śladu zużycia tarczy po teście na aparacie T-11. Prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie 50 N, czas trwania testu 900 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju rzepakowego.	190

Rysunek 76 Mikroanaliza rentgenowska powierzchni tarczy poza śladem śladu zużycia po teście na aparacie T-11. Prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie 50 N, czas trwania testu 900 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju rzepakowego.....	191
Rysunek 77 Mikroanaliza rentgenowska śladu zużycia tarczy po teście na aparacie T-11. Prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie 50 N, czas trwania testu 900 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju rzepakowego.....	192
Rysunek 78 Mikroanaliza rentgenowska śladu zużycia tarczy po teście na aparacie T-11. Prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie 50 N, czas trwania testu 900 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.....	193
Rysunek 79 Mikroanaliza rentgenowska śladu zużycia tarczy po teście na aparacie T-11. Prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie 50 N, czas trwania testu 900 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.....	194
Rysunek 80 Mikroanaliza rentgenowska śladu zużycia tarczy po teście na aparacie T-11. Prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie 50 N, czas trwania testu 900 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.....	195
Rysunek 81 Mikroanaliza rentgenowska powierzchni tarczy poza śladem zużycia po teście na aparacie T-11. Prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie 50 N, czas trwania testu 900 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.....	196
Rysunek 82 Mikroanaliza rentgenowska śladu kulki po teście na aparacie T-02, obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeczona 500 obr./min., czas trwania testu 10800 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju rzepakowego.....	197
Rysunek 83 Mikroanaliza rentgenowska śladu kulki po teście na aparacie T-02, obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeczona 500 obr./min., czas trwania testu 10800 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju rzepakowego.....	198
Rysunek 84 Mikroanaliza rentgenowska powierzchni kulki poza śladem zużycia po teście na aparacie T-02, obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeczona 500 obr./min., czas trwania testu 10800 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju rzepakowego.....	199
Rysunek 85 Mikroanaliza rentgenowska śladu kulki po teście na aparacie T-02, obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeczona 500 obr./min., czas trwania testu 10800 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.....	200
Rysunek 86 Mikroanaliza rentgenowska śladu kulki po teście na aparacie T-02, obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeczona 500 obr./min., czas trwania testu 10800 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.....	201
Rysunek 87 Mikroanaliza rentgenowska śladu kulki po teście na aparacie T-02, obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeczona 500 obr./min., czas trwania testu 10800 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.....	202
Rysunek 88 Mikroanaliza rentgenowska powierzchni kulki poza śladem zużycia po teście na aparacie T-02, obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeczona 500 obr./min., czas trwania testu 10800 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.....	203
Rysunek 89 Mikroanaliza rentgenowska powierzchni kulki poza śladem zużycia po teście na aparacie T-02, obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeczona 500 obr./min., czas trwania testu 10800 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.....	204
Rysunek 90 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni próbki stalowej przed tarcie.....	206
Rysunek 91 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni skaży próbki stalowej po tarcie w obecności oleju napędowego.....	207
Rysunek 92 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni skaży próbki stalowej po tarcie w obecności 10% roztworu estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego w oleju napędowym.....	208
Rysunek 93 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni skaży próbki stalowej po tarcie w obecności 10% roztworu estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju słonecznikowego w oleju napędowym.....	209
Rysunek 94 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni skaży próbki stalowej po tarcie w obecności 10% roztworu estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju sojowego w oleju napędowym.....	210
Rysunek 95 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni skaży próbki stalowej po tarcie w obecności 10% roztworu estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rycynowego w oleju napędowym.....	211
Rysunek 96 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni skaży próbki stalowej po tarcie w obecności 10% roztworu estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju lnianego w oleju napędowym.....	212
Rysunek 97 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni skaży próbki stalowej po tarcie w obecności estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego.....	213
Rysunek 98 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni skaży próbki stalowej po tarcie w obecności estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju słonecznikowego.....	214
Rysunek 99 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni skaży próbki stalowej po tarcie w obecności estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju sojowego.....	215
Rysunek 100 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni skaży próbki stalowej po tarcie w obecności estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rycynowego.....	216
Rysunek 101 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni skaży próbki stalowej po tarcie w obecności estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju lnianego.....	217

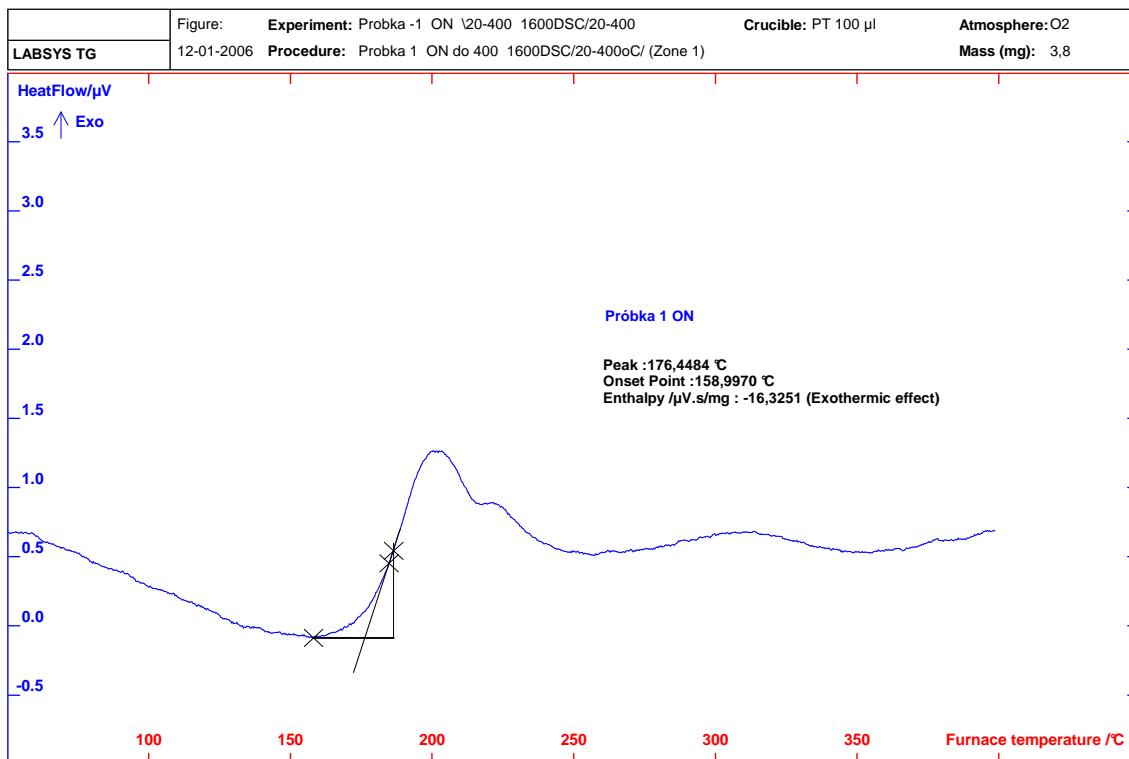
11. SPIS TABEL

<i>Tabela 1 Produkcja i zużycie olejów roślinnych na świecie [2].</i>	17
<i>Tabela 2 Produkcja i zapotrzebowanie na oleje roślinne i FAME w krajach Unii Europejskiej [2].</i>	19
<i>Tabela 3 Powierzchnia uprawy, plony i zbiory rzepaku (prognoza) [18].</i>	20
<i>Tabela 4 Zachowanie się charakterystycznych wskaźników podczas utleniania olejów roślinnych [113].</i>	35
<i>Tabela 5 Wymagania fizykochemiczne „tłuszczowe” estrów metylowych kwasów tłuszczowych [85].</i>	36
<i>Tabela 6 Charakterystyka oleju rzepakowego tłoczonego na zimno, na gorąco i rafinowanego różnymi metodami [85].</i>	40
<i>Tabela 7 Porównanie podstawowych właściwości chemicznych i fizycznych estrów metylowych oleju rzepakowego i olejów napędowych [18].</i>	46
<i>Tabela 8 Receptura pasty mydlanej [37].</i>	55
<i>Tabela 9 Receptura pasty mydlanej ze ścierniwem [117].</i>	55
<i>Tabela 10 Receptury past do mycia rąk do stosowania bez wody [117].</i>	56
<i>Tabela 11 Receptura pasty do silnie czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni zawierająca rozpuszczalnik hydrofobowy [118].</i>	56
<i>Tabela 12 Receptura pasty czyszczącej z rozpuszczalnikiem w postaci emulsji [118].</i>	57
<i>Tabela 13 Pasta do mycia rąk do stosowania bez wody [117].</i>	57
<i>Tabela 14 Podstawowe właściwości fizykochemiczne estrów metylowych otrzymanych z różnych olejów roślinnych [37].</i>	67
<i>Tabela 15 Ocena punktowa efektywności nakładania i rozprowadzania preparatu na powierzchni płytki ceramicznej [23].</i>	86
<i>Tabela 16 Skala punktowa zastosowana podczas badania efektywności czyszczenia [23,24].</i>	88
<i>Tabela 17 Kryteria i skala oceny sensorycznej preparatów[69].</i>	89
<i>Tabela 18 Oznaczenie temperatury zablokowania zimnego filtra wg PN-EN 116 (CFPP -Cold Filter Plugging Point), Aparat Walter Herzog HCP 842</i>	96
<i>Tabela 19 Zdolność termooksydacyjna estrów i ich roztworów. Pomiary kalorymetryczne(DSC), szybkość nagrzewania 5^o/min., przepływ tlenu 60 ml/min., temp. 20-200^oC, masa próbki 3-4 mg, Seteram Labsys TMTG-DTA/DSC.</i>	98
<i>Tabela 20 Chropowatość powierzchni poddanej tarcii i referencyjnej, nie poddanej tarcii. Tester T02, 2 kN, 500 rpm, 900 s. Profilometr Topo L50.</i>	109
<i>Tabela 21 Chropowatość powierzchni poddanej tarcii i referencyjnej nie poddanej tarcii. Tester HFRR realizujący ruch posuwisto-zwrotny wysokiej częstotliwości, częstotliwość drgań 50 Hz, obciążenie 2 N, długość skoku 1mm, temperatura paliwa 60^oC, czas testu 75 min. Profilometr Topo L50.</i>	130
<i>Tabela 22 Receptury past czyszczących ze zmienną zawartością FAME (Gr. A)</i>	134
<i>Tabela 23 Receptury past czyszczących ze zmienną zawartością anionowych związków powierzchniowo czynnych (Gr. B)</i>	134
<i>Tabela 24 Receptury past czyszczących ze zmienną zawartością niejonowych związków powierzchniowo czynnych (Gr. C)</i>	134
<i>Tabela 25 Charakterystyka handlowych past do czyszczenia z rozpuszczalnikiem.</i>	136
<i>Tabela 26 Zestawienie właściwości użytkowych receptur optymalnych past czyszczących.</i>	155

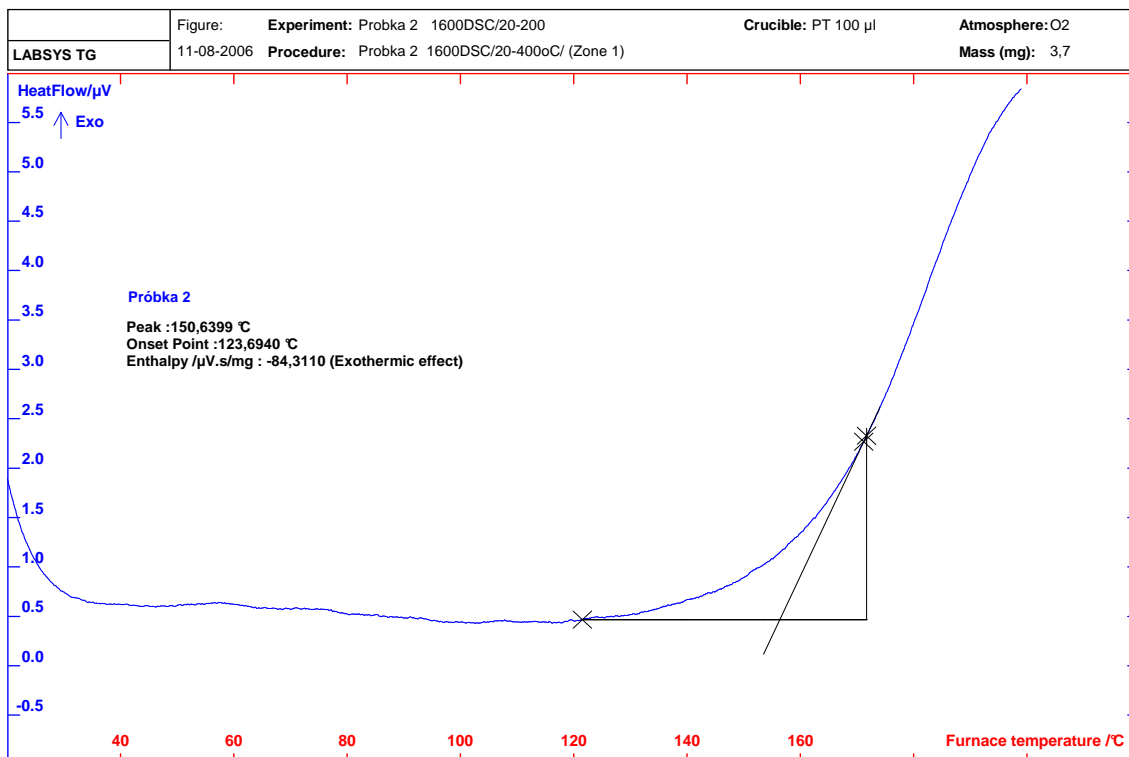
12. ZAŁĄCZNIKI

12.1 Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

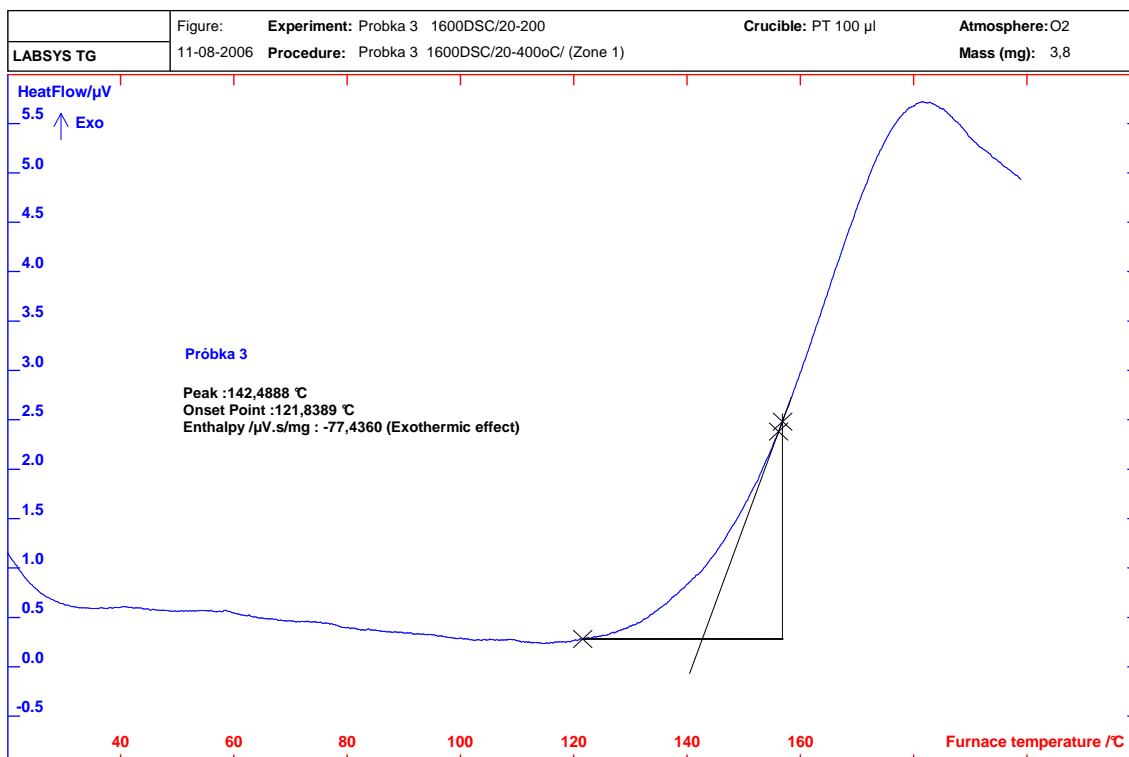
ON



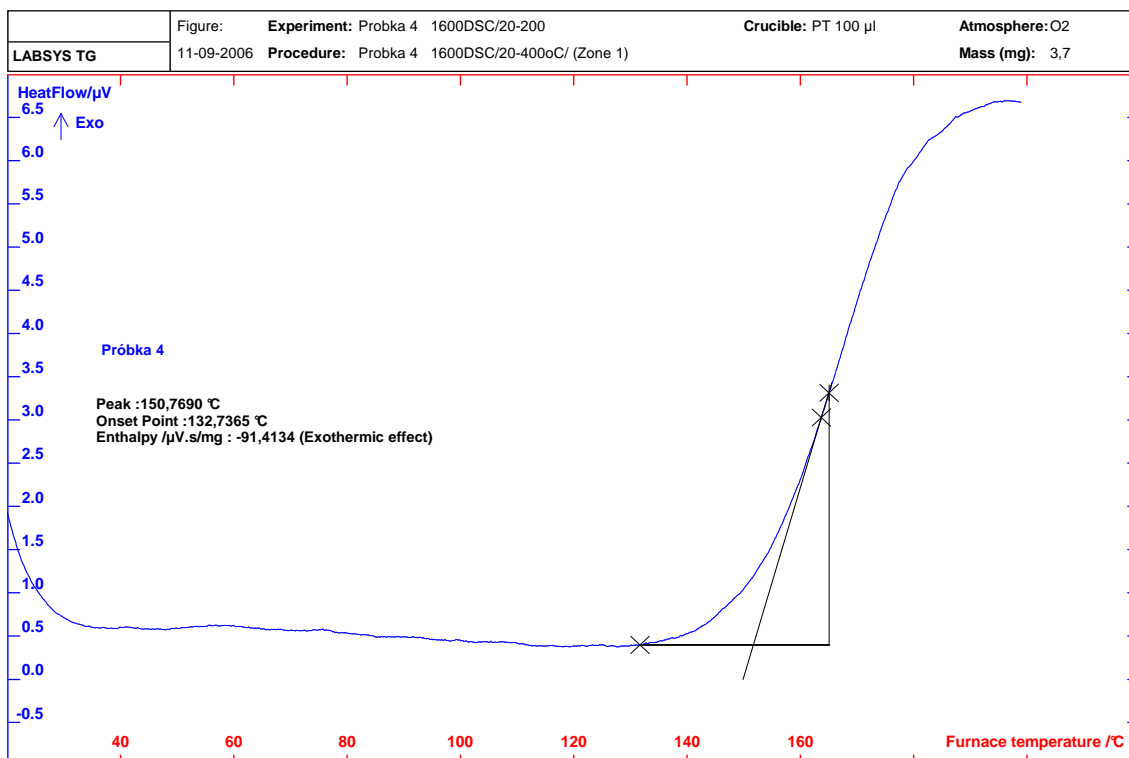
FAME Z OLEJU RZEPAKOWEGO



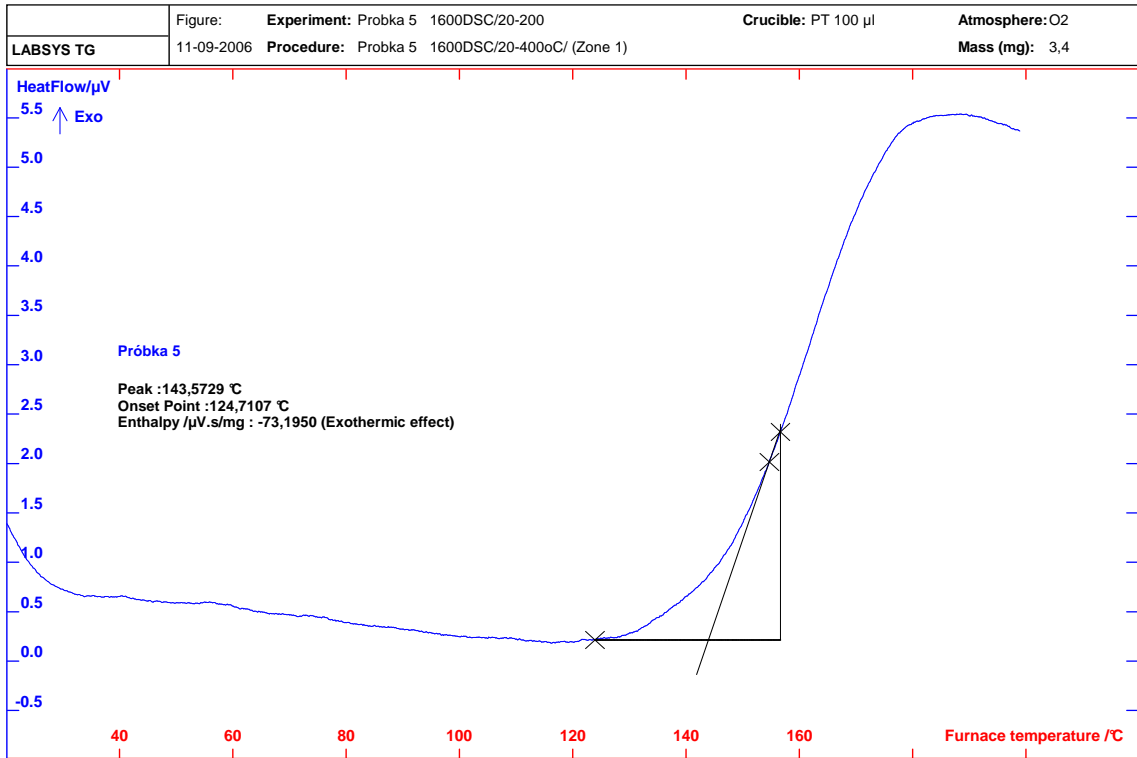
FAME Z OLEJU SŁONECZNIKOWEGO



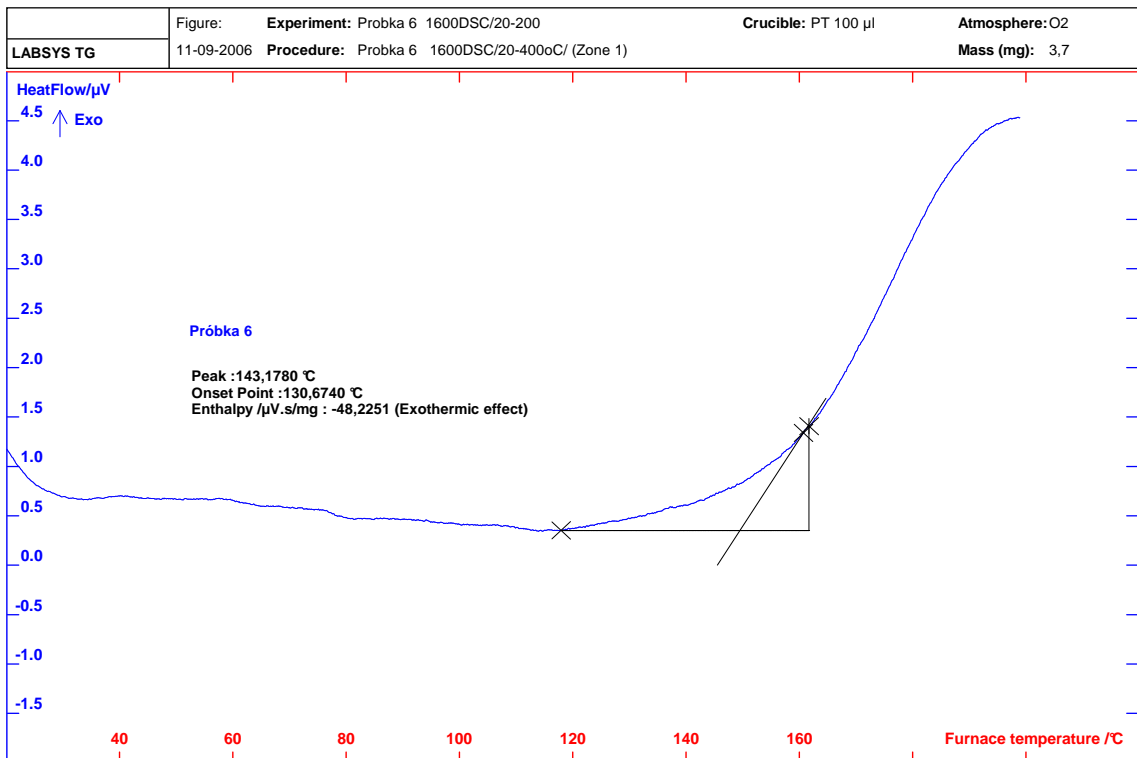
FAME Z OLEJU SOJOWEGO



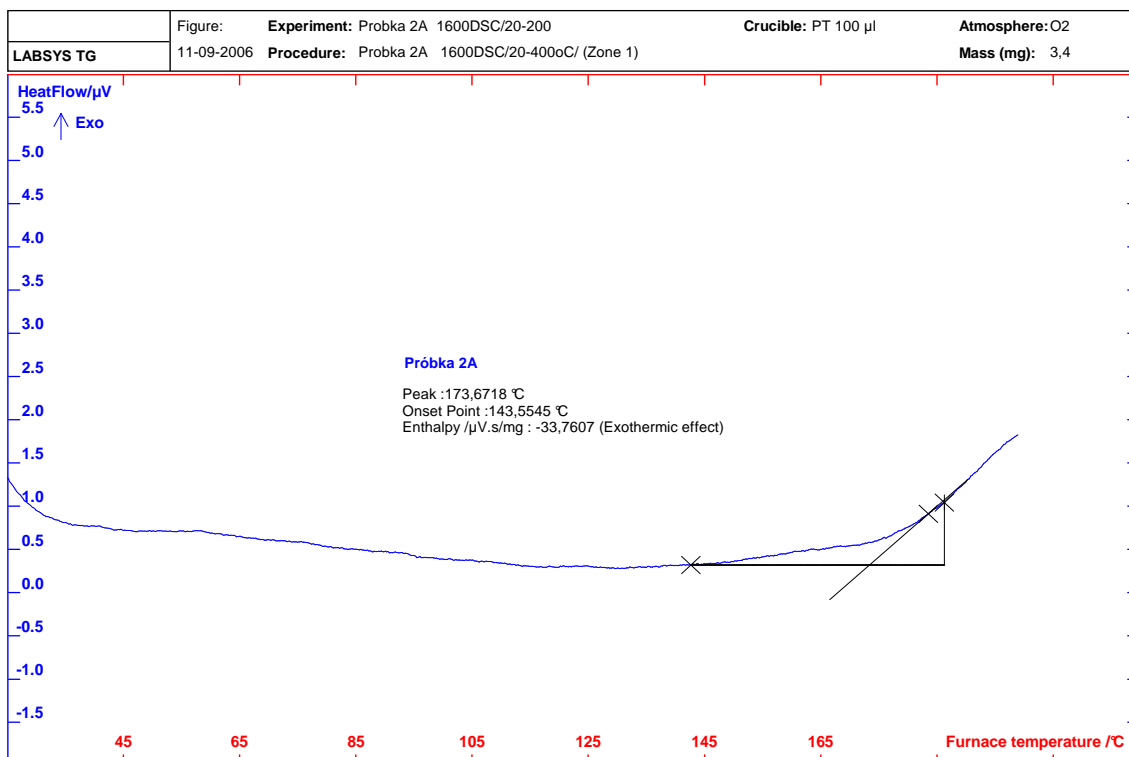
FAME Z OLEJU LNIANEGO



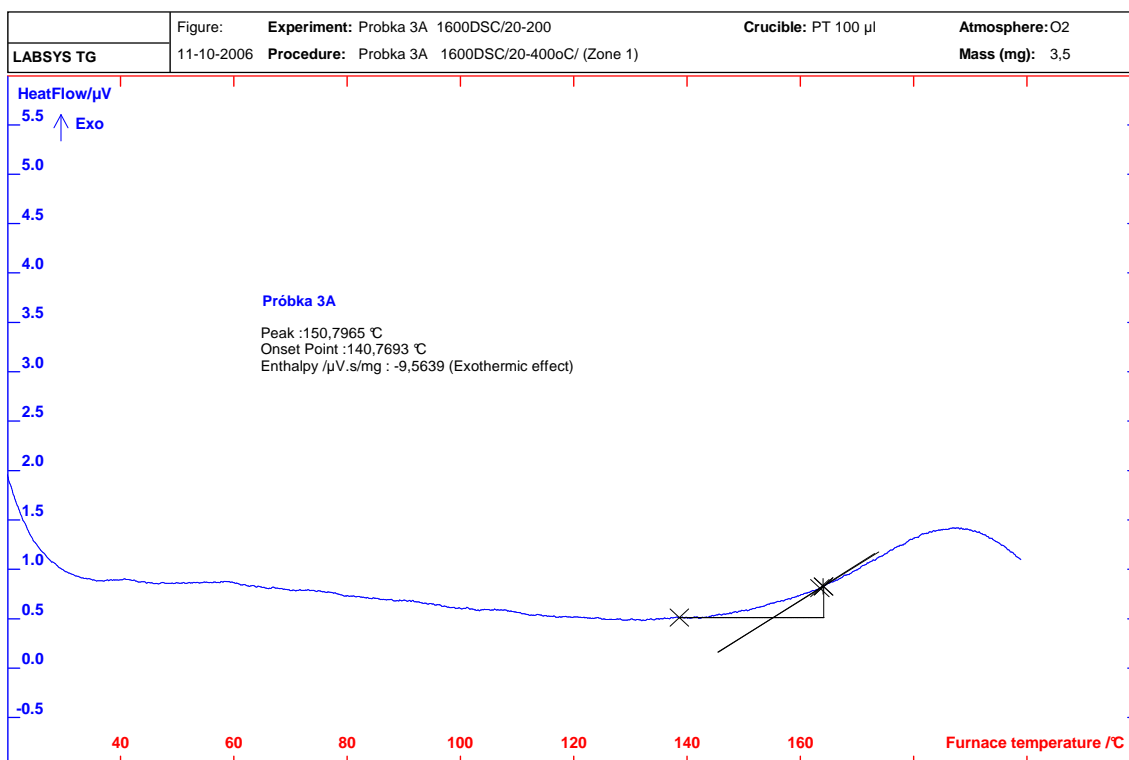
FAME Z OLEJU RYCYNOWEGO



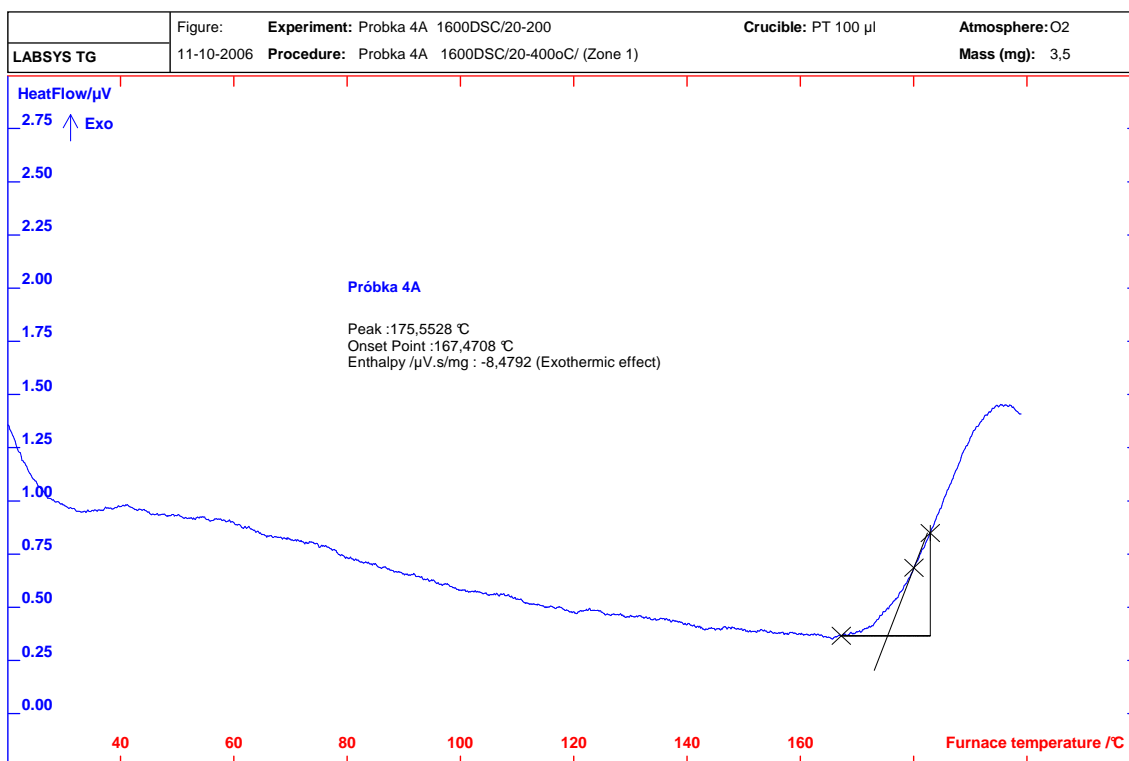
10% FAME Z OLEJU RZEPAKOWEGO W ON



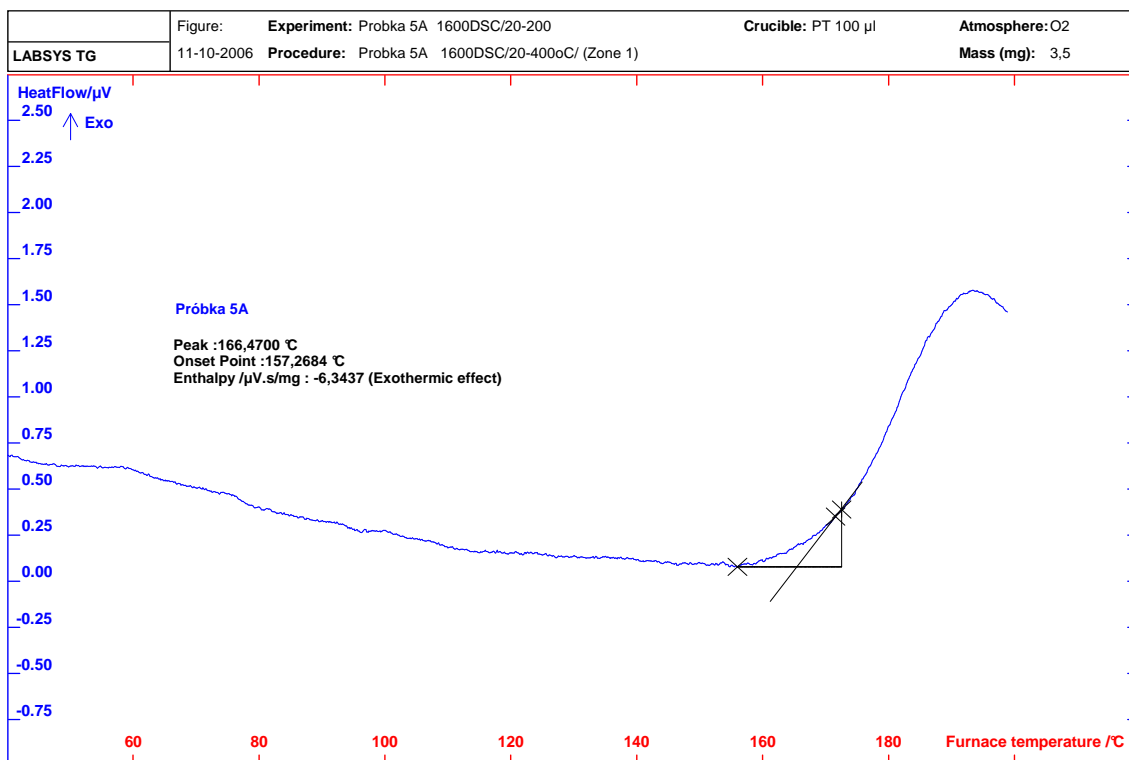
10% FAME Z OLEJU SŁONECZNIKOWEGO W ON



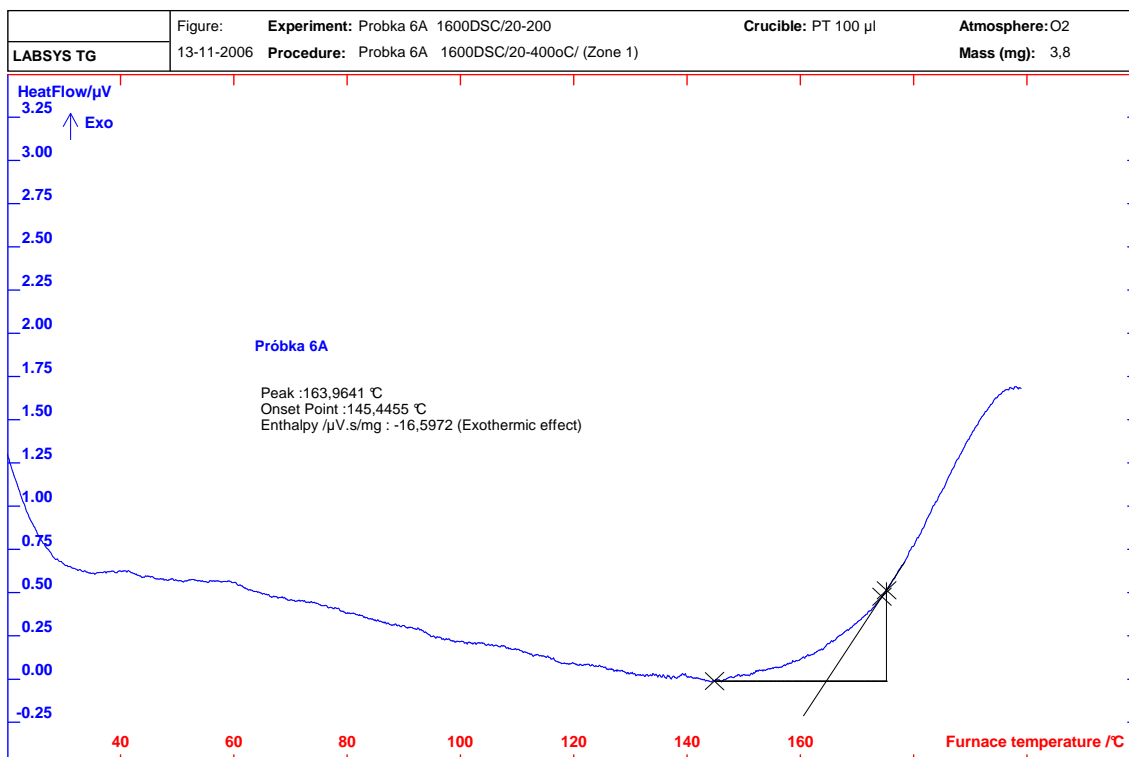
10% FAME Z OLEJU SOJOWEGO w ON



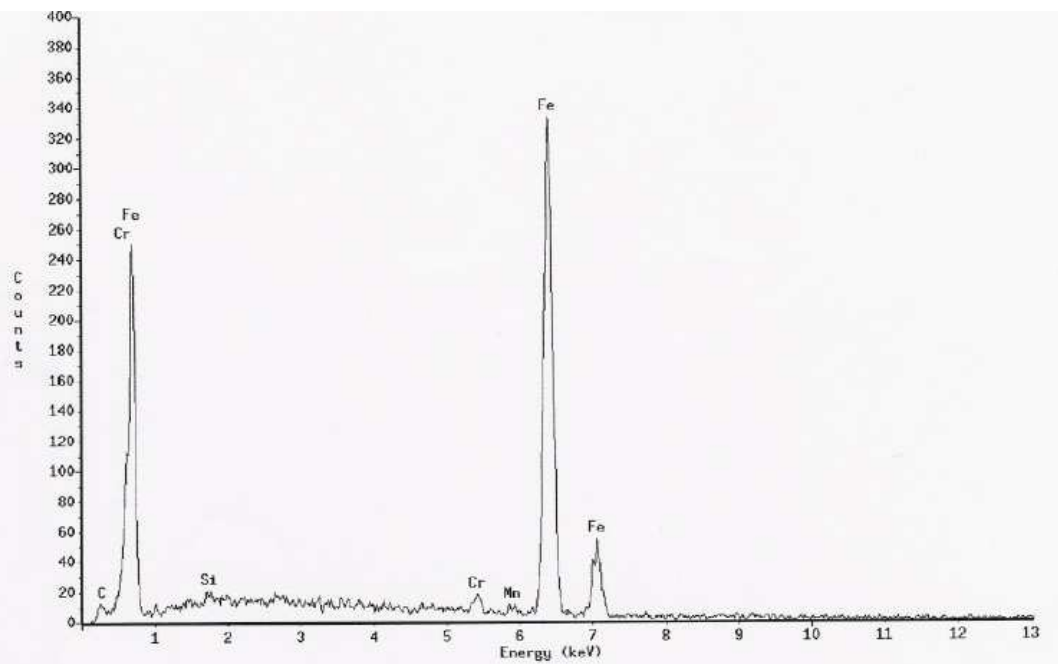
10% FAME Z OLEJU LNIANEGO w ON



10% FAME Z OLEJU RYCYNOWEGO w ON



12.2 Mikroanaliza rentgenowska



Tue Mar 6 11:44:51 2007

tarcza-rzepak-an1-15kV

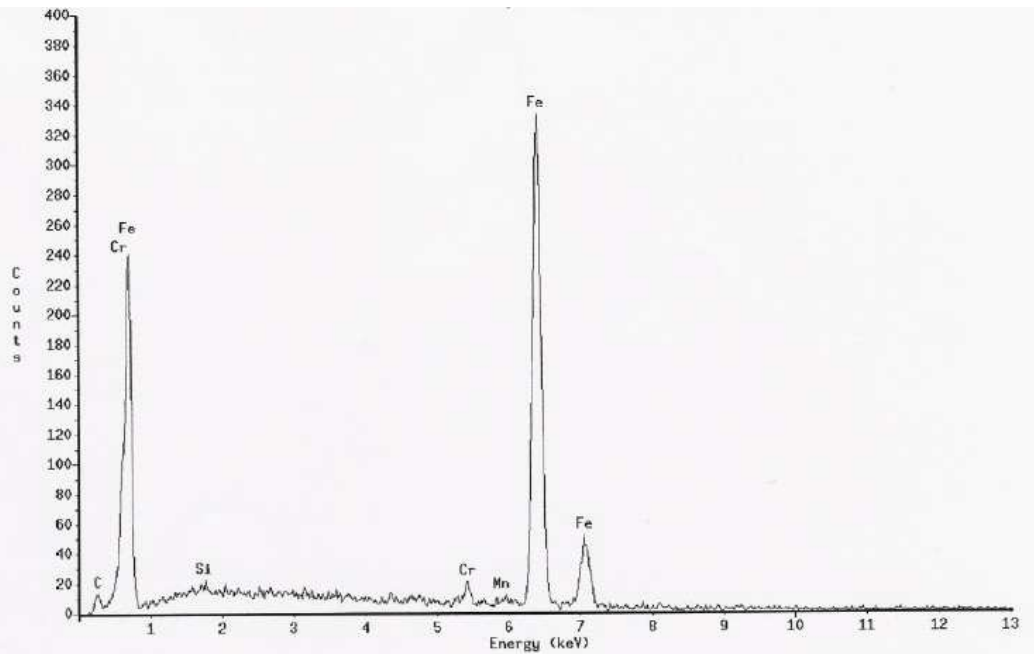
Refit_C -K" _C -K" _O -K" _O -K" _Si-K" Si-K" _P -K" _P -K" _S -K" _S -K" _Fe-L" _Fe-L" _Mn-K" _Mn-K" _Mn-L" _Mn-L" _C
 r-K" _Cr-K" _Cr-L" _Cr-L"
 Refit_0 -K" _S -K" _Mn-L"
 Chi-sqd = 1.27 Livetime = 60.0 Sec.
 Standardless Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 15 kV Take-off Angle=25.00 deg
 Number of Iterations = 4

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element	Mt %	Err. (1-Sigma)	No. of Cations
C -K	0.0241	3.922	32.54	Fe	9.46	+/- 1.30	
O -K	0.0000	1.841	0.00	Cr	0.00	+/- 0.00	
Si-K	0.0024	1.766	0.62	Si	0.42	+/- 0.12	
P -K	0.0005	1.494	0.10	Mn	0.08	+/- 0.13	
S -K	0.0000	1.253	0.00	Fe	0.00	+/- 0.00	
Fe-K	0.8418	1.035	64.49	Cr	87.15	+/- 1.98	
Mn-K	0.0115	1.052	0.91	Mn	1.21	+/- 0.35	
Cr-K	0.0197	0.853	1.34	Fe	1.68	+/- 0.24	
Total			100.00	Total	100.00		0.000

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Rysunek 73 Mikroanaliza rentgenowska śladu zużycia tarczy po teście na aparacie T-11. Prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie 50 N, czas trwania testu 900 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju rzepakowego.



Tue Mar 6 11:58:23 2007

tarcza-rzepak-on2-15kV

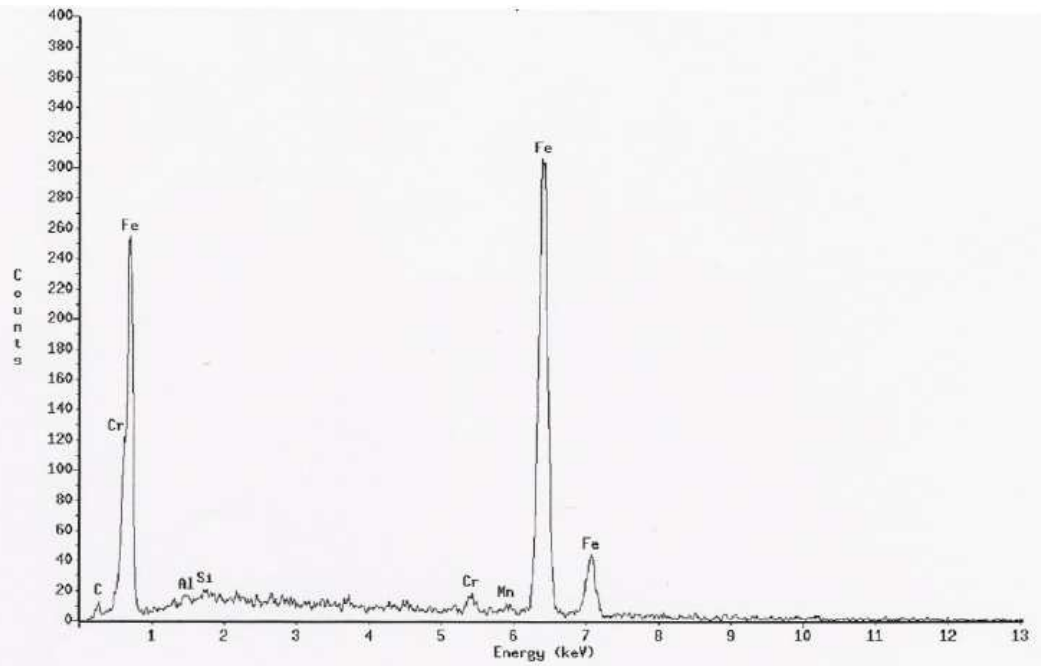
Refit _C_-K'_ _C_-K''_ _O_-K''_ _O_-K'''_ _Si_-K''_ _Si_-K'''_ _P_-K''_ _P_-K'''_ _S_-K''_ _S_-K'''_ _Fe_-L''_ _Fe_-L'''_ _Mn_-K''_ _Mn_-K'''_ _Mn_-L''_ _Mn_-L'''_ _C
 r-K''_ _Cr_-K''_ _Cr_-L''_ _Cr_-L'''_ _Al_-K''_ _Al_-K'''
 Refit _O_-K''_ _Mn_-L''_ _Al_-K''
 Chi-sqd = 1.20 Livetime = 60.0 Sec.
 Standardless Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 15 kV Take-off Angle=25.00 deg
 Number of Iterations = 5

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
C -K	0.0266	3.908	34.86	10.38	+/- 1.25	
O -K	0.0900	1.858	0.00	0.00	+/- 0.00	
Si-K	0.0014	1.765	0.36	0.25	+/- 0.12	
P -K	0.0009	1.491	0.17	0.13	+/- 0.13	
S -K	0.0006	1.256	0.10	0.08	+/- 0.13	
Fe-K	0.8396	1.038	63.00	87.19	+/- 1.94	
Mn-K	0.0032	1.056	0.25	0.34	+/- 0.36	
Cr-K	0.0151	0.854	1.27	1.63	+/- 0.23	
Al-K	0.0000	2.440	0.00	0.00	+/- 0.00	
Total			100.00	100.00		0.000

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Rysunek 74 Mikroanaliza rentgenowska śladu zużycia tarczy po teście na aparacie T-11. Prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie 50 N, czas trwania testu 900 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju rzepakowego.



Tue Mar 6 11:54:29 2007

tarcza-rzepak-an3-15kV

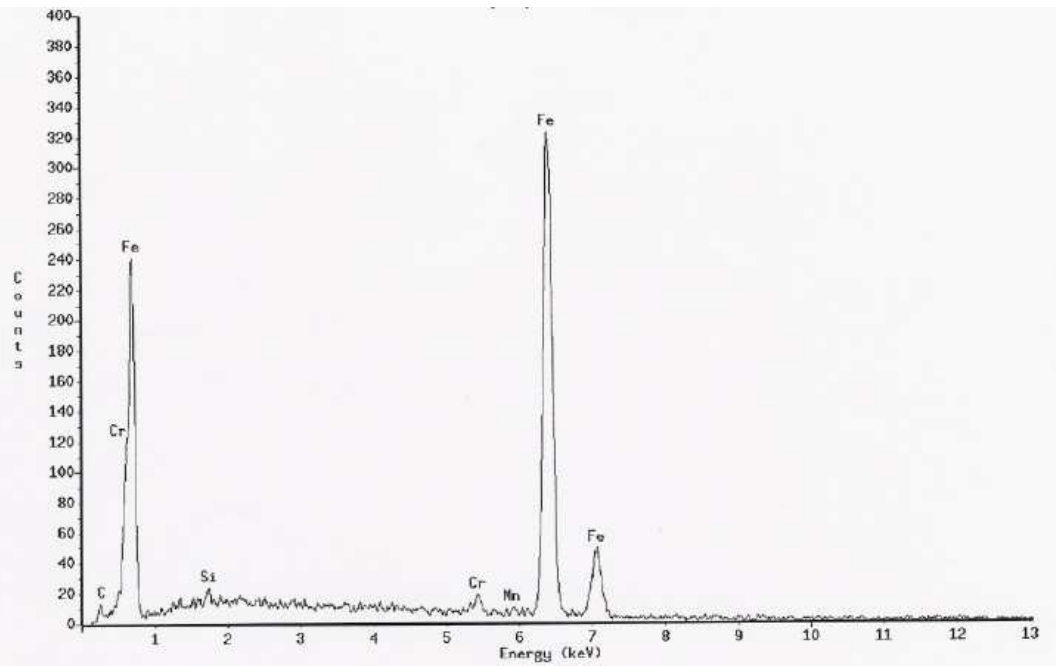
Refit _C -K* _C -K* _O -K* _O -K* _Si -K* _Si -K* _P -K* _P -K* _S -K* _S -K* _Fe -L* _Fe -L* _Mn -K* _Mn -K* _Mn -L* _Mn -L* _C
 r -K* _Cr -K* _Cr -L* _Cr -L* _Al -K* _Al -K*
 Refit _O -K* _P -K* _S -K* _Mn -L*
 Chi-sqd = 1.17 Livetime = 60.0 Sec.
 Standerless Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 15 kV Take-off Angle=25.00 deg
 Number of Iterations = 4

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element	Mt %	Err. (1-Sigma)	No. of Cations
C -K	0.0201	3.955	28.47	7.95	+/- 1.24		
O -K	0.0000	1.819	0.00	0.00	+/- 0.00		
Si -K	0.0016	1.775	0.45	0.29	+/- 0.13		
P -K	0.0000	1.498	0.00	0.00	+/- 0.00		
S -K	0.0000	1.253	0.00	0.00	+/- 0.00		
Fe -K	0.8617	1.030	68.40	88.79	+/- 2.10		
Mn -K	0.0078	1.048	0.64	0.82	+/- 0.39		
Cr -K	0.0215	0.849	1.51	1.82	+/- 0.24		
Al -K	0.0014	2.405	0.53	0.33	+/- 0.14		
Total			100.00	100.00			0.000

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Rysunek 75 Mikroanaliza rentgenowska śladu zużycia tarczy po teście na aparacie T-11. Prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie 50 N, czas trwania testu 900 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju rzepakowego.



Tue Mar 6 11:54:55 2007

tarcza-rzepak-poza_ślad-15kV

Refit_C -K" _C -K" _O -K" _O -K" _Si-K" _Si-K" _P -K" _P -K" _S -K" _S -K" _Fe-L" _Fe-L" _Mn-K" _Mn-K" _Mn-L" _Mn-L" _C
r-K" _Cr-K" _Cr-L" _Cr-L" _Al-K" _Al-K"
Refit_O -K" _P -K" _S -K" _Mn-L" _Al-K"
Refit_Cr-L

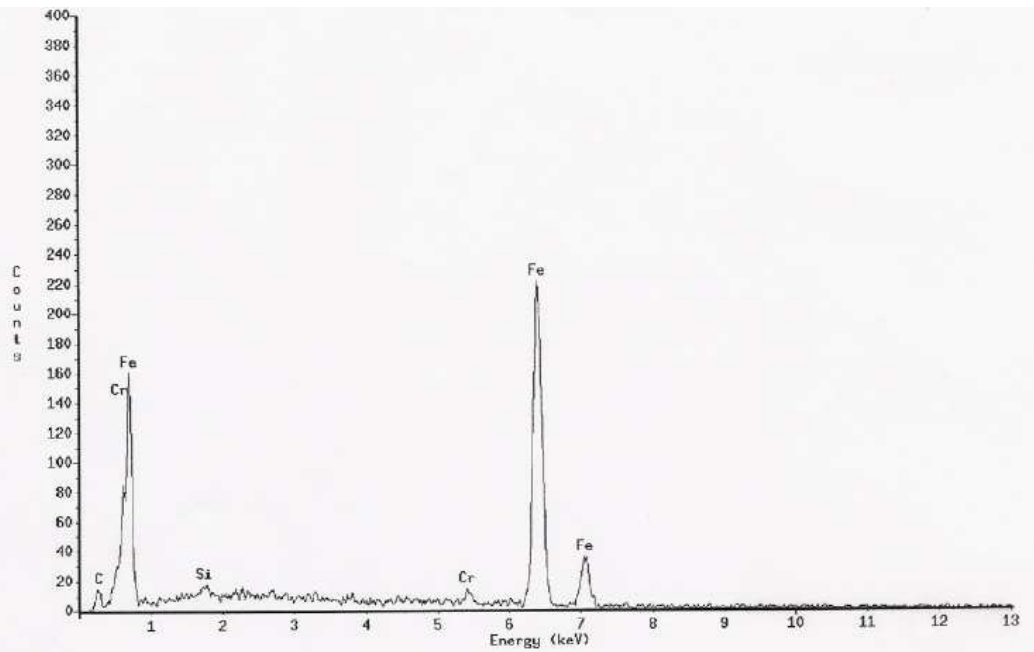
Chi-sqd = 1.32 Livetime = 60.0 Sec.
Standardless Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 15 kV Take-off Angle=25.00 deg
Number of Iterations = 4

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
C -K	0.0196	3.943	27.91	7.72	+/- 1.21	
O -K	0.0000	1.816	0.00	0.00	+/- 0.00	
Si-K	0.0017	1.775	0.47	0.31	+/- 0.12	
P -K	0.0000	1.500	0.00	0.00	+/- 0.00	
S -K	0.0000	1.253	0.00	0.00	+/- 0.00	
Fe-K	0.8775	1.029	70.20	90.26	+/- 2.04	
Mn-K	0.0025	1.047	0.21	0.26	+/- 0.36	
Cr-K	0.0172	0.844	1.21	1.45	+/- 0.25	
Al-K	0.0000	2.448	0.00	0.00	+/- 0.00	
Total			100.00	100.00		0.000

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Rysunek 76 Mikroanaliza rentgenowska powierzchni tarczy poza śladem śladu zużycia po teście na aparacie T-11. Prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie 50 N, czas trwania testu 900 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju rzepakowego.



Tue Mar 6 12:07:58 2007

kulka-3h-anl-15kV

Refit _C -K" _C -K" _O -K" _O -K" _Si-K" _Si-K" _P -K" _P -K" _S -K" _S -K" _Fe-L" _Fe-L" _Mn-K" _Mn-K" _Mn-L" _Mn-L" _C

Refit _O -K" _P -K" _Mn-K" _Mn-L"

Chi-sqd = 1.19 Livetime = 60.0 Sec.

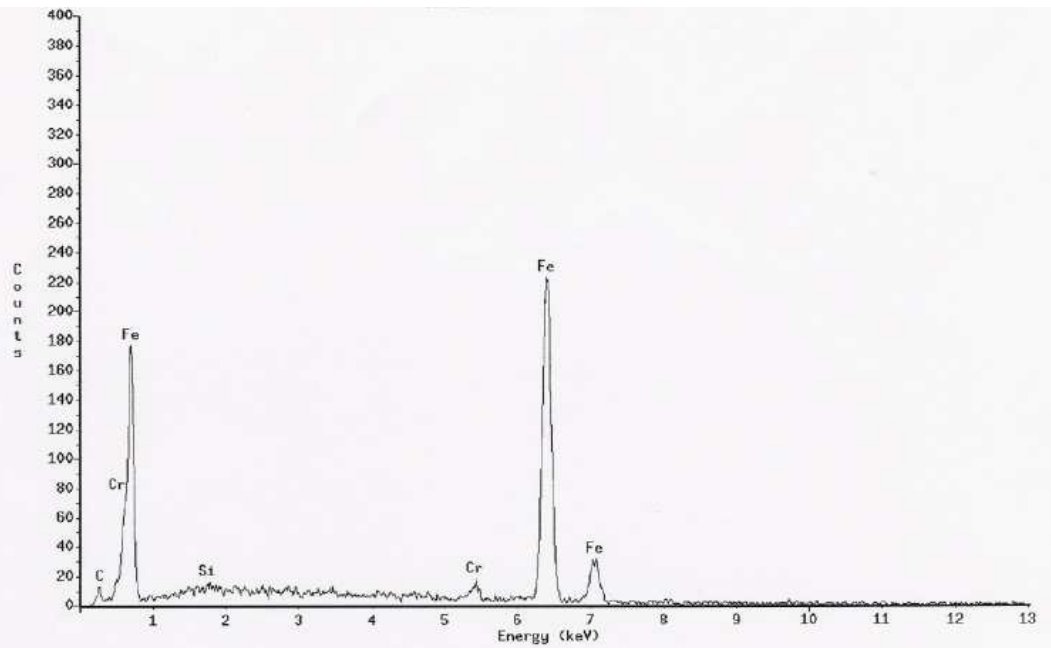
Standardless Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 15 kV Take-off Angle=25.00 deg
Number of Iterations = 4

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element	Wt %	Err. (1-Sigma)	No. of Cations
C -K	0.0434	3.771	47.43	18.35	+/- 1.65		
O -K	0.0000	1.960	0.00	0.00	+/- 0.00		
Si-K	0.0028	1.744	0.62	0.50	+/- 0.14		
P -K	0.0000	1.499	0.00	0.00	+/- 0.00		
S -K	0.0001	1.258	0.02	0.01	+/- 0.16		
Fe-K	0.7705	1.059	50.90	81.59	+/- 2.22		
Mn-K	0.0000	1.039	0.00	0.00	+/- 0.00		
Cr-K	0.0177	0.872	1.04	1.55	+/- 0.27		
Total			100.00	100.00			0.000

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Rysunek 77 Mikroanaliza rentgenowska śladu zużycia tarczy po teście na aparacie T-11. Prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie 50 N, czas trwania testu 900 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju rzepakowego.



Tue Mar 6 11:40:35 2007

tarcza-900s-50N-an1-15kV

Refit_C-K_C-K_O-K_O-K_Si-K_Si-K_P-K_P-K_S-K_S-K_Fe-L_Fe-L_Mn-K_Mn-K_Mn-L_Mn-L_C

r-K_Cr-K_Cr-L_Cr-L

Refit_O-K_P-K_S-K_Mn-K_Mn-L

Chi-sqd = 1.05 Livetime = 60.0 Sec.

Standardless Analysis

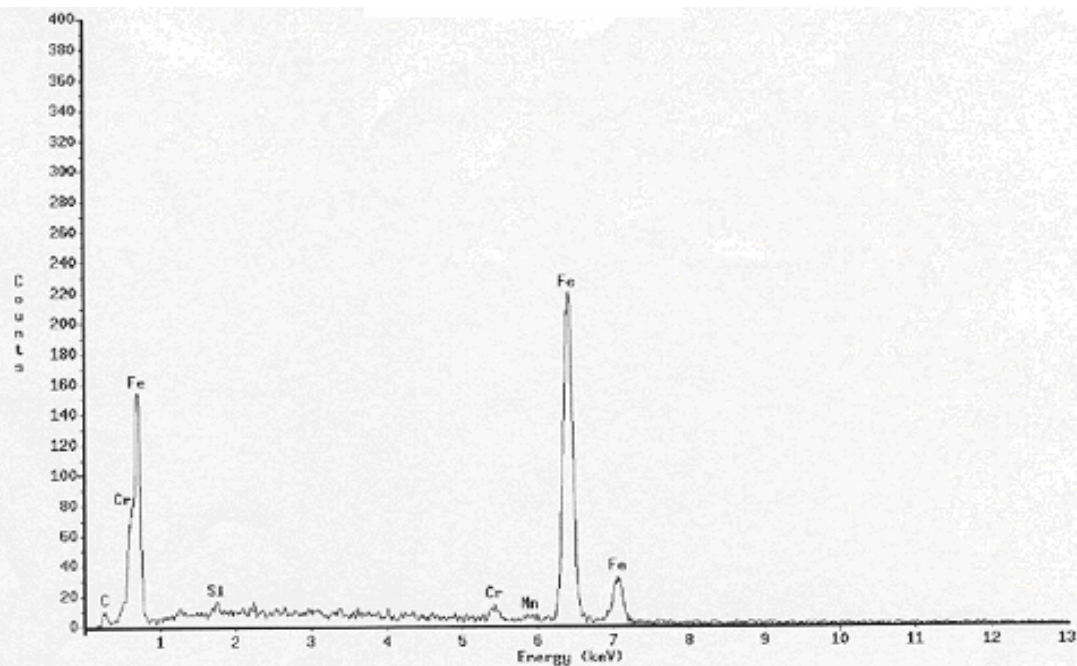
PROZA Correction Acc.Volt. = 15 kV Take-off Angle = 25.00 deg

Number of Iterations = 5

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % (1-Sigma)	Err. (1-Sigma)	No. of Cations
C-K	0.0324	3.827	39.58	12.39		+/- 1.47	
O-K	0.0000	1.882	0.00	0.00		+/- 0.00	
Si-K	0.0008	1.760	0.18	0.13		+/- 0.14	
P-K	0.0000	1.497	0.00	0.00		+/- 0.00	
S-K	0.0000	1.252	0.00	0.00		+/- 0.00	
Fe-K	0.8176	1.045	58.74	85.46		+/- 2.35	
Mn-K	0.0000	1.033	0.00	0.00		+/- 0.00	
Cr-K	0.0235	0.860	1.49	2.02		+/- 0.29	
Total			100.00	100.00			0.000

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Rysunek 78 Mikroanaliza rentgenowska śladu zużycia tarczy po teście na aparacie T-11. Prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie 50 N, czas trwania testu 900 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.



Tue Mar 6 11:49:21 2007

tarcza-900s-50N-an2-15kV

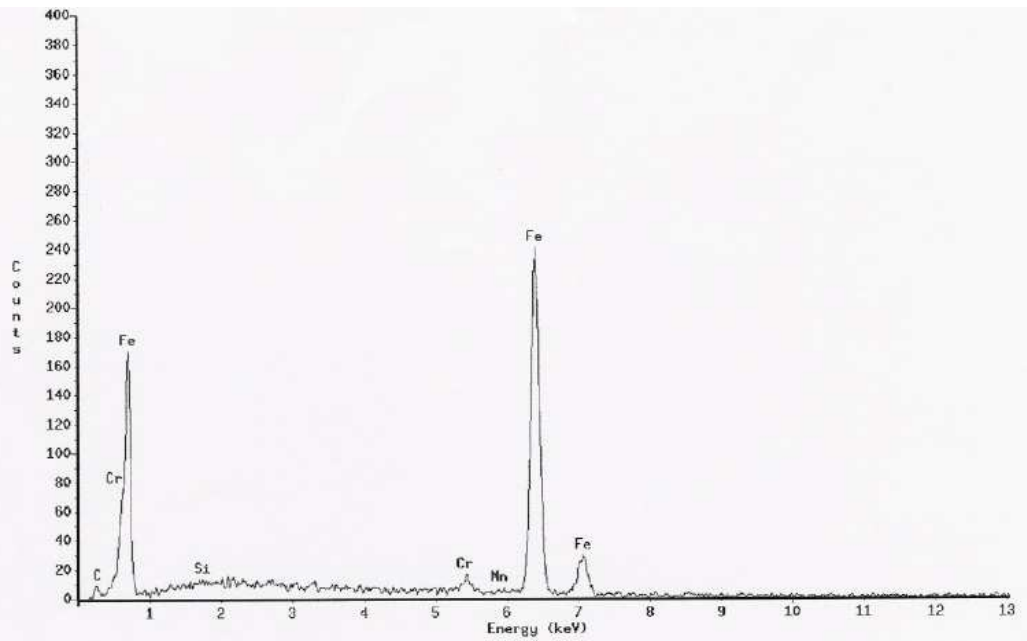
Refit C -K' C -M' O -K' O -K' Si-K' Si-K' P -K' P -K' S -K' S -K' Fe-L' Fe-L' Mn-K' Mn-K' Mn-L' Mn-L' C
 r-K' Cr-K' Cr-L' Cr-L'
 Refit O -K' P -K' Mn-L'
 Chi-sqd = 0.83 Livetime = 60.0 Sec.
 Standardless Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 15 kV Take-off Angle=25.00 deg
 Number of Iterations = 5

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
C -K	0.0286	3.901	36.70	11.17	+/- 1.33	
O -K	0.0000	1.871	0.00	0.00	+/- 0.00	
Si-K	0.0031	1.760	0.76	0.54	+/- 0.13	
P -K	0.0000	1.498	0.00	0.00	+/- 0.00	
S -K	0.0006	1.257	0.09	0.07	+/- 0.16	
Fe-K	0.8259	1.041	60.79	86.01	+/- 2.37	
Mn-K	0.0056	1.059	0.43	0.59	+/- 0.43	
Cr-K	0.0189	0.858	1.23	1.62	+/- 0.28	
Total			100.00	100.00		0.000

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Rysunek 79 Mikroanaliza rentgenowska śladu zużycia tarczy po teście na aparacie T-11. Prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie 50 N, czas trwania testu 900 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.



Tue Mar 6 11:42:31 2007

tarcza-900s-50N-on3-15kV

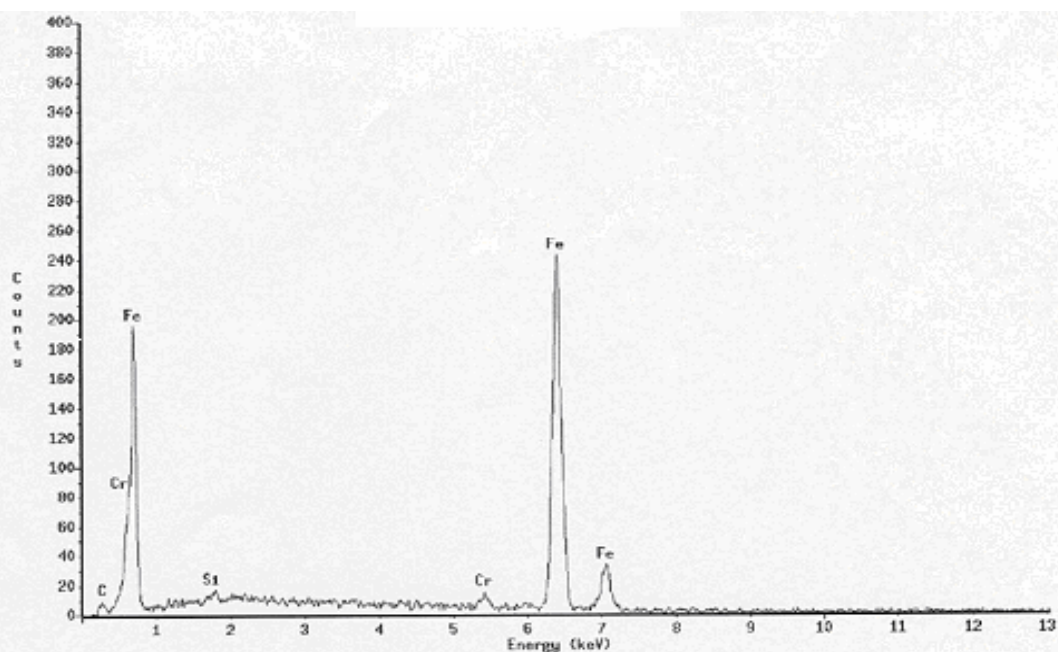
Refit_C -K" _C -K" _O -K" _O -K" _Si-K" _Si-K" _P -K" _P -K" _S -K" _S -K" _Fe-L" _Fe-L" _Mn-K" _Mn-K" _Mn-L" _Mn-L" _C
 r-K" _Cr-K" _Cr-L" _Cr-L"
 Refit_O -K _P -K _Mn-L
 Chi-sqd = 0.85 Livetime = 60.0 Sec.
 Standardless Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 15 kV Take-off Angle=25.00 deg
 Number of Iterations = 5

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % (1-Sigma)	Err.	No. of Cations
C -K	0.0248	3.909	33.18	9.68	+/-	1.36	
O -K	0.0000	1.848	0.00	0.00	+/-	0.00	
Si-K	0.0009	1.769	0.24	0.16	+/-	0.14	
P -K	0.0000	1.498	0.00	0.00	+/-	0.00	
S -K	0.0011	1.255	0.17	0.13	+/-	0.17	
Fe-K	0.8530	1.035	65.08	88.31	+/-	2.45	
Mn-K	0.0039	1.053	0.31	0.41	+/-	0.44	
Cr-K	0.0153	0.849	1.03	1.30	+/-	0.31	
Total			100.00	100.00			0.000

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Rysunek 80 Mikroanaliza rentgenowska śladu zużycia tarczy po teście na aparacie T-11. Prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie 50 N, czas trwania testu 900 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.



Tue Mar 6 11:50:11 2007

tarcza-900s-50N-poza-slod-15kV

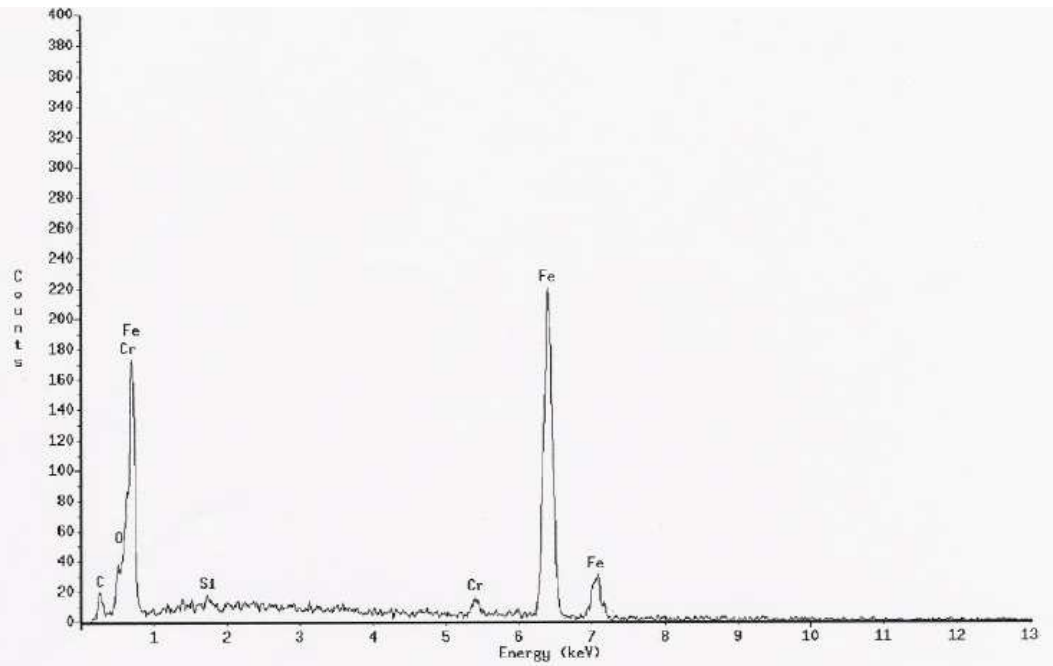
Refit _C -K' _C -K'' _O -K' _O -K'' _Si -K' _Si -K'' _P -K' _P -K'' _S -K' _S -K'' _Fe -L' _Fe -L'' _Mn -K' _Mn -K'' _Mn -L' _Mn -L'' _C
 r -K' _Cr -K'' _Cr -L' _Cr -L''
 Refit _O -K' _Mn -K' _Mn -L'
 Chi-sqd = 0.96 Lifetime = 60.0 Sec.
 Standardless analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 15 kV Take-off Angle=25.00 deg
 Number of Iterations = 4

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element	Wt %	Err. (1-Sigma)	No. of Cations
C -K	0.0225	3.939	31.09	8.90	+/-	1.32	
O -K	0.0000	1.835	0.00	0.00	+/-	0.00	
Si -K	0.0025	1.769	0.66	0.64	+/-	0.14	
P -K	0.0004	1.496	0.07	0.05	+/-	0.16	
S -K	0.0002	1.257	0.04	0.03	+/-	0.17	
Fe -K	0.8579	1.034	66.63	88.70	+/-	2.38	
Mn -K	0.0000	1.030	0.00	0.00	+/-	0.00	
Cr -K	0.0220	0.851	1.51	1.88	+/-	0.29	
Total			100.00	100.00			0.000

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Rysunek 81 Mikroanaliza rentgenowska powierzchni tarczy poza śladem zużycia po teście na aparacie T-11. Prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie 50 N, czas trwania testu 900 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.



Tue Mar 6 12:08:47 2007

kulka-3h-on2-15kV

Refit _C -K" _C -K" _O -K" _O -K" _Si -K" _Si -K" _P -K" _P -K" _S -K" _S -K" _Fe -L" _Fe -L" _Mn -K" _Mn -K" _Mn -L" _Mn -L" _C
r -K" _Cr -K" _Cr -L" _Cr -L"

Refit _Mn -L

Chi-sqd = 0.97 Livetime = 60.0 Sec.

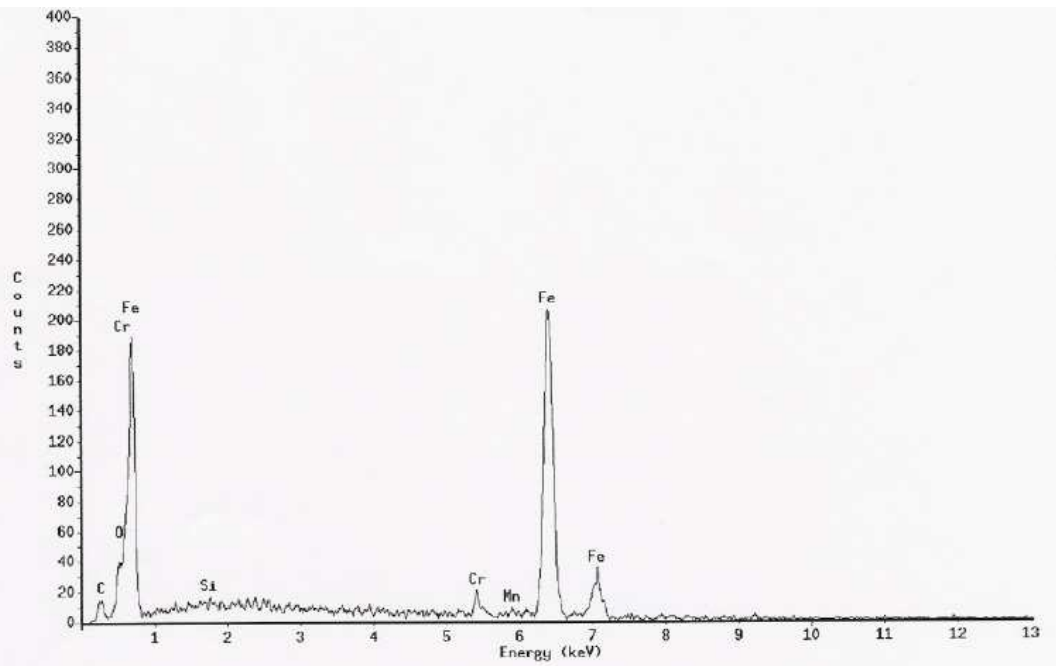
Standardless Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 15 kV Take-off Angle=25.00 deg
Number of Iterations = 5

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Ht % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
C -K	0.0524	3.686	50.14	19.32	+/- 1.64	195.449
O -K	0.0117	2.694	6.16	3.16	+/- 1.50	---
Si -K	0.0028	1.722	0.54	0.49	+/- 0.13	2.110
P -K	0.0012	1.477	0.17	0.17	+/- 0.14	0.672
S -K	0.0003	1.258	0.04	0.04	+/- 0.15	0.152
Fe -K	0.6929	1.079	41.72	74.76	+/- 2.08	162.625
Mn -K	0.0003	1.096	0.02	0.04	+/- 0.41	0.082
Cr -K	0.0226	0.895	1.21	2.02	+/- 0.27	4.720
Total			100.00	100.00		365.810

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Rysunek 82 Mikroanaliza rentgenowska śladu kulki po teście na aparacie T-02, obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min., czas trwania testu 10800 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju rzepakowego.



Tue Mar 6 12:09:48 2007

kulka-3h-an3-15kV

Refit_C -K" _C -K" _O -K" _O -K" _Si-K" _Si-K" _P -K" _P -K" _S -K" _S -K" _Fe-L" _Fe-L" _Mn-K" _Mn-K" _Mn-L" _Mn-L" _C

r-K" _Cr-K" _Cr-L" _Cr-L"

Refit_P -K" _Mn-L"

Chi-sqd = 1.18 Livetime = 60.0 Sec.

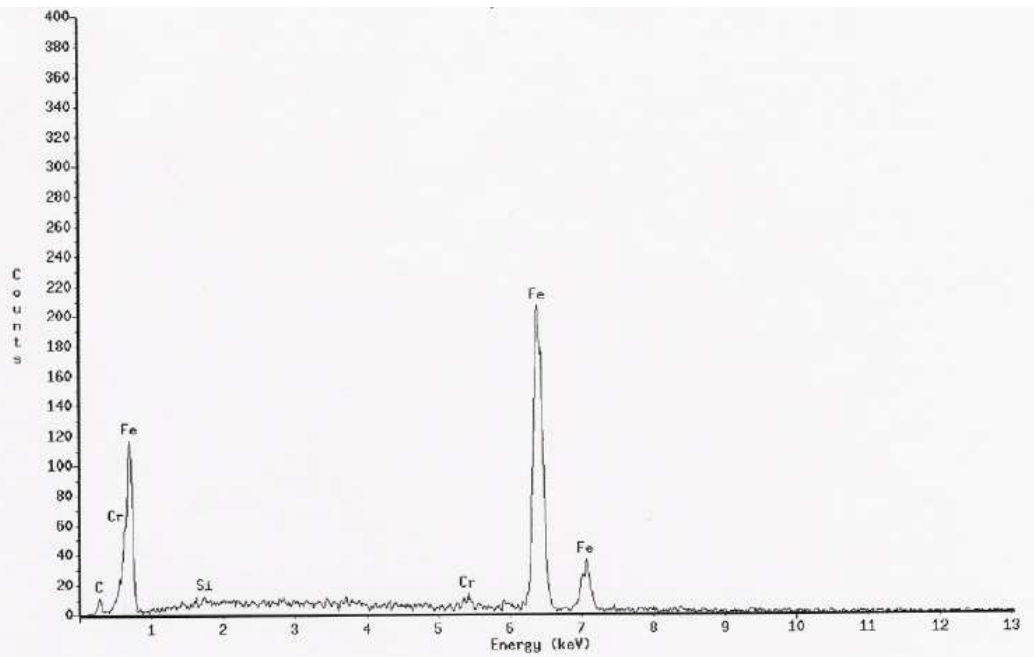
Standardless Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 15 kV Take-off Angle=25.00 deg
Number of Iterations = 5

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
C -K	0.0452	3.690	45.23	16.66	+/- 1.61	131.193
O -K	0.0161	2.526	8.28	4.06	+/- 1.50	---
Si-K	0.0007	1.734	0.14	0.12	+/- 0.14	0.410
P -K	0.0000	1.494	0.00	0.00	+/- 0.00	0.000
S -K	0.0007	1.255	0.08	0.09	+/- 0.16	0.273
Fe-K	0.7161	1.072	44.80	76.73	+/- 2.26	129.847
Mn-K	0.0029	1.088	0.19	0.31	+/- 0.43	0.538
Cr-K	0.0227	0.888	1.27	2.02	+/- 0.28	3.670
Total			100.00	100.00		265.841

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Rysunek 83 Mikroanaliza rentgenowska śladu kulki po teście na aparacie T-02, obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min., czas trwania testu 10800 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju rzepakowego



Tue Mar 6 12:10:19 2007

kulka-3h-poza_slad-15kV

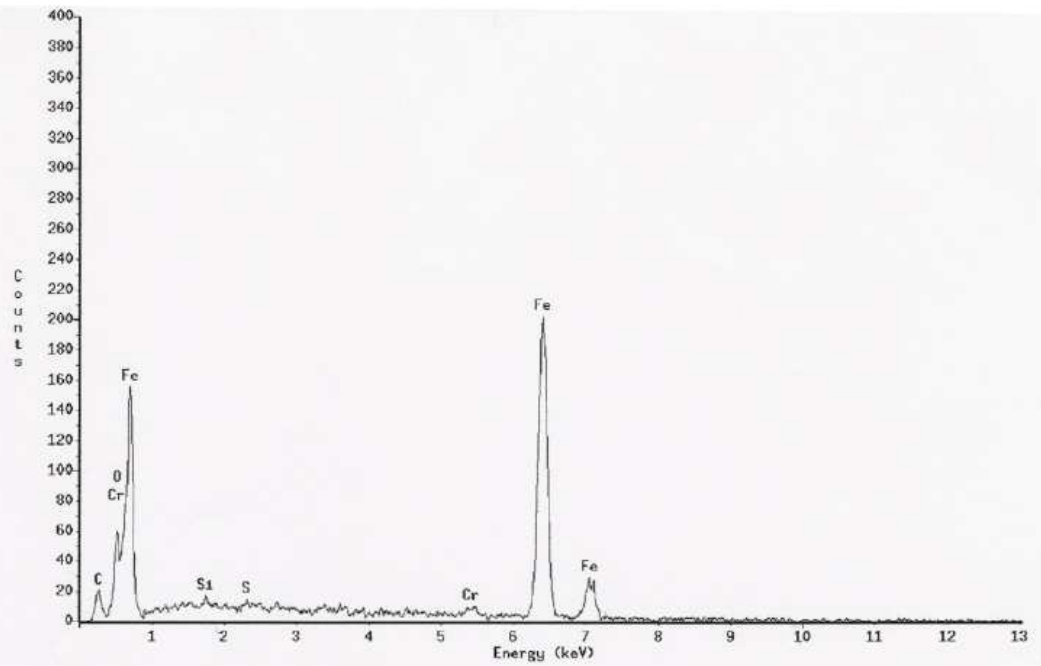
Refit C -K" _C -K" _O -K" _O -K" _Si-K" _Si-K" _P -K" _P -K" _S -K" _S -K" _Fe-L" _Fe-L" _Mn-K" _Mn-K" _Mn-L" _Mn-L" _Cr-K" _Cr-K" _Cr-L" _Cr-L"
 Refit S -K" _Mn-L" _Cr-L"
 Chi-sqd = 0.87 Livetime = 60.0 Sec.
 Standardless Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 15 kV Take-off Angle=25.00 deg
 Number of Iterations = 4

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
C -K	0.0266	3.886	34.38	10.32	+/- 1.40	
O -K	0.0027	2.209	1.48	0.59	+/- 0.44	
Si-K	0.0015	1.765	0.38	0.27	+/- 0.13	
P -K	0.0004	1.492	0.08	0.06	+/- 0.15	
S -K	0.0000	1.254	0.00	0.00	+/- 0.00	
Fe-K	0.8349	1.039	62.18	86.78	+/- 2.47	
Mn-K	0.0059	1.057	0.46	0.63	+/- 0.47	
Cr-K	0.0160	0.854	1.05	1.36	+/- 0.28	
Total			100.00	100.00		0.000

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Rysunek 84 Mikroanaliza rentgenowska powierzchni kulki poza śladem zużycia po teście na aparacie T-02, obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min., czas trwania testu 10800 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju rzepakowego



Tue Mar 6 12:10:53 2007

kulka-3h-slon-an1-15kV

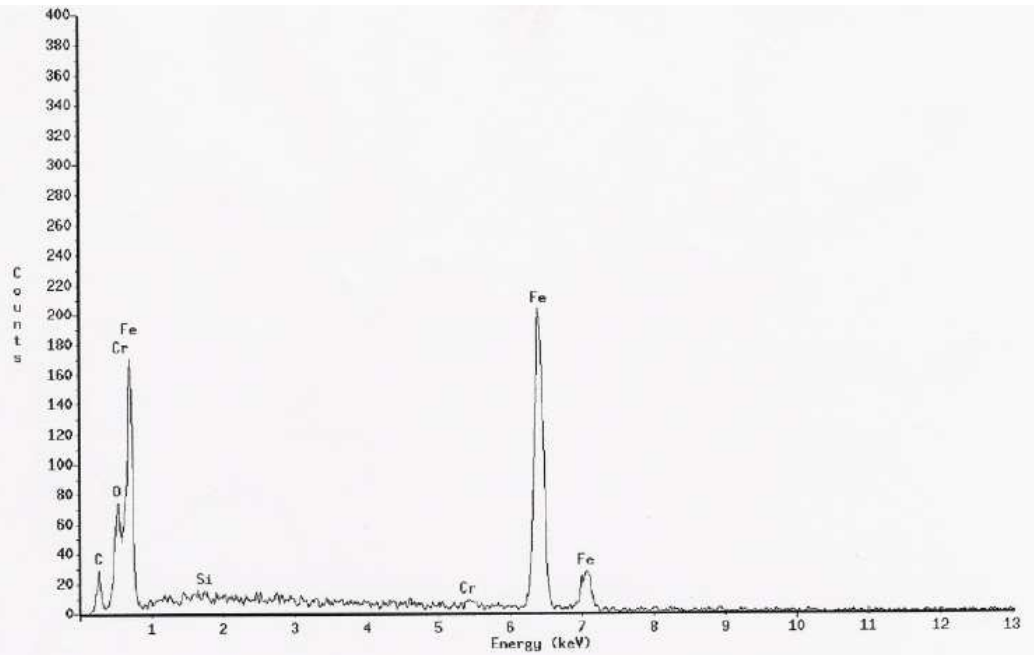
Refit_C-K_C-K_O-K_O-K_Si-K_Si-K_P-K_P-K_S-K_S-K_Fe-L_Fe-L_Mn-K_Mn-K_Mn-L_Mn-L_Cr-K_Cr-K_Cr-L_Cr-L
 Refit_Mn-K_Mn-L
 Refit_Cr-L
 Chi-sqd = 0.91 Livetime = 60.0 Sec.
 Standardless Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 15 kV Take-off Angle=25.00 deg
 Number of Iterations = 6

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % (1-Sigma)	Err.	No. of Cations
C-K	0.0577	3.582	48.88	20.68	+/-	1.64	79.566
O-K	0.0301	2.758	14.74	8.31	+/-	0.65	---
Si-K	0.0017	1.707	0.29	0.29	+/-	0.11	0.475
P-K	0.0005	1.469	0.07	0.07	+/-	0.12	0.106
S-K	0.0015	1.257	0.17	0.19	+/-	0.13	0.274
Fe-K	0.6364	1.096	35.45	69.73	+/-	2.00	57.696
Mn-K	0.0000	1.059	0.00	0.00	+/-	0.00	0.000
Cr-K	0.0081	0.907	0.40	0.74	+/-	0.23	0.654
Total			100.00	100.00			138.771

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Rysunek 85 Mikroanaliza rentgenowska śladu kulki po teście na aparacie T-02, obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min., czas trwania testu 10800 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.



Tue Mar 6 12:11:26 2007

kulka-3h-walon-an2-15kV

Refit _O -K' _O -K'' _Si-K' _Si-K'' _P -K' _P -K'' _S -K' _S -K'' _Fe-L' _Fe-L'' _Mn-K' _Mn-K'' _Mn-L' _Mn-L'' _Cr-K' _Cr-K'' _C
r-L' _Cr-L''

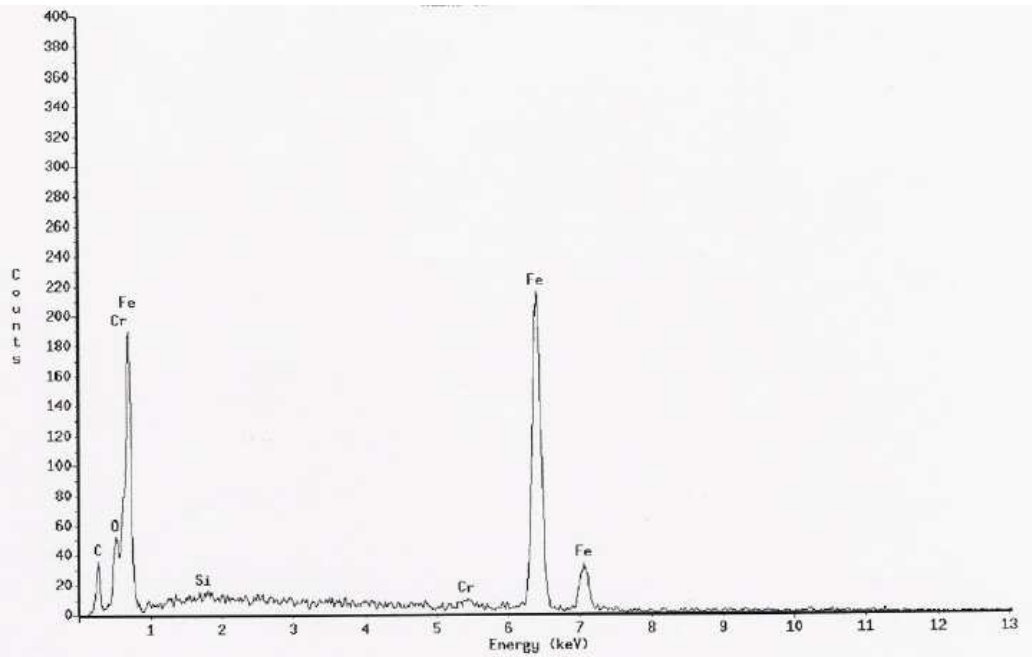
Refit _S -K' _Mn-K' _Mn-L'
Chi-sqd = 1.01 Livetime = 60.0 Sec.
Standardless Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 15 kV Take-off Angle=25.00 deg
Number of Iterations = 6

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
C -K	0.0698	3.406	51.45	23.77	+/- 2.23	67.841
O -K	0.0385	2.912	18.20	11.20	+/- 1.60	---
Si-K	0.0004	1.688	0.06	0.06	+/- 0.10	0.078
P -K	0.0004	1.460	0.06	0.07	+/- 0.12	0.073
S -K	0.0000	1.258	0.00	0.00	+/- 0.00	0.000
Fe-K	0.5783	1.113	29.96	64.35	+/- 1.85	39.498
Mn-K	0.0000	1.070	0.00	0.00	+/- 0.00	0.000
Cr-K	0.0059	0.923	0.27	0.54	+/- 0.21	0.357
Total			100.00	100.00		107.847

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Rysunek 86 Mikroanaliza rentgenowska śladu kulki po teście na aparacie T-02, obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min., czas trwania testu 10800 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.



Tue Mar 6 12:12:02 2007

kulka-3h-slou-an3-15kV

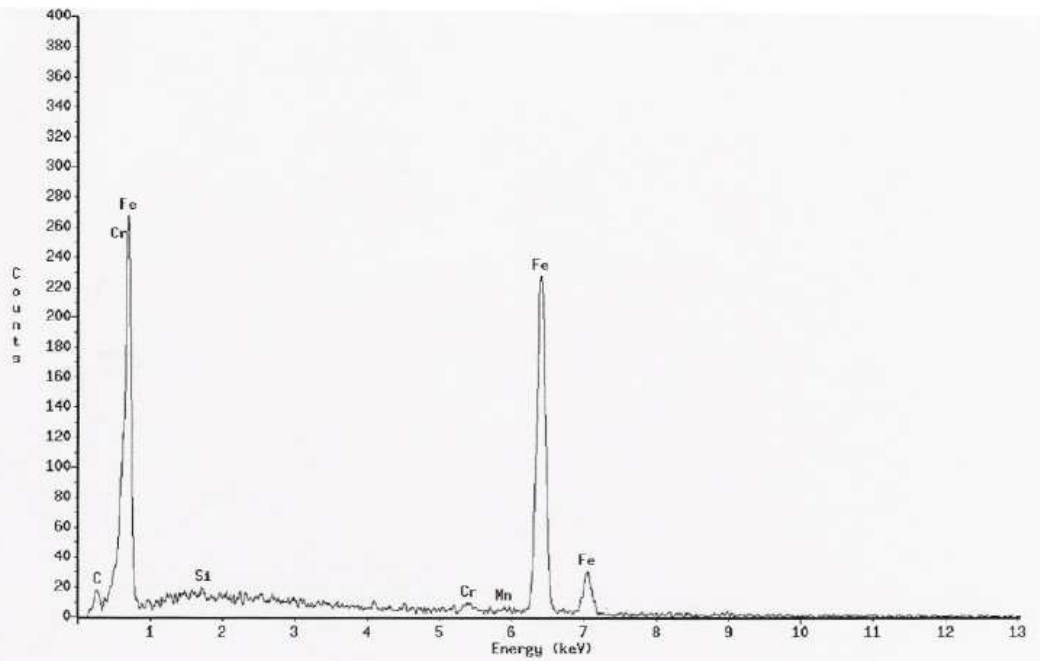
Refit O -K' O -K' Si-K' Si-K' P -K' P -K' S -K' S -K' Fe-L' Fe-L' Mn-K' Mn-K' Mn-L' Mn-L' Cr-K' Cr-K' C
r-L' Cr-L'
Refit C -K' C -K' P -K' Mn-L'
Refit Cr-L'
Chi-sqd = 1.15 Livetime = 60.0 Sec.
Standardless Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 15 kV Take-off Angle=25.00 deg
Number of Iterations = 6

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element	Wt %	Err. (1-Sigma)	No. of Cations
C -K	0.0773	3.398	56.69	26.28	+/- 1.53	107.729	
O -K	0.0253	3.080	12.63	7.80	+/- 0.68	---	
Si-K	0.0003	1.685	0.05	0.06	+/- 0.11	0.099	
P -K	0.0000	1.489	0.00	0.00	+/- 0.00	0.000	
S -K	0.0009	1.252	0.09	0.11	+/- 0.12	0.169	
Fe-K	0.5819	1.112	30.02	64.71	+/- 1.85	57.054	
Mn-K	0.0042	1.131	0.23	0.48	+/- 0.33	0.429	
Cr-K	0.0062	0.921	0.29	0.58	+/- 0.23	0.545	
Total			100.00	100.00		166.025	

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Rysunek 87 Mikroanaliza rentgenowska śladu kulki po teście na aparacie T-02, obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min., czas trwania testu 10800 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.



Tue Mar 6 12:12:33 2007

kulka-3h-slom-pozaslad-15kV

Refit_C-K_C-K_O-K_O-K_Si-K_Si-K_P-K_P-K_S-K_S-K_Fe-L_Fe-L_Mn-K_Mn-K_Mn-L_Mn-L_Cr-K_Cr-K_Cr-L_Cr-L

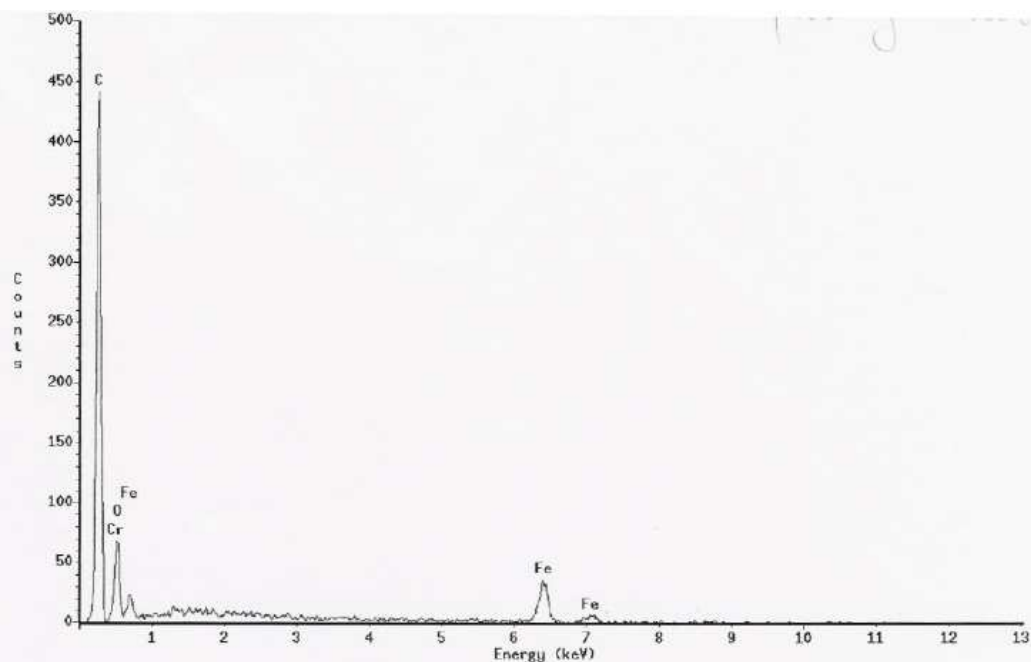
Refit_O-K_Mn-L
Chi-sqd = 1.19 Livetime = 60.0 Sec.
Standardless Analysis

PROZA Correction Acc.Volt. = 15 kV Take-off Angle = 25.00 deg
Number of Iterations = 5

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Err. (1-Sigma)	No. of Cations
C-K	0.0442	3.781	48.13	16.72	+/- 1.96	
O-K	0.0000	1.972	0.00	0.00	+/- 0.00	
Si-K	0.0010	1.743	0.22	0.18	+/- 0.15	
P-K	0.0016	1.482	0.27	0.24	+/- 0.16	
S-K	0.0006	1.257	0.09	0.08	+/- 0.17	
Fe-K	0.7675	1.059	50.33	81.31	+/- 2.21	
Mn-K	0.0034	1.078	0.23	0.37	+/- 0.39	
Cr-K	0.0125	0.871	0.73	1.09	+/- 0.25	
Total			100.00	100.00		0.000

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Rysunek 88 Mikroanaliza rentgenowska powierzchni kulki poza śladem zużycia po teście na aparacie T-02, obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min., czas trwania testu 10800 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.



Tue Mar 6 12:13:12 2007

kulka-3h-slon-pozasladowa-15kV

Refit _O -K' _O -K' _Si-K' _Si-K' _P -K' _P -K' _S -K' _S -K' _Fe-L' _Fe-L' _Mn-K' _Mn-K' _Mn-L' _Mn-L' _Cr-K' _Cr-K' _Cr-L' _Cr-L'
 Refit _Si-K' _S -K' _Mn-L' _Cr-L'
 Chi-sqd = 1.12 Livetime = 60.0 Sec.
 Standardless Analysis

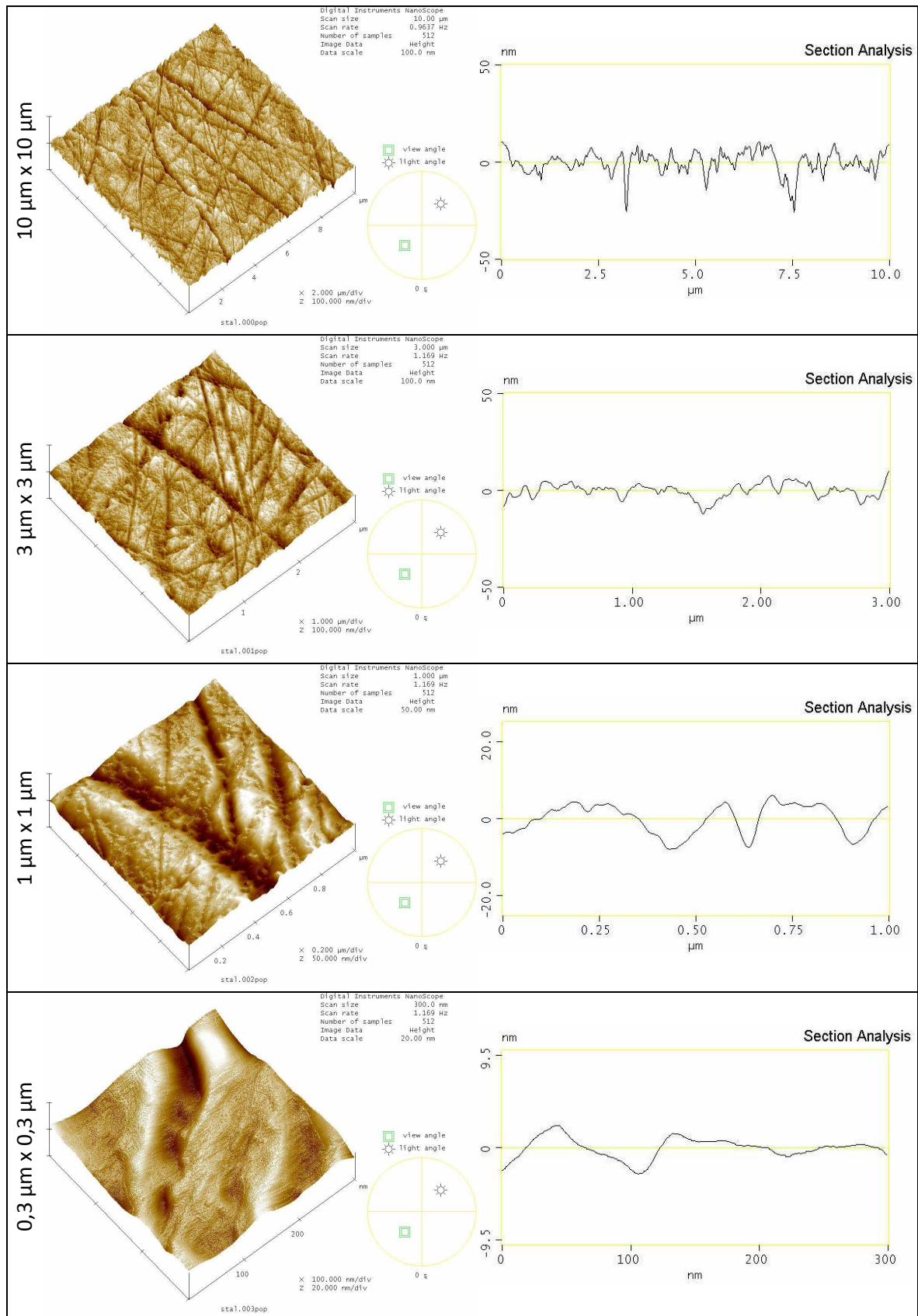
PROZA Correction Acc.Volt.= 15 kV Take-off Angle=25.00 deg
 Number of Iterations = 8

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
C -K	0.5642	1.413	87.25	79.75	+/- 1.24	187.240
O -K	0.0181	7.540	11.18	13.62	+/- 0.67	—
Si-K	0.0000	1.307	0.00	0.00	+/- 0.00	0.000
P -K	0.0000	1.261	0.00	0.00	+/- 0.00	0.000
S -K	0.0000	1.182	0.00	0.00	+/- 0.00	0.000
Fe-K	0.0486	1.324	1.51	6.43	+/- 0.51	3.249
Mn-K	0.0002	1.333	0.01	0.03	+/- 0.11	0.015
Cr-K	0.0014	1.223	0.04	0.17	+/- 0.08	0.094
Total			100.00	100.00		190.599

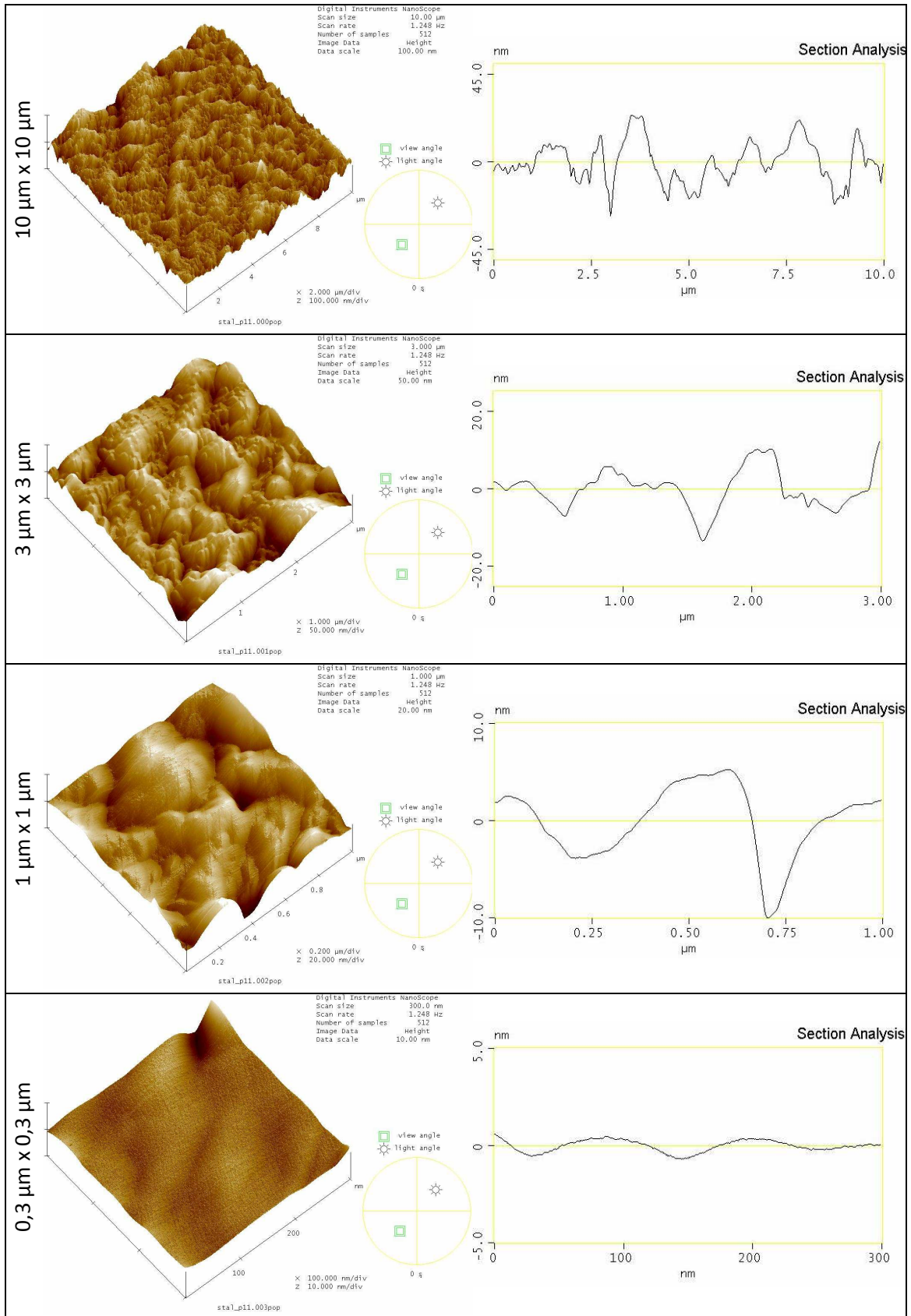
The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Rysunek 89 Mikroanaliza rentgenowska powierzchni kulki poza śladem zużycia po teście na aparacie T-02, obciążenie 2 kN, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min., czas trwania testu 10800 s. Kompozycja smarowa FAME z oleju słonecznikowego.

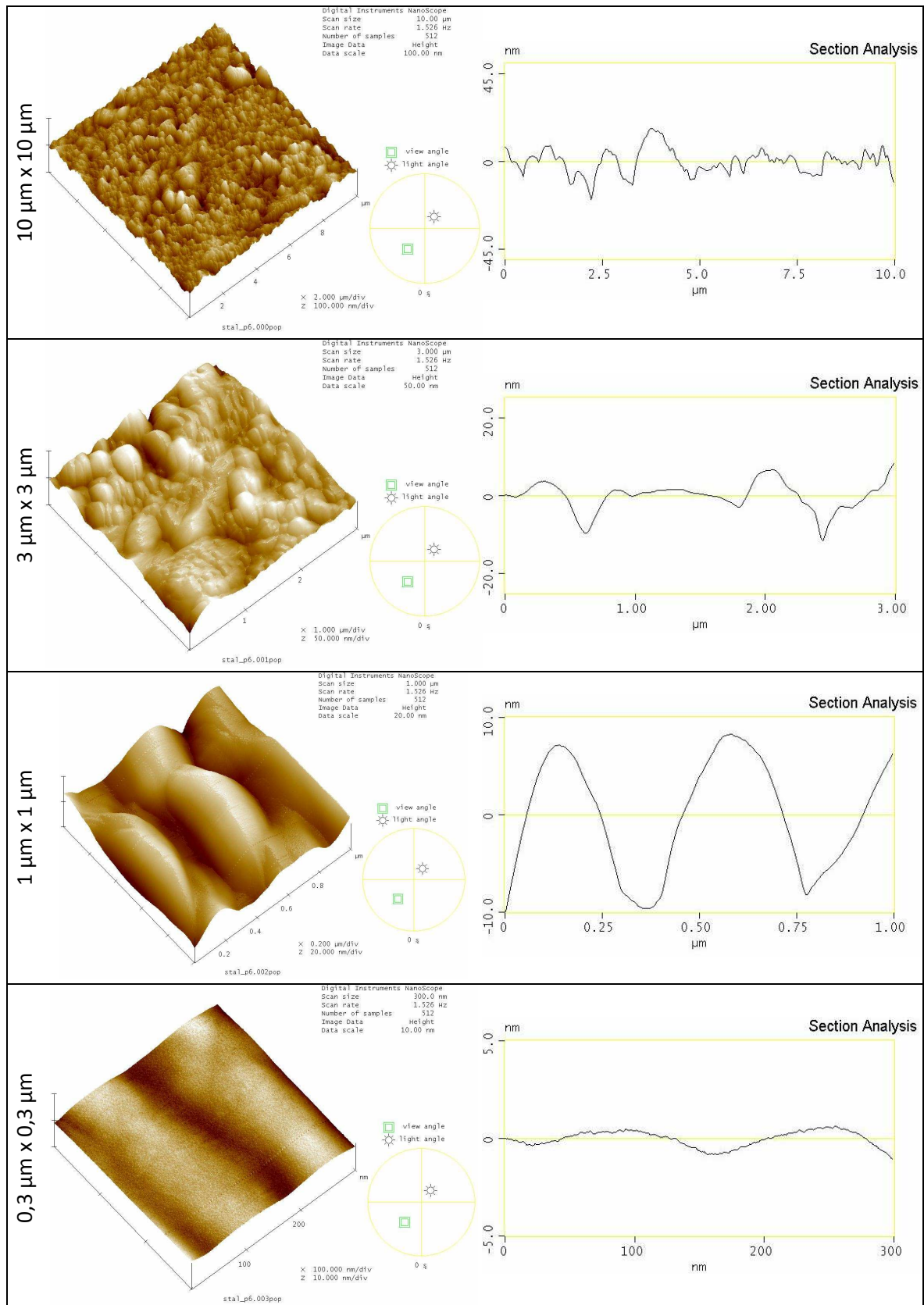
12.3 Mikroskopia sił atomowych (AFM)



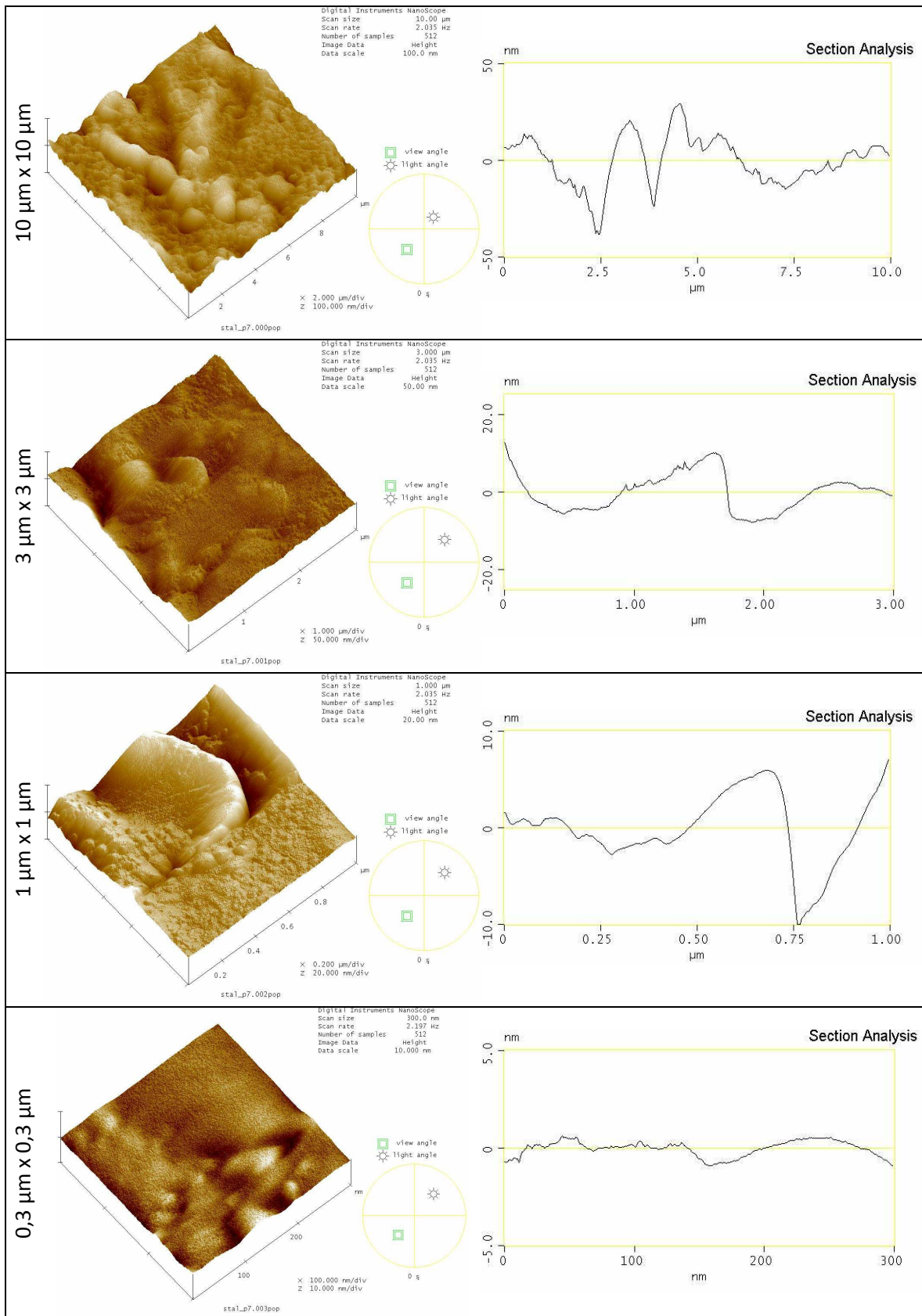
Rysunek 90 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni próbki stalowej przed tarciem



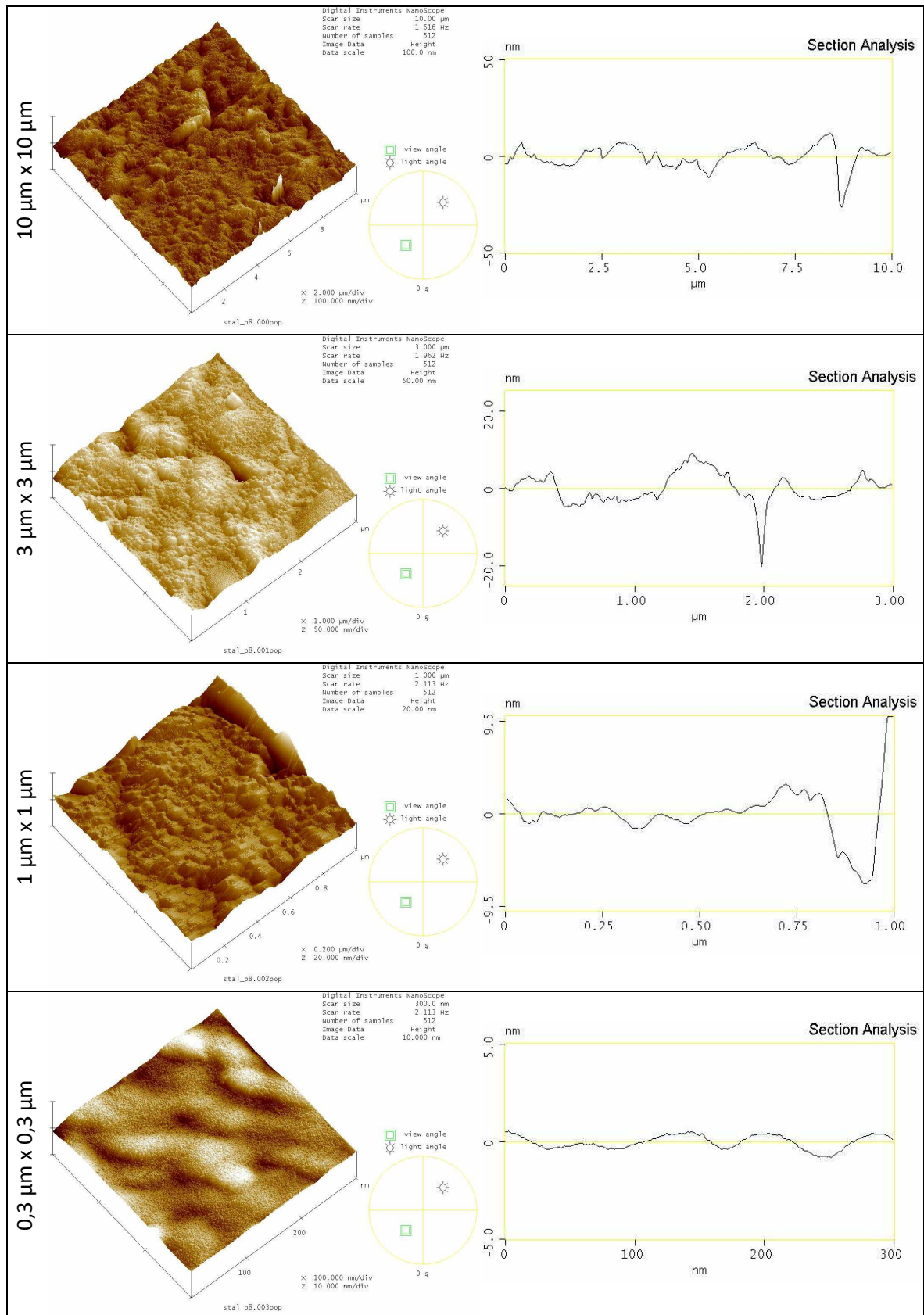
Rysunek 91 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni szkły próbki stalowej po tarciu w obecności oleju napędowego



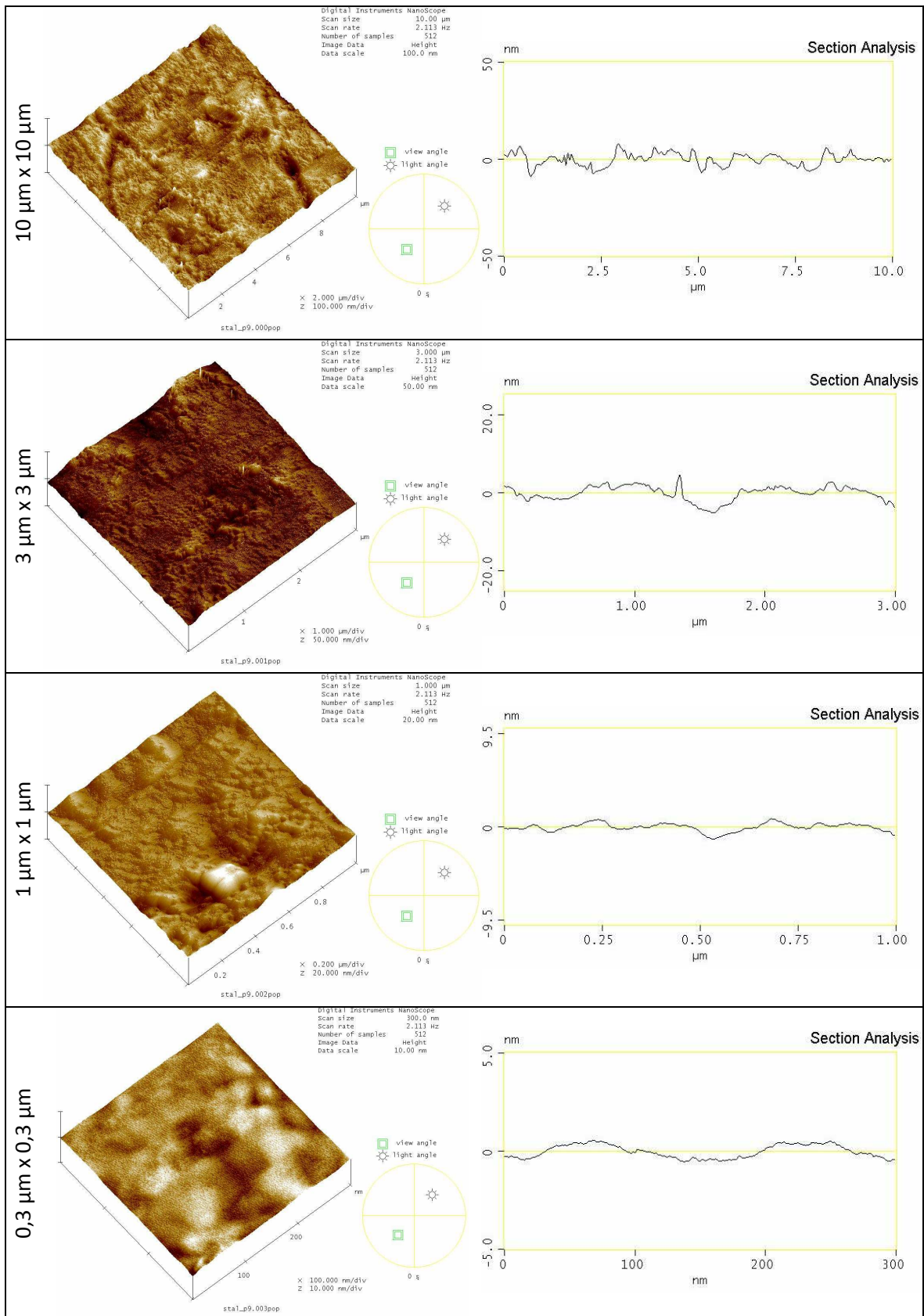
Rysunek 92 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni szkazy próbki stalowej po tarciu w obecności 10% roztworu estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego w oleju napędowym



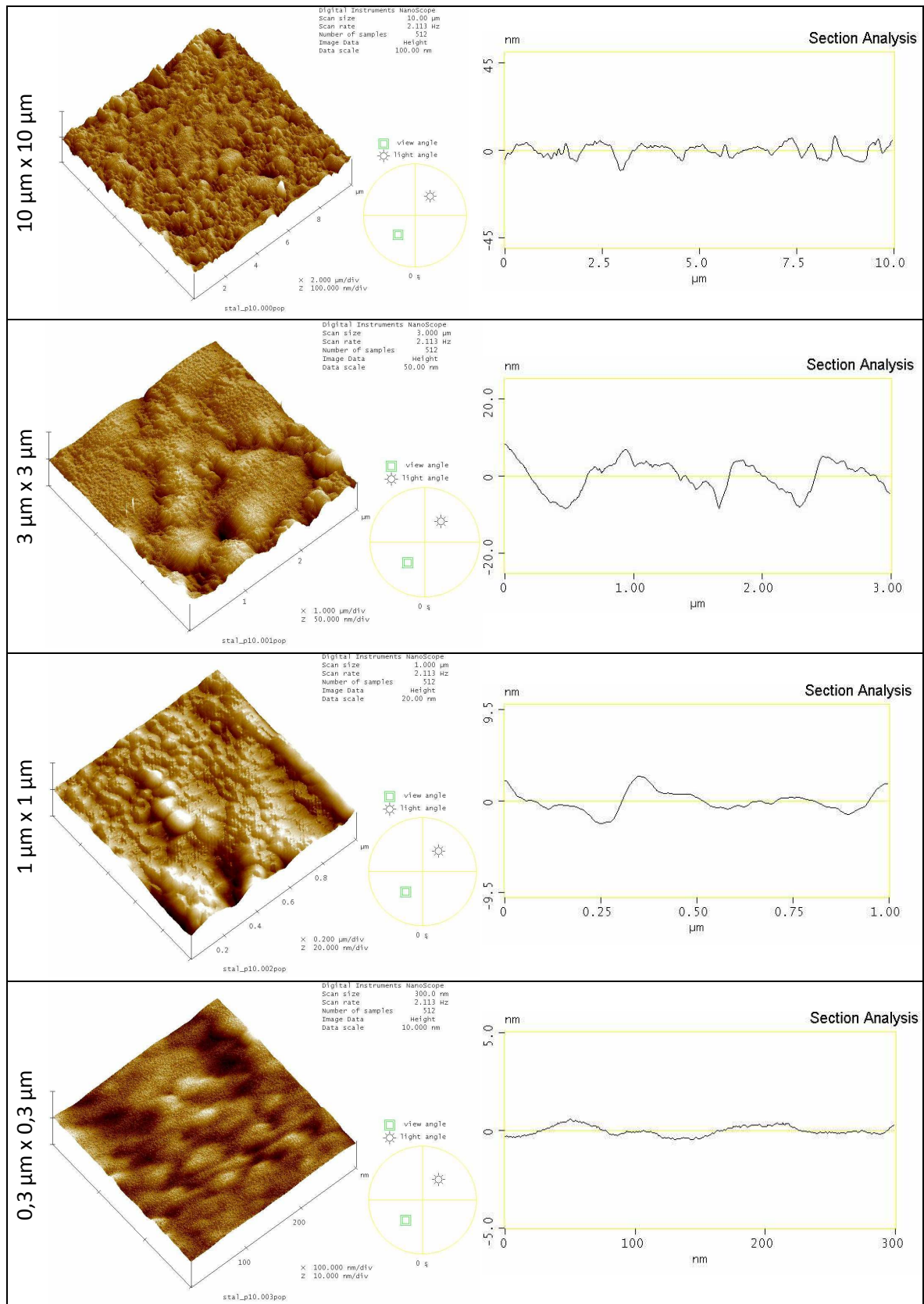
Rysunek 93 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni szkazy próbki stalowej po tarciu w obecności 10% roztworu estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju słonecznikowego w oleju napędowym.



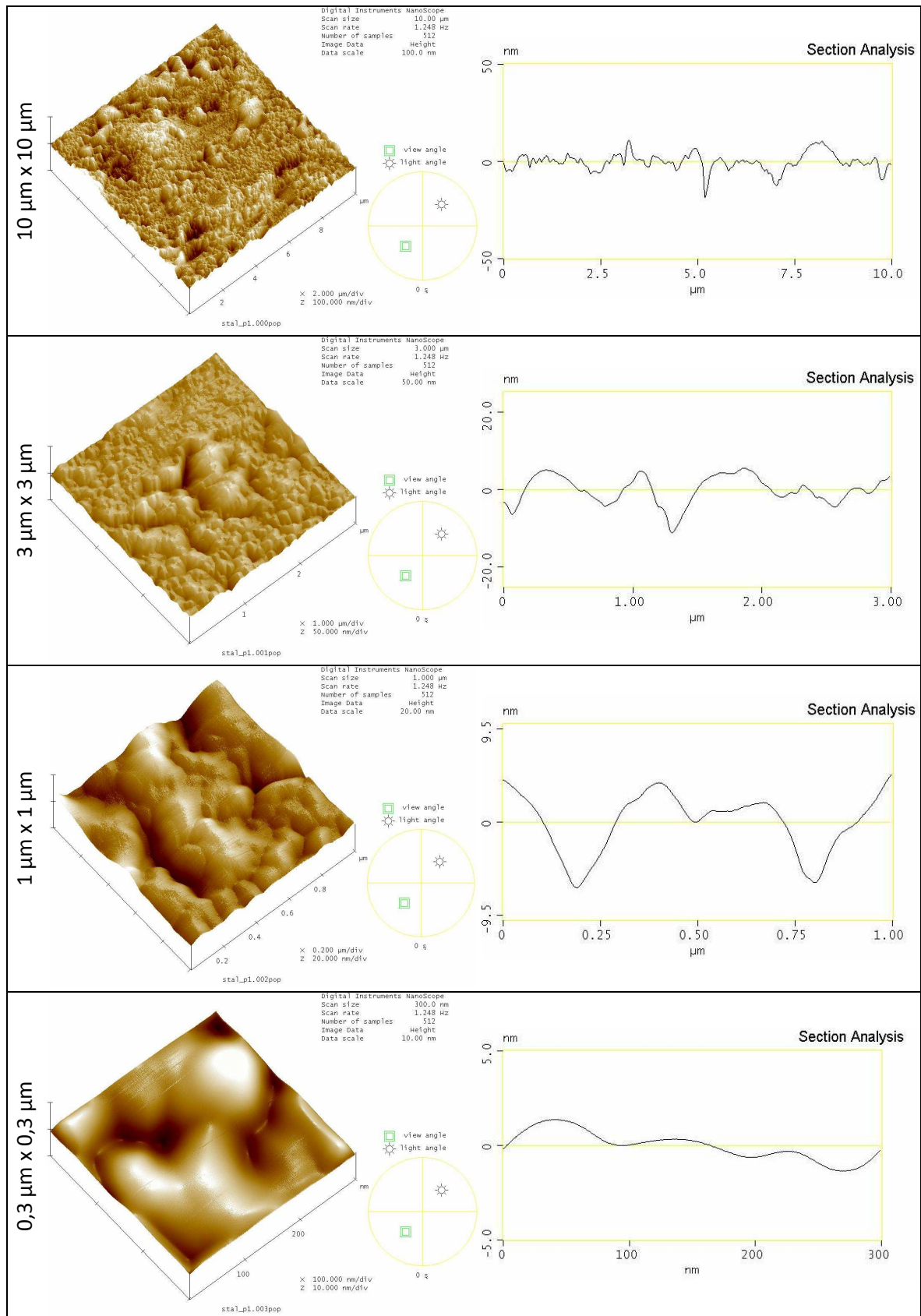
Rysunek 94 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni szkazy próbki stalowej po tarciu w obecności 10% roztworu estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju sojowego w oleju napędowym.



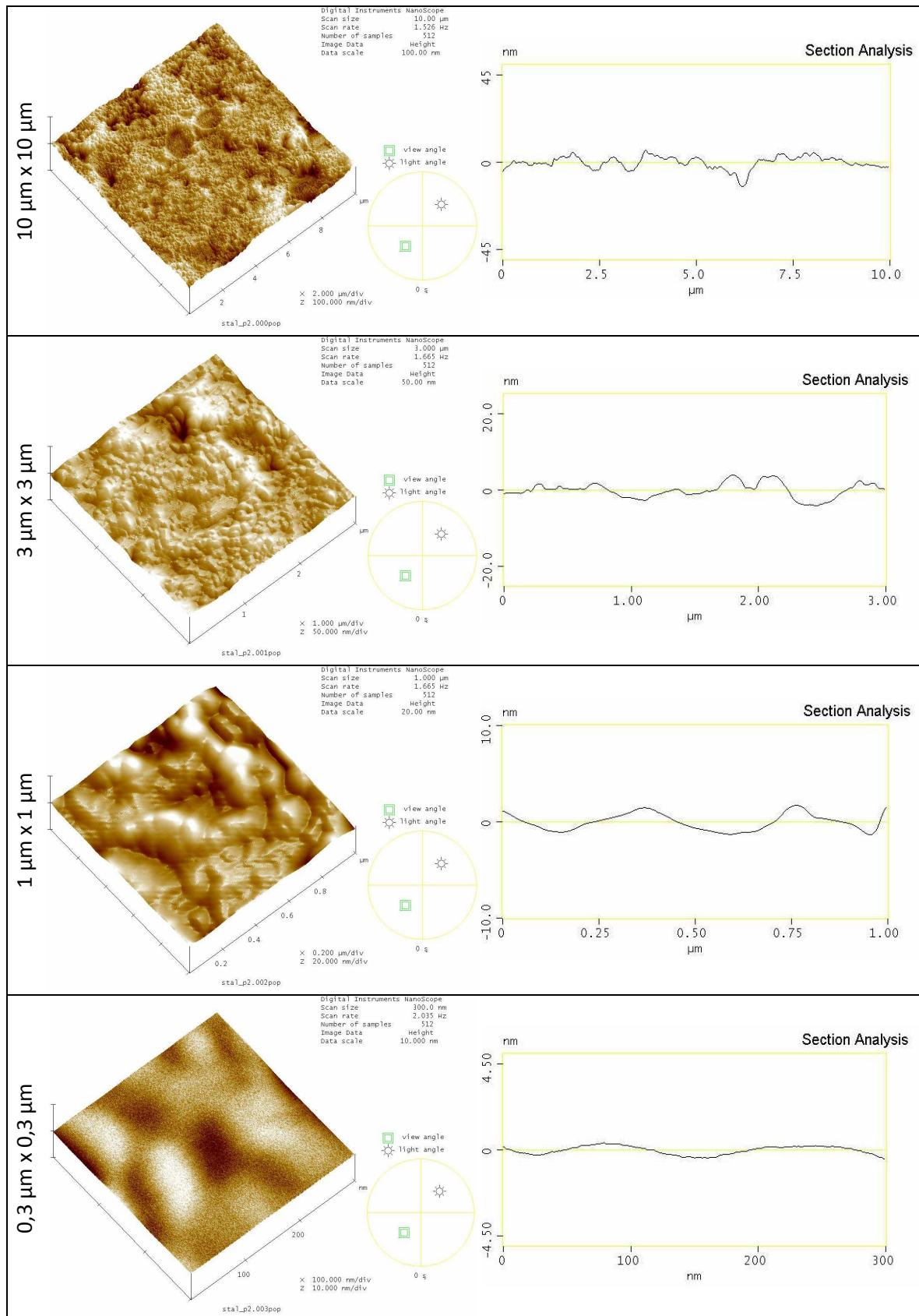
Rysunek 95 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni szkazy próbki stalowej po tarciu w obecności 10% roztworu estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rycynowego w oleju napędowym.



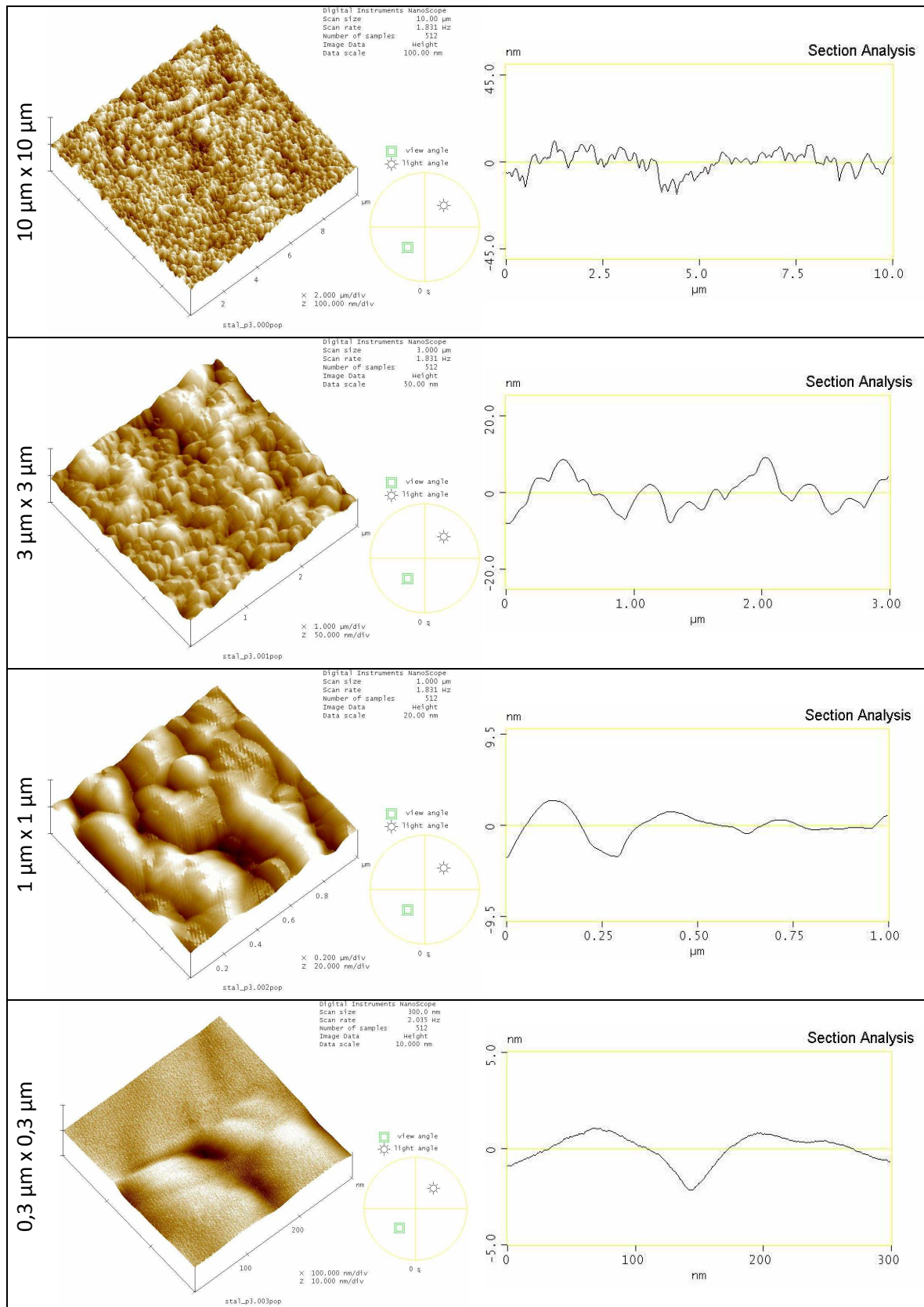
Rysunek 96 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni szkazy próbki stalowej po tarciu w obecności 10% roztworu estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju lnianego w oleju napędowym.



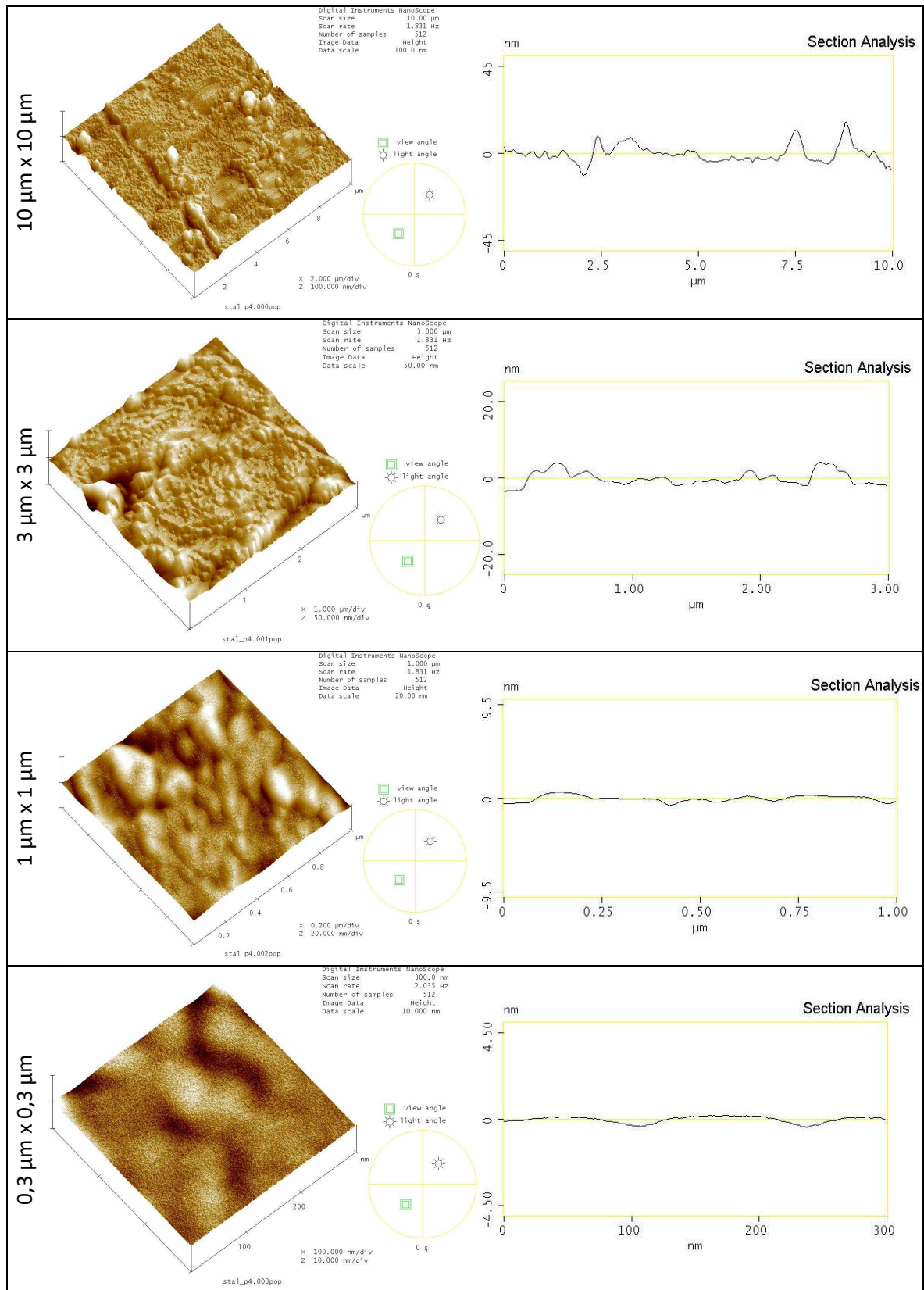
Rysunek 97 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni skaży próbki stalowej po tarciu w obecności estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego.



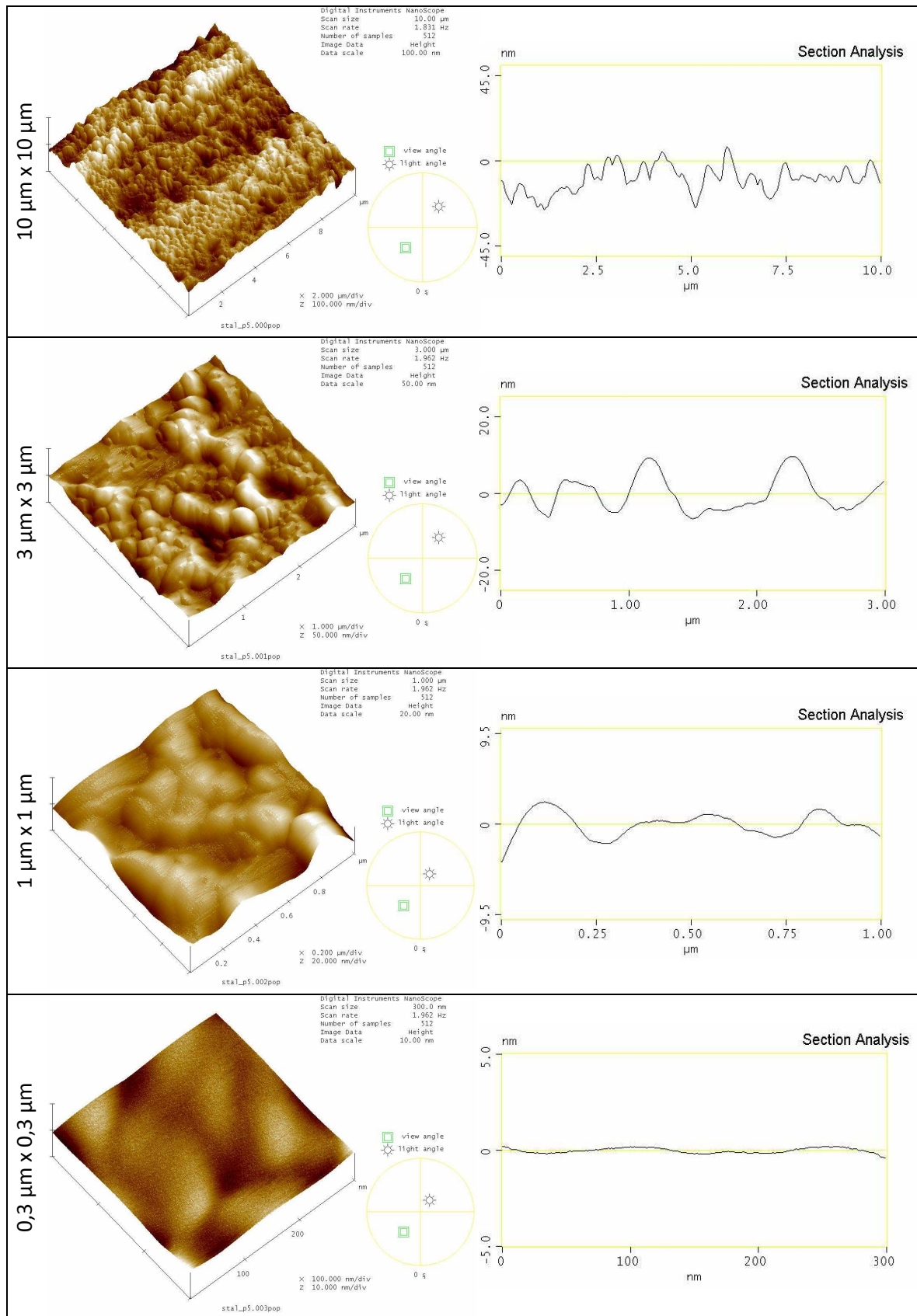
Rysunek 98 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni skaży próbki stalowej po tarciu w obecności estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju słonecznikowego.



Rysunek 99 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni szkazy próbki stalowej po tarciu w obecności estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju sojowego.



Rysunek 100 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni szkazy próbki stalowej po tarcii w obecności estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rycynowego.



Rysunek 101 Obrazy AFM i profilogramy powierzchni szkazy próbki stalowej po tarcii w obecności estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju lnianego.