



Marcin Szczepanek

**STUDIUM ZASTOSOWANIA
WYBRANYCH DODATKÓW
PORECYKLINGOWYCH
DO OLEJÓW NAPĘDOWYCH**

Marcin Szczepanek

**Studium zastosowania
wybranych dodatków porecyklingowych
do olejów napędowych**

**Wydawnictwo Naukowe Politechniki Morskiej w Szczecinie
Szczecin 2026**

Marcin Szczepanek

***Studium zastosowania wybranych dodatków porecyklingowych
do olejów napędowych***

Redaktor naukowy

prof. dr hab. inż. Leszek Chybowski

Recenzenci

prof. dr hab. inż. Jerzy Merkisz, Politechnika Poznańska

prof. dr hab. inż. Adam Charchalis, Uniwersytet Morski w Gdyni

© Copyright by Marcin Szczepanek & Politechnika Morska w Szczecinie, 2026

Publikacja w wersji cyfrowej jest dostępna na zasadach licencji Creative Commons Uznanie autorstwa 4.0 Międzynarodowa. Pewne prawa zastrzeżone na rzecz autora i wydawcy. Zezwala się na wykorzystanie publikacji zgodnie z licencją – pod warunkiem zachowania niniejszej informacji licencyjnej oraz wskazania autora i wydawcy jako właściciela praw do tekstu. Treść licencji jest dostępna na stronie <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.pl>



Opracowanie wydawnicze: *Teresa Jasiunas*

Skład komputerowy: *Irena Hajdasz*

Projekt okładki: *Tomasz Kwiatkowski*

ISBN 978-83-64434-70-9

ISBN 978-83-64434-71-6 (e-book)

Wydawnictwo Naukowe Politechniki Morskiej w Szczecinie
70-506 Szczecin, ul. T. Starzyńskiego 8, www.wydawnictwo.pm.szczecin.pl
Wydanie I. Nakład 120 egz. Format B5. Objętość 8,75 ark. wyd.

SPIS TREŚCI

Wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń	5
Wstęp	7
1. Uwarunkowania rozwoju paliw porecyklingowych	9
1.1. Transformacja energetyczna i dekarbonizacja transportu	9
1.2. Rynek energii i paliw ciekłych – uwarunkowania globalne	10
1.3. Tworzywa polimerowe jako strumień odpadowy i wyzwanie surowcowe	11
1.4. Ramy regulacyjne i polityki publiczne w zakresie odpadów i paliw ..	12
1.5. Paliwa syntetyczne i porecyklingowe jako dodatki do paliw destylatowych	13
2. Cel, teza i zakres pracy	16
2.1. Uzasadnienie podjęcia tematu i teza badawcza	16
2.2. Cel główny i cele szczegółowe monografii	17
2.3. Zakres pracy	17
3. Charakterystyka odpadów polimerowych	19
3.1. Systemy zbiórki, segregacji i przetwarzania	20
3.2. Klasyfikacja odpadów polimerowych i ich skład frakcyjny	21
3.3. Problemy selekcji i sortowania odpadów polimerowych	22
3.4. Technologie recyklingu odpadów polimerowych	23
3.5. Technologia HT (<i>Handerek Technologies</i>)	28
3.6. Porównanie technologii	31
3.7. Rola i potencjał produktów recyklingu w sektorze paliwowym	32
3.8. Wnioski technologiczne i założenia do dalszych badań	35
3.9. Uwarunkowania normatywne i jakościowe dla dodatków porecyklingowych stosowanych jako komponenty do ON	35
4. Metodyka badań	38
4.1. Przedmiot badań i przygotowanie mieszanin paliwowych	38
4.2. Obiekt badań	40
4.3. Stanowisko badawcze	41

4.4. Aparatura badawcza	43
4.5. Program badań	46
5. Badania paliw z dodatkami porecyklingowymi	50
5.1. Charakterystyka fizykochemiczna paliw z dodatkami porecyklingowymi PP/PE oraz PA/PP/PE	50
5.2. Mieszanki ON z dodatkiem termolizatu PP/PE	51
5.3. Paliwa z dodatkiem termolizatu PA/PP/PE	67
5.4. Porównanie mieszanin ON+PP/PE i ON+PA/PP/PE	79
5.5. Ocena niepewności pomiarowej i powtarzalności wyników	81
5.6. Badania procesu atomizacji paliw z dodatkami termolizatu PP/PE oraz PA/PP/PE	84
5.7. Badania wpływu termolizatów PP/PE oraz PA/PP/PE na wybrane parametry pracy silnika ZS	90
5.8. Trwałość i stabilność magazynowania mieszanin ON i termolizatu PP/PE i PA/PP/PE	100
6. Dyskusja nad uzyskanymi wynikami badań	108
6.1. Wyniki analizy właściwości fizykochemicznych mieszanin	108
6.2. Wyniki badań procesu atomizacji paliwa	109
6.3. Wyniki z badań pracy silnika ZS	110
6.4. Wyniki oceny trwałości fizykochemicznej i stabilności magazynowej mieszanin ON z termolizatami PP/PE oraz PA/PP/PE	111
6.5. Wyniki analizy łącznej wyników badań paliwowych, atomizacyjnych i silnikowych	112
7. Wnioski końcowe	113
7.1. Wnioski ogólne	113
7.2. Znaczenie naukowe uzyskanych wyników	114
7.3. Wkład pracy w rozwój dyscypliny naukowej: inżynieria mechaniczna	116
7.4. Aspekty normatywne i wdrożeniowe	117
7.5. Ograniczenia pracy	119
7.6. Kierunki dalszych badań	120
Bibliografia	121
Spis rysunków	135
Spis tabel	137
Streszczenie	139
Abstract	140

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

Symbole i oznaczenia fizyczne

A_{450}	– absorpcja przy długości fali 450 nm
CA_{\max}	– kąt obrotu wału przy maksymalnym ciśnieniu spalania
CA_{10}	– kąt obrotu wału korbowego odpowiadający 10% wypalonego ładunku
CA_{50}	– kąt obrotu wału korbowego odpowiadający 50% wypalonego ładunku
CA_{90}	– kąt obrotu wału korbowego odpowiadający 90% wypalonego ładunku
D_{10}	– średnica arytmetyczna kropli paliwa
D_{32}	– średnica Sautera
D_{43}	– średnica objętościowa kropli paliwa
$dP/d\alpha$	– szybkość zmian ciśnienia w funkcji kąta obrotu wału korbowego
Ge	– godzinowe zużycie paliwa
ID	– opóźnienie samozapłonu
n	– liczba powtórzeń pomiarowych
p	– poziom istotności w analizie statystycznej
P_{\max}	– maksymalne ciśnienie spalania
r	– powtarzalność wyników pomiarów
R^2	– współczynnik determinacji
SD	– odchylenie standardowe
U	– niepewność rozszerzona ($k = 2$)
$^{\circ}\text{OWK}$	– kąt obrotu wału korbowego

Skróty techniczne i chemiczne

ANOVA	– analiza wariancji
CE	– gospodarka o obiegu zamkniętym
CFPP	– temperatura blokady zimnego filtra
CO	– tlenek węgla
CO ₂	– dwutlenek węgla
CV	– współczynnik zmienności

GHG	– gazy cieplarniane
HDPE	– polietylen wysokiej gęstości
HFRR	– smarność określona aparatem o ruchu oscylacyjnym wysokiej częstotliwości oznaczona jako znormalizowana średnia wielkość śladu zużycia
LDPE	– polietylen niskiej gęstości
NO _x	– tlenki azotu
ON	– olej napędowy
PA/PP/PE	– termolizat mieszaniny poliamidu, polipropylenu i polietylenu
PCA	– analiza składowych głównych
PCW	– polichlorek winylu
PE	– polietylen
PM	– cząstki stałe
PP	– polipropylen
PP/PE	– termolizat polipropylenu i polietylenu
PS	– polistyren
UV/Vis	– spektroskopia ultrafioletowo-widzialna
ZS	– silnik o zapłonie samoczynnym

Normy, instytucje i technologie

COP	– konferencja stron konwencji klimatycznej
Dyrektywa SUP	– dyrektywa dotycząca plastiku jednorazowego użytku
EMF	– Fundacja Ellen MacArthur
GUM	– przewodnik wyrażania niepewności pomiaru
HT	– technologia recyklingu odpadów polimerowych opracowana przez Handerek Technologies Sp. z o.o.
OZE	– odnawialne źródła energii
PN-EN 590:2022-08	– norma paliwa do pojazdów samochodowych – oleje napędowe – wymagania i metody badań
RED II	– dyrektywa w sprawie promowania energii ze źródeł odnawialnych
PtG	– technologia konwersji energii elektrycznej w paliwo gazowe
PtL	– technologia produkcji syntetycznych paliw ciekłych z energii elektrycznej
UE	– Unia Europejska

WSTĘP

Postępujący rozwój gospodarki światowej, oparty w znacznym stopniu na powszechnym wykorzystaniu tworzyw polimerowych, prowadzi do systematycznego wzrostu ilości odpadów, których zagospodarowanie stanowi jedno z istotnych wyzwań współczesnej inżynierii paliwowej i energetyki. Tworzywa polimerowe, dzięki niskiej gęstości, odporności chemicznej i niskim kosztom produkcji, są szeroko stosowane w wielu sektorach przemysłu, co prowadzi do powstawania dużych strumieni odpadów wymagających zagospodarowania.

Alternatywą dla recyklingu mechanicznego jest recykling chemiczny, w szczególności procesy termiczne takie jak piroliza, umożliwiające konwersję odpadów polimerowych do frakcji ciekłych o składzie węglowodorowym zbliżonym do paliw destylatowych.

W literaturze brakuje kompleksowych badań łączących ocenę właściwości fizykochemicznych termolizatów z analizą atomizacji, parametrami pracy silnika ZS oraz stabilnością magazynową mieszanin ON. Ta luka uzasadnia podjęcie badań przedstawionych w monografii.

W literaturze odnotowano ograniczoną liczbę prac, które w sposób spójny i metodycznie uporządkowany łączą analizę właściwości fizykochemicznych mieszanin paliwowych zawierających dodatki porecyklingowe z oceną procesu atomizacji i rozpylania paliwa oraz wpływu tych dodatków na wybrane parametry pracy silników o zapłonie samoczynnym (ZS). Zagadnienia te mają kluczowe znaczenie dla zapewnienia kompatybilności paliwa z nowoczesnymi układami wtryskowymi oraz utrzymania stabilnych warunków eksploatacyjnych bez konieczności modyfikacji konstrukcji jednostki napędowej.

Wkład własny monografii polega na zintegrowanej, eksperymentalnej ocenie przydatności termolizatów PP/PE oraz PA/PP/PE jako komponentów ON z uwzględnieniem właściwości fizykochemicznych mieszanin, procesu atomizacji, wybranych parametrów pracy silnika ZS oraz stabilności magazynowej. Zakres pracy ograniczono do aspektów technicznych i eksploatacyjnych, bez analizy ekonomicznej i wdrożeniowej.

Przeprowadzone badania rozwijają wcześniejsze analizy autora i współautorów [1–9], uzupełniając je o spójne porównanie właściwości fizykochemicznych, parametrów atomizacji, wybranych parametrów eksploatacyjnych silnika oraz stabilności magazynowej mieszanin paliwowych.

Autor składa serdeczne podziękowania prof. Olehowi Klyusowi, prof. Leszkowi Chybowskiemu oraz prof. Katarzynie Gawdzińskiej za cenne uwagi naukowe, inspirujące dyskusje oraz merytoryczne wsparcie udzielone na wszystkich etapach opracowywania niniejszej monografii.

Wyrazy szczególnej wdzięczności autor kieruje do recenzentów, prof. Jerzego Merkisa oraz prof. Adama Charchalisa, za wnikliwą i krytyczną ocenę pracy, która przyczyniła się do nadania jej ostatecznego kształtu oraz pozwoliła wyeliminować liczne niedoskonałości.

Autor dziękuje również zespołowi laboratorium za pomoc w zakresie obsługi aparatury pomiarowej oraz wsparcie w procesie walidacji wyników badań eksperymentalnych.

1. UWARUNKOWANIA ROZWOJU PALIW PORECYKLINGOWYCH

1.1. Transformacja energetyczna i dekarbonizacja transportu

Proces dekarbonizacji ma na celu ograniczenie wzrostu średniej temperatury globalnej do 1,5 °C względem poziomu z epoki przedindustrialnej, zgodnie z postanowieniami Porozumienia paryskiego oraz decyzjami przyjmowanymi podczas Konferencji Stron (COP) [10, 11], wymaga redukcji emisji gazów cieplarnianych w sektorach o najwyższym udziale emisyjnym, w tym w transporcie. Transport drogowy, morski i lotniczy odpowiada łącznie za ponad 20% globalnych emisji gazów cieplarnianych (GHG) [12, 13], pozostając silnie zależnym od paliw ciekłych pochodzenia kopalnego.

Dominująca rola paliw ciekłych wynika z ich wysokiej gęstości energetycznej, rozwiniętej infrastruktury logistycznej oraz wieloletniej optymalizacji konstrukcji silników spalinowych. Szczególne znaczenie w sektorze transportu ciężkiego, morskiego oraz części transportu lotniczego mają silniki o zapłonie samoczynnym (ZS), w których podstawowym paliwem pozostaje ON. Jednostki te charakteryzują się wysoką sprawnością energetyczną oraz trwałością eksploatacyjną, co sprawia, że ich całkowite zastąpienie technologiami o niższej emisyjności w krótkim horyzoncie czasowym pozostaje ograniczone zarówno pod względem technologicznym, jak i ekonomicznym [14].

Ograniczenia infrastrukturalne i technologiczne powodują, że pełna elektryfikacja transportu pozostaje procesem długoterminowym. Dekarbonizacja wymaga rozwiązań możliwych do wdrożenia w istniejącej infrastrukturze paliwowej i silnikowej, zwłaszcza paliw kompatybilnych z wysokociśnieniowymi układami wtryskowymi stosowanymi w silnikach ZS.

W tym kontekście rozwój gospodarki o obiegu zamkniętym (CE) oraz technologii recyklingu chemicznego tworzyw umożliwia konwersję strumieni odpadowych do ciekłych frakcji węglowodorowych, które po odpowiednim oczyszczeniu i stabilizacji mogą stanowić komponenty paliw ciekłych. W przypadku silników ZS istotne są właściwości fizykochemiczne takich komponentów, ponieważ determinują one przebieg wtrysku, atomizacji i spalania paliwa [15].

Dekarbonizacja transportu obejmuje nie tylko rozwój nowych technologii napędowych, lecz także modyfikację składu paliw ciekłych poprzez wprowadzanie alternatywnych komponentów kompatybilnych z istniejącą infrastrukturą. Istotne znaczenie mają przy tym surowce wtórne, w tym frakcje węglowodorowe otrzymywane w procesach recyklingu chemicznego odpadów polimerowych.

1.2. Rynek energii i paliw ciekłych – uwarunkowania globalne

Ropa naftowa pozostaje podstawowym surowcem wykorzystywanym do produkcji paliw ciekłych stosowanych w sektorze transportu. Według danych Międzynarodowej Agencji Energetycznej globalne zużycie ropy naftowej przekracza 100 mln baryłek dziennie, co odpowiada około 190–200 EJ energii rocznie [16, 17].

Znaczną część zapotrzebowania na produkty rafineryjne generuje transport odpowiadający za ponad połowę światowego zużycia paliw ciekłych, zwłaszcza oleju napędowego stosowanego w transporcie ciężkim, morskim oraz w zastosowaniach przemysłowych i energetycznych. Utrzymujące się uzależnienie rynku paliw ciekłych od surowców kopalnych oraz istniejącej infrastruktury technicznej uzasadnia poszukiwanie komponentów paliwowych możliwych do stosowania w silnikach o zapłonie samoczynnym bez istotnych zmian konstrukcyjnych.

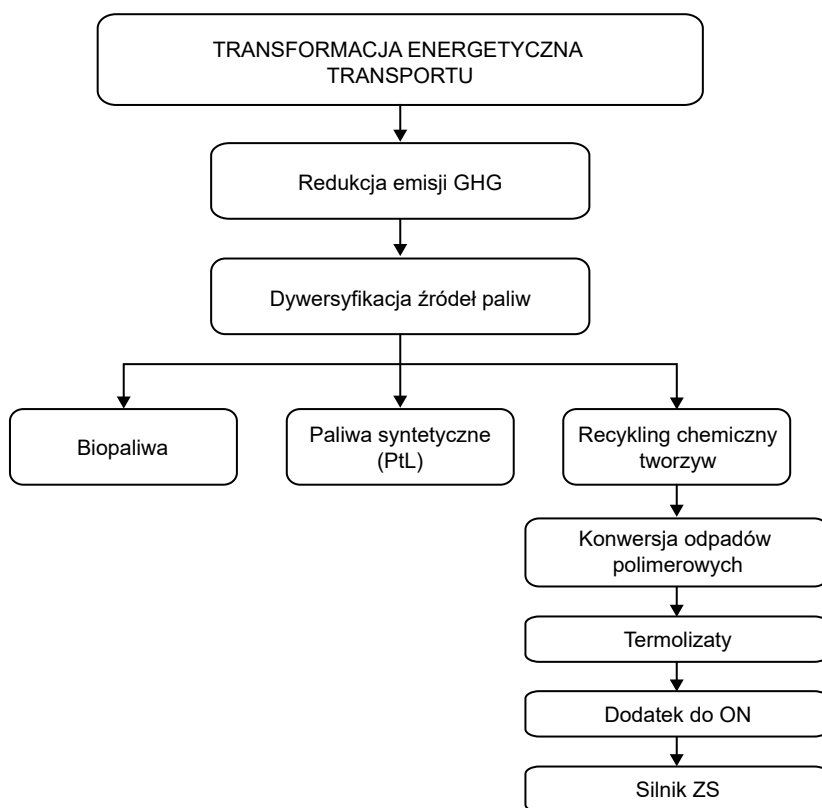
Na rozwój rynku paliw istotnie wpływają również regulacje środowiskowe i polityki klimatyczne, w tym Europejski Zielony Ład oraz pakiet „Fit for 55” [10], które wzmacniają znaczenie paliw alternatywnych i komponentów o obniżonym śladzie węglowym. W odpowiedzi rozwijane są biopaliwa, paliwa syntetyczne oraz komponenty otrzymywane z surowców odpadowych, w tym frakcje węglowodorowe pochodzące z recyklingu chemicznego odpadów polimerowych. Skala produkcji tworzyw sztucznych oraz związane z nią wyzwania w zakresie zagospodarowania odpadów uzasadniają analizę możliwości wykorzystania tego strumienia surowcowego do wytwarzania komponentów paliwowych.

Warunkiem praktycznego zastosowania takich komponentów jest jednak zgodność z wymaganiami jakościowymi, w szczególności określonymi w normie PN-EN 590:2022-08 [18], obejmującymi zarówno podstawowe właściwości fizykochemiczne, jak i parametry wpływające na proces wtrysku i rozpylania paliwa. W konsekwencji ocena możliwości wykorzystania nowych komponentów paliwowych, w tym frakcji porecyklingowych, wymaga analizy nie tylko ich potencjału surowcowego, lecz również wpływu na właściwości paliwa oraz na parametry pracy silników ZS.

1.3. Tworzywa polimerowe jako strumień odpadowy i wyzwanie surowcowe

Tworzywa polimerowe są szeroko stosowane w sektorze opakowaniowym, budownictwie i transporcie, co prowadzi do wzrostu strumienia odpadów, w tym frakcji wielomateriałowych i zanieczyszczonych. Według raportu opublikowanego w 2024 roku światowa produkcja tworzyw sztucznych przekroczyła 400 mln ton, z czego w Europie wyniosła około 54 mln ton [19].

Na rysunku 1.1 przedstawiono rolę paliw porecyklingowych w transformacji transportu oraz ich znaczenie dla niskoemisyjnych kierunków rozwoju tego sektora.



Rys. 1.1. Rola paliw porecyklingowych w procesie transformacji transportu

Recykling mechaniczny w Europie objął 7,2 mln ton, co wskazuje na znaczną dysproporcję pomiędzy skalą produkcji a możliwościami przetwarzania. Ograniczenia tej metody wynikają z degradacji właściwości materiału oraz heterogeniczności strumienia odpadowego.

Alternatywą jest recykling chemiczny umożliwiający konwersję makrocząstek do frakcji węglowodorowych o potencjale paliwowym.

Skalę zagospodarowania tworzyw sztucznych w ujęciu globalnym i europejskim przedstawiono w tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Produkcja tworzyw sztucznych i metody ich zagospodarowania – ujęcie globalne i europejskie (opracowanie na podstawie [19])

Parametr	Świat	Europa
Całkowita produkcja tworzyw sztucznych [mln ton/rok]	> 400	~ 54
Udział tworzyw pochodzenia ropopochodnego w całkowitej produkcji tworzyw sztucznych [%]	> 90	> 90
Ilość odpadów tworzywowych [mln ton/rok]	~ 350	~ 45
Recykling mechaniczny [mln ton/rok]	~ 60	7,2
Recykling chemiczny [mln ton/rok]	< 10	< 2
Udział odpadów kierowanych do składowania lub spalania [% strumienia odpadów]	> 60	> 50
Udział odpadów trudnych do przetworzenia (np. mieszanych i zanieczyszczonych)	wysoki	wysoki

Przedstawione dane wskazują, że znaczna część strumienia odpadów tworzywowych nie jest wykorzystywana materiałowo, co uzasadnia rozwój technologii konwersji chemicznej w kierunku komponentów paliwowych jako jednego z kierunków zagospodarowania frakcji trudnych.

1.4. Ramy regulacyjne i polityki publiczne w zakresie odpadów i paliw

Regulacje unijne dotyczące gospodarki odpadami i paliw transportowych nakładają obowiązek zwiększania poziomu recyklingu oraz redukcji emisji GHG. Kluczowe znaczenie mają Dyrektywa SUP (Single-Use Plastics Directive 2019/904/UE) [20, 21], Dyrektywa RED II [22] oraz pakiet legislacyjny „Fit for 55” [10], określające cele udziału komponentów odnawialnych i niskoemisyjnych w transporcie do 2030 roku [12, 23].

Równoległe działania w zakresie recyklingu chemicznego rozwijane są także poza UE, m.in. w Chinach, USA, Japonii i Korei Południowej [24, 25]. Inicjatywy takie jak European Green Deal, Circular Plastics Alliance czy Ellen MacArthur Foundation (EMF) akcentują integrację recyklingu mechanicznego i chemicznego w ramach transformacji w kierunku gospodarki niskoemisyjnej i cyrkularnej [26, 27].

Zestawienie wybranych regulacji i inicjatyw przedstawiono w tabeli 1.2.

Tabela 1.2. Wybrane akty prawne i inicjatywy strategiczne dotyczące gospodarki odpadami tworzyw sztucznych oraz dekarbonizacji transportu (opracowanie na podstawie [10, 21, 22, 28, 29])

Obszar regulacji	Dokument / inicjatywa	Zakres oddziaływania	Znaczenie dla paliw porecyklingowych
Odpady tworzyw sztucznych	SUP Directive (2019/904/UE) [21]	Redukcja plastiku jednorazowego, wzrost recyklingu opakowań	Zwiększenie podaży strumieni odpadowych wymagających recyklingu chemicznego
Paliwa transportowe	Dyrektywa RED II [22]	Udział OZE i komponentów niskoemisyjnych w transporcie	Wsparcie dla paliw alternatywnych i dodatków porecyklingowych
Klimat i energia	Fit for 55 [10]	Redukcja emisji GHG w UE do 2030 r.	Presja regulacyjna na dekarbonizację paliw ciekłych
Gospodarka cyrkularna	Circular Plastics Alliance [29]	Integracja recyklingu mechanicznego i chemicznego	Ułatwienie wdrożeń technologii cyrkularnych
Inicjatywy globalne	Global Commitment (EMF) [28]	Ograniczenie odpadów i emisji w skali globalnej	Promocja paliw z recyklingu i surowców wtórnych

Rozwój paliw porecyklingowych należy rozpatrywać jako element odpowiedzi technologicznej na presję regulacyjną w zakresie redukcji emisji i zagospodarowania odpadów.

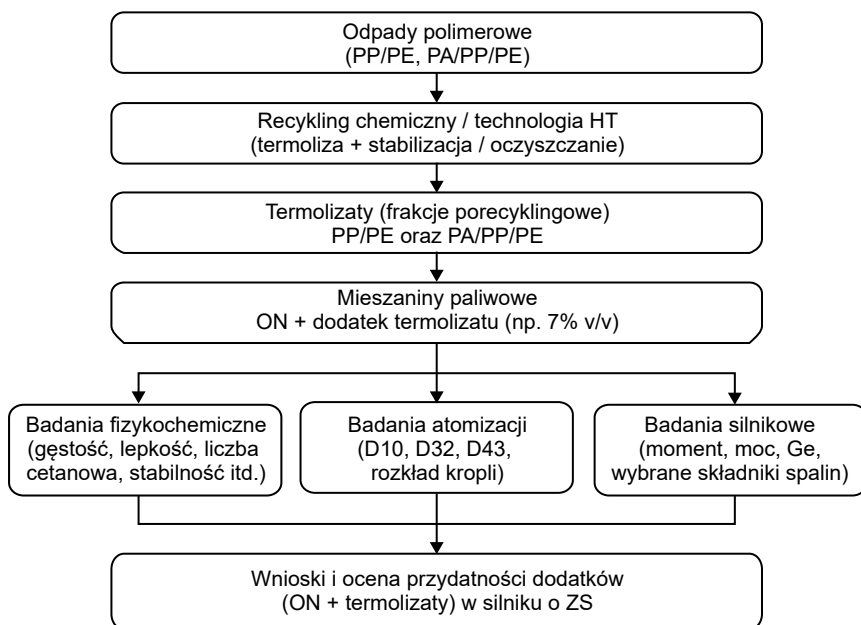
1.5. Paliwa syntetyczne i porecyklingowe jako dodatki do paliw destylatowych

Schemat przedstawiony na rysunku 1.2 ilustruje ogólną koncepcję badań realizowanych w niniejszej pracy, obejmującą konwersję odpadów polimerowych do frakcji porecyklingowych oraz ocenę ich wpływu na właściwości paliwa, proces atomizacji i parametry pracy silnika ZS.

Paliwa syntetyczne wytwarzane w technologiach Power-to-Liquids (PtL) i Power-to-Gas (PtG) [30, 31] umożliwiają wykorzystanie CO₂ i wodoru z OZE jako surowców do produkcji paliw ciekłych kompatybilnych z obecnymi silnikami. Ograniczeniem pozostają wysokie koszty i energochłonność procesów [32].

Alternatywny kierunek stanowi recykling chemiczny tworzyw polimerowych (PP, PE oraz mieszanin PA/PP/PE), umożliwiający otrzymywanie termolizatów o składzie zbliżonym do frakcji destylatowych.

Warunkiem ich zastosowania w sektorze paliwowym jest zapewnienie odpowiedniej jakości poprzez oczyszczenie, stabilizację oraz kontrolę parametrów fizykochemicznych, tak aby spełniały wymagania PN-EN 590:2022-08 [18] dla ON oraz EN 228 [33] dla benzyn silnikowych. Szczególne znaczenie mają takie parametry jak liczba cetanowa lub oktanowa, zawartość siarki, gęstość, lepkość oraz stabilność oksydacyjna.



Rys. 1.2. Schemat postępowania badawczego obejmującego odpady polimerowe, otrzymywanie termolizatu, sporządzanie mieszanin z olejem napędowym oraz ich badania

W tabeli 1.3 przedstawiono porównanie paliw syntetycznych i porecyklingowych pod względem źródła surowca, dojrzałości technologicznej, kosztów wytwarzania oraz potencjału wdrożeniowego.

Tabela 1.3. Porównanie wybranych technologii paliw alternatywnych w kontekście transformacji transportu (opracowanie na podstawie [18, 32, 34, 35])

Kryterium	Paliwa syntetyczne (PtL / PtG)	Dodatki porecyklingowe (termolizaty)
Źródło surowca	CO ₂ +H ₂ z OZE	Odpady polimerowe (PP, PE, PA/PP/PE)
Etap dojrzałości technologii	Pilotażowy / demonstracyjny	Demonstracyjny / wczesny przemysłowy
Zapotrzebowanie na OZE	Bardzo wysokie	Niskie – umiarkowane
Koszt wytwarzania	Wysoki	Umiarkowany
Możliwość integracji z rafineriami	Ograniczona	Wysoka
Zgodność z istniejącą infrastrukturą	Wysoka	Wysoka
Potencjał krótkoterminowy	Ograniczony	Wysoki
Rola w transformacji	Docelowa	Przejściowa / wspierająca

Termolizaty mogą być rozpatrywane jako komponenty mieszkankowe ON stosowane w ograniczonym zakresie udziału objętościowego, co stwarza możliwość zachowania wymaganych właściwości użytkowych paliwa bazowego oraz kompatybilności z układami wtryskowymi silników ZS. Ich praktyczne zastosowanie wymaga jednak oceny wpływu na właściwości fizykochemiczne mieszanin, przebieg procesu atomizacji paliwa oraz parametry pracy silnika ZS.

W świetle przedstawionych uwarunkowań zasadne jest eksperymentalne zbadanie przydatności termolizatów jako dodatków do ON.

Przedstawiony przegląd literatury i uwarunkowań technologicznych wskazuje na potrzebę eksperymentalnej oceny przydatności termolizatów jako dodatków do ON. Na tej podstawie sformułowano cel, tezę i zakres pracy.

2. CEL, TEZA I ZAKRES PRACY

2.1. Uzasadnienie podjęcia tematu i teza badawcza

Na podstawie analizy stanu wiedzy stwierdzono brak kompleksowych badań łączących ocenę właściwości fizykochemicznych mieszanin ON z termolizatami, analizę procesu atomizacji, wybrane parametry pracy silnika ZS oraz stabilność magazynową. Luka ta stanowi podstawę sformułowania tezy badawczej.

W świetle przedstawionej luki badawczej oraz zakresu zaplanowanych badań sformułowano następującą tezę badawczą:

Termolizaty otrzymane z odpadów polipropylenu i polietylenu (PP/PE) oraz z mieszanin poliamidu, polipropylenu i polietylenu (PA/PP/PE) mogą być stosowane jako komponenty oleju napędowego (ON) w ograniczonym zakresie udziału objętościowego, przy zachowaniu zgodności normatywnej mieszanin z wymaganiami PN-EN 590:2022-08, utrzymania stabilności ich właściwości fizykochemicznych podczas magazynowania, nie pogorszenia parametrów atomizacji paliwa oraz niepowodzenia eksploatacyjnie istotnych zmian wybranych parametrów pracy silnika ZS.

Kryteria weryfikacji tezy obejmują:

- 1) spełnienie przez mieszaniny paliwowe wymagań normy PN-EN 590:2022-08 w odniesieniu do parametrów ocenianych w programie badań;**
- 2) zachowanie właściwości rozpylania i atomizacji paliwa na poziomie nie powodującym pogorszenia warunków pracy układów wtryskowych silników ZS, w szczególności w zakresie parametrów D_{32} i D_{43} oraz rozkładu wielkości kropli;**
- 3) brak eksploatacyjnie niekorzystnego pogorszenia wybranych parametrów pracy silnika ZS względem paliwa referencyjnego;**
- 4) zachowanie stabilności fizykochemicznej mieszanin podczas magazynowania.**

W trakcie przeprowadzonych badań skupiono się na precyzyjnej identyfikacji poziomu udziału dodatku porecyklingowego, zapewniającego zgodność z obowiązującymi normami dotyczącymi mieszanin oraz utrzymanie stabilności wybranych kluczowych parametrów użytkowych.

2.2. Cel główny i cele szczegółowe monografii

Cele pracy ukierunkowano na eksperymentalną weryfikację sformułowanej tezy badawczej.

Celem głównym monografii była eksperymentalna ocena przydatności termolizatów otrzymanych z odpadów polipropylenu i polietylenu (PP/PE) oraz mieszanin poliamidu, polipropylenu i polietylenu (PA/PP/PE) jako komponentów ON, ze szczególnym uwzględnieniem ich wpływu na właściwości fizykochemiczne mieszanin, proces atomizacji oraz parametry pracy silnika ZS.

Realizacja celu głównego została osiągnięta poprzez następujące cele szczegółowe:

- określenie wpływu udziału objętościowego termolizatów na właściwości fizykochemiczne mieszanin paliwowych oraz ocenę ich zgodności z wymaganiami normy PN-EN 590:2022-08 [18] dla ON;
- ilościowa ocena procesu atomizacji i rozpylania mieszanin paliw zawierających termolizaty z wykorzystaniem metod optycznych oraz parametrów D_{10} , D_{32} i D_{43} ;
- ocenę stabilności fizykochemicznej mieszanin paliwowych zawierających dodatki porecyklingowe (termolizaty) w warunkach magazynowania;
- analizę wpływu mieszanin paliwowych zawierających termolizaty na wybrane parametry eksploatacyjne silnika ZS, w szczególności moment obrotowy, moc oraz jednostkowe zużycie paliwa;
- określenie zakresu udziału dodatków porecyklingowych zapewniającego zachowanie właściwości użytkowych ON na podstawie łącznej analizy wyników badań paliwowych, atomizacyjnych i silnikowych;
- wyznaczenie udziału objętościowego termolizatów, przy którym uzyskano najkorzystniejszy kompromis pomiędzy zgodnością normatywną, stabilnością magazynową, parametrami atomizacji oraz odpowiedzią silnika ZS.

2.3. Zakres pracy

Zakres monografii obejmuje ocenę mieszanin ON z dodatkiem termolizatów otrzymanych z odpadów PP/PE oraz PA/PP/PE pod kątem właściwości fizykochemicznych, procesu atomizacji i rozpylania, wybranych parametrów pracy silnika ZS oraz stabilności fizykochemicznej w warunkach magazynowania.

W części paliwowej analizowano zróżnicowane udziały objętościowe dodatku, natomiast do badań rozszerzonych przyjęto wariant 7% obj., wyłoniony na podstawie wyników części paliwowej do oceny atomizacji, pracy silnika oraz stabilności magazynowej.

W pracy określenie „dodatki porecyklingowe” odnosi się do ciekłych frakcji węglowodorowych (termolizatów) otrzymanych w procesie termochemicznej konwersji odpadów polimerowych PP/PE oraz PA/PP/PE w technologii HT (Handerek Technologies). Zakres badań obejmuje zatem konkretną grupę produktów recyklingu chemicznego, a nie wszystkie technologie przetwarzania odpadów polimerowych ani wszystkie typy paliw porecyklingowych.

Zakres monografii ograniczono do zagadnień technicznych i eksploatacyjnych. Praca nie obejmuje analizy ekonomicznej, oceny gotowości wdrożeniowej w warunkach przemysłowych, badań homologacyjnych ani długookresowych testów eksploatacyjnych prowadzonych w rzeczywistych warunkach użytkowania silnika. Nie analizowano również długookresowej kompatybilności materiałowej dodatków porecyklingowych z elementami układów paliwowych.

Badania silnikowe prowadzono w ustalonych punktach pracy, co zapewniło porównywalność i powtarzalność wyników, lecz ogranicza możliwość ich bezpośredniego odnoszenia do warunków dynamicznej eksploatacji.

Wyniki monografii należy interpretować jako ocenę technicznej przydatności badanych termolizatów do mieszanin ON przeprowadzoną w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych i stanowiskowych.

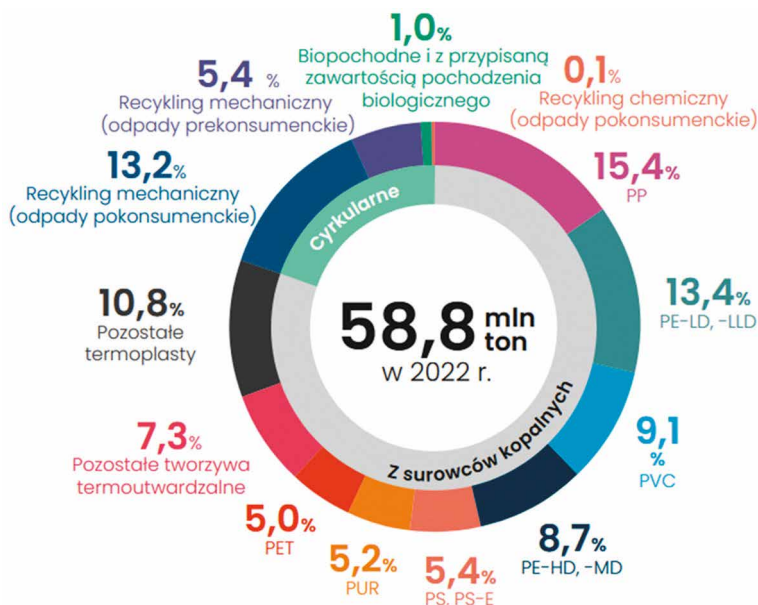
3. CHARAKTERYSTYKA ODPADÓW POLIMEROWYCH

W przeprowadzonych badaniach jako materiał wyjściowy do badań konwersji chemicznej przyjęto odpady poliolefinowe obejmujące polietylen (PE), polipropylen (PP) oraz mieszaniny PA/PP/PE.

Poliolefiny charakteryzują się dużym udziałem wiązań węgiel–węgiel (C–C) i węgiel–wodór (C–H) oraz niewielką zawartością heteroatomów, co sprzyja ich konwersji do frakcji węglowodorowych o zakresie wrzenia zbliżonym do frakcji paliw destylacyjnych.

W przypadku mieszanin PA/PP/PE obecność poliamidu wprowadza dodatkowe grupy funkcyjne zawierające azot, co może wpływać na skład frakcyjny i właściwości produktów konwersji [36, 37].

W celu zobrazowania struktury materiałowej produkcji tworzyw, która przekłada się na skład strumienia odpadowego, na rysunku 3.1 przedstawiono udział głównych grup polimerów w produkcji europejskiej w 2024 roku.



Rys. 3.1. Produkcja tworzyw sztucznych w Europie według rodzajów polimerów [38]

Poliolefiny są odpowiednim surowcem do procesów termochemicznych prowadzących do otrzymania frakcji węglowodorowych.

Duża zawartość węgla i wodoru w strukturze poliolefin sprzyja ich konwersji do frakcji węglowodorowych o właściwościach zbliżonych do frakcji paliw destylacyjnych [39].

Kluczowe znaczenie ma jednak nie tylko potencjał energetyczny, lecz również jednorodność materiałowa wsadu. Rzeczywisty strumień odpadów ma charakter heterogeniczny i obejmuje:

- laminaty wielowarstwowe;
- tworzywa modyfikowane dodatkami stabilizującymi i barwiącymi;
- frakcje zawierające zanieczyszczenia mineralne i metaliczne.

Obecność polimerów halogenowych (np. PCW) może prowadzić do zwiększenia zawartości związków korozyjnych w produktach konwersji, natomiast frakcje zawierające azot wpływają na skład elementarny termolizatów [40, 41].

W przeprowadzonych badaniach skład elementarny wsadu oraz poziom zanieczyszczeń determinują:

- skład frakcyjny i zakres destylacyjny termolizatów;
- konieczność etapów oczyszczania;
- stabilność fizykochemiczną dodatków porecyklingowych;
- potencjalny wpływ na proces wtrysku i atomizacji w silniku ZS.

Charakterystyka odpadów poliolefinowych stanowi punkt wyjścia do dalszej analizy technologii konwersji oraz oceny przydatności uzyskanych termolizatów jako komponentów do ON.

3.1. Systemy zbiórki, segregacji i przetwarzania

Podstawę funkcjonowania systemów zbiórki w Unii Europejskiej stanowią regulacje ukierunkowane na zwiększenie poziomu recyklingu oraz poprawę jakości strumienia odpadowego [22, 39].

W praktyce stosowane są trzy główne modele organizacyjne:

- 1) *Selektywna zbiórka komunalna* – oparta na segregacji u źródła; jakość uzyskanego strumienia jest zróżnicowana i zależy od poziomu zanieczyszczeń oraz skuteczności kontroli systemu [42, 43];
- 2) *Systemy depozytowe (DRS)* – zapewniają wysoki poziom czystości frakcji jednorodnych, zwłaszcza PE i PP, umożliwiając osiągnięcie poziomów zbiórki przekraczających 85% [44, 45];
- 3) *Punkty selektywnej zbiórki oraz instalacje automatyczne* – umożliwiają wstępną eliminację frakcji obcych przed dalszym przetwarzaniem [46, 47].

Po etapie zbiórki odpady kierowane są do instalacji sortowniczych, w których stosuje się technologie identyfikacji i separacji materiałowej, w tym spektroskopię w podczerwieni (NIR), separację elektrostatyczną oraz systemy grawitacyjne [46, 47].

Skuteczność sortowania decyduje o udziale frakcji jednorodnych PP i PE w strumieniu kierowanym do procesów termochemicznych.

Obecność polimerów zawierających chlor (np. PCW), zanieczyszczeń metalicznych lub wielowarstwowych laminatów może prowadzić do pogorszenia jakości produktów konwersji oraz zwiększenia wymagań technologicznych w zakresie ich oczyszczania [48, 49]. Wysoki poziom jednorodności materiałowej stanowi zatem warunek uzyskania termolizatów o parametrach umożliwiających ich zastosowanie jako komponentów paliwa [50, 51].

3.2. Klasyfikacja odpadów polimerowych i ich skład frakcyjny

Struktura materiałowa strumienia odpadów polimerowych determinuje przydatność poszczególnych frakcji do procesów konwersji termochemicznej [4, 47, 52, 53]. Skład frakcyjny odpadów ma zasadnicze znaczenie dla doboru technologii ich przetwarzania, w szczególności procesów konwersji termochemicznej ukierunkowanych na wytwarzanie frakcji ciekłych o potencjale paliwowym [53–55].

Do najczęściej występujących polimerów w europejskim strumieniu odpadowym należą [2, 3, 37, 56]:

- polietylen (PE – w odmianach LDPE i HDPE);
- polipropylen (PP);
- polistyren (PS);
- polichlorek winylu (PCW);
- mieszaniny poliolefinowe (PP/PE).

Szacunkowy udział poszczególnych frakcji w europejskim strumieniu odpadów w 2024 roku przedstawiono w tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Skład strumienia odpadów polimerowych w Europie w 2024 roku (dane szacunkowe na podstawie [37])

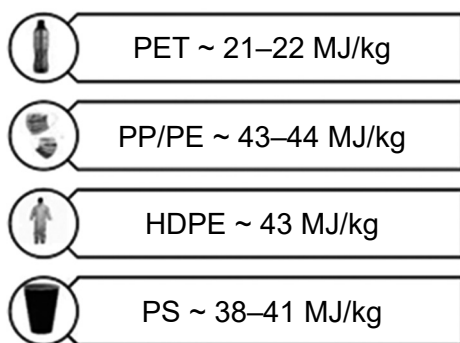
Rodzaj tworzywa sztucznego	Procentowy udział w strumieniu odpadów polimerowych (%)
Polietylen niskiej gęstości (LDPE)	30
Polietylen wysokiej gęstości (HDPE)	25
Polipropylen (PP)	20
Polistyren (PS)	10
Polichlorek winylu (PCW)	8
Polipropylen/Polietylen (PP/PE)	7

Dane zestawione w tabeli 3.1 wskazują na wysoki udział frakcji poliolefinowych w strumieniu odpadowym.

W szczególności dotyczy to frakcji poliolefinowych obejmujących polietylen (PE) i polipropylen (PP), które ze względu na wysoką zawartość węgla i wodoru stanowią korzystny wsad do procesów konwersji termochemicznej prowadzących do otrzymywania ciekłych frakcji węglowodorowych wykorzystywanych jako komponenty paliwowe.

Jednocześnie rzeczywisty strumień odpadowy ma charakter heterogeniczny i obejmuje laminaty wielowarstwowe, tworzywa barwione oraz materiały zawierające dodatki stabilizujące i napelniacze mineralne. Obecność tych składników wpływa na przebieg procesów konwersji oraz konieczność stosowania etapów oczyszczania i stabilizacji produktu.

Potencjał energetyczny wybranych frakcji przedstawiono na rysunku 3.2.



Rys. 3.2. Potencjał energetyczny wybranych odpadów z tworzyw polimerowych [39]

3.3. Problemy selekcji i sortowania odpadów polimerowych

Efektywność konwersji termochemicznej odpadów polimerowych w istotnym stopniu zależy od jakości etapu selekcji i sortowania. Niejednorodność materiału wsadu przekłada się bezpośrednio na zmienność parametrów procesu, skład frakcyjny produktów ciekłych oraz konieczność ich oczyszczania.

Strumień odpadów obejmuje zarówno jednorodne poliolefiny (PE, PP), jak i:

- mieszaniny materiałowe;
- kompozyty i laminaty wielowarstwowe;
- tworzywa modyfikowane dodatkami stabilizującymi;
- frakcje zawierające zanieczyszczenia metaliczne i mineralne.

Istotnym ograniczeniem procesów termochemicznych jest obecność polimerów halogenowych, w tym PCW, ponieważ zawarty w nich chlor może

prowadzić do powstawania związków korozyjnych, zwiększenia zawartości HCl w produktach gazowych oraz pogorszenia jakości frakcji ciekłych [40, 41].

Analogicznie, obecność poliamidów wprowadza azot, który może wpływać na skład elementarny i stabilność paliwową termolizatów.

Nowoczesne instalacje sortownicze wykorzystują systemy automatycznej identyfikacji materiałowej, w szczególności [57–61]:

- spektroskopię w podczerwieni (NIR);
- separację elektrostatyczną;
- systemy klasyfikacji wspomagane analizą obrazu.

3.4. Technologie recyklingu odpadów polimerowych

Technologie zagospodarowania odpadów polimerowych można podzielić na trzy podstawowe grupy: recykling mechaniczny, recykling energetyczny oraz recykling chemiczny [61–66]. Kluczowe znaczenie w przeprowadzonych badaniach mają procesy prowadzące do otrzymywania ciekłych frakcji węglowodorowych o potencjale paliwowym, które po odpowiednim oczyszczeniu mogą być wykorzystywane jako dodatki do ON w silnikach ZS.

Recykling mechaniczny (fizyczny)

Obejmuje fizyczne przetwarzanie odpadów poprzez rozdrabnianie, mycie, suszenie oraz ponowną granulację. Jest to technologia relatywnie niskoenergetyczna i szeroko stosowana w praktyce przemysłowej [59, 61].

Ograniczeniem tej metody jest stopniowa degradacja właściwości mechanicznych i reologicznych materiału w kolejnych cyklach przetwarzania [62, 63, 67–71]. Produkt końcowy ma postać granulatu przeznaczonego do ponownego przetwórstwa materiałowego.

Z perspektywy pracy recykling mechaniczny nie stanowi ścieżki umożliwiającej wytwarzanie komponentów paliwowych, a jedynie punkt odniesienia w systemie zagospodarowania odpadów.

Recykling energetyczny (spalanie z odzyskiem energii)

Obejmuje spalanie odpadów w kontrolowanych warunkach temperaturowych (850–1100 °C), połączone z odzyskiem energii cieplnej i elektrycznej [57, 58, 60]. W nowoczesnych instalacjach kogeneracyjnych sprawność odzysku energii może osiągać 70–80%.

Metoda ta umożliwia znaczną redukcję masy i objętości odpadów oraz odzysk energii zawartej w wiązaniach chemicznych polimerów. Nie prowadzi jednak do odzysku materiałowego ani do wytwarzania ciekłych frakcji paliwowych.

W ramach zakresu problemowego niniejszej monografii recykling energetyczny nie jest traktowany jako rozwiązanie prowadzące do uzyskania dodatków do paliw stosowanych w ZS.

Recykling chemiczny

Obejmuje procesy prowadzące do rozkładu makrocząsteczek polimerowych oraz ich przekształcenia w surowce chemiczne lub frakcje paliwowe [72–78]. W przypadku poliolefin (PE, PP) dominują procesy termochemiczne, w szczególności:

- piroliza;
- hydrokraking;
- procesy termolizy z etapami stabilizacji i frakcjonowania.

Piroliza

Jest to proces termicznego rozkładu polimerów w atmosferze beztlenowej, prowadzący do powstania mieszaniny gazów, frakcji ciekłych oraz pozostałości stałych [41, 73, 79, 80]. Skład produktów zależy od temperatury, czasu przebywania oraz rodzaju wsadu.

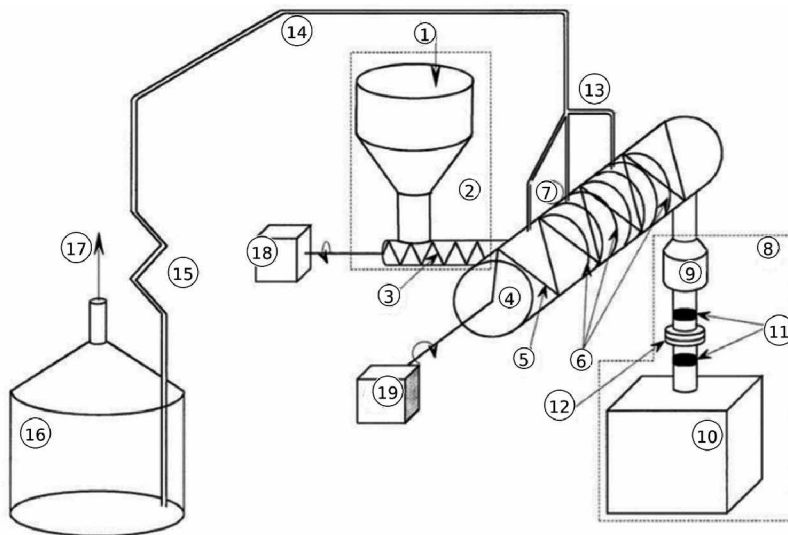
Frakcja ciekła zawiera węglowodory alifatyczne i aromatyczne o szerokim zakresie wrzenia. Po oczyszczeniu i frakcjonowaniu może stanowić surowiec do dalszego przetwarzania rafineryjnego lub komponent paliwowy.

Typowy schemat instalacji pirolitycznej przedstawiono na rysunku 3.3.

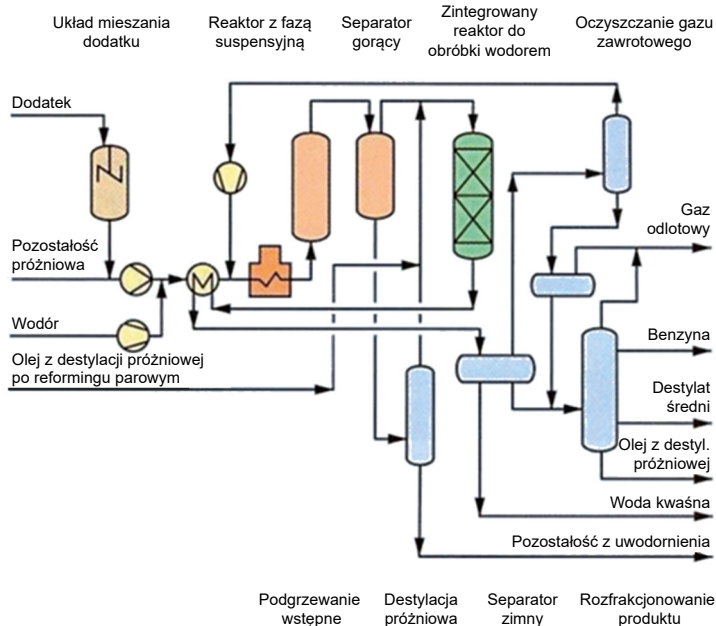
Hydrokraking

Polega na katalitycznym rozkładzie łańcuchów polimerowych w obecności wodoru, prowadzonym w temperaturze 300–450 °C i pod podwyższonym ciśnieniem (10–20 MPa) [82–84]. W środowisku wodorowym zachodzą równocześnie reakcje hydroodsiarczania, hydroodazotowania i hydroodtleniania, co sprzyja uzyskiwaniu frakcji o wyższej czystości i stabilności chemicznej [85]. Produkty procesu mogą spełniać wymagania jakościowe dla paliw destylatowych, jednak technologia ta wiąże się z wysokimi nakładami inwestycyjnymi oraz zapotrzebowaniem na wodór.

Schemat procesu hydrokrakingu przedstawiono na rysunku 3.4.



Rys. 3.3. Instalacja do ciągłej pirolizy wysokotemperaturowej [81]: 1 – bunkier surowca; 2 – podajnik; 3 – podajnik ślimakowy; 4 – retorta; 5 – główny ślimak; 6 – podgrzewacze elektryczne; 7 – rury do odprowadzania gazu; 8 – jednostka rozładunkowa; 9 – pojemnik przepustowy; 10 – bunkier odbiorczy; 11 – zawór suwakowy; 12 – łącznik; 13 – koncentrator; 14 – linie prowadzące do pojemnika; 15 – kondensator; 16 – pojemnik; 17 – wyciąg z gazów niekondensujących; 18 – napęd podajnika ślimakowego; 19 – napęd głównego ślimaka



Rys. 3.4. Schemat technologiczny procesu hydrokrawingu w fazie suspensyjnej [86]

Depolimeryzacja katalityczna

Jest to proces kontrolowanego rozkładu łańcuchów polimerowych w obecności katalizatora, prowadzony w warunkach podwyższonej temperatury i ograniczonego dostępu tlenu [87, 88].

Zastosowanie katalizatora:

- obniża temperaturę procesu;
- zwiększa selektywność w kierunku frakcji ciekłych;
- umożliwia częściową kontrolę rozkładu łańcuchów węglowodorowych.

W przypadku polimerów kondensacyjnych (PET, PS) proces może prowadzić do odzysku monomerów. W przypadku poliolefin (PE, PP) dominującym produktem są frakcje ciekłe o zakresie wrzenia zbliżonym do lekkich i średnich destylatów.

Właściwości uzyskiwanych frakcji zależą od:

- rodzaju katalizatora;
- temperatury;
- czasu przebywania;
- stopnia oczyszczenia wsadu.

Dla zastosowań paliwowych kluczowe znaczenie ma ograniczenie zawartości związków nienasyconych oraz heteroatomów [89–91].

Upcykling

Polega na przekształcaniu odpadów polimerowych w produkty o wyższej wartości użytkowej, bez ich rozkładu do surowców pierwotnych. W odróżnieniu od recyklingu mechanicznego, którego celem jest odzysk materiału o właściwościach zbliżonych do pierwotnych, proces ten prowadzi do wytworzenia nowych wyrobów o zmodyfikowanych parametrach funkcjonalnych i często wyższej trwałości eksploatacyjnej [92, 93].

Do typowych kierunków zastosowań należą [94, 95]:

- kompozyty konstrukcyjne i materiały wzmacniane włóknami;
- modyfikatory asfaltów i mieszanek drogowych;
- elementy budowlane oraz materiały izolacyjne;
- filamenty do druku 3D i materiały funkcjonalne.

Proces ten ma istotne znaczenie materiałowe w systemie gospodarki o obiegu zamkniętym, jednak nie prowadzi do wytwarzania frakcji węglowodorowych ani komponentów paliwowych. Nie stanowi zatem ścieżki technologicznej analizowanej w pracy w zakresie wytwarzania dodatków do oleju napędowego stosowanego w silnikach ZS.

Recykling biologiczny (enzymatyczny)

Opiera się na depolimeryzacji tworzyw z wykorzystaniem enzymów katalizujących hydrolizę wiązań estrowych lub amidowych. Metoda ta jest rozwijana głównie w odniesieniu do poliestrów, takich jak PET, PEF czy PLA, z zastosowaniem hydrolaz (cutinaz, lipaz i esteraz) oraz enzymów modyfikowanych metodami inżynierii białek [96, 97].

Proces prowadzony jest w warunkach umiarkowanych temperatur (30–75 °C), co ogranicza energochłonność w porównaniu z konwersją termochemiczną. Produktem są monomery lub oligomery możliwe do ponownego wykorzystania w syntezie polimerów [89, 98].

W przypadku poliolefin (PE, PP), które stanowią podstawowy wsad analizowany w przeprowadzonych badaniach, recykling enzymatyczny nie znajduje obecnie praktycznego zastosowania ze względu na brak podatnych na hydrolizę wiązań funkcyjnych w ich strukturze [97]. Metoda ta nie prowadzi również do uzyskania frakcji węglowodorowych o charakterze paliwowym.

Hybrydowe układy przetwarzania odpadów

W praktyce przemysłowej coraz częściej wdrażane są układy łączące różne metody przetwarzania odpadów w ramach jednego łańcucha technologicznego [70, 99]. Najczęściej spotykane konfiguracje obejmują [100]:

- wstępny recykling mechaniczny z dalszą konwersją chemiczną frakcji reszkowych;
- pirolizę z etapem uwodornienia lub stabilizacji frakcji ciekłej;
- współprzetwarzanie frakcji porecyklingowych w istniejących instalacjach rafineryjnych.

Celem takich rozwiązań jest zwiększenie elastyczności względem heterogenicznego wsadu, poprawa jakości produktu oraz ograniczenie kosztów inwestycyjnych poprzez wykorzystanie istniejącej infrastruktury.

Nowe kierunki rozwoju

Do obserwowanych trendów technologicznych należą [101, 102]:

- projektowanie polimerów pod kątem przyszłego recyklingu (design for recycling);
- rozwój materiałów o odwracalnych wiązaniach kowalencyjnych (np. vitrimery);
- miniaturyzacja i modułowość instalacji konwersji („on-site recycling”).

Równolegle prowadzone są prace nad zwiększeniem selektywności procesów katalitycznych oraz nad ograniczeniem energochłonności konwersji poliolefin do frakcji ciekłych [103, 104].

Znaczenie w przeprowadzonych badaniach mają wyłącznie te rozwiązania technologiczne, które prowadzą do wytworzenia stabilnej frakcji ciekłej o parametrach potencjalnie kompatybilnych z paliwami destylacyjnymi. Pozostałe kierunki rozwoju, choć istotne systemowo, nie stanowią bezpośredniego przedmiotu dalszych analiz eksperymentalnych.

Porównanie technologii recyklingu chemicznego

W celu syntetycznego porównania technologii zagospodarowania odpadów poliolefinowych pod kątem możliwości wytwarzania komponentów paliwowych, w tabeli 3.2 zestawiono ich podstawowe cechy technologiczne, energetyczne oraz potencjał zastosowania jako dodatków do ON.

Podsumowanie i uzasadnienie wyboru konwersji termochemicznej

Analiza porównawcza zestawiona w tabeli 3.2 wskazuje jednoznacznie, że spośród przedstawionych metod jedynie procesy recyklingu chemicznego umożliwiają wytworzenie ciekłych frakcji węglowodorowych o potencjale zastosowania jako komponenty paliw destylacyjnych. Recykling mechaniczny ogranicza się do odzysku materiałowego, natomiast recykling energetyczny prowadzi wyłącznie do odzysku energii, bez wytwarzania produktów ciekłych.

W obrębie technologii chemicznych istotne różnice dotyczą warunków procesowych, selektywności reakcji oraz jakości uzyskiwanych frakcji. Piroлиза charakteryzuje się relatywnie prostą konfiguracją instalacyjną, lecz wymaga dalszej stabilizacji i oczyszczania produktu. Depolimeryzacja katalityczna pozwala na częściową kontrolę składu frakcji ciekłej poprzez dobór katalizatora, natomiast hydrokraking zapewnia najwyższą jakość produktów destylacyjnych kosztem zwiększonej złożoności technologicznej i wysokich nakładów inwestycyjnych.

Zestawione dane potwierdzają, że możliwość integracji frakcji porecyklingowych z sektorem paliwowym zależy nie tylko od samego procesu konwersji, lecz przede wszystkim od stabilności chemicznej produktu, poziomu redukcji heteroatomów oraz zakresu koniecznego doczyszczania przed wprowadzeniem do paliwa bazowego stosowanego w silniku ZS.

3.5. Technologia HT (Handerek Technologies)

Wśród metod recyklingu chemicznego omówionych w podrozdziałach 3.1–3.4 w przeprowadzonych badaniach wykorzystano technologię HT, należącą

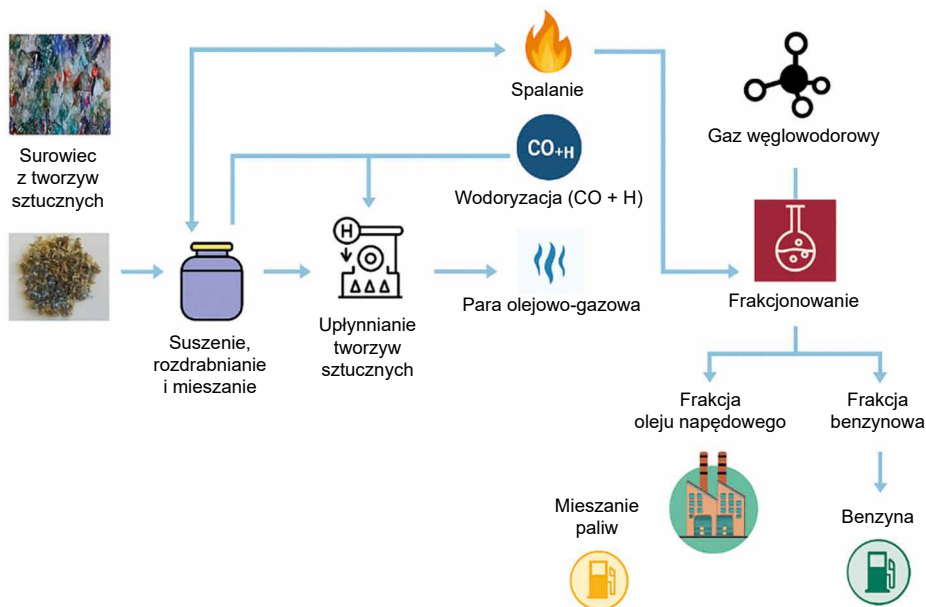
Tabela 3.2. Porównanie technologii recyklingu odpadów poliolefinowych w kontekście wytwarzania komponentów paliwowych (opracowanie na podstawie [62, 63, 67–71])

Kryterium	Recykling mechaniczny	Recykling energetyczny	Piroliza	Depolimeryzacja katalityczna	Hydrokraking
Zmiana struktury chemicznej	Nie	Tak (utlenianie)	Tak	Tak	Tak
Produkt główny	Granulat	Energia	Olej pirolityczny	Fracja ciekła+gaz	Fracje destylacyjne
Zakres temperatur [°C]	< 250	850–1100	400–600	350–500	300–450
Ciśnienie realizacji procesu	Atmosferyczne	Atmosferyczne	Atmosferyczne	Atmosferyczne / umiarkowane	Wysokie (10–20 MPa)
Zastosowanie katalizatora	Nie	Nie	Nie	Tak	Tak
Selektywność frakcji ciekłej	Nie dotyczy	Brak	Średnia	Wyższa	Wysoka
Stabilność chemiczna produktu	Nie dotyczy	Nie dotyczy	Ograniczona	Umiarkowana	Wysoka
Zawartość heteroatomów w produkcie	Zależna od wsadu	Wysoka	Zależna od wsadu	Częściowo kontrolowana	Redukowana w procesie
Konieczność dalszego oczyszczania produktów procesu zasadniczego	Nie dotyczy	Nie dotyczy	Wysoka	Wysoka	Umiarkowana
Złożoność instalacji	Niska	Średnia	Średnia	Średnia	Wysoka
Możliwość uzyskania komponentów ON	Brak	Brak	Tak (po stabilizacji)	Tak	Tak
Dojrzałość przemysłowa	Wysoka	Wysoka	Wysoka / rosnąca	Rosnąca	Wysoka (rafinerie)

do rozwiązań z zakresu termochemicznej konwersji odpadów poliolefinowych do frakcji węglowodorowych [65, 105].

Proces opiera się na termolizie prowadzonej w warunkach beztlenowych, przy ciśnieniu atmosferycznym z następnym etapem separacji, stabilizacji i oczyszczania frakcji ciekłej. W odróżnieniu od hydrokrakingu nie stosuje się podwyższonego ciśnienia ani zewnętrznego doprowadzania wodoru. W porównaniu z klasyczną pirolizą proces obejmuje dodatkowe operacje związane z kontrolą i doczyszczaniem produktu.

Schemat blokowy procesu przedstawiono na rysunku 3.5 [65].



Rys. 3.5. Schemat procesu od surowca do produktów paliwowych w technologii HT [65]

Proces obejmuje następujące zasadnicze operacje:

- 1) *Przygotowanie wsadu* – rozdrobnienie oraz wstępne oczyszczenie odpadów poliolefinowych (PP, PE, mieszaniny PA/PP/PE);
- 2) *Reaktor termolityczny* – rozkład makrocząsteczek w podwyższonej temperaturze (zakres kilkuset °C), w atmosferze beztlenowej;
- 3) *Separacja frakcyjna* – rozdział produktów na frakcję gazową, ciekłą oraz pozostałość stałą;
- 4) *Stabilizacja i oczyszczanie* – redukcja związków kwaśnych, siarkowych oraz innych zanieczyszczeń wpływających na stabilność i właściwości paliwowe produktu.

Warunki operacyjne dobierane są w zależności od składu wsadu oraz oczekiwanego zakresu frakcji produktowych [65]. Deklarowana wydajność frakcji ciekłej wynosi 83–90% masy wsadu, przy czym rzeczywista wartość zależy od jednorodności strumienia surowcowego.

Charakterystyka produktów

Produkty procesu obejmują:

- frakcję gazową, obejmującą węglowodory C_1 – C_4 , wykorzystywaną energetycznie na potrzeby własne instalacji;

- frakcję ciekłą, obejmującą węglowodory C_5 – C_{22} , stanowiącą główny produkt użytkowy;
- frakcję stałą, obejmującą przede wszystkim karbonizat oraz składniki mineralne, o niewielkim udziale masowym.

Zakres węglowodorowy frakcji ciekłej odpowiada destylatom lekkim i średnim, co umożliwi jej dalsze frakcjonowanie do zakresów benzynowych i ON. Po odpowiednim oczyszczeniu i stabilizacji parametry produktu mogą być dostosowane do wymagań norm PN-EN 590:2022-08 [18] dla ON oraz EN 228:2013-04+A1:2017-06 [33] dla benzyn silnikowych, przy zastosowaniu jako komponent mieszkankowy.

Frakcje ciekłe uzyskane w tej technologii stanowią w przeprowadzonych badaniach materiał badawczy określany dalej jako termolizaty.

Znaczenie technologii HT z punktu widzenia problematyki badawczej pracy

W odniesieniu do zestawienia technologii, przedstawionego w tabeli 3.2, proces HT zalicza się do grupy rozwiązań recyklingu chemicznego charakteryzujących się:

- możliwością przetwarzania mieszanin poliolefinowych;
- pracą przy ciśnieniu atmosferycznym;
- brakiem zastosowania wysokociśnieniowych układów wodorowych;
- uzyskiwaniem frakcji ciekłej wymagającej dalszego oczyszczenia przed wykorzystaniem paliwowym.

Technologia ta została przyjęta jako źródło frakcji porecyklingowych poddanych ocenie eksperymentalnej w rozdziałach 4–6, obejmującej analizę właściwości fizykochemicznych, procesu atomizacji oraz wybranych parametrów pracy silnika ZS.

Termolizaty PP/PE oraz PA/PP/PE wykorzystane w przeprowadzonych badaniach zostały pozyskane z instalacji demonstracyjnej technologii HT opracowanej przez Handerek Technologies Sp. z o.o. i dostarczone do badań w postaci frakcji ciekłych.

3.6. Porównanie technologii

W podrozdziałach 3.4–3.5 omówiono główne kierunki recyklingu odpadów polimerowych oraz scharakteryzowano technologię HT jako jedno z rozwiązań w obszarze konwersji termochemicznej. W celu uporządkowania przedstawionych

informacji oraz wskazania różnic pomiędzy analizowanymi metodami poniżej dokonano syntetycznego zestawienia ich parametrów procesowych, energetycznych i użytkowych.

Porównanie obejmuje cztery główne ścieżki zagospodarowania odpadów polimerowych: recykling mechaniczny, recykling chemiczny (w ujęciu klasycznym), recykling energetyczny oraz technologię HT jako wariant konwersji termochemicznej prowadzącej do wytworzenia frakcji ciekłych o potencjale paliwowym [61, 64, 66, 100, 106].

Zestawienie parametrów technicznych, energetycznych i środowiskowych przedstawione w tabelach 3.2 i 3.3 wskazuje, że spośród analizowanych metod jedynie technologie konwersji chemicznej umożliwiają uzyskanie frakcji ciekłych o potencjale paliwowym. Recykling mechaniczny prowadzi do odzysku materiałowego, natomiast recykling termiczny zapewnia odzysk energii, nie wytwarzając komponentów paliw destylacyjnych.

Różnice pomiędzy procesami chemicznymi dotyczą przede wszystkim warunków operacyjnych, złożoności instalacyjnej oraz zakresu koniecznego oczyszczenia produktu. Technologie wysokociśnieniowe zapewniają wysoki stopień konwersji i stabilności frakcji, lecz wymagają znacznych nakładów inwestycyjnych i infrastruktury procesowej. Rozwiązania prowadzone przy ciśnieniu atmosferycznym charakteryzują się mniejszą kapitałochłonnością i prostszą architekturą aparaturową przy zachowaniu możliwości wytwarzania frakcji węglowodorowych mieszczących się w zakresie destylacyjnym paliw ciekłych.

Kluczowym warunkiem dalszych analiz jest uzyskanie stabilnej i powtarzalnej frakcji ciekłej, która po odpowiednim oczyszczeniu może zostać włączona do strumienia paliw destylacyjnych przy zachowaniu wymagań jakościowych dla ON stosowanego w silnikach ZS.

3.7. Rola i potencjał produktów recyklingu w sektorze paliwowym

Produkty recyklingu chemicznego odpadów polimerowych – w szczególności termolizaty uzyskane z PE, PP/PE oraz mieszanin PA/PP/PE – po odpowiednim oczyszczeniu i frakcjonowaniu mogą być rozpatrywane jako surowce petrochemiczne lub komponenty mieszanin paliwowych [83, 90].

Możliwe kierunki ich wykorzystania obejmują [107]:

- dodatki do paliw destylacyjnych (ON, lekki olej opałowy);
- komponenty frakcji benzynowych;
- wsad do dalszych procesów rafineryjnych;
- surowiec do syntez chemicznych.

Tabela 3.3. Charakterystyka techniczna metod recyklingu
(opracowanie na podstawie: [61, 64, 66, 100, 106])

Kryterium	Recykling mechaniczny	Recykling chemiczny	Recykling termiczny	Technologia HT (Handerek Technologies)
Opis technologii	Mechaniczne rozdrabnianie, oczyszczanie i przetwarzanie tworzyw na granulaty (recykling mechaniczny)	Chemiczny rozkład polimerów do monomerów lub innych związków (recykling chemiczny)	Spalanie odpadów z odzyskiem ciepła i energii elektrycznej (recykling termiczny)	Termochemiczna konwersja odpadów poliolefinowych prowadzona przy ciśnieniu atmosferycznym, z etapami separacji, stabilizacji i oczyszczania frakcji ciekłej (technologia HT)
Wydajność odzysku [%]	70–85%	50–70%	80–95% (w formie energii)	65–80% (w formie frakcji C ₄ –C ₂₂)
Zużycie energii [MJ/kg odpadu]	1,0–3,0	5,0–10,0	2,5–4,5	3,5–6,0
Koszty inwestycyjne [mln EUR]	2–10	10–50 (wysokie koszty instalacji i katalizatorów)	15–40 (duże spalarnie z odzyskiem energii)	5–15 (średnioskalowe instalacje modułowe)
Koszty operacyjne [EUR/kg]	0,10–0,30	0,30–0,60	0,20–0,40	0,20–0,35
Jakość produktu końcowego	Granulaty o jakości zbliżonej do surowca pierwotnego (zależne od czystości)	Monomery i surowce chemiczne do nowych polimerów	Brak produktu wtórnego, energia zastępuje paliwa kopalne	Frakcje węglowodorowe C ₄ –C ₂₂ (olefiny, alkany, aromaty) o temperaturze wrzenia < 360 °C, zbliżone do paliw płynnych
Możliwości wdrożeniowe	Szeroko rozpowszechniony, prosta technologia	Technologie rozwijane, pilotażowe i komercyjne, wymagają czystych strumieni	Powszechne w dużych zakładach energetycznych	Technologia demonstracyjna, skalowalna, atrakcyjna dla małych i średnich zakładów petrochemicznych
Ślad węglowy w ujęciu cyklu życia [kg CO ₂ -eq/kg odpadu]	0,5–1,2	1,0–2,5	1,5–3,0	0,8–1,5 (niższy przy wykorzystaniu H ₂ z OZE)

Kluczowym zagadnieniem niniejszej monografii jest możliwość wykorzystania termolizatu jako dodatku porecyklingowego do ON stosowanego w silnikach ZS, przy zachowaniu zgodności z wymaganiami obowiązujących normy PN-EN 590:2022-08 [18].

Warunkiem aplikacyjnej przydatności frakcji ciekłej jest kontrola parametrów determinujących [18, 90]:

- proces wtrysku i atomizacji (lepkość, gęstość);
- przebieg spalania (liczba cetanowa);
- bezpieczeństwo eksploatacyjne (temperatura zapłonu);
- stabilność magazynową;
- zawartość zanieczyszczeń (siarka, chlor, metale).

Tabela 3.4. Właściwości fizykochemiczne wybranych produktów recyklingu w porównaniu z ON i benzyną (opracowanie na podstawie: [18, 63, 66, 108–110])

Parametr	ON	Benzyna	Recyklat PP/PE (mechaniczny)	Termolizat PP/PE (chemiczny)	Recyklat PE (mechaniczny)	Termolizat PE (chemiczny)
Gęstość [kg/m ³ , 15 °C]	820–860	720–770	1350–1380	1150–1250	900–950	850–900
Lepkość kinematyczna [mm ² /s, 40 °C]	2,0–4,5	0,4–0,8	0,05–0,1	0,2–0,5	0,3–0,8	0,3–0,7
Temperatura zapłonu [°C]	55–75	–40 do –10	240–270	220–250	180–220	180–210
Liczba cetanowa	45–55	–	20–30	25–35	15–25	20–30
Wartość opałowa netto [MJ/kg]	42–44	44–48	30–35	35–40	35–42	38–44
Zawartość siarki [ppm]	< 10	< 10	< 5	< 10	< 5	< 10
Zawartość węglowodorów aromatycznych [%]	10–30	30–50	0–5	5–10	0–5	5–10
Temperatura oddestylowania 90% obj. [°C]	350–370	180–220	270–320	280–350	280–340	290–360

Zestawienie (tabela 3.4) wskazuje, że termolizaty charakteryzują się parametrami zbliżonymi do frakcji paliwowych, jednak ich właściwości – w szczególności liczba cetanowa, profil destylacyjny oraz stabilność – mogą odbiegać od wymagań paliwa bazowego.

Oznacza to, że zastosowanie frakcji porecyklingowych wymaga:

- stabilizacji i oczyszczania produktu;
- kontroli udziału dodatku w mieszaninie;
- weryfikacji wpływu na proces atomizacji i parametry pracy silnika ZS.

Potencjał paliwowy termolizatów nie wynika wyłącznie z ich wartości opałowej, lecz z możliwości włączenia ich w sposób kontrolowany do paliwa destylacyjnego przy zachowaniu wymagań normatywnych.

3.8. Wnioski technologiczne i założenia do dalszych badań

Przeprowadzona analiza technologii zagospodarowania odpadów polimerowych wykazała, że wyłącznie procesy konwersji chemicznej umożliwiają wytworzenie ciekłych frakcji węglowodorowych o potencjale zastosowania paliwego. Recykling mechaniczny oraz energetyczny pełnią istotną rolę w systemie gospodarowania odpadami, jednak nie prowadzą do uzyskania komponentów możliwych do bezpośredniej integracji z paliwami destylacyjnymi.

Ocena technologii chemicznych została przeprowadzona z uwzględnieniem następujących kryteriów: zakres destylacyjny produktu, stabilność frakcji ciekłej, wymagania procesowe (ciśnienie, obecność wodoru, katalizatory), możliwość przetwarzania mieszanin poliolefinowych oraz potencjał integracji z istniejącą infrastrukturą paliwową.

W świetle przyjętych kryteriów technologia HT umożliwia uzyskanie frakcji ciekłej w zakresie destylacyjnym odpowiadającym paliwom lekkim i średnim, przy pracy w warunkach ciśnienia atmosferycznego oraz bez konieczności stosowania wysokociśnieniowych układów wodorowych. Ograniczona złożoność aparaturowa oraz dostępność produktu w skali umożliwiającej realizację badań eksperymentalnych stanowiły podstawę wyboru tej technologii jako źródła dodatków porecyklingowych analizowanych w przeprowadzonych badaniach.

Dalsze rozdziały obejmują ocenę właściwości fizykochemicznych mieszanin z udziałem termolizatów, analizę procesu atomizacji oraz badania pracy silnika ZS w zakresie wymagań normy PN-EN 590:2022-08 [18].

3.9. Uwarunkowania normatywne i jakościowe dla dodatków porecyklingowych stosowanych jako komponenty do ON

Zastosowanie dodatków porecyklingowych jako komponentów do ON wymaga spełnienia wymagań jakościowych określonych w normie PN-EN 590:2022-08 [18]. Norma ta definiuje parametry fizykochemiczne paliwa przeznaczonego

do stosowania w silniku ZS, determinujące poprawność pracy układu wtryskowego, stabilność spalania, trwałość elementów precyzyjnych oraz bezpieczeństwo magazynowania i dystrybucji [111–114].

Dodatek porecyklingowy (termolizat) nie stanowi paliwa normowego jako produkt samodzielny. Może być stosowany wyłącznie jako komponent mieszanekowy pod warunkiem, że mieszanina końcowa spełnia wszystkie wymagania PN-EN 590:2022-08 [18]. Oznacza to, że ocenie podlega nie tylko jakość samego dodatku, lecz przede wszystkim jego wpływ na parametry paliwa bazowego po zmieszaniu.

Wyniki badań przedstawione w rozdziałach 4–6 wskazują, że istotne są parametry normowe bezpośrednio wpływające na przebieg wtrysku, atomizacji oraz spalania w silniku ZS. Do najbardziej wrażliwych należą: gęstość, lepkość kinematyczna, liczba cetanowa, temperatura zapłonu oraz stabilność oksydacyjna [115, 116]. Wpływ dodatku na te wielkości determinuje zarówno zgodność normatywną, jak i charakterystykę eksploatacyjną mieszaniny.

W tabeli 3.5 zestawiono wybrane wymagania normy PN-EN 590:2022-08 [18], istotne przy ocenie możliwości stosowania dodatków porecyklingowych jako komponentów do ON.

Tabela 3.5. Wybrane wymagania PN-EN 590:2022-08 [18] istotne przy stosowaniu dodatków porecyklingowych

Parametr	Wymaganie normowe	Znaczenie techniczne przy stosowaniu dodatku
Gęstość (15 °C)	820–845 kg/m ³	Wpływa na dawkę paliwa i charakterystykę wtrysku
Lepkość kinematyczna (40 °C)	2,0–4,5 mm ² /s	Krytyczna dla smarności i procesu atomizacji
Temperatura zapłonu	≥ 55 °C	Bezpieczeństwo magazynowania i transportu
Liczba cetanowa	≥ 51	Stabilność zapłonu i przebieg spalania
Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP)	wg klasy klimatycznej	Praca w warunkach niskotemperaturowych
Stabilność oksydacyjna	≥ 20 h	Odporność na degradację podczas magazynowania
Zawartość siarki	≤ 10 mg/kg	Ochrona układów oczyszczania spalin
Zawartość wody	≤ 200 mg/kg	Ochrona elementów precyzyjnych układu paliwowego

Analiza wymagań normowych wskazuje, że w przypadku frakcji uzyskanych w procesach termochemicznych potencjalne odchylenia mogą dotyczyć przede wszystkim:

- obniżenia temperatury zapłonu w wyniku obecności frakcji lekkich;
- zmiany lepkości i gęstości w zależności od zakresu destylacyjnego produktu;

- obniżenia liczby cetanowej przy zwiększonym udziale struktur aromatycznych lub nienasyconych;
- ograniczonej stabilności oksydacyjnej w przypadku obecności reaktywnych węglowodorów.

Parametry takie jak zawartość siarki, chloru oraz metali śladowych zależą bezpośrednio od jakości wsadu i skuteczności oczyszczania frakcji ciekłej. Ich nadmierna zawartość może prowadzić do przyspieszonego zużycia elementów układu paliwowego oraz układów oczyszczania spalin.

Dodatek porecyklingowy może być uznany za dopuszczalny komponent do ON, jeżeli po zmieszaniu z paliwem bazowym nie powoduje przekroczenia wartości granicznych określonych w PN-EN 590:2022-08 [18], nie pogarsza parametrów istotnych dla procesu wtrysku i atomizacji, zachowuje stabilność fizykochemiczną podczas magazynowania oraz nie oddziałuje niekorzystnie na materiały układu paliwowego.

W praktyce oznacza to konieczność określenia maksymalnego dopuszczalnego udziału objętościowego dodatku, przy którym mieszanina zachowuje zgodność normatywną oraz właściwości użytkowe wymagane w silniku ZS. Weryfikacja tych warunków stanowi przedmiot analiz przedstawionych w rozdziałach 4–6, a wymienione parametry są bezpośrednim kryterium oceny mieszanin analizowanych w rozdziale 5.

Przedstawiona charakterystyka odpadów polimerowych oraz technologii ich konwersji stanowi podstawę doboru materiału badawczego wykorzystanego w badaniach. W kolejnym rozdziale przedstawiono metodykę badań, obejmującą przygotowanie mieszanin paliwowych, opis stanowiska badawczego oraz program eksperymentów.

4. METODYKA BADAŃ

Badania eksperymentalne przeprowadzono w celu weryfikacji wpływu dodatków porecyklingowych na właściwości paliwa, proces atomizacji oraz wybrane parametry pracy silnika ZS.

4.1. Przedmiot badań i przygotowanie mieszanin paliwowych

W badaniach wykorzystano ON spełniający wymagania normy PN-EN 590:2022-08 [18] jako paliwo bazowe. Do jego modyfikacji zastosowano ciekłe termolizaty otrzymane w procesie termochemicznej konwersji odpadów polimerowych. Analizowane dodatki porecyklingowe obejmowały termolizaty uzyskane z PP/PE oraz z PA/PP/PE.

W celu oceny wpływu udziału dodatku porecyklingowego na właściwości paliwa przygotowano mieszaniny ON z dodatkiem termolizatów w zróżnicowanym zakresie udziałów objętościowych. Zastosowanie kilku poziomów stężenia termolizatu umożliwiło analizę zmian właściwości fizykochemicznych paliwa oraz identyfikację zakresu udziałów zapewniających zachowanie wymaganych parametrów użytkowych mieszanin.

Przygotowane mieszaniny poddano następnie analizie właściwości fizykochemicznych obejmującej między innymi oznaczenie gęstości, lepkości kinematycznej, temperatur charakterystycznych oraz wybranych parametrów istotnych z punktu widzenia wymagań normy PN-EN 590:2022-08 [18]. Uzyskane wyniki stanowiły podstawę do dalszych analiz dotyczących procesu atomizacji paliwa oraz wpływu badanych mieszanin na parametry pracy silnika o zapłonie samoczynnym.

W dalszych etapach badań szczególną uwagę poświęcono mieszaninom zawierającym 7% termolizatów. Wariant ten przyjęto jako poziom referencyjny do analiz porównawczych procesu atomizacji paliwa oraz badań stanowiskowych silnika ZS. Wybór tej wartości wynikał z analizy wyników badań wstępnych oraz z oceny zgodności normatywnej badanych mieszanin paliwowych.

Przygotowanie mieszanin realizowano w warunkach laboratoryjnych poprzez objętościowe dozowanie składników oraz ich intensywne mieszanie w celu uzyskania jednorodnej struktury paliwa. Każdą mieszaninę przygotowywano

bezpośrednio przed wykonaniem badań, co ograniczało wpływ długotrwałego magazynowania na wyniki analiz.

Przyjęty sposób przygotowania próbek paliwa zapewniał powtarzalność badań oraz umożliwił porównanie właściwości paliwowych, atomizacyjnych i eksploatacyjnych mieszanin zawierających termolizaty.

Przygotowanie mieszanin ON z termolizatami PP/PE oraz PA/PP/PE

W badaniach laboratoryjnych zastosowano ciekłe dodatki porecyklingowe (termolizaty) otrzymane w procesach recyklingu chemicznego odpadów polimerowych typu PP/PE oraz PA/PP/PE. Surowce odpadowe przed procesem termolizy poddano wstępnemu oczyszczaniu mechanicznemu, osuszeniu oraz rozdrobieniu, co zapewniło jednorodność wsadu i stabilny przebieg procesu technologicznego.

Proces termolizy prowadzono w warunkach ciśnienia atmosferycznego, w reaktorze wsadowym z wypełnieniem pierścieniowym, zgodnie z technologią opracowaną przez Handerek Technologies. Uzyskane produkty ciekłe poddano następnie procesowi hydrorafinacji w celu poprawy ich stabilności chemicznej oraz ograniczenia zawartości związków reaktywnych. Po etapie oczyszczania frakcje ciekłe filtrowano i destylowano, wydzielając frakcję odpowiadającą zakresowi destylacyjnemu ON, przeznaczoną do dalszych badań paliwowych.

Zakres udziału termolizatów PP/PE i PA/PP/PE ustalono na poziomie od 0% do 20% objętościowo, przygotowując mieszaniny oddzielnie dla każdego rodzaju dodatku. Przyjęte wartości 0%, 3%, 5%, 7%, 10% oraz 20% dobrano tak, aby ocenić wpływ dodatku zarówno przy niskich stężeniach, istotnych z punktu widzenia praktycznego zastosowania, jak i przy wyższych udziałach, pozwalających określić granice dopuszczalnego udziału komponentu porecyklingowego w ON. Taki dobór umożliwił analizę zmian właściwości paliwowych mieszanin oraz wskazanie udziałów zapewniających zachowanie wymaganych właściwości użytkowych.

Przygotowanie próbek polegało na odważeniu odpowiednich ilości paliwa bazowego i termolizatów zgodnie z założonym udziałem objętościowym, homogenizacji mieszanin w homogenizatorze laboratoryjnym oraz sezonowaniu próbek przez 48 godzin w temperaturze 20 °C, w warunkach ograniczonego dostępu światła. Takie postępowanie zapewniło jednorodność mieszanin oraz stabilizację ich właściwości przed wykonaniem badań.

Dla przygotowanych próbek oznaczano wybrane parametry fizykochemiczne istotne dla zasilania silników ZS, obejmujące m.in. gęstość, lepkość kinematyczną, pochodną liczby cetanowej, temperaturę zapłonu oraz charakterystykę destylacyjną, zgodnie z obowiązującymi normami badawczymi. Dobór zakresu parametrów oraz liczby powtórzeń pomiarów był podyktowany ich znaczeniem

eksploatacyjnym oraz zapewnieniem odpowiedniej dokładności i powtarzalności wyników przy zachowaniu racjonalnej organizacji procesu badawczego.

W badaniach właściwości fizykochemicznych analizowano mieszaniny ON z dodatkiem termolizatów w zakresie 0–20%, co pozwoliło określić kierunek zmian podstawowych parametrów paliwowych wraz ze wzrostem udziału dodatku. Na podstawie analizy łącznej wyników fizykochemicznych, atomizacyjnych i eksploatacyjnych jako poziom referencyjny dla dalszej interpretacji przyjęto udział 7% objętościowo. Oznacza to, że zakres 0–20% stanowił zakres badawczy, natomiast 7% vv. zidentyfikowano jako wariant optymalny w badanym układzie, zapewniający najlepszy kompromis pomiędzy zgodnością normatywną, stabilnością mieszanin oraz poprawnością procesu rozpylania i pracy silnika ZS.

4.2. Obiekt badań

Obiektem badań był silnik ZS ANDORIA 4CTi90–1BE6 (dane silnika przedstawia tabela 4.1), czterosuwowy, czterocylindrowy, wyposażony w wirową komorę spalania typu Ricardo Comet Mark V. Silnik ten znajduje zastosowanie m.in. na małych jednostkach rybackich oraz w zespołach napędowych, w których możliwe jest wykorzystanie paliw alternatywnych bez konieczności wprowadzania istotnych zmian konstrukcyjnych układu spalania i zasilania.

Tabela 4.1. Podstawowe dane techniczne silnika badawczego (opracowanie na podstawie [117])

Parametr	Opis / Wartość	Jednostka
Model silnika	Andoria 4CTi90–1BE6	–
Typ silnika	ZS, czterosuwowy, turbodoładowany	–
Liczba cylindrów	4	–
Układ spalania	komora wirowa Ricardo Comet Mark V	–
Pojemność skokowa	2417	cm ³
Średnica cylindra	90	mm
Skok tłoka	95	mm
Stopień sprężania	21,1	–
Moc maksymalna	66	kW
Prędkość przy mocy maksymalnej	4000	min ⁻¹
Maksymalny moment obrotowy	202	Nm
Prędkość przy maks. momencie	2200	min ⁻¹
Zakres prędkości badawczych	1000–4000	min ⁻¹
Układ obciążenia	hamownia AVL Dynoperform 160	–

Dobór obiektu badań był podyktowany jego reprezentatywnością dla szerokiej grupy silników ZS eksploatowanych w praktyce oraz możliwością prowadzenia badań stanowiskowych w warunkach kontrolowanych. Zastosowany silnik umożliwiał ocenę wpływu zmian właściwości paliwa na proces wtrysku, rozpylania oraz podstawowe parametry użytkowe jednostki napędowej.

Podstawowe dane techniczne silnika ANDORIA 4CTi90–1BE6, w tym parametry geometryczne, znamionowe, warunki otoczenia, zastosowane metody pomiarowe oraz charakterystyki eksploatacyjne, zestawiono w tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Warunki i parametry badań silnikowych – zestawienie (opracowanie na podstawie [118])

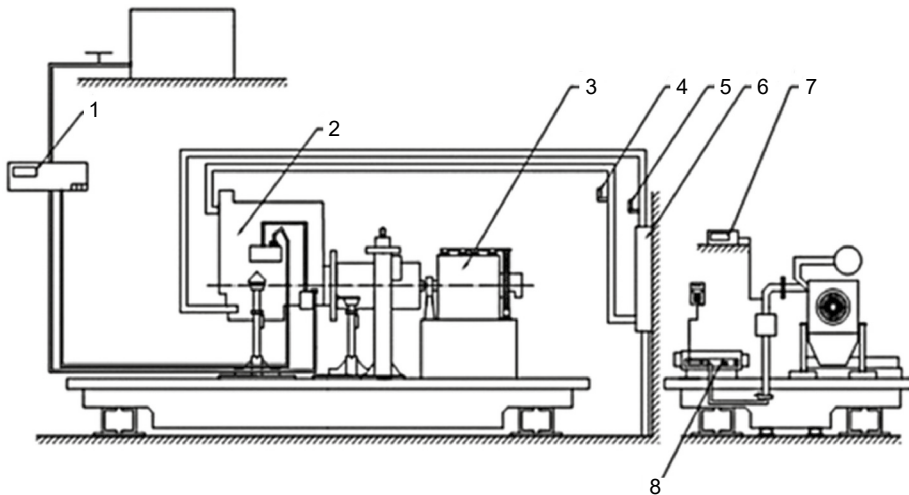
Parametr	Wartość / Zakres	Jednostka	Uwagi
Model silnika	Andoria 4CTi90–1BE6	–	4-cyl, turbodoładowany, Euro 3
Pojemność skokowa	2417	cm ³	
Moc maksymalna	66	kW	przy 4000 min ⁻¹
Maks. moment obrotowy	202	Nm	przy 2200 min ⁻¹
Zakres badawczej prędkości obrotowej	1000–4000	min ⁻¹	co 500 min ⁻¹
Paliwo	ON, ON+7% PP/PE, ON+7% PA/PP/PE	–	zgodne z PN-EN 590:2022-08 [18]
Temperatura otoczenia	23±5	°C	
Wilgotność powietrza	40–60	%	
Ciśnienie atmosferyczne	99–101	kPa	
Metoda pomiaru mocy na wale	hamownia silnikowa	–	hamulec Dynoperform 160
Metoda pomiaru emisji	analizator gazowy NDIR	–	Testo 350 MARITIME V2
Testowany cykl	cykle ISO 8178 / stacjonarny	–	punkty stacjonarne 1000–4000 rpm
Liczba powtórzeń	5	–	każde paliwo, każdy punkt
Temperatura chłodziwa	80±3	°C	utrzymanie podczas testów
Zadymienie spalin	0–100	%	dymomierz MDO 2

4.3. Stanowisko badawcze

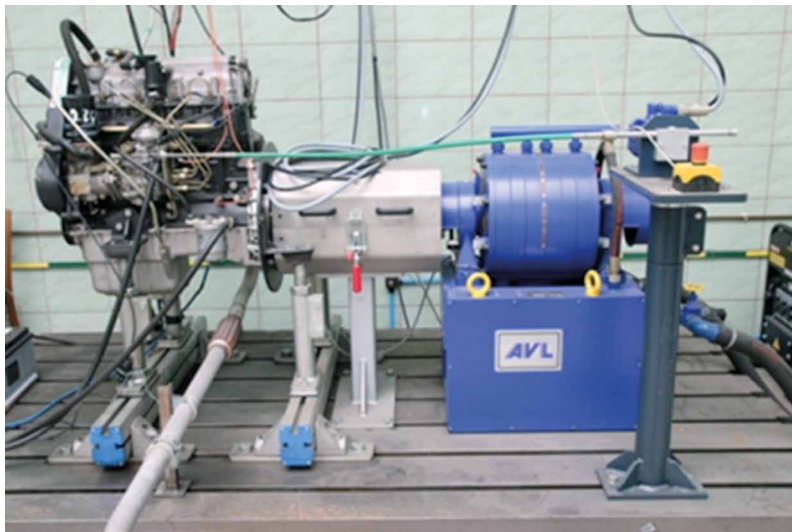
Badania silnikowe przeprowadzono na stanowisku hamownianym wyposażonym w hamulec elektrowirowy AVL Dynoperform 160, umożliwiający płynną regulację obciążenia silnika w całym zakresie prędkości obrotowych. Stanowisko umożliwiało stabilizację warunków cieplnych i obciążeniowych oraz ciągłą rejestrację podstawowych parametrów pracy silnika.

Pomiar zużycia paliwa realizowano przy użyciu miernicy AUTOMEX AMX 212F, natomiast skład spalin analizowano z wykorzystaniem analizatora Testo 350 MARITIME V2 oraz dymomierza MDO 2.

Schemat stanowiska badawczego oraz jego widok przedstawiono na rysunkach 4.1 i 4.2.



Rys. 4.1. Schemat stanowiska badawczego [118]: 1 – miernica AMX212F, 2 – silnik 4CTi90, 3 – hamulec Dynoperform 160, 4 – termometr cieczy chłodzącej, 5 – termometr cieczy chłodzącej, 6 – zbiornik cieczy chłodzącej, 7 – miernik temperatury spalin, 8 – dymomierz MDO 2 z pulpitem sterującym



Rys. 4.2. Stanowisko badawcze [119]

Badania prowadzono w warunkach stacjonarnych, przy ustalonych punktach pracy silnika, co umożliwiło jednoznaczną ocenę wpływu właściwości paliwa na parametry pracy silnika ZS oraz bezpośrednie porównanie wyników uzyskanych dla paliwa referencyjnego i mieszanin zawierających termolizaty.

Układ pomiarowy obejmował następujące elementy:

- 1) analizator spalin Testo 350 MARITIME V2 [120] umożliwiający pomiar:
 - temperatury spalin w zakresie od -40 do 1000 °C;
 - stężenia O_2 w zakresie $0-25\%$;
 - stężenia CO w zakresie $0-3000$ ppm;
 - stężenia NO_2 w zakresie $0-500$ ppm;
 - stężenia CO_2 w zakresie $0-40\%$,
- 2) dymomierz MDO 2 [121], pracujący w oparciu o metodę fotometrii absorpcyjnej, wyposażony w procesor Hitachi H8/532 z pamięcią Flash EPROM, przeznaczony do pomiaru zadymienia w zakresie $0-100\%$, współczynnik absorpcji wynosił 0 m^{-1} ;
- 3) układ stabilizacji temperatury cieczy chłodzącej i paliwa podczas prowadzenia badań;
- 4) układ pomiaru zużycia paliwa, składający się z wagi oraz przepływomierza, o dokładności pomiaru $\pm 0,1\%$;
- 5) miernica zużycia paliwa AUTOMEX AMX 212F [122], charakteryzująca się:
 - minimalnym natężeniem przepływu na poziomie $0,2\text{ g/s}$;
 - minimalną dokładnością pomiaru równą $0,2\%$;
 - częstotliwością próbkowania $19,2\text{ Hz}$;
 - ilością paliwa w miernicy wynoszącą 900 g ;
- 6) system rejestracji i analizy danych obejmujący oprogramowanie do obsługi stanowiska oraz możliwość zapisu surowych danych.

W pracy nie prowadzono bezpośrednich pomiarów emisji cząstek stałych (PM, PN). Ocena potencjalnego wpływu badanych mieszanin paliwowych na tworzenie cząstek została przeprowadzona w sposób pośredni, na podstawie analizy zadymienia spalin oraz parametrów procesu rozpylania paliwa.

4.4. Aparatura badawcza

Badania właściwości fizykochemicznych paliw prowadzono z wykorzystaniem aparatury pomiarowej zgodnej z obowiązującymi normami badawczymi. Wykorzystano m.in. gęstościomierz DMA 4500 (Anton Paar), wiskozymetry

kapilarne Cannon–Fenske, aparaturę do wyznaczania liczby cetanowej oraz urządzenia do oceny smarności metodą HFRR. Zestawienie aparatury badawczej wraz z odniesieniami normatywnymi przedstawiono w tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Zestawienie aparatury badawczej oraz odniesień normatywnych stosowanych w badaniach właściwości fizykochemicznych paliw

Lp.	Parametr	Urządzenie	Aparat (model)	Producent	Norma / odniesienie
1	Gęstość	gęstościomierz	DMA 4500	Anton Paar	PN-EN ISO 12185 [123]
2	Lepkość kinematyczna	wiskozymetr kapilarny z łaźnią	BS 188, TV 2000	Cannon–Fenske Techlab Systems	PN-EN ISO 3104 [124]
3	Liczba cetanowa	aparat do określenia liczby cetanowej (metoda pośrednia)	Cetane ID 510	PAC	ASTM D7668 [125]
4	Temperatura zapłonu	aparat do badania temperatury zapłonu	PM SEMI – Pensky–Martens	Herzog	PN-EN ISO 2719 [126]
5	Temperatura zablokowania zimnego filtra paliwa	tester blokady zimnego filtra	FPP 5Gs	PAC	PN-EN 116:2015 [127]
6	Zawartość siarki	analizator siarki	Horiba	Horiba	ASTM D4294-21 [128]
7	Zawartość metali ciężkich	spektrometr iskrowy	Spectroil M	Spectro Scientific	ASTM D6595-17 [129]
8	Skład frakcyjny	aparat do oznaczania składu frakcyjnego produktów naftowych metodą destylacji normalnej	OptiDist	PAC	ASTM D86-22 [130]
9	Smarność	aparat do oceny smarności olejów napędowych	HFRR	PCS Instruments	ASTM D6079 / EN ISO 12156-1 [131]
10	Wartość opałowa	kalorymtr isoperboliczny	6200	PARR	PN-ISO 1716:2008 [132]
11	Temperatura płynięcia i temperatura mętnienia	aparat do oznaczania temperatury płynięcia i mętnienia	CPP 5GS	PAC	ASTM D2500 / D97 [133]
12	Zawartość wody	analizator zawartości wody	831 KF	Metrohm	ASTM D6304-21 [134]
13	Charakterystyka rozpylenia	analizator strugi	Spraytec	Malvern	ISO 13320:2020 [135]

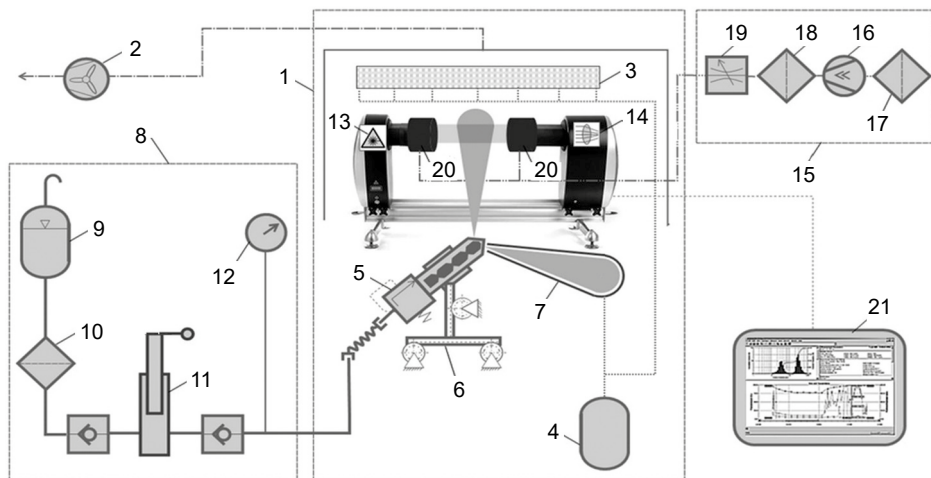
Tabela 4.3. (cd.)

Lp.	Parametr	Urządzenie	Aparat (model)	Producent	Norma / odniesienie
14	Atomizacja paliwa	Wtryskiwacz wysokociśnieniowy do atomizacji	VA42S390	Andoria	–
15	Ciśnienie w układzie atomizacji	Pompa paliwowa stanowiska atomizacji	układ pomiarowy stanowiska	PWR 21	–
16	Moc, moment, zużycie paliwa	Silnik badawczy	4CTi90-1BE6	Andoria	PN-ISO 3046:2003 [136]
17	Moment obrotowy	Hamownia silnikowa	Dynoperform 160	AVL	PN-ISO 15550:2004 [137]
18	Jednostkowe zużycie paliwa	Miernik zużycia paliwa	AMX-212F	AUTOMEX	brak normy (urządzenie przepływowe)
19	Skład spalin (NO _x , CO, CO ₂ , O ₂)	Analizator spalin	Testo 350 Maritime V2	Testo	MARPOL Annex VI (pomiar NO _x /CO/CO ₂) [138]
20	Zadymienie spalin	Dymomierz	MDO-2	Elektronika	PN-ISO 10054:1998 [139]
21	Stabilność temperaturowa próbek	Termostaty, komory temperaturowe	zestawy laboratoryjne	brak danych	–
22	Stabilność oksydacyjna	Spektrofotometr (starzenie)	system UV/Vis	brak danych	ISO 13803:2014 [140] (pośrednio)

Badania procesu atomizacji i rozpylania paliwa przeprowadzono na stanowisku wyposażonym w analizator Malvern Spraytec, umożliwiający laserową analizę rozkładu wielkości kropli paliwa. Stanowisko to, przedstawione na rysunku 4.3, umożliwiało rejestrację parametrów D_{10} , D_{32} (średnica Sautera) oraz D_{43} w warunkach odwzorowujących pracę wtryskiwaczy stosowanych w silnikach ZS.

Stanowisko przedstawione na rysunku 4.3 składa się z zasadniczych elementów:

- komory pomiarowej;
- wysokociśnieniowego wtryskiwacza paliwa (ciśnienie 70–150 MPa);
- pompy paliwowej o regulowanej wydajności i dokładności $\pm 1\%$;
- układu pomiarowego Malvern Spraytec do analizy rozkładu wielkości kropli metodą dyfrakcji laserowej, wyposażonego w źródło laserowe ($\lambda = 633 \text{ nm}$), detektor fotodiodowy o wysokiej rozdzielczości oraz system rejestracji i analizy danych.



Rys. 4.3. Schemat stanowiska do badań rozpylania paliw (Malvern Spraytec) [4]: 1 – komora manipulacyjna wyciągu, 2 – wentylator mechaniczny, 3 – absorber strumienia, 4 – zbiornik wycieków paliwa, 5 – wtryskiwacz, 6 – statyw z regulacją kąta i odległości rozpylacza względem osi pomiarowej, 7 – deflektory odprowadzające nieobserwowane strumienie do zbiornika wycieków, 8 – układ zasilania, 9 – zbiornik paliwa, 10 – filtr paliwa, 11 – urządzenie do testowania wtryskiwaczy typu PRW 2M, 12 – manometr (początek wtrysku paliwa), 13 – źródło promieniowania laserowego, 14 – fotodetektor (detekcja efektów rozpylania / rozpraszania), 15 – okablowanie / połączenie sygnałowe do systemu akwizycji danych, 16 – optyka skupiająca, 17 – laserowy układ pomiarowy (tor optyczny), 18 – przetwornik sygnału optycznego, 19 – filtr optyczny, 20 – wiązka pomiarowa (promień lasera przechodzący przez rozpylany strumień), 21 – komputer / system akwizycji i analizy danych z Spraytec Software

4.5. Program badań

Program badań obejmował trzy zasadnicze etapy:

- 1) badania właściwości fizykochemicznych mieszanin paliwowych;
- 2) badania procesu atomizacji i rozpylania paliwa;
- 3) badania silnikowe w warunkach stacjonarnych.

Badania paliwowe realizowano dla mieszanin o zróżnicowanym udziale termolizatów PP/PE i PA/PP/PE, co umożliwiło ocenę wpływu stężenia dodatku na zmiany właściwości fizykochemicznych paliwa.

Testowano:

- ON (paliwo referencyjne spełniające normę PN-EN 590:2022-08 [18]);
- ON+7% PP/PE (termolizat z recyklingu polipropylenu i polietylenu);
- ON+7% PA/PP/PE (termolizat z recyklingu poliamidu, polipropylenu i polietylenu).

Do badań atomizacji i testów stanowiskowych wytypowano warianty zawierające 7% objętościowo termolizatów jako najbardziej korzystne w świetle wyników części paliwowej.

Każdą mieszankę przygotowano w skali 10 litrów, mieszano 30 minut w mieszalniku laboratoryjnym, sezonowano 24 h, badano świeżą oraz po 6 miesiącach magazynowania.

Przed testami każda próbka była homogenizowana.

Badania atomizacji prowadzono dla wybranych wariantów paliwowych, koncentrując się na mieszaninach zawierających 7% objętościowo termolizatów, przyjętych jako warianty referencyjne w badanym układzie. Każda próbka była kondycjonowana (min. 24 h w temp. 20 °C), następnie testowana bezpośrednio oraz po magazynowaniu przez 6 miesięcy.

Ciśnienie wtrysku ustawiano na 30 MPa (parametry porównawcze), temperaturę paliwa utrzymywano w warunkach laboratoryjnych / otoczenia.

Każdą serię pomiarów przeprowadzono w pięciu powtórzeniach w celu oceny powtarzalności wyników i ograniczenia wpływu błędów przypadkowych.

Badania obejmowały:

- wtrysk paliwa do komory pomiarowej, rejestracja rozkładu kropli w czasie rzeczywistym;
- pomiary obejmowały rejestrację D_{10} , D_{32} , D_{43} ;
- analiza histogramów rozkładu wielkości kropli.

Celem badań było:

- ocena wpływu dodatku 7% termolizatu PP/PE i PA/PP/PE na proces atomizacji i rozpylania paliwa w układzie wysokociśnieniowym;
- porównanie jakości rozpylania ON i mieszanin ON+7% PP/PE oraz ON+7% PA/PP/PE w warunkach laboratoryjnych;
- ocena przydatności dodatków termolizatu PP/PE oraz PA/PP/PE pod kątem praktycznego zastosowania w silnikach ZS.

Zakres badań obejmował:

- pomiary rozkładu wielkości kropli (D_{10} – średnia arytmetyczna, D_{32} – średnica Sautera, D_{43} – średnia objętościowa);
- identyfikację różnic jakościowych w zachowaniu strugi paliwowej w funkcji zmiany właściwości fizykochemicznych mieszanin;
- interpretację obserwowanych zmian w rozkładzie wielkości kropli w powiązaniu z właściwościami fizykochemicznymi mieszanin paliwowych.

Badania silnikowe realizowano w ustalonych punktach pracy silnika, przy stabilnych warunkach cieplnych i obciążeniowych. Dobór punktów pomiarowych umożliwił porównanie parametrów pracy silnika zasilanego paliwem referencyjnym oraz mieszaninami zawierającymi termolizaty PP/PE oraz PA/PP/PE.

Badania prowadzono dla każdego wariantu paliwowego (ON, ON+7% PP/PE oraz ON+7% PA/PP/PE) w punktach charakterystyki obciążeniowej odpowiadających stacjonarnemu cyklowi ISO 8178 [141]. Dobór punktów pomiarowych w badaniach silnikowych oparto na założeniu zapewnienia reprezentatywnej oceny pracy silnika w całym użytecznym zakresie jego eksploatacji. Przyjęto siedem ustalonych punktów pracy odpowiadających stacjonarnej charakterystyce obciążeniowej silnika. Taki układ punktów umożliwił objęcie warunków od biegu jałowego do obciążeń zbliżonych do pełnego obciążenia. Pozwoliło to na ocenę wpływu badanych mieszanin paliwowych w warunkach małego, średniego i dużego obciążenia, a więc w obszarach pracy różniących się przebiegiem spalania, temperaturą spalin, zużyciem paliwa oraz składem spalin. Przyjęta liczba i rozmieszczenie punktów pomiarowych stanowiły kompromis pomiędzy reprezentatywnością charakterystyki silnika, powtarzalnością pomiarów oraz możliwością utrzymania stabilnych warunków cieplnych i obciążeniowych dla wszystkich porównywanych paliw. Przyjęty układ punktów pomiarowych umożliwił porównanie paliwa referencyjnego ON oraz mieszanin ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE przy zachowaniu identycznej procedury badawczej.

Pomiary wykonano w następujących punktach pracy silnika:

- jałowy (1000 min^{-1});
- 38% obciążenia (1500 min^{-1});
- 58% obciążenia (2000 min^{-1});
- 70% obciążenia (2500 min^{-1});
- 83% obciążenia (3000 min^{-1});
- 92% obciążenia (3500 min^{-1});
- 100% obciążenia (4000 min^{-1}).

W każdym punkcie zarejestrowano:

- moc (kW), moment (Nm);
- godzinowe zużycie paliwa (g/s);
- temperaturę spalin ($^{\circ}\text{C}$);
- zadymienie k (m^{-1});
- stężenia NO_x , CO, CO_2 i O_2 .

Przed pomiarem dokonywano kalibracji lub sprawdzenia działania urządzeń pomiarowych.

Rozpoczęcie procedury badawczej obejmowało uruchomienie silnika i jego pracę na biegu jałowym z włączonym układem ON, aż do uzyskania parametrów roboczych oleju smarowego (55°C) oraz temperatury wody chłodzącej (55°C).

Następnie badania były przeprowadzane przy ustalonych (7 wartościach) prędkościach obrotowych silnika i przy obciążeniu go hamulcem elektrowirowym firmy AVL Dynoperform 160 pozwalającym na płynną regulację wartości obciążenia. Badania prowadzono w czasie 3 min dla każdego punktu pomiarowego.

Po osiągnięciu stałych parametrów pracy silnika na danym obciążeniu sczytywane były założone w planie eksperymentu wartości parametrów. Pomiarów przeprowadzono 5 razy dla każdego punktu pomiarowego, wyznaczając średnią i odchylenie standardowe. Łącznie zebrano ponad 300 indywidualnych punktów danych dla każdej mieszanki.

Przyjęty program badań umożliwia ocenę wpływu dodatków porecyklingowych w układzie zależności obejmującym właściwości fizykochemiczne paliwa, parametry procesu atomizacji oraz eksploatacyjną odpowiedź silnika ZS.

5. BADANIA PALIW Z DODATKAMI PORECYKLINGOWYMI

5.1. Charakterystyka fizykochemiczna paliw z dodatkami porecyklingowymi PP/PE oraz PA/PP/PE

Ocena właściwości fizykochemicznych mieszanin stanowi pierwszy etap weryfikacji ich przydatności jako dodatków do ON. Parametry te determinują przebieg wtrysku i atomizacji, a pośrednio także warunki pracy silnika ZS [142, 143]. Z tego względu ich analiza jest niezbędna zarówno dla spełnienia wymagań normatywnych, jak i bezpieczeństwa eksploatacyjnego mieszanin paliwowych PN-EN 590:2022-08 [18].

W przeprowadzonych badaniach analizie poddano mieszaniny ON z dodatkami porecyklingowymi pochodzącymi z odpadów polimerowych polipropylenu i polietylenu (PP/PE) oraz mieszanin poliamidu, polipropylenu i polietylenu (PA/PP/PE). Wybór tych strumieni odpadowych jest uzasadniony ich dominującym udziałem w strukturze odpadów polimerowych w Europie, względnie jednorodnym składem chemicznym poliolefin oraz potencjałem do uzyskania frakcji ciełych o właściwościach zbliżonych do paliw destylatowych [36, 144].

W przypadku mieszanin PA/PP/PE dodatkowym czynnikiem jest możliwość efektywnego zagospodarowania trudnych strumieni odpadowych, w tym odpadów pochodzących z sektora rybołówstwa, które stanowią istotne wyzwanie środowiskowe w gospodarce morskiej [145–148]. Efektywność konwersji tych strumieni do postaci frakcji paliwowych oraz ich przydatność do dalszego zastosowania w mieszaninach paliwowych jest w dużej mierze uzależniona od jakości surowca wejściowego, precyzji kontroli parametrów procesowych oraz implementacji zaawansowanych technologii oczyszczania frakcji końcowych [149, 150].

Wyniki wstępnych badań fizykochemicznych obejmowały pomiary wybranych parametrów paliwa bazowego oraz mieszanin ON z dodatkami porecyklingowymi w zróżnicowanych udziałach objętościowych. Badania przeprowadzono w laboratorium badawczym Centrum Badania Paliw, Cieczy Roboczych i Ochrony Środowiska Wydziału Mechanicznego Politechniki Morskiej w Szczecinie, zgodnie z obowiązującymi procedurami normatywnymi. Wartości uzyskane w badaniach zestawiono w tabelach 4.3 i 5.1, co umożliwi porównanie wpływu rodzaju termolizatów PP/PE oraz PA/PP/PE, a także ich udziału w mieszaninie

na zmiany kluczowych parametrów jakościowych paliwa względem ON spełniającego wymagania normy PN-EN 590:2022-08 [18].

5.2. Mieszaniny ON z dodatkiem termolizatu PP/PE

W tabeli 5.1 zestawiono wyniki pomiarów kluczowych parametrów ON, termolizatu PP/PE oraz mieszanin ON z termolizatem PP/PE w zakresie 3–20% objętościowo. Porównanie to umożliwia ocenę wpływu dodatku na właściwości użytkowe mieszanin oraz ich zgodność z wymaganiami normy PN-EN 590:2022-08 [18]. Kolorem zielonym zaznaczono wartości zgodne z normą, kolorem czerwonym niezgodne z wartościami normowymi.

Zestawienie wskazuje jednoznacznie, że termolizat PP/PE nie spełnia wymagań jakościowych dla PN jako paliwo samodzielne, co wynika przede wszystkim z obniżonej gęstości, zbyt niskiej lepkości kinematycznej oraz niskiej temperatury zapłonu. Jednocześnie wprowadzenie dodatku PP/PE do ON w umiarkowanych udziałach pozwala utrzymać parametry mieszaniny w zakresie wymagań normatywnych dla większości analizowanych właściwości, przy czym parametrem krytycznym pozostaje temperatura zapłonu ograniczająca dopuszczalny udział dodatku.

Dla gęstości w 15 °C termolizat PP/PE wykazuje wartość poniżej dolnej granicy wymaganej przez normę PN-EN 590:2022-08 [18], natomiast wszystkie mieszaniny w zakresie 3–20% utrzymują gęstość w obszarze typowym dla ON. Oznacza to, że w badanym zakresie udziałów dodatek nie powoduje ryzyka normatywnego w tym parametrze, a wpływ na energię objętościową i dawkę paliwa w układzie wtryskowym pozostaje ograniczony.

Analogicznie, lepkość kinematyczna w 40 °C termolizatu PP/PE jest niższa od wymagań normy, natomiast po zmieszaniu z ON osiąga wartości zgodne z PN-EN 590:2022-08 [18]. Parametr ten ma istotne znaczenie eksploatacyjne, ponieważ lepkość determinuje warunki smarowania elementów precyzyjnych układu wtryskowego oraz wpływa na przebieg wtrysku i rozpylania paliwa.

W zakresie liczby cetanowej uzyskano wartości co najmniej zgodne z wymaganiami PN-EN 590:2022-08 [18] dla wszystkich mieszanin, przy czym termolizat PP/PE wykazuje podwyższoną liczbę cetanową względem paliwa bazowego. Efekt ten należy uznać za korzystny z punktu widzenia właściwości zapłonowych mieszaniny, jednak nie niweluje on ograniczeń wynikających z parametrów bezpieczeństwa.

Kluczowe ograniczenie normatywne stanowi temperatura zapłonu. Dla termolizatu PP/PE jest ona istotnie niższa od wartości minimalnej wymaganej przez PN-EN 590:2022-08 [18], co wyklucza jej zastosowanie jako paliwa samodzielnego. W przypadku mieszanin obserwuje się spadek temperatury zapłonu

Tabela 5.1. Porównanie wyników pomiarów parametrów paliwa uzyskanego z termolizatu PP/PE, jego mieszanek z ON i czystego ON

Parametr	Wymagania PN-EN 590:2022-08 [18]	100% PP/PE	ON+3% PP/PE	ON+5% PP/PE	ON+7% PP/PE	ON+10% PP/PE	ON+20% PP/PE	ON
Gęstość w 15 °C [kg/m ³]	820–845	795	833	831	830	829	828	834
Lepkość w 40 °C [mm ² /s]	2,0–4,5	1,76	2,721	2,694	2,652	2,548	2,456	2,768
Liczba cetanowa [-]	≥ 51	64,4	56,4	56,6	57	57,2	57,4	55,8
Temperatura zapłonu [°C]	≥ 55	30	62	59	56	52	45	65
Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP [°C]	według klasy klimatycznej	-2	-4	-4,8	-5	-5,4	-6	-4
Temperatura mętnienia [°C]	orientacyjnie	-2	-3	-3	-3	-3	-3	-3
Temperatura płynięcia [°C]	orientacyjnie	-2	-15,4	-16,8	-16,8	-16,8	-16,8	-13
Zawartość wody [mg/kg]	≤ 200	89	50,1	52,4	55	56,8	60,1	49,9
Pozostałość po koksowaniu [% m/m]	≤ 0,30	0	0,09	0,09	0,08	0,08	0,07	0,09
Smarność określona aparatem HFRR [μm]	≤ 460	343	345	350	355	358	368	347
Korozyjność na płytkach miedzi [ocena]	max 1	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a
Wartość opałowa [MJ/kg]	orientacyjnie	nie określono	41,68	42,22	43,92	nie określono	nie określono	45,59

wraz ze wzrostem udziału dodatku; przy wyższych udziałach ($\geq 10\%$) parametr ten może nie spełniać wymagań normy, co oznacza konieczność ścisłego limitowania udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie albo zastosowania dodatkowych metod jego uszlachetniania lub oczyszczania.

Właściwości niskotemperaturowe, w tym CFPP, wskazują, że badane mieszaniny odpowiadają raczej paliwom letnim lub przejściowym, a ich ocena powinna uwzględniać właściwą klasę klimatyczną określoną w normie PN-EN 590:2022-08

[18]. W praktyce oznacza to, że przy projektowaniu wdrożenia dodatek PP/PE wymaga uwzględnienia warunków sezonowych oraz docelowego rynku paliwa.

W tabeli 5.2 przedstawiono porównanie wybranych parametrów termolizatu PP/PE oraz mieszaniny referencyjnej (np. ON+7% PP/PE), które syntetycznie ilustruje, że umiarkowany udział termolizatu pozwala spełnić kluczowe kryteria normatywne, podczas gdy dodatek w postaci czystej nie spełnia wymagań w parametrach krytycznych. Na tej podstawie potwierdzono, że termolizaty PP/PE powinny być traktowane jako komponent funkcjonalny ON, wymagający kontroli udziału oraz oceny bezpieczeństwa i stabilności jakościowej.

Tabela 5.2. Parametry paliwa PP/PE oraz mieszaniny ON+7% PP/PE

Parametr	PP/PE	ON+7% PP/PE	Wymagania ON (PN-EN 590:2022-08 [18])	Uwagi
Liczba cetanowa	64,4	56,4	≥ 51	OK
Temperatura zapłonu [°C]	30	56	≥ 55	PP/PE nie spełnia
Gęstość w 15 °C [kg/m ³]	795	833	820–845	PP/PE nie spełnia
Lepkość w 40 °C [mm ² /s]	1,76	2,72	2,0–4,5	PP/PE nie spełnia

Analiza danych zestawionych w tabeli 5.1 wskazuje, że termolizat PP/PE w postaci czystej nie spełnia kluczowych wymagań normy PN-EN 590:2022-08 [18] i nie może być traktowana jako samodzielne paliwo do silników ZS. Wynika to przede wszystkim z zaniżonej gęstości w 15 °C (795 kg/m³) względem wymaganego zakresu 820–845 kg/m³, co może skutkować obniżeniem energii objętościowej oraz odchyleniami w dawkowaniu paliwa w układach wtryskowych kalibrowanych na ON. Lepkość kinematyczna w 40 °C (1,76 mm²/s) pozostaje poniżej dolnej granicy normy (2,0 mm²/s), co w ujęciu eksploatacyjnym może pogarszać warunki smarowania elementów precyzyjnych układu wtryskowego. Najbardziej krytycznym parametrem jest jednak temperatura zapłonu (30 °C), istotnie niższa od wymaganej wartości ≥ 55 °C, co dyskwalifikuje dodatek pod względem bezpieczeństwa magazynowania i użytkowania zgodnie z normą PN-EN 590:2022-08 [18]. Jednocześnie uzyskana liczba cetanowa (64,4) potwierdza korzystne właściwości zapłonowe dodatku, jednak parametr ten nie kompensuje niezgodności w obszarze gęstości, lepkości i temperatury zapłonu.

W przypadku mieszaniny ON z dodatkiem 7% termolizatu PP/PE wszystkie analizowane parametry spełniają wymagania normy PN-EN 590:2022-08 [18]. Gęstość (833 kg/m³) mieści się w zakresie dopuszczalnym, zapewniając zbliżoną charakterystykę energetyczną w ujęciu objętościowym do paliwa referencyjnego. Lepkość kinematyczna (2,72 mm²/s) spełnia wymagania normy i zapewnia

właściwe warunki pracy elementów układu wtryskowego. Temperatura zapłonu (56 °C) przekracza próg normatywny, co oznacza zachowanie wymaganego poziomu bezpieczeństwa w transporcie i magazynowaniu. Liczba cetanowa (~57) pozostaje wyraźnie powyżej minimum normatywnego, potwierdzając utrzymanie prawidłowych właściwości zapłonowych mieszaniny z normą PN-EN 590:2022-08 [18].

Podsumowując, wyniki potwierdzają, że termolizaty PP/PE powinny być traktowane jako komponent funkcjonalny ON, a nie paliwo samodzielne. Udział na poziomie około 7% umożliwia spełnienie wymagań normatywnych PN-EN 590:2022-08 [18] przy zachowaniu korzystnych właściwości zapłonowych, co wskazuje na realny potencjał wdrożeniowy tego rozwiązania. Jednocześnie parametry krytyczne (w szczególności temperatura zapłonu) jednoznacznie uzasadniają konieczność ścisłej kontroli udziału dodatku oraz zapewnienia powtarzalności jakościowej termolizatów w ujęciu produkcyjnym.

Analiza statystyczna mieszanin ON z dodatkiem termolizatu PP/PE

Analizie poddano parametry fizykochemiczne decydujące o możliwości zastosowania mieszanin z udziałem termolizatu PP/PE jako paliwa do silników o zapłonie samoczynnym. Oceniono: gęstość w 15 °C, lepkość kinematyczną w 40 °C, liczbę cetanową, temperaturę zapłonu, temperaturę zablokowania zimnego filtra (CFPP), temperaturę mętnienia, temperaturę płynięcia, zawartość wody, pozostałość po koksowaniu oraz smarność określoną aparatem HFRR. Zestaw ten obejmuje właściwości wpływające na przebieg wtrysku i spalania, zachowanie paliwa w warunkach obniżonych temperatur oraz trwałość elementów układu paliwowego.

Wpływ udziału termolizatu PP/PE na właściwości paliwa typu ON oceniono z wykorzystaniem statystyk opisowych, testów normalności rozkładu oraz regresji liniowej. Statystyki opisowe posłużyły do wyznaczenia podstawowych miar położenia i rozproszenia, testy normalności do oceny charakteru rozkładu danych, natomiast regresję liniową zastosowano do określenia kierunku i intensywności zmian poszczególnych parametrów wraz ze wzrostem udziału komponentu termolitycznego. Takie podejście pozwoliło na ilościową ocenę zależności między składem mieszaniny a jej właściwościami użytkowymi.

W ujęciu eksploatacyjnym badane właściwości podzielono na parametry krytyczne i pomocnicze. Do pierwszej grupy zaliczono gęstość i lepkość, które determinują dawkowanie paliwa, warunki przepływu oraz charakterystykę pracy układu wtryskowego. Za krytyczną uznano również temperaturę zapłonu, istotną z punktu widzenia bezpieczeństwa magazynowania i transportu oraz zgodności z wymaganiami PN-EN 590:2022-08 [18]. Do tej samej grupy włączono CFPP, temperaturę mętnienia i temperaturę płynięcia, ponieważ parametry te warunkują

zdolność paliwa do pracy w niskich temperaturach. Istotne znaczenie przypisano także zawartości wody ze względu na jej wpływ na stabilność magazynową, ryzyko korozji oraz niezawodność układu paliwowego.

Do parametrów pomocniczych zaliczono pozostałość po koksowaniu i smarność określoną aparatem HFRR. Pierwszy z nich traktowano jako wskaźnik skłonności paliwa do tworzenia osadów, drugi zaś jako miarę zdolności do ograniczania zużycia precyzyjnych elementów układu wtryskowego. Przyjęty podział umożliwił uporządkowanie wyników według znaczenia praktycznego poszczególnych cech oraz bardziej jednoznaczną ocenę wpływu termolizatu PP/PE na właściwości końcowego paliwa.

Statystyki opisowe

W tabeli 5.3 przedstawiono statystyki opisowe analizowanych właściwości, obejmujące liczebność próby (n), średnią, odchylenie standardowe (SD) oraz zakres wartości (min–max).

Tabela 5.3. Statystyki opisowe mieszanin ON z dodatkiem termolizatu PP/PE

Parametr	Liczba obserwacji n	Średnia s	Odchylenie standardowe SD	Minimum	Maximum
Udział PP/PE [%]	7	20,714	35,542	0,000	100,000
Gęstość [kg/m^3]	7	825,714	13,708	795,000	834,000
Lepkość [mm^2/s]	7	2,514	0,349	1,760	2,768
Liczba cetanowa	7	57,829	2,947	55,800	64,400
Temperatura zapłonu [$^{\circ}\text{C}$]	7	52,714	11,996	30,000	65,000
Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP [$^{\circ}\text{C}$]	7	-4,457	1,300	-6,000	-2,000
Temperatura zmętnienia [$^{\circ}\text{C}$]	7	-2,857	0,378	-3,000	-2,000
Temperatura płynięcia [$^{\circ}\text{C}$]	7	-13,943	5,451	-16,800	-2,000
Zawartość wody [mg/kg]	7	59,043	13,709	49,900	89,000
Zawartość koksu [%]	7	0,071	0,032	0,000	0,090
Smarność określona aparatem HFRR [μm]	7	352,286	8,751	343,000	368,000
Wartość opałowa [MJ/kg]	4	43,353	1,771	41,680	45,590

Dla mieszanin ON+3–20% PP/PE większość parametrów pozostaje zbliżona do paliwa referencyjnego, natomiast odchylenia o znaczeniu eksploatacyjnym koncentrują się w kilku obszarach:

- **gęstość i lepkość** w mieszaninach mieszczą się w zakresie PN-EN 590:2022-08 [18], co ogranicza ryzyko błędów dawkowania i pogorszenia

smarowania elementów precyzyjnych układu wtryskowego; niezgodności dotyczą przede wszystkim próbki 100% PP/PE;

- **liczba cetanowa** utrzymuje się na wysokim poziomie w całym analizowanym zbiorze, co sprzyja stabilności samozapłonu, jednak parametr ten nie kompensuje ograniczeń wynikających z temperatury zapłonu oraz właściwości niskotemperaturowych paliw;
- **temperatura zapłonu** należy do najbardziej wrażliwych parametrów bezpieczeństwa, a jej spadek wraz ze wzrostem udziału termolizatu PP/PE wskazuje, że parametr ten wyznacza graniczny udział tego dodatku w mieszaninie z punktu widzenia wymagań normy [18];
- **parametry niskotemperaturowe (CFPP, mętnienie, płynięcie)** ulegają pogorszeniu przy rosnącym udziale PP/PE, co może ograniczać zastosowanie mieszanin w klasach zimowych (wymagana kontrola sezonowa: dobór paliwa bazowego, ewentualne dodatki depresatorowe lub redukcja udziału termolizatu PP/PE);
- **zawartość wody** pozostaje poniżej limitu normy, lecz trend wzrostowy ma znaczenie magazynowe (ryzyko destabilizacji i korozji), dlatego parametr powinien być traktowany jako kryterium kontrolne przy większych udziałach termolizatu PP/PE;
- **smarność określona aparatem HFRR** utrzymuje wartości z dużym zapasem poniżej limitu normatywnego, co wskazuje, że w badanym zakresie udziałów PP/PE nie pogarsza właściwości smarnych paliwa.

Testy normalności (Shapiro–Wilk)

W celu oceny zasadności stosowania metod parametrycznych przeprowadzono testy normalności rozkładu Shapiro–Wilka. Wyniki zestawiono w tabeli 5.4.

Tabela 5.4. Testy normalności (Shapiro–Wilk) mieszanin ON z dodatkiem termolizatu PP/PE

Parametr	Miara zgodności rozkładu z normalnym W	Poziom istotności p
Gęstość [kg/m ³]	0,604	0,000
Lepkość [mm ² /s]	0,726	0,007
Liczba cetanowa [–]	0,634	0,001
Temperatura zapłonu [°C]	0,905	0,360
Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP [°C]	0,922	0,488
Temperatura zmętnienia [°C]	0,453	0,000
Temperatura płynięcia [°C]	0,627	0,001
Zawartość wody [mg/kg]	0,696	0,003
Zawartość koksu [%]	0,643	0,001
Smarność określona aparatem HFRR [μm]	0,928	0,532

Istotne odchylenia od normalności w niektórych parametrach wynikają głównie z niewystarczającej wielkości próby oraz obecności wartości skrajnych (100% PP/PE) w celowo szerokim zakresie udziałów (0–100%). W związku z tym interpretacja wyników statystycznych opierała się nie tylko na wartościach p , lecz również na wielkości efektu i jego znaczeniu praktycznym. Jednocześnie, zgodność z rozkładem normalnym dla parametrów takich jak temperatura zapłonu, CFPP czy smarność określona aparatem HFRR, zwiększa wiarygodność stosowania metod parametrycznych w ocenie właściwości o kluczowym znaczeniu eksploatacyjnym.

Regresje liniowe – wielkość efektu i znaczenie eksploatacyjne

W tabeli 5.5 zestawiono parametry regresji liniowej opisującej zależność wybranych właściwości od udziału termolizatu PP/PE.

Tabela 5.5. Regresje liniowe (zależność parametru od udziału termolizatu PP/PE)

Parametr	Nachylenie prostej regresji [%]	Wyraz wolny	Współczynnik determinacji R^2	Istotność statystyczna nachylenia p	Błąd standardowy nachylenia
Gęstość [kg/m^3]	-0,3845	833,680	0,994	9,15e-07	0,0133
Lepkość [mm^2/s]	-0,0097	2,716	0,981	1,78e-05	0,0006
Liczba cetanowa	0,0826	56,118	0,992	1,78e-06	0,0033
Temperatura zapłonu [$^{\circ}\text{C}$]	-0,3101	59,138	0,844	0,00345	0,0596
Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP [$^{\circ}\text{C}$]	0,0266	-5,007	0,527	0,0646	0,0112
Temperatura zmętnienia [$^{\circ}\text{C}$]	0,0105	-3,074	0,968	6,49e-05	0,0009
Temperatura płynięcia [$^{\circ}\text{C}$]	0,1412	-16,867	0,847	0,00329	0,0268
Zawartość wody [mg/kg]	0,3834	51,101	0,988	5,22e-06	0,0188
Zawartość koksu [%]	-0,0009	0,090	0,993	1,54e-06	0,0000
Smarność określona aparatem HFRR [μm]	-0,0754	353,847	0,094	0,504	0,1048

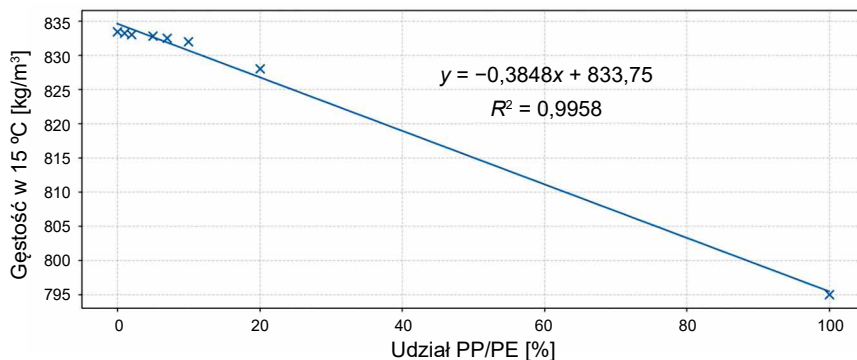
Regresje potwierdzają, że wraz ze wzrostem udziału PP/PE:

- **gęstość i lepkość** wykazują jednoznaczny trend spadkowy (wysokie R^2), co ma znaczenie dla dawki energetycznej i warunków smarowania, jednak w badanym zakresie mieszanin nie prowadzi do przekroczeń normatywnych;

- **liczba cetanowa** rośnie (efekt korzystny dla inicjacji zapłonu), lecz nie jest parametrem rozstrzygającym o dopuszczalnym udziale termolizatu PP/PE;
- **temperatura zapłonu** maleje i stanowi parametr krytyczny: trend wyznacza praktyczny limit udziału termolizatu PP/PE z punktu widzenia wymagań normy PN-EN 590:2022-08 [18] i bezpieczeństwa magazynowania / transportu;
- **temperatura mętnienia i płynięcia** rosną (pogorszenie własności niskotemperaturowych), co wskazuje na ograniczenia sezonowe przy wyższych udziałach termolizatu PP/PE;
- **zawartość wody** wzrasta (wysokie R^2), co ma znaczenie dla stabilności magazynowej i ryzyka korozji mimo zachowania wartości poniżej limitu;
- **smarność określona aparatem HFRR** nie wykazuje zależności (niskie R^2 , brak istotności), co potwierdza stabilność właściwości smarnych w analizowanym zakresie.

Regresja liniowa wybranych właściwości fizykochemicznych mieszanin ON z dodatkiem termolizatu PP/PE

Zależność gęstości mieszaniny od udziału termolizatu PP/PE przedstawiono na rysunku 5.1 wraz z liniowym dopasowaniem modelu regresji. Analiza wyników wskazuje na wyraźny trend malejący – zwiększenie zawartości PP/PE powoduje systematyczne obniżenie gęstości paliwa.

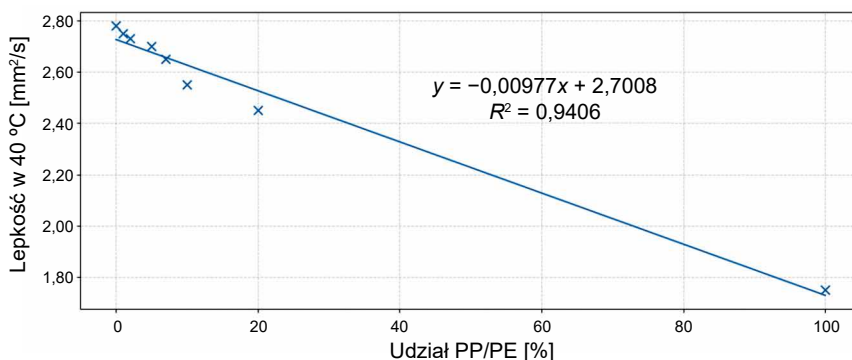


Rys. 5.1. Zależność gęstości od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON

Bardzo wysoka wartość współczynnika determinacji ($R^2 = 0,9958$) wskazuje na bardzo dobre dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych, a poziom istotności $p < 0,05$ potwierdza statystycznie istotną zależność pomiędzy udziałem termolizatu PP/PE a gęstością. Oznacza to, że gęstość może być traktowana jako czuły wskaźnik zmian składu mieszaniny.

Obniżenie gęstości wpływa bezpośrednio na energię objętościową paliwa oraz rzeczywistą dawkę wtrysku przy sterowaniu objętościowym. W analizowanym zakresie udziałów termolizatu PP/PE wartości gęstości pozostają jednak w granicach określonych przez normę PN-EN 590:2022-08 [18].

Zależność lepkości kinematycznej w temperaturze 40 °C od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie paliwowej przedstawiono na rysunku 5.2 wraz z dopasowaną linią regresji liniowej. Wykazano jednoznaczny trend malejący, zgodnie z którym wzrost zawartości termolizatu PP/PE powoduje systematyczne obniżenie lepkości analizowanych mieszanin.



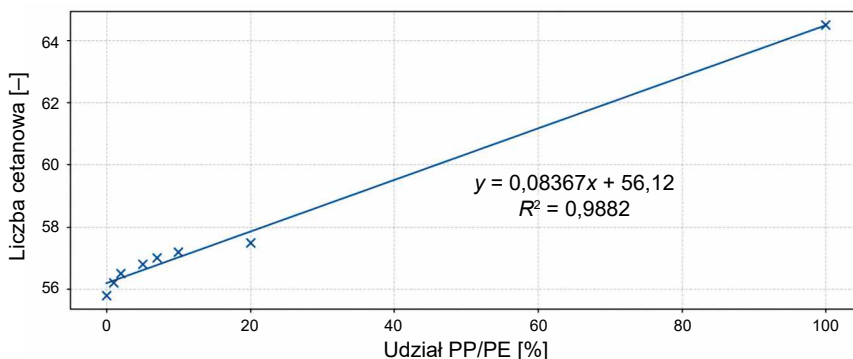
Rys. 5.2. Zależność lepkości kinematycznej od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON

Wartość współczynnika determinacji $R^2 = 0,9406$ świadczy o bardzo dobrym dopasowaniu modelu liniowego do danych eksperymentalnych, a poziom istotności $p < 0,05$ potwierdza statystycznie istotny związek pomiędzy składem mieszaniny a jej lepkością. Oznacza to, że udział termolizatu PP/PE w sposób jednoznaczny wpływa na analizowany parametr.

W ujęciu eksploatacyjnym lepkość stanowi parametr o kluczowym znaczeniu dla zapewnienia właściwych warunków smarowania precyzyjnych elementów układu wtryskowego. W badanym zakresie udziałów termolizatu PP/PE nie odnotowano przekroczenia dolnej granicy lepkości określonej w normie PN-EN 590:2022-08 [18], co wskazuje na zachowanie wymagań jakościowych dla paliw silnikowych.

Zależność liczby cetanowej od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninach paliwowych przedstawiono na rysunku 5.3. Analiza wyników wskazuje na wyraźny trend rosnący – zwiększanie zawartości termolizatu PP/PE powoduje systematyczny wzrost liczby cetanowej.

Wartość współczynnika determinacji $R^2 = 0,9882$ świadczy o bardzo dobrym dopasowaniu modelu do danych eksperymentalnych, natomiast $p < 0,05$ potwierdza statystycznie istotną zależność pomiędzy udziałem termolizatu PP/PE

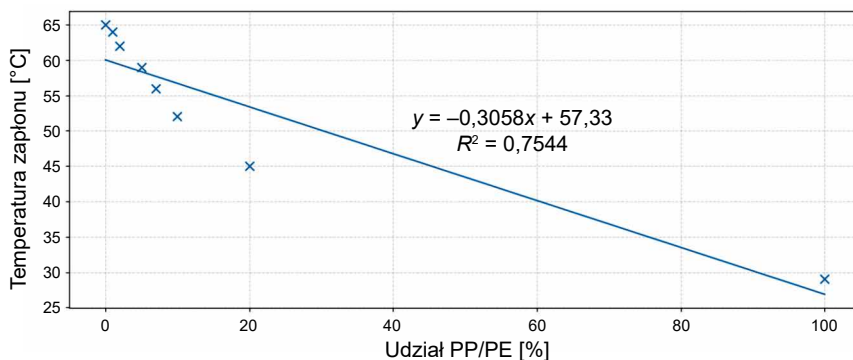


Rys. 5.3. Zależność liczby cetanowej od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON

a właściwościami zapłonowymi paliwa. Oznacza to, że termolizat PP/PE w istotny sposób wpływa na przebieg procesu samozapłonu.

Wzrost liczby cetanowej jest korzystny, ponieważ prowadzi do skrócenia opóźnienia zapłonu oraz poprawy stabilności spalania. Nie eliminuje to jednak ograniczeń wynikających z temperatury zapłonu ani z właściwości niskotemperaturowych paliwa, które również determinują jego przydatność eksploatacyjną.

Zależność temperatury zapłonu od udziału termolizatu PP/PE wraz z liniowym dopasowaniem modelu regresji przedstawiono na rysunku 5.4. Wyniki wskazują na wyraźny trend malejący – wraz ze wzrostem udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie obserwuje się obniżenie temperatury zapłonu. Analiza regresji wykazała, że zwiększenie udziału termolizatu o 1% powoduje spadek temperatury zapłonu o około 0,31 °C.

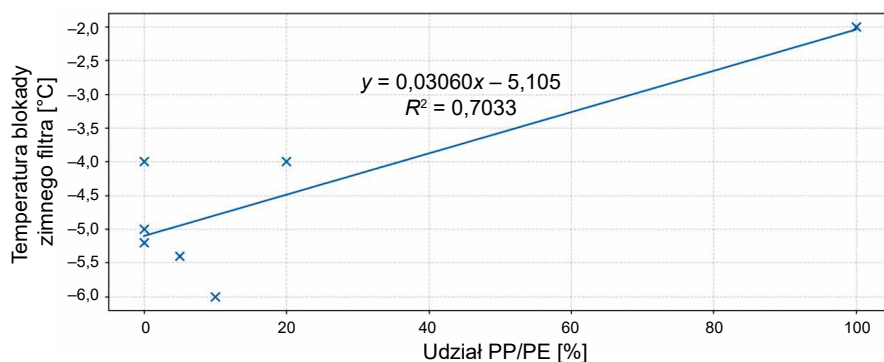


Rys. 5.4. Zależność temperatury zapłonu od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON

Wartość współczynnika determinacji $R^2 = 0,7544$ świadczy o umiarkowanym, lecz statystycznie istotnym dopasowaniu modelu do danych eksperymentalnych, a poziom istotności $p < 0,05$ potwierdza wiarygodność obserwowanej zależności.

Temperatura zapłonu jest parametrem granicznym określającym wymagania bezpieczeństwa podczas magazynowania i transportu paliwa. Jej obniżenie przy wyższych udziałach termolizatu PP/PE może prowadzić do niespełnienia wymagań normy PN-EN 590:2022-08 [18], co stanowi potencjalne ograniczenie dla zwiększania udziału termolizatu w mieszaninie.

Zależność temperatury zablokowania zimnego filtra (CFPP) od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninach paliwowych przedstawiono na rysunku 5.5. Analiza wyników wskazuje na trend rosnący – wraz ze wzrostem udziału termolizatu PP/PE wartości CFPP przesuwają się w kierunku wyższych temperatur, co świadczy o pogorszeniu właściwości niskotemperaturowych paliwa.



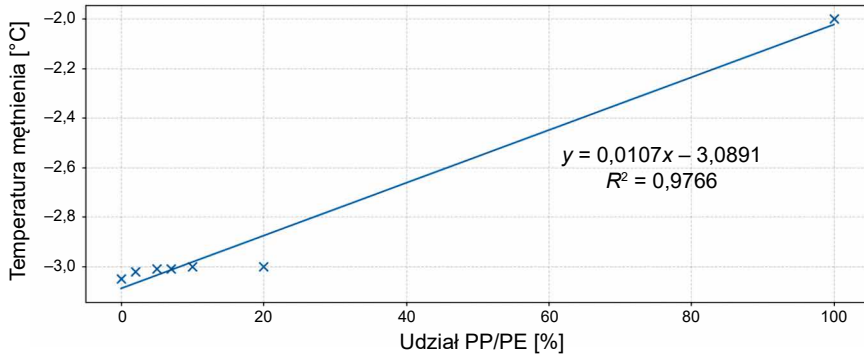
Rys. 5.5. Zależność temperatury zablokowania zimnego filtra (CFPP) od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON

Współczynnik determinacji $R^2 = 0,6917$ świadczy o umiarkowanym dopasowaniu modelu liniowego do danych eksperymentalnych, natomiast poziom istotności $p > 0,05$ wskazuje na brak statystycznie istotnej zależności w analizowanym zakresie. Oznacza to, że obserwowany trend ma charakter kierunkowy, lecz nie może być traktowany jako jednoznacznie potwierdzony zależnością liniową.

Wzrost wartości CFPP przy wyższych udziałach termolizatu PP/PE może ograniczać możliwość stosowania takich mieszanin w warunkach obniżonych temperatur. Mimo braku istotności statystycznej kierunek zmian sugeruje ryzyko pogorszenia własności niskotemperaturowych wraz ze wzrostem udziału termolizatu, co należy uwzględnić przy ocenie potencjału aplikacyjnego tych paliw.

Zależność temperatury mętnienia od udziału termolizatu PP/PE przedstawiono na rysunku 5.6. Analiza wyników wskazuje na wyraźny trend rosnący – wraz ze wzrostem udziału termolizatu PP/PE temperatura mętnienia wzrasta, co świadczy o pogorszeniu właściwości niskotemperaturowych paliwa.

Wysoka wartość współczynnika determinacji ($R^2 = 0,963$) potwierdza bardzo dobre dopasowanie modelu liniowego do danych eksperymentalnych, a poziom istotności $p < 0,05$ wskazuje na statystycznie istotną zależność. Oznacza to,

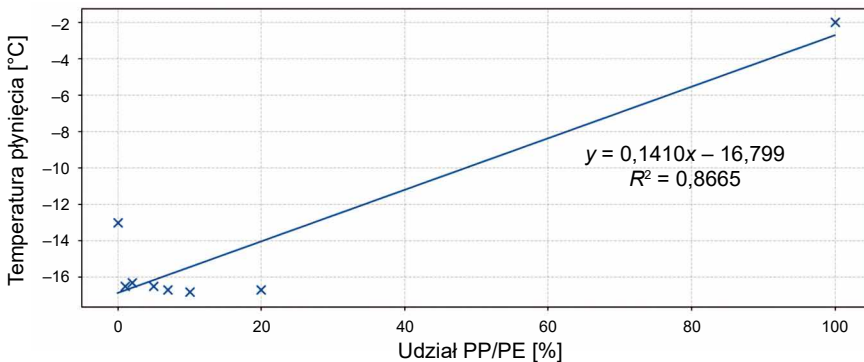


Rys. 5.6. Zależność temperatury mętnienia od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON

że parametr ten jest wyraźnie wrażliwy na zmiany udziału dodatku porecyklinowego, a wzrost udziału termolizatu PP/PE powoduje mierzalne pogorszenie właściwości niskotemperaturowych paliwa.

Wzrost temperatury mętnienia ogranicza możliwość stosowania analizowanych mieszanin w warunkach obniżonych temperatur, zwłaszcza jako paliw klasy zimowej.

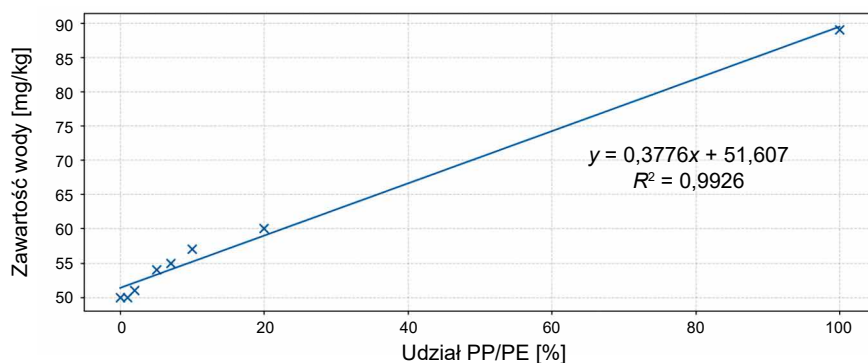
Zależność temperatury płynięcia od udziału termolizatu PP/PE przedstawiono na rysunku 5.7. Analiza wyników wskazuje na trend rosnący – wzrost udziału termolizatu PP/PE powoduje zwiększenie temperatury płynięcia, co świadczy o pogorszeniu właściwości niskotemperaturowych paliwa.



Rys. 5.7. Zależność temperatury płynięcia od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON

Wartość współczynnika determinacji $R^2 = 0,8665$ świadczy o dobrym dopasowaniu modelu liniowego do danych eksperymentalnych, a poziom istotności $p < 0,05$ potwierdza statystycznie istotną zależność. Parametr ten wykazuje wyraźną wrażliwość na zmiany udziału termolizatu PP/PE i powinien być uwzględniany przy ocenie zachowania mieszanin w warunkach obniżonych temperatur.

Zależność zawartości wody od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninach paliwowych przedstawiono na rysunku 5.8.



Rys. 5.8. Zależność zawartości wody od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON

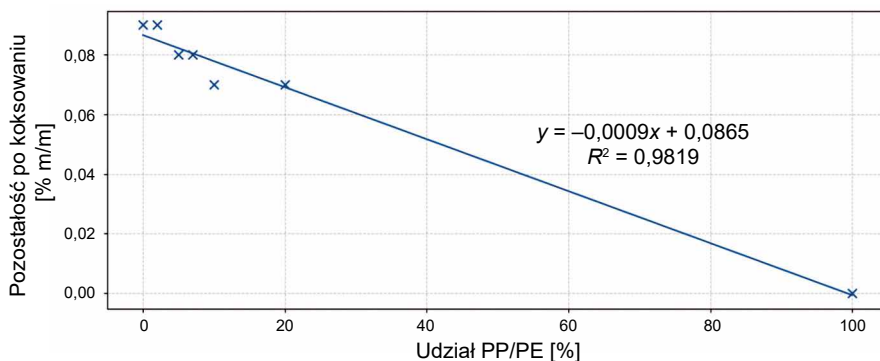
Wyniki wskazują na jednoznaczny trend rosnący – wzrost udziału termolizatu PP/PE powoduje zwiększenie ilości wody obecnej w paliwie. Bardzo wysoka wartość współczynnika determinacji ($R^2 = 0,9926$) potwierdza bardzo dobre dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych, a poziom istotności $p \ll 0,05$ wskazuje na silną i statystycznie istotną zależność między udziałem termolizatu PP/PE a zawartością wody. Oznacza to, że wraz ze wzrostem udziału termolizatu rośnie podatność paliwa na obecność wody.

Zwiększona zawartość wody może obniżać stabilność mieszaniny, sprzyjać procesom korozyjnym w układzie paliwowym oraz pogarszać jakość paliwa podczas dłuższego magazynowania. Parametr ten ma istotne znaczenie technologiczne i wymaga ścisłej kontroli przy wdrażaniu paliw z udziałem termolizatu PP/PE w warunkach przemysłowych.

Zależność pozostałości po koksowaniu od udziału termolizatu PP/PE przedstawiono na rysunku 5.9. Analiza wyników wskazuje na jednoznaczny trend malejący – wzrost udziału termolizatu PP/PE powoduje nieznaczne obniżenie wartości pozostałości po koksowaniu.

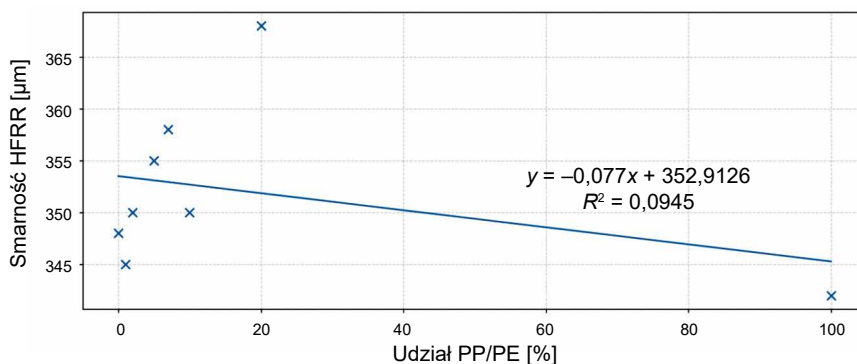
Bardzo wysoka wartość współczynnika determinacji ($R^2 = 0,9926$) oraz poziom istotności $p < 0,05$ wskazują na statystycznie istotną zależność oraz bardzo dobre dopasowanie modelu liniowego do danych eksperymentalnych. Należy jednak podkreślić, że efekt ten ma ograniczone znaczenie ilościowe, ponieważ obserwowane zmiany zachodzą na poziomie tysięcznych części procenta.

Wszystkie uzyskane wartości pozostają wyraźnie poniżej limitu 0,30% określonego w normie PN-EN 590:2022-08 [18], co oznacza, że parametr ten nie stanowi ograniczenia eksploatacyjnego. W analizowanym przypadku należy go traktować przede wszystkim jako wskaźnik udziału i charakteru frakcji cięższych obecnych w paliwie.



Rys. 5.9. Zależność pozostałości po koksowaniu od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON

Zależność smarności, określanej metodą HFRR, od udziału termolizatu PP/PE przedstawiono na rysunku 5.10. Analiza regresji nie wykazała wyraźnej zależności pomiędzy udziałem termolizatu PP/PE a smarnością paliwa.



Rys. 5.10. Zależność smarności HFRR od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON

Niska wartość współczynnika determinacji ($R^2 = 0,0945$) oraz poziom istotności $p \gg 0,05$ wskazują na brak statystycznie istotnej zależności pomiędzy udziałem termolizatu PP/PE a wielkością śladu zużycia. Oznacza to, że zmienność wyników smarności ma charakter losowy i nie wynika bezpośrednio ze zmian składu mieszaniny.

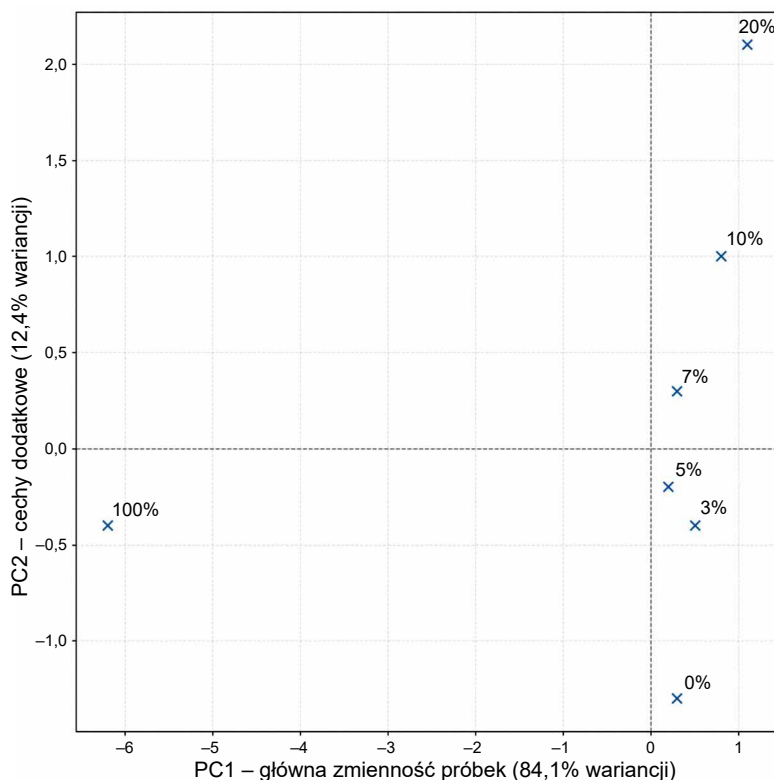
Niezależnie od stężenia termolizatu PP/PE wszystkie uzyskane wartości HFRR pozostają z wyraźnym zapasem poniżej limitu 460 µm określonego w normie PN-EN 590:2022-08 [18]. Parametr ten nie stanowi zatem ograniczenia eksploatacyjnego i potwierdza zachowanie bezpiecznych właściwości smarnych badanych mieszanin.

Analiza składowych głównych (PCA – *Principal Component Analysis*)

Analiza składowych głównych (PCA) została zastosowana w celu wielowymiarowej oceny wpływu dodatku termolizatu PP/PE na właściwości fizykochemiczne mieszanin ON. Do analizy włączono następujące parametry: gęstość w 15 °C, lepkość kinematyczną w 40 °C, liczbę cetanową, temperaturę zapłonu, temperaturę blokady zimnego filtra (CFPP), temperaturę mętnienia, temperaturę płynięcia, zawartość wody oraz smarność określoną aparatem HFRR.

Rozkład próbek paliwowych w przestrzeni dwóch pierwszych składowych głównych (PC1 i PC2) przedstawiono na rysunku 5.11. Analiza składowych głównych wskazuje, że pierwsza składowa (PC1) odpowiada za 84,1% całkowitej zmienności danych, natomiast druga składowa (PC2) wyjaśnia 12,4% wariacji.

Łącznie obie składowe opisują ponad 96% całkowitej wariacji, co oznacza, że dwuwymiarowa projekcja bardzo dobrze odwzorowuje strukturę danych pierwotnych. Uzyskany wynik potwierdza zasadność ograniczenia analizy do dwóch głównych komponentów bez istotnej utraty informacji.



Rys. 5.11. Analiza PCA – próbki paliwowe (ON ↔ PP/PE)

Analiza ładunków składowych wskazuje, że oś PC1 jest silnie powiązana z parametrami definiującymi charakter zapłonowy i energetyczny paliwa, w szczególności z liczbą cetanową, gęstością oraz temperaturą zapłonu. Oznacza to, że zmienność opisywana przez tę składową odnosi się głównie do cech determinujących jakość spalania, zdolność paliwa do samozapłonu oraz jego charakterystykę użytkową z punktu widzenia pracy silnika ZS. Oś PC2 odzwierciedla natomiast wpływ właściwości niskotemperaturowych, tj. CFPP, temperatury mętnienia i temperatury płynięcia, a także zawartości wody, czyli parametrów istotnych dla eksploatacji paliwa w warunkach obniżonych temperatur oraz jego stabilności magazynowej. Tym samym główne źródła zróżnicowania próbek mają zarówno charakter spaleniowy, jak i eksploatacyjny.

Rozkład próbek w przestrzeni PCA wykazuje wyraźne grupowanie paliwa referencyjnego (100% ON) oraz mieszanin z niskimi udziałami termolizatu PP/PE (3–7%), które lokalizują się w bezpośrednim sąsiedztwie. Wskazuje to, że w tym zakresie udział termolizatu PP/PE nie powoduje istotnej zmiany ogólnego profilu właściwości fizykochemicznych względem konwencjonalnego ON. Bliskość położenia tych punktów oznacza brak wyraźnej separacji w przestrzeni cech, a więc zachowanie właściwości zbliżonych do paliwa referencyjnego.

Wraz ze wzrostem udziału termolizatu PP/PE do poziomu 10–20% obserwuje się wyraźne przesunięcie próbek wzdłuż osi PC2, co wskazuje na rosnące znaczenie właściwości niskotemperaturowych oraz zawartości wody w różnicowaniu mieszanin. Oznacza to, że przy wyższych udziałach komponentu termolitycznego parametry związane z pracą paliwa w niskich temperaturach oraz jego stabilnością jakościową zaczynają dominować nad właściwościami zapłonowymi. Kierunkowy charakter tego przesunięcia sugeruje systematyczną modyfikację profilu cech paliwa wraz ze wzrostem udziału termolizatu.

Próbka 100% termolizatu PP/PE zajmuje skrajne położenie w przestrzeni PCA, wyraźnie oddalone od skupienia paliw destylatowych, co potwierdza jakościową odmienność czystego termolizatu PP/PE oraz jego niezgodność z wymaganiami normy PN-EN 590:2022-08 [18] w zakresie parametrów kluczowych dla paliw silnikowych. Czysty termolizat nie może więc być traktowany jako bezpośredni zamiennik ON, lecz wyłącznie jako komponent mieszaninowy stosowany w ograniczonym zakresie.

Wyniki analizy PCA potwierdzają, że termolizaty PP/PE mogą być stosowane jako dodatki do ON jedynie przy ograniczonym poziomie udziału. Dodatek do około 7% objętości pozwala zachować właściwości paliwa zbliżone do referencyjnego ON, natomiast wyższe udziały prowadzą do coraz wyraźniejszej separacji próbek, determinowanej głównie przez pogorszenie właściwości niskotemperaturowych oraz wzrost znaczenia zawartości wody. W konsekwencji cechy te stają się głównym czynnikiem ograniczającym możliwość zwiększania udziału termolizatu PP/PE w paliwie typu ON.

5.3. Paliwa z dodatkiem termolizatu PA/PP/PE

W tabeli 5.6 zestawiono wyniki badań laboratoryjnych właściwości fizykochemicznych ON, termolizatu PA/PP/PE oraz mieszanin ON z jej udziałem w warunkach odniesienia. Ocenę przeprowadzono w zakresie wymagań normy PN-EN 590:2022-08 [18].

Kolorem zielonym zaznaczono wartości zgodne z normą, kolorem czerwonym niezgodne.

Tabela 5.6. Porównanie wyników pomiarów parametrów paliwa uzyskanego z termolizatu PA/PP/PE, jego mieszanek z ON i ON

Parametr	Wymagania PN-EN 590:2022-08 [18]	100% PA/PP/PE	ON+3% PA/PP/PE	ON+5% PA/PP/PE	ON+7% PA/PP/PE	ON+10% PA/PP/PE	ON+20% PA/PP/PE	ON
Gęstość w 15 °C [kg/m ³]	820–845	799,7	827,8	827,2	826,6	825,8	823,1	828,5
Lepkość w 40 °C [mm ² /s]	2,0–4,5	2,374	2,488	2,446	2,426	2,501	2,446	2,456
Liczba cetanowa [-]	≥ 51	51	52	52	52	52	51,5	54
Temperatura zapłonu [°C]	≥ 55	65,5	60,5	60	60	61	62	60,5
Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP [°C]	według klasy klimatycznej	-1	-20	-24	-21	-14	-12	-29
Temperatura mętnienia [°C]	orientacyjnie	nie określono	-8	-8	-8	-8	-7	-3
Zawartość wody [mg/kg]	≤ 200	88	56,9	57,4	58,1	58,6	59,5	52,9
Pozostałość po koksovaniu [% m/m]	≤ 0,30	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
Zawartość zanieczyszczeń [mg/kg]	orientacyjnie	88,75	12,51	14,98	25,71	27,23	28,66	- 8
Smarność określona aparatem HFRR [μm]	≤ 460	309	333	377	372	316	318	343
Korozyjność na płytkach miedzi [ocena]	max 1	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a
Wartość opałowa [MJ/kg]	orientacyjnie	nie określono	42,68	42,22	40,37	nie określono	nie określono	42,73

Analiza danych wskazuje, że czysty termolizat PA/PP/PE nie spełnia wymagań PN-EN 590:2022-08 [18] w zakresie gęstości (799,7 kg/m³ przy wymaganym zakresie 820–845 kg/m³). Parametr ten jest istotny, gdyż wpływa na energię objętościową paliwa oraz sposób jego dawkowania w układach wtryskowych kalibrowanych na ON. Pozostałe parametry o znaczeniu eksploatacyjnym – lepkość, liczba cetanowa, temperatura zapłonu, smarność określona aparatem HFRR, zawartość wody oraz pozostałość po koksowaniu – pozostają na poziomie zgodnym z kryteriami normatywnymi.

Jednocześnie dla mieszanin ON+3–20% PA/PP/PE nie obserwuje się przekroczeń limitów normowych dla kluczowych właściwości (gęstość, lepkość, liczba cetanowa, temperatura zapłonu, smarność określona aparatem HFRR, zawartość wody, pozostałość po koksowaniu). Oznacza to, że w badanym zakresie udziałów termolizatu PA/PP/PE może być rozpatrywana jako dodatek do ON, a ograniczenie dotyczy jej stosowania jako paliwa samodzielnie.

Warto podkreślić, że parametry niskotemperaturowe dla mieszanin (CFPP oraz temperatura mętnienia / płynięcia – tam, gdzie wyznaczono) nie wskazują na pogorszenie w stopniu typowym dla termolizatu PA/PP/PE; w praktyce sugeruje to, że barierą wdrożeniową dla termolizatu PA/PP/PE pozostaje przede wszystkim gęstość dodatku w fazie czystej, a nie bezpieczeństwo (temperatura zapłonu) czy lepkość / smarność.

W tabeli 5.7 przedstawiono porównanie wybranych parametrów termolizatu PA/PP/PE oraz mieszaniny ON+7% PA/PP/PE na tle wymagań określonych w normie PN-EN 590:2022-08 [18].

Tabela 5.7. Parametry czystego termolizatu PA/PP/PE oraz mieszaniny ON+7% PA/PP/PE

Parametr	PA/PP/PE	ON+7% PA/PP/PE	Wymagania PN-EN 590:2022-08 [18]	Uwagi
Liczba cetanowa [–]	51,0	52,0	≥ 51	OK
Temperatura zapłonu [°C]	66	60	≥ 55	OK
Gęstość w 15 °C [kg/m ³]	805	830	820–845	PA/PP/PE nie spełnia
Lepkość w 40 °C [mm ² /s]	2,35	2,45	2,0–4,5	OK

Podsumowanie

Zestawienie w tabeli 5.7 potwierdza, że dodatek ON stabilizuje parametry termolizatu PA/PP/PE w kierunku wymagań PN-EN 590:2022-08 [18]. Liczba cetanowa termolizatu PA/PP/PE mieści się na progu normy, a w mieszaninie utrzymuje poziom zapewniający prawidłowe właściwości zapłonowe. Temperatura zapłonu pozostaje wyraźnie powyżej minimum normowego, co wskazuje na korzystny poziom bezpieczeństwa magazynowania i transportu również po zmieszaniu z ON. Lepkość mieści się w zakresie normowym, co zapewnia

prawidłowe warunki przepływu paliwa oraz smarowania elementów precyzyjnych układu wtryskowego.

Czynnikiem ograniczającym możliwość stosowania termolizatu PA/PP/PE jako paliwa samodzielnego jest zbyt niska gęstość. Jednak już przy 7% udziale objętościowym w ON gęstość mieszaniny spełnia wymagania normy PN-EN 590:2022-08 [18]. Termolizat PA/PP/PE może być traktowany jako dodatek do ON w badanym zakresie udziałów, jednak jego stosowanie wymaga kontroli jakości przede wszystkim w zakresie parametrów związanych z dawkowaniem paliwa (gęstość) oraz zgodnością mieszaniny z wymaganiami normatywnymi.

Analiza statystyczna mieszanin ON z termolizatem PA/PP/PE

Badaniami objęto próbki: 100% termolizatu PA/PP/PE, mieszanki ON zawierające 3, 5, 7, 10 i 20 procent termolizatu PA/PP/PE oraz paliwo referencyjne w postaci czystego ON. Taki zakres składu mieszanin przyjęto w celu oceny zmian właściwości paliwa zarówno przy niskich udziałach komponentu termolitycznego, potencjalnie akceptowalnych z punktu widzenia praktyki eksploatacyjnej, jak i przy udziałach wyższych, umożliwiających identyfikację parametrów limitujących. Analizie poddano podstawowe właściwości fizykochemiczne decydujące o możliwości stosowania badanych mieszanin w silnikach ZS, tj. gęstość w 15 °C, lepkość kinematyczną w 40 °C, liczbę cetanową, temperaturę zapłonu, CFPP, a także – jeśli zostały wyznaczone – temperaturę mętnienia i temperaturę płynięcia, zawartość wody, pozostałość po koksowaniu oraz smarność określoną aparatem HFRR. Dobór tych parametrów wynikał z ich bezpośredniego związku z przebiegiem wtrysku, procesem tworzenia mieszanki, warunkami samozapłonu oraz trwałością eksploatacyjną układu paliwowego.

W ujęciu użytkowym szczególne znaczenie przypisano właściwościom wpływającym na dawkowanie paliwa i pracę aparatury wtryskowej, przede wszystkim gęstości i lepkości, ponieważ parametry te determinują warunki przepływu, rozpylenie paliwa i charakter formowania dawki wtryskowej. Istotną rolę odgrywa również temperatura zapłonu decydująca o bezpieczeństwie magazynowania, transportu i manipulacji paliwem. CFPP oraz pozostałe parametry niskotemperaturowe przyjęto jako wskaźniki zdolności paliwa do zachowania wymaganych właściwości eksploatacyjnych w warunkach obniżonej temperatury otoczenia. Zawartość wody analizowano z kolei jako parametr istotny dla stabilności magazynowej, ryzyka korozji oraz niezawodności działania układu paliwowego. Uzupełniając oceniano pozostałość po koksowaniu i smarność określoną aparatem HFRR, traktując je jako wskaźniki skłonności do tworzenia osadów oraz zdolności paliwa do ograniczania zużycia precyzyjnych elementów współpracujących.

Celem analizy statystycznej było ilościowe określenie wpływu udziału termolizatu PA/PP/PE na zmienność właściwości paliwa typu ON oraz wskazanie tych

parametrów, które mogą pełnić funkcję kryteriów limitujących w świetle wymagań normatywnych i eksploatacyjnych. Zastosowano statystyki opisowe w celu scharakteryzowania poziomu i rozproszenia badanych cech, test normalności Shapiro–Wilka do oceny zgodności rozkładu danych z rozkładem normalnym oraz modelowanie zależności liniowych pomiędzy udziałem PA/PP/PE a wybranymi parametrami jakościowymi paliwa. Takie podejście umożliwiło nie tylko identyfikację kierunku zmian poszczególnych właściwości wraz ze wzrostem udziału komponentu termolitycznego, lecz również ocenę siły tych zależności i ich znaczenia praktycznego. W konsekwencji uzyskano podstawę do określenia zakresu udziałów termolizatu, przy którym mieszaniny zachowują właściwości zbliżone do paliwa referencyjnego oraz do wskazania parametrów najbardziej wrażliwych na zmianę składu.

Statystyki opisowe

W tabeli 5.8 zestawiono podstawowe statystyki opisowe badanych parametrów, obejmujące wartości średnie, odchylenia standardowe oraz zakresy minimalne i maksymalne.

Tabela 5.8. Statystyki opisowe mieszanin ON z dodatkiem termolizatu PA/PP/PE

Parametr	Liczba obserwacji	Średnia	Odchylenie standardowe	Minimum	Maximum
Udział PA/PP/PE [%]	7	20,714	35,542	0,000	100,000
Gęstość [kg/m ³]	7	822,671	10,278	799,700	828,500
Lepkość [mm ² /s]	7	2,448	0,042	2,374	2,501
Liczba cetanowa	7	52,071	0,932	51,000	54,000
Temperatura zapłonu [°C]	7	61,357	1,952	60,000	65,500
Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP [°C]	7	-17,286	9,196	-29,000	-1,000
Zawartość wody [mg/kg]	7	61,629	11,818	52,900	88,000
Koksowanie [%]	7	0,090	0,000	0,090	0,090
Zawartość zanieczyszczeń [mg/kg]	7	27,120	29,991	8,000	88,750
Smarność określona aparatem HFRR [μm]	7	338,286	27,238	309,000	377,000
Wartość opałowa [MJ/kg]	4	42,000	1,111	40,370	42,730

Analiza statystyk opisowych wskazuje, że większość parametrów mieszanin ON+PA/PP/PE wykazuje ograniczoną zmienność w całym badanym zakresie udziałów, a ich wartości pozostają zgodne z wymaganiami normy PN-EN 590:2022-08 [18].

Dla mieszanin ON+3–20% PA/PP/PE większość parametrów pozostaje zbliżona do paliwa referencyjnego, natomiast odchylenia o znaczeniu eksploatacyjnym koncentrują się w kilku obszarach:

- **gęstość**: średnie wartości gęstości mieszanin mieszczą się w zakresie typowym dla ON. Niezgodność normatywna dotyczy wyłącznie czystego termolizatu PA/PP/PE. W ujęciu eksploatacyjnym oznacza to, że przy stosowaniu termolizatu PA/PP/PE jako dodatku nie występuje ryzyko istotnych odchyleń dawki objętościowej paliwa w układach wtryskowych;
- **lepkość kinematyczna**: niskie odchylenie standardowe oraz wąski zakres zmian świadczą o wysokiej stabilności parametru niezależnie od udziału termolizatu PA/PP/PE. Wszystkie wartości mieszczą się w zakresie normowym, co oznacza brak ryzyka pogorszenia warunków smarowania elementów precyzyjnych układu zasilania;
- **liczba cetanowa**: parametr stabilny, spełniający wymagania normatywne w całym zbiorze danych. Nie stanowi on czynnika ograniczającego możliwość zastosowania mieszanin;
- **temperatura zapłonu**: wartości wyraźnie powyżej progu 55 °C dla wszystkich próbek, w tym mieszanin o podwyższonym udziale termolizatu PA/PP/PE. Parametr ten nie ogranicza bezpieczeństwa magazynowania ani transportu paliwa;
- **temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP**: największa zmienność spośród analizowanych parametrów. Szeroki zakres wartości wskazuje, że właściwości niskotemperaturowe są najbardziej wrażliwe na udział termolizatu i mogą determinować sezonowość stosowania paliwa;
- **zawartość wody**: obserwowany wzrost wartości wraz z udziałem termolizatu PA/PP/PE pozostaje poniżej limitu normatywnego, jednak ma znaczenie dla stabilności magazynowej i długookresowej jakości paliwa;
- **pozostałość po koksowaniu**: brak zmienności – parametr nie stanowi ograniczenia jakościowego;
- **smarność określona aparatem HFRR**: wszystkie wartości z dużym zapasem spełniają wymagania normowe, co wskazuje na brak ryzyka zwiększonego zużycia tribologicznego wynikającego z dodatku termolizatu PA/PP/PE.

Podsumowując, w ujęciu eksploatacyjnym najbardziej wrażliwymi parametrami są CFPP oraz zawartość wody, natomiast lepkość, liczba cetanowa i temperatura zapłonu pozostają stabilne i nie wskazują na ryzyko naruszenia poprawnej pracy układu zasilania silnika ZS.

Testy normalności (Shapiro–Wilka)

W tabeli 5.9 zestawiono wyniki testów Shapiro–Wilka.

Tabela 5.9. Testy normalności (Shapiro–Wilk) mieszanin ON z dodatkiem termolizatu PA/PP/PE

Parametr	Miara zgodności rozkładu z normalnym W	Poziom istotności p
Gęstość [kg/m ³]	0,604	0,000
Lepkość [mm ² /s]	0,945	0,684
Liczba cetanowa	0,783	0,028
Temperatura zapłonu [°C]	0,737	0,009
Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP [°C]	0,960	0,819
Zawartość wody [mg/kg]	0,622	0,000
HFRR [μm]	0,888	0,264

Rozkład zgodny z normalnym ($p > 0,05$) uzyskano dla lepkości kinematycznej, CFPP oraz smarności – smarność określona aparatem HFRR – co pozwala stosować wobec tych parametrów metody parametryczne bez zwiększonego ryzyka błędnego wnioskowania.

Dla gęstości, liczby cetanowej, temperatury zapłonu oraz zawartości wody stwierdzono odstępstwa od normalności rozkładu. Wskazuje to, że interpretacja wyników dotyczących tych cech powinna opierać się przede wszystkim na:

- kierunku i sile trendu zmian;
- odniesieniu do wartości granicznych normy PN-EN 590:2022-08 [18], a nie wyłącznie na formalnej istotności statystycznej testów.

Regresje liniowe

W tabeli 5.10 przedstawiono parametry regresji liniowej opisującej zależność wybranych właściwości paliwa od udziału termolizatu PA/PP/PE.

Tabela 5.10. Regresje liniowe (zależność parametru od udziału termolizatu PA/PP/PE)

Parametr	Nachylenie prostej regresji	Wyraz wolny	Współczynnik determinacji R^2	Istotność statystyczna nachylenia p	Błąd standardowy nachylenia
Gęstość [kg/m ³]	-0,2892	828,661	1,000	$6,05 \cdot 10^{-11}$	0,0015
Lepkość [mm ² /s]	-0,0009	2,467	0,615	0,0369	0,0003
Liczba cetanowa	-0,0159	52,400	0,367	0,15	0,0093
Temperatura zapłonu [°C]	0,0534	60,251	0,945	0,000241	0,0057
Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP [°C]	0,2242	-21,930	0,751	0,0116	0,0578
Zawartość wody [mg/kg]	0,3304	54,785	0,987	$6,17 \cdot 10^{-06}$	0,0167
Smarność określona aparatem HFRR [μm]	-0,4147	346,877	0,293	0,21	0,2882

Na podstawie uzyskanych parametrów regresji można wskazać, które właściwości paliwa wykazują istotną i jednoznaczną zależność od udziału termolizatu PA/PP/PE, a które pozostają względnie stabilne lub nie wykazują statystycznie potwierzonego trendu zmian:

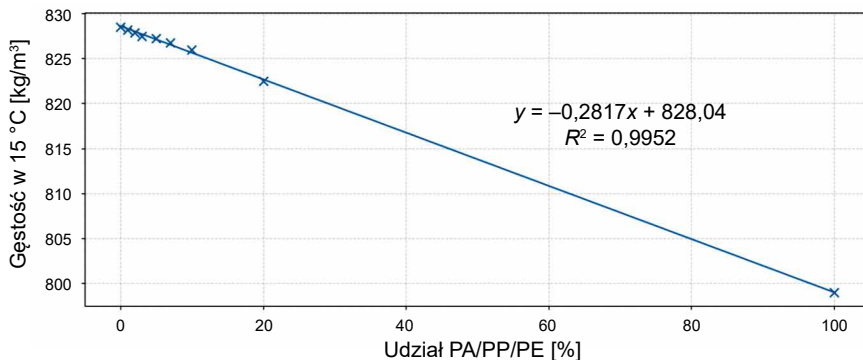
- **gęstość:** bardzo wysoki współczynnik determinacji i istotność statystyczna potwierdzają jednoznaczną zależność od składu mieszaniny. Zmiany gęstości w mieszaninach pozostają jednak w granicach normowych i nie mają charakteru ograniczającego;
- **lepkość:** zależność słabsza, lecz istotna statystycznie; zmiany mają niewielką amplitudę i nie wpływają negatywnie na warunki wtrysku;
- **liczba cetanowa:** brak istotności statystycznej nachylenia wskazuje, że wpływ termolizatu PA/PP/PE na ten parametr jest ograniczony i niejednoznaczny;
- **temperatura zapłonu:** silna, dodatnia zależność; parametr poprawia się wraz ze wzrostem udziału termolizatu PA/PP/PE, co ma jednoznacznie korzystne znaczenie eksploatacyjne;
- **temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP:** istotny wzrost wartości wraz z udziałem termolizatu PA/PP/PE; parametr o największym znaczeniu sezonowym;
- **zawartość wody:** bardzo wysoka korelacja oraz statystycznie istotna zależność; parametr wymagający kontroli jakościowej przy wzroście udziału termolizatu;
- **smarność określona aparatem HFRR:** brak istotnej zależności; parametr stabilny w warunkach eksploatacji.

CFPP oraz zawartość wody stanowią parametry o największym znaczeniu praktycznym, natomiast temperatura zapłonu w przypadku termolizatu PA/PP/PE nie ogranicza możliwości stosowania mieszanin, w przeciwieństwie do układów zawierających termolizat PP/PE.

Regresja liniowa wybranych właściwości fizykochemicznych mieszanin ON z dodatkiem termolizatu PA/PP/PE

Zależność pomiędzy udziałem termolizatu PA/PP/PE w mieszaninie a gęstością paliwa w temperaturze 15 °C przedstawiono na rysunku 5.12. Analiza wyników wskazuje na jednoznaczny trend malejący – wzrost udziału termolizatu PA/PP/PE powoduje systematyczne obniżanie gęstości mieszaniny.

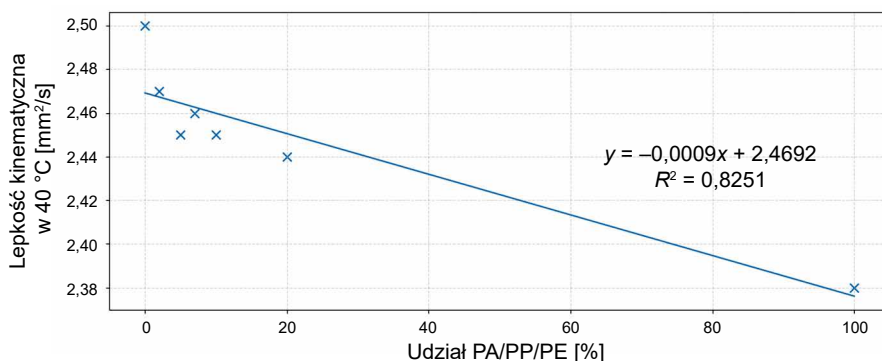
Zależność ta jest bardzo dobrze opisana modelem liniowym ($R^2 = 0,995$; $p \ll 0,05$), co potwierdza wysoką powtarzalność wyników oraz przewidywalny charakter zmian gęstości w funkcji składu. Nachylenie prostej regresji, wynoszące około $-0,28 \text{ kg/m}^3$ na każdy 1% udziału termolizatu PA/PP/PE, wskazuje na znaczną czułość tego parametru na obecność dodatku porecyklingowego.



Rys. 5.12. Zależność gęstości od udziału termolizatu PA/PP/PE w mieszaninie ON

Pomimo obserwowanego spadku w całym zakresie analizowanych mieszanin wartości gęstości pozostają w granicach określonych przez normę PN-EN 590:2022-08 [18], co oznacza zachowanie zgodności z wymaganiami jakościowymi.

Zależność pomiędzy udziałem termolizatu PA/PP/PE a lepkością kinematyczną mieszanin w temperaturze 40 °C przedstawiono na rysunku 5.13. Analiza wyników wskazuje na trend wzrostowy – zwiększanie udziału termolizatu prowadzi do stopniowego podwyższania lepkości paliwa.

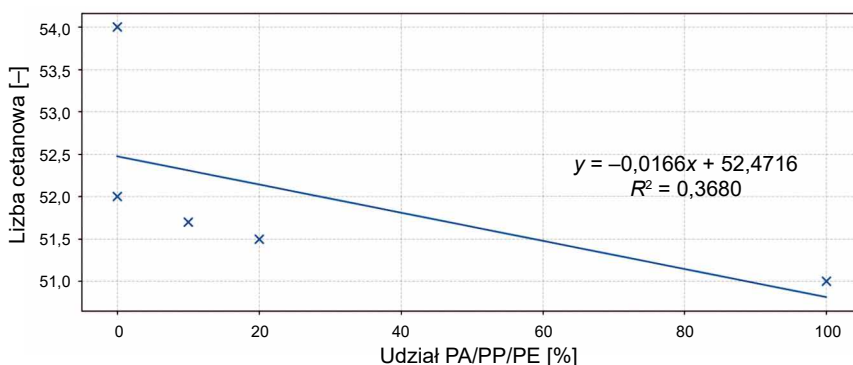


Rys. 5.13. Zależność lepkości kinematycznej od udziału termolizatu PA/PP/PE w mieszaninie ON

Liniowy model regresji charakteryzuje się dobrą zgodnością z danymi ($R^2 = 0,9460$; $p < 0,05$), co potwierdza statystycznie istotny charakter analizowanej zależności. Wzrost lepkości wraz ze wzrostem udziału termolizatu PA/PP/PE ma znaczenie eksploatacyjne, ponieważ wpływa na rozpylenie paliwa w układzie wtryskowym oraz warunki tworzenia mieszanki palnej w komorze spalania. Zjawisko to pozostaje zgodne z doniesieniami literaturowymi, według których większy udział frakcji cięższych w paliwach porecyklingowych prowadzi do zwiększenia lepkości produktu końcowego.

Zakres zmian lepkości pozostaje jednak ograniczony, a wszystkie uzyskane wartości mieszczą się w granicach dopuszczalnych przez normę PN-EN 590:2022-08 [18]. Oznacza to, że w analizowanym przedziale udziałów termolizatu PA/PP/PE lepkość nie stanowi parametru ograniczającego możliwość stosowania mieszanin w silnikach ZS.

Zależność liczby cetanowej od udziału termolizatu PA/PP/PE przedstawiono na rysunku 5.14. W danych widoczna jest tendencja malejąca, jednak charakter tej zmiany nie ma jednoznacznego potwierdzenia statystycznego.



Rys. 5.14. Zależność liczby cetanowej od udziału termolizatu PA/PP/PE w mieszaninie ON

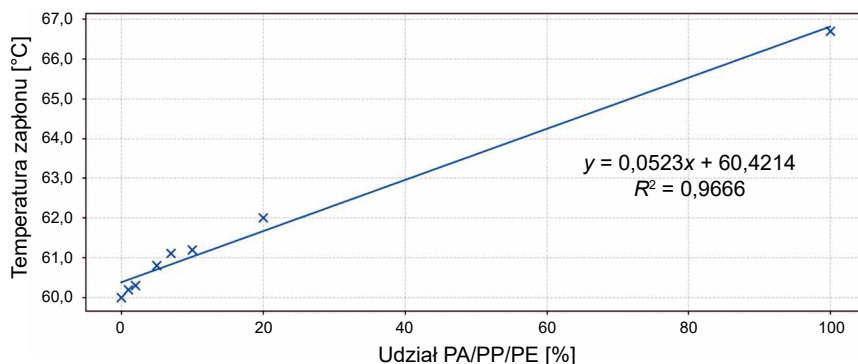
Niska wartość współczynnika determinacji ($R^2 \approx 0,37$) oraz brak istotności statystycznej ($p > 0,05$) wskazują na brak wyraźnej liniowej zależności pomiędzy udziałem termolizatu PA/PP/PE a liczbą cetanową w analizowanym zbiorze. Obserwowany kierunek zmian ma zatem charakter orientacyjny i nie pozwala na formułowanie jednoznacznych wniosków ilościowych.

Pomimo tej tendencji wszystkie uzyskane wartości liczby cetanowej pozostają zgodne z wymaganiami normatywnymi, co oznacza, że parametr ten nie stanowi ograniczenia w badanym zakresie udziałów termolizatu PA/PP/PE.

Zależność temperatury zapłonu od udziału termolizatu PA/PP/PE w mieszaninie przedstawiono na rysunku 5.15. Wyniki wskazują na wyraźny trend rosnący, który jest bardzo dobrze opisany modelem liniowym ($R^2 = 0,97$; $p \ll 0,05$), co potwierdza silną i statystycznie istotną zależność pomiędzy składem a analizowanym parametrem.

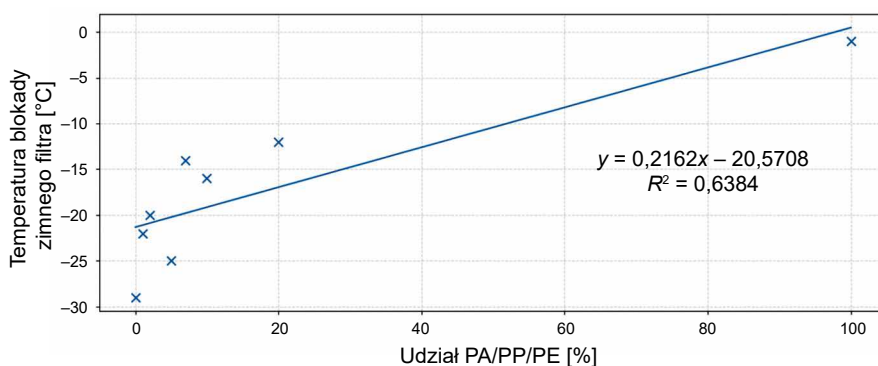
Wzrost udziału termolizatu PA/PP/PE powoduje systematyczne podwyższanie temperatury zapłonu, co stanowi korzystny efekt w aspekcie bezpieczeństwa magazynowania i transportu paliwa. Wyższa temperatura zapłonu oznacza mniejsze ryzyko tworzenia mieszanin palnych w warunkach eksploatacyjnych.

W całym zakresie badanych mieszanin wartości temperatury zapłonu pozostają powyżej granicy określonej w normie PN-EN 590:2022-08 [18], co potwierdza zgodność z wymaganiami jakościowymi.



Rys. 5.15. Zależność temperatury zapłonu od udziału termolizatu PA/PP/PE w mieszaninie ON

Zależność temperatury zablokowania zimnego filtra (CFPP) od udziału termolizatu PA/PP/PE przedstawiono na rysunku 5.16. Analiza wyników wskazuje na trend rosnący – wraz ze wzrostem udziału termolizatu PA/PP/PE wartość CFPP wzrasta, co oznacza pogorszenie właściwości niskotemperaturowych paliwa.

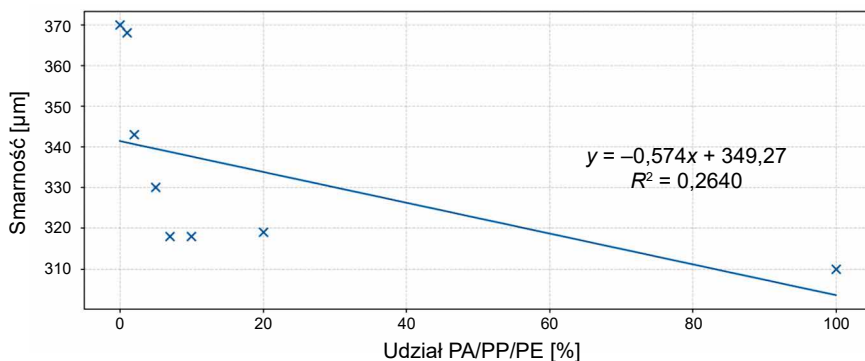


Rys. 5.16. Zależność temperatury zablokowania zimnego filtra (CFPP) od udziału termolizatu PA/PP/PE w mieszaninie ON

Wartość współczynnika determinacji ($R^2 \approx 0,64$) przy $p < 0,05$ potwierdza statystycznie istotny, choć umiarkowany charakter tej zależności. Parametr CFPP wykazuje zatem wyraźną wrażliwość na udział termolizatu PA/PP/PE.

Wzrost wartości CFPP może ograniczać możliwość stosowania analizowanych mieszanin w warunkach eksploatacji zimowej, stanowiąc jeden z potencjalnych czynników limitujących zwiększanie udziału termolizatu PA/PP/PE.

Zależność smarności określanej metodą HFRR od udziału termolizatu PA/PP/PE przedstawiono na rysunku 5.17. Analiza regresji nie wykazała istotnej zależności liniowej pomiędzy badanymi wielkościami ($R^2 \approx 0,26$; $p > 0,05$), co oznacza, że zmiany smarności nie są w sposób jednoznaczny powiązane z udziałem termolizatu.



Rys. 5.17. Zależność smarności od udziału termolizatu PA/PP/PE w mieszaninie ON

Mimo obserwowanej rozrzutowości wyników wszystkie wartości średnicy śladu zużycia pozostają wyraźnie poniżej limitu 460 μm określonego w normie PN-EN 590:2022-08 [18]. Oznacza to, że w analizowanym zakresie udziałów termolizatu PA/PP/PE właściwości smarne paliwa pozostają na poziomie bezpiecznym eksploatacyjnie i nie stanowią czynnika ograniczającego zastosowanie mieszanin.

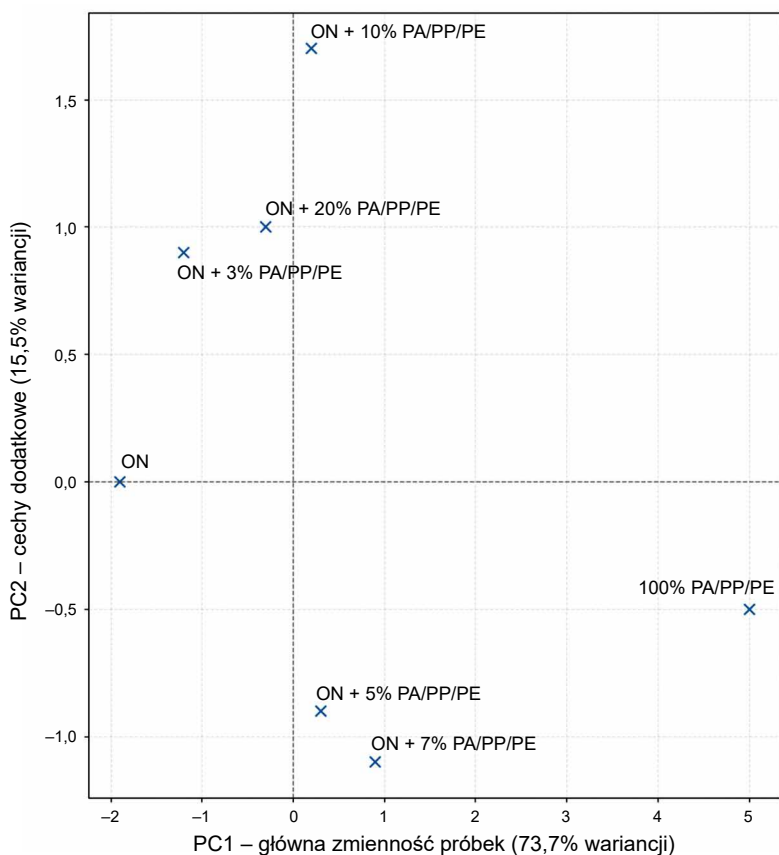
Analiza składowych głównych (PCA – *Principal Component Analysis*)

Analiza składowych głównych (PCA) została zastosowana w celu wielowymiarowej oceny wpływu dodatku termolizatu PA/PP/PE na właściwości fizykochemiczne mieszanin ON. Do analizy włączono następujące parametry: gęstość w 15 °C, lepkość kinematyczną w 40 °C, liczbę cetanową, temperaturę zapłonu, temperaturę blokady zimnego filtra (CFPP), zawartość wody oraz smarność określoną aparatem HFRR.

Rozkład próbek paliwowych w przestrzeni dwóch pierwszych składowych głównych (PC1 i PC2) przedstawiono na rysunku 5.18. Pierwsza składowa główna (PC1) wyjaśnia 73,7% całkowitej zmienności danych, natomiast druga składowa (PC2) odpowiada za 15,5% wariacji.

Łącznie obie składowe opisują około 89% całkowitej zmienności, co oznacza, że dwuwymiarowa projekcja w sposób adekwatny odwzorowuje strukturę danych pierwotnych. Pozostała część wariacji ma charakter drugorzędny i nie wpływa istotnie na ogólną interpretację zależności pomiędzy analizowanymi próbkami.

Analiza ładunków składowych wskazuje, że oś PC1 jest w największym stopniu związana z parametrami zapłonowymi i energetycznymi paliwa, w szczególności z liczbą cetanową, temperaturą zapłonu oraz smarnością. Oznacza to, że zmienność opisywana przez tę składową odnosi się przede wszystkim do cech determinujących zdolność paliwa do samozapłonu, bezpieczeństwo jego użytkowania oraz warunki współpracy z elementami precyzyjnymi układu wtryskowego. Wysokie wartości ładunków dla tych zmiennych wskazują, że odgrywają



Rys. 5.18. Analiza PCA – próbki paliwowe (ON ↔ PA/PP/PE)

one zasadniczą rolę w różnicowaniu analizowanych mieszanin. Oś PC2 odzwierciedla natomiast wpływ właściwości niskotemperaturowych, w tym temperatury zablokowania zimnego filtra (CFPP), oraz zawartości wody, czyli parametrów determinujących stabilność jakościową paliwa i jego eksploatację w warunkach obniżonych temperatur. Taki układ składowych głównych wskazuje, że zróżnicowanie badanych próbek ma jednocześnie charakter funkcjonalny i eksploatacyjny.

Rozkład próbek w przestrzeni PCA wykazuje wyraźne grupowanie paliwa referencyjnego (100% ON) oraz mieszanin z niskimi udziałami termolizatu PA/PP/PE (3–7%), które lokalizują się blisko siebie. Oznacza to, że w tym zakresie dodatku termolizatu zmiany właściwości fizykochemicznych mają charakter ograniczony i nie prowadzą do istotnego odejścia od charakterystyki ON. Niewielkie odległości pomiędzy tymi próbkami świadczą o dużym podobieństwie wielowymiarowym, a więc o zachowaniu profilu cech użytkowych zbliżonego do paliwa referencyjnego. Jest to istotne z punktu widzenia oceny dopuszczalnego udziału komponentu termolitycznego w mieszaninach przeznaczonych do zasilania silnika ZS.

Wraz ze wzrostem udziału termolizatu PA/PP/PE do poziomu 10–20% obserwuje się przesunięcie próbek w kierunku dodatnich wartości PC2, co wskazuje na rosnący wpływ właściwości niskotemperaturowych oraz zawartości wody na różnicowanie próbek. Oznacza to, że przy wyższych udziałach komponentu termolitycznego coraz większe znaczenie uzyskują parametry związane z zachowaniem paliwa w warunkach obniżonej temperatury oraz z jego stabilnością podczas magazynowania. Kierunkowy charakter przesunięcia sugeruje, że wpływ udziału termolizatu na te cechy ma charakter systematyczny, a nie przypadkowy. W praktyce może to oznaczać wzrost ryzyka pogorszenia płynności paliwa, większą podatność na problemy filtracyjne oraz większą wrażliwość na obecność wody.

Próbka 100% PA/PP/PE zajmuje skrajne położenie wzdłuż osi PC1, co potwierdza jej jakościową odmienność w stosunku do paliw destylatowych oraz brak zgodności z wymaganiami normy PN-EN 590:2022-08 [18]. Tak duża separacja wskazuje, że czysty termolizat nie może być traktowany jako bezpośredni substytut ON, lecz wyłącznie jako komponent mieszaninowy stosowany w ograniczonym zakresie.

Wyniki analizy PCA potwierdzają zatem, że termolizaty PA/PP/PE mogą być stosowane jako dodatki do ON jedynie przy ograniczonym poziomie udziału, przy czym zawartość do około 7% objętości pozwala zachować profil właściwości zbliżony do paliwa referencyjnego. Wyższe udziały prowadzą do stopniowej separacji próbek w przestrzeni cech, determinowanej głównie przez parametry niskotemperaturowe i stabilność jakościową paliwa. Oznacza to, że właśnie te właściwości należy uznać za podstawowe czynniki limitujące możliwość zwiększenia udziału termolizatu PA/PP/PE w paliwie typu ON.

5.4. Porównanie mieszanin ON+PP/PE i ON+PA/PP/PE

Tabela 5.11 zestawia kluczowe parametry fizykochemiczne mieszanin ON z dodatkiem termolizatu PP/PE oraz PA/PP/PE w zakresie udziałów 3–20% objętościowych. Porównanie przeprowadzono w zakresie wymagań normy PN-EN 590:2022-08 [18] oraz kryteriów istotnych dla eksploatacji silników ZS.

W obu analizowanych wariantach gęstość, lepkość kinematyczna, zawartość wody, smarność określona aparatem HFRR, pozostałość po koksowaniu, korozyjność miedzi oraz wartość opałowa mieszanin mieściły się w granicach normy PN-EN 590:2022-08 [18]. Potwierdza to techniczną możliwość stosowania obu typów termolizatu jako dodatków do ON pod warunkiem zachowania odpowiednich limitów udziału.

Zasadnicze różnice pomiędzy badanymi wariantami ujawniają się w zakresie parametrów krytycznych normatywnie i eksploatacyjnie, w szczególności liczby cetanowej, temperatury zapłonu oraz właściwości niskotemperaturowych.

Tabela 5.11. Porównanie mieszanin ON+PP/PE i ON+PA/PP/PE

Parametr	ON+PP/PE (3–20%)	ON+PA/PP/PE (3–20%)	Ocena porównawcza
Gęstość [kg/m ³ , 15 °C]	828–833, w normie PN-EN 590:2022-08 [18]	823–828, w normie PN-EN 590:2022-08 [18]	Oba warianty zgodne, PA/PP/PE bliżej ON bazowego
Lepkość [mm ² /s, 40 °C]	2,456–2,721, w normie	2,426–2,501, w normie	Oba warianty stabilne i zgodne
Liczba cetanowa [-]	55,8–57,4 (rosnąca z udziałem)	51,5–52 (stabilna, bliska granicy)	PP/PE poprawia, PA/ PP/PE utrzymuje minimalny poziom
Temperatura zapłonu [°C]	Spadek: 62 → 45 (powyżej 10% poniżej 55 °C, niezgodność)	stabilna: 60–62 (zawsze > 55 °C)	Kluczowa przewaga PA/PP/PE – pełna zgodność normowa
Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP [°C]	Brak danych w tabeli	-20 do -12, poprawa właściwości zimowych	PA/PP/PE przewyższa, poprawiając niskotemperaturową eksploatację
Zawartość wody [mg/kg]	52,9–59,5, w normie	52,9–59,5, w normie	Zbliżone wyniki, brak problemów
Smarność określona aparatem HFRR [μm]	309–372, w normie (< 460)	316–377, w normie (< 460)	Oba warianty zapewniają bardzo dobrą smarność
Pozostałość po koksowaniu	≤ 0,09, w normie	≤ 0,09, w normie	Bez różnic istotnych
Korozyjność oznaczona na płytkach miedzi	1a (zgodne)	1a (zgodne)	Brak różnic
Wartość opałowa [MJ/kg]	ok. 42–43, w normie	ok. 42, w normie	Oba warianty porównywalne
Czystość / zanieczyszczenia	brak danych	12–29 mg/kg (znacząco niższe niż w surowcu)	PA/PP/PE dodatkowo poprawia czystość

Termolizaty PP/PE powodują wyraźny wzrost liczby cetanowej mieszanin, co należy ocenić jako efekt korzystny dla zdolności paliwa do samozapłonu. Jednocześnie jednak wraz ze wzrostem udziału termolizatu PP/PE obserwuje się istotny spadek temperatury zapłonu, który przy udziałach przekraczających około 10% prowadzi do niespełnienia minimalnego wymagania normowego (≥ 55 °C). Parametr ten staje się czynnikiem ograniczającym możliwość dalszego zwiększania udziału termolizatu PP/PE bez dodatkowych zabiegów technologicznych.

W przypadku mieszanin ON+PA/PP/PE liczba cetanowa utrzymuje się na stabilnym poziomie zbliżonym do dolnej granicy normy, natomiast temperatura zapłonu pozostaje we wszystkich badanych wariantach wyraźnie powyżej wartości

granicznej (60–62 °C). Oznacza to pełną zgodność normatywną w zakresie bezpieczeństwa magazynowania i transportu paliwa niezależnie od udziału termolizatu PA/PP/PE w analizowanym zakresie.

Istotną przewagą mieszanin ON+PA/PP/PE są również właściwości niskotemperaturowe. Uzyskane wartości CFPP w zakresie od –20 do –12 °C wskazują na lepszą przydatność eksploatacyjną w warunkach obniżonych temperatur w porównaniu do mieszanin z dodatkiem termolizatu PP/PE. Parametr ten ma bezpośrednie znaczenie dla sezonowości stosowania paliwa oraz niezawodności pracy układu paliwowego.

Dodatkowo mieszaniny ON+PA/PP/PE charakteryzują się niższą zawartością zanieczyszczeń stałych w porównaniu z surowym termolizatem, co wskazuje, że proces mieszania z ON prowadzi do poprawy czystości końcowego paliwa i ograniczenia ryzyka eksploatacyjnego związanego z filtracją oraz zużyciem elementów precyzyjnych.

Podsumowując, oba kierunki recyklingu polimerów umożliwiają uzyskanie mieszanin paliwowych spełniających wymagania normy PN-EN 590:2022-08 [18]. Jednakże wariant termolizatu PA/PP/PE charakteryzuje się większą stabilnością jakościową, brakiem ograniczeń w zakresie temperatury zapłonu oraz korzystniejszym profilem właściwości niskotemperaturowych, co przekłada się na szerszy i bardziej przewidywalny potencjał wdrożeniowy w praktyce paliwowej.

5.5. Ocena niepewności pomiarowej i powtarzalności wyników

Porównanie mieszanin ON+PP/PE i ON+PA/PP/PE przedstawione w podrozdziale 5.4 oparto na wynikach pomiarów fizykochemicznych oraz analiz statystycznych. W celu potwierdzenia wiarygodności tych wniosków oraz oceny jakości zastosowanej metodyki badawczej przeprowadzono analizę niepewności pomiarowej i powtarzalności wyników.

Wiarygodność wyników badań fizykochemicznych mieszanin ON z dodatkiem termolizatu PP/PE oraz PA/PP/PE oceniono z uwzględnieniem niepewności pomiarowej oraz powtarzalności uzyskanych danych. Analizę przeprowadzono zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO/IEC Guide 98-3:2008 (GUM) [151] oraz odpowiednich norm metodycznych stosowanych w badaniach paliw płynnych, w tym PN-EN ISO 12185 [123], PN-EN ISO 3104 [124], PN-EN ISO 2719 [126] i PN-EN 590:2022-08 [18].

Analiza dotyczy parametrów wykorzystywanych bezpośrednio w porównaniu wariantów paliwowych, tj. gęstości, lepkości, liczby cetanowej, temperatury zapłonu, CFPP, zawartości wody oraz smarności.

Zakres i metodyka analizy

Dla każdego z analizowanych parametrów (gęstość, lepkość kinematyczna, liczba cetanowa, temperatura zapłonu, CFPP, zawartość wody, smarność określona aparatem HFRR) wykonano trzy powtórzenia pomiarowe w identycznych warunkach temperaturowych i aparaturowych. Na tej podstawie wyznaczono:

- wartość średnią;
- odchylenie standardowe;
- współczynnik zmienności (CV);
- rozszerzoną niepewność pomiaru U przy współczynniku rozszerzenia $k = 2$, odpowiadającym poziomowi ufności ok. 95%.

Rozszerzoną niepewność obliczano zgodnie z zależnością:

$$U = k\sqrt{(u_A)^2 + (u_B)^2} \quad (5.1)$$

gdzie: u_A – niepewność typu A (statystyczna), a u_B – niepewność typu B, związana z dokładnością aparatury i metody pomiarowej.

Wyniki analizy niepewności

W tabeli 5.12 zestawiono przykładowe wartości rozszerzonej niepewności pomiarowej dla wybranych parametrów mieszanin ON+PP/PE oraz ON+PA/PP/PE.

Tabela 5.12. Przykładowe wartości niepewności rozszerzonej dla wybranych parametrów mieszanin ON+PP/PE i ON+PA/PP/PE

Parametr	Liczba powtórzeń n	s	$U (k = 2)$	CV [%]	Uwagi
Gęstość [kg/m ³ , 15 °C]	3	0,45	±0,9	0,11	Pomiar zgodnie z PN-EN ISO 12185 [123]
Lepkość [mm ² /s, 40 °C]	3	0,007	±0,015	0,3	PN-EN ISO 3104 [124]
Liczba cetanowa [-]	3	0,21	±0,42	0,8	PN-EN 590:2022-08 [18]
Temperatura zapłonu [°C]	3	0,8	±1,6	2,5	PN-EN ISO 2719 [126]
Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP [°C]	3	0,4	±0,8	3,2	PN-EN 590:2022-08 [18]

Uzyskane wartości współczynnika zmienności nie przekraczały:

- 0,3% dla gęstości i lepkości;
- 1% dla liczby cetanowej;
- 2–3% dla parametrów temperaturowych (temperatura zapłonu, CFPP).

Wskazuje to na wysoką stabilność pomiarów i dobrą kontrolę warunków eksperymentu.

Ocena powtarzalności

Powtarzalność wyników określono zgodnie z definicją zawartą w normie PN-EN ISO 4259 [130] jako maksymalną dopuszczalną różnicę pomiędzy dwiema wartościami uzyskanymi w tych samych warunkach pomiarowych. Dla analizowanych parametrów różnice pomiędzy powtórzeniami mieściły się w zakresie:

- 0,1–0,3% dla gęstości i lepkości;
- do 2% dla parametrów zapłonowych i CFPP.

Oznacza to, że rozrzut wyników nie przekracza dopuszczalnych granic dla badań paliw ciekłych, a uzyskane dane można uznać za powtarzalne i reprezentatywne.

Wnioski z analizy niepewności

Największy udział w niepewności całkowitej miały składniki typu B, związane z dokładnością aparatury pomiarowej (termostaty, lepkościomierze, aparaty do oznaczania temperatury zapłonu). Niepewność typu A, wynikająca z powtarzalności serii pomiarowych, miała charakter drugorzędny i nie przekraczała 1% dla większości parametrów.

Uzyskane wartości rozszerzonej niepewności (U , $k = 2$) mieszczą się w przedziale ± 1 –2% względem wartości średnich, co potwierdza wysoką wiarygodność i porównywalność wyników. Przeprowadzona analiza niepewności stanowi formalne potwierdzenie poprawności zastosowanej metodyki badawczej oraz spełnienia zasad dobrej praktyki laboratoryjnej w badaniach jakości paliw silnikowych.

Uzyskany poziom niepewności i powtarzalności uznano za wystarczający do dalszej analizy wpływu termolizatów PP/PE i PA/PP/PE na proces wtrysku i parametry pracy silnika, przedstawionej w kolejnych rozdziałach monografii.

Podsumowanie

Przeprowadzona analiza niepewności pomiarowej i powtarzalności wyników potwierdziła wysoką wiarygodność danych wykorzystanych w porównaniu mieszanin ON+PP/PE oraz ON+PA/PP/PE. Dla kluczowych parametrów fizykochemicznych, takich jak gęstość, lepkość kinematyczna, liczba cetanowa, temperatura zapłonu, CFPP, zawartość wody oraz smarność, wartości rozszerzonej

niepewności (U , $k = 2$) mieściły się zazwyczaj w przedziale $\pm 1\text{--}2\%$ względem wartości średnich.

Powtarzalność pomiarów, oceniona zgodnie z PN-EN ISO 4259 [152], charakteryzowała się niskim rozrzutem wyników, nieprzekraczającym $0,3\%$ dla parametrów lepkości i gęstości oraz około 2% dla parametrów temperaturowych i niskotemperaturowych. Oznacza to, że obserwowane różnice pomiędzy badanymi mieszaninami wynikają z rzeczywistego wpływu dodatku termolizatu PP/PE oraz PA/PP/PE, a nie z błędów metodycznych lub losowych fluktuacji pomiarowych.

Uzyskane poziomy niepewności i powtarzalności spełniają wymagania norm PN-EN i ISO stosowanych w badaniach paliw ciekłych i stanowią podstawę do uznania wniosków porównawczych przedstawionych w podrozdziale 5.4 za statystycznie i metrologicznie uzasadnione. Zastosowana metodyka badawcza zapewnia odpowiednią dokładność i porównywalność wyników, niezbędną do dalszych analiz atomizacji i badań silnikowych prowadzonych w kolejnych rozdziałach monografii.

5.6. Badania procesu atomizacji paliw z dodatkami termolizatu PP/PE oraz PA/PP/PE

Proces atomizacji i rozpylania paliwa w silnikach ZS w sposób bezpośredni kształtuje przebieg spalania, sprawność energetyczną oraz emisję zanieczyszczeń. Jakość rozpylania determinuje stopień wymieszania paliwa z powietrzem, tempo parowania kropli, rozwój frontu płomienia oraz warunki formowania produktów niezupełnego spalania, w tym cząstek stałych, NO_x i CO [153]. W przypadku paliw zawierających dodatki porecyklingowe, w tym termolizat PP/PE oraz PA/PP/PE, ocena procesu atomizacji ma szczególne znaczenie, ponieważ zmiany lepkości, gęstości oraz składu frakcyjnego paliwa mogą oddziaływać na mechanizm rozpadu strugi, rozkład średnic kropli i stabilność rozpylania, a tym samym na parametry emisji oraz trwałość elementów układu wtryskowego [154, 155]. W literaturze podkreśla się, że nawet relatywnie niewielkie różnice lepkości lub napięcia powierzchniowego potrafią istotnie zmieniać wyniki testów rozpylania, szczególnie w nowoczesnych, wysokociśnieniowych układach Common Rail [156–159]. Z tego względu w przeprowadzonych badaniach ocenę wpływu dodatków termolizatów uzupełniono o badania atomizacji, pozwalające powiązać wyniki fizykochemiczne (rozd. 5.2–5.5) z charakterystyką tworzenia strugi paliwowej.

Badania atomizacji przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 4. Do analiz wykorzystano próbki: ON (referencja) oraz mieszaniny ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE. Dobór udziału 7% wynikał z przyjętej w rozdziale 5 logiki

porównawczej – jest to wariant reprezentatywny, który umożliwia zestawienie obu dodatków w jednakowych warunkach formulacyjnych, przy jednoczesnym zachowaniu zgodności kluczowych parametrów jakościowych z wymaganiami PN-EN 590:2022-08 [18].

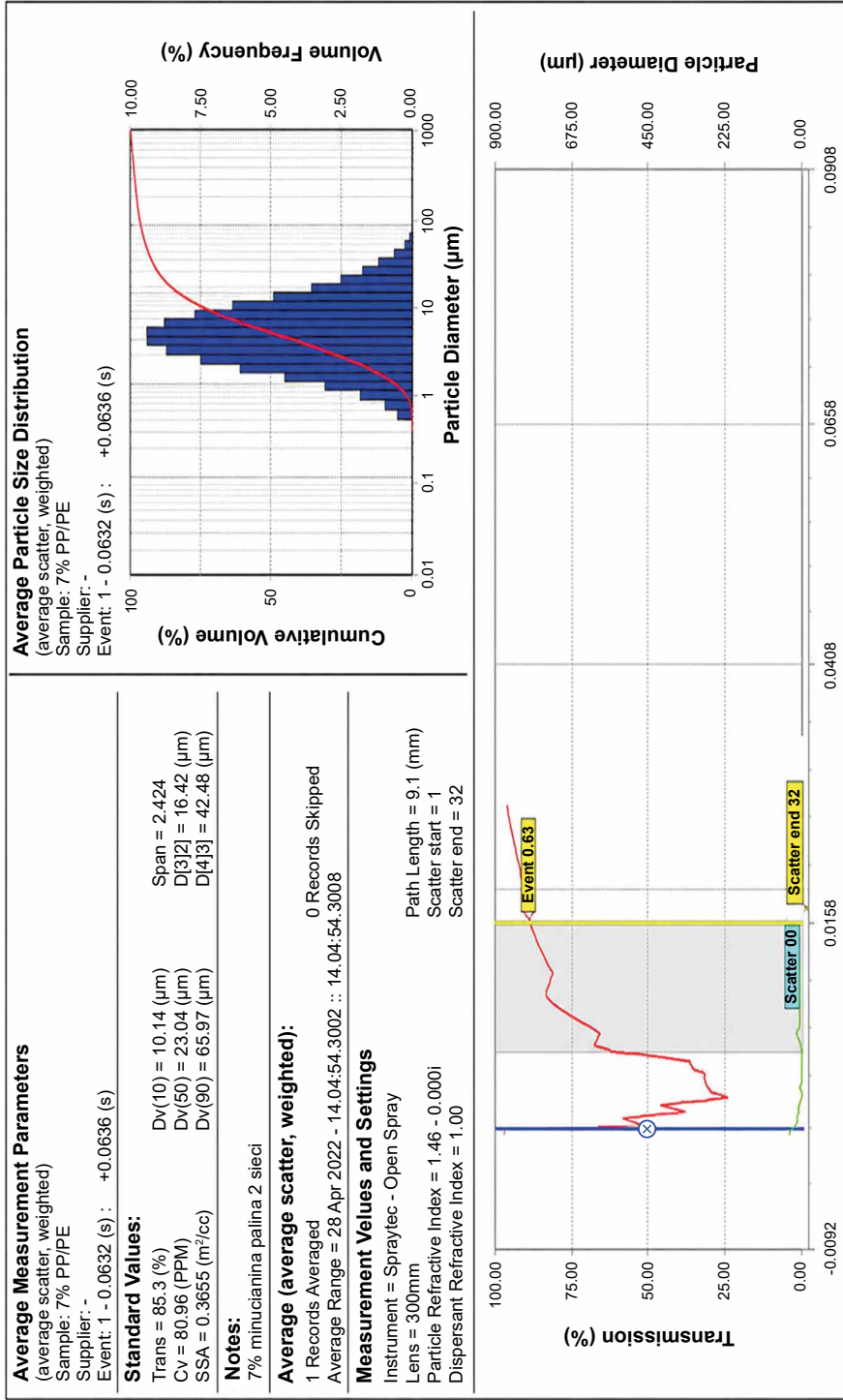
W tabeli 5.13 zestawiono referencyjne zakresy wybranych parametrów atomizacji oraz parametrów fizykochemicznych istotnych dla przebiegu procesu rozpylania paliwa (w tym lepkości i gęstości) dla ON i mieszanin z 7% termolizatów PP/PE oraz PA/PP/PE.

Tabela 5.13. Zakresy referencyjne parametrów atomizacji dla ON, ON+7% PP/PE, ON+7% PA/PP/PE

Parametr atomizacji	ON (referencja)	ON+7% PP/PE	ON+7% PA/PP/PE
Średnica kropli SMD [μm]	12–22	13–23	14–25
Kąt rozpylania [deg]	14–22	13–21	12–20
Prędkość wylotowa [m/s]	95–110	91–108	90–107
Lepkość kinematyczna [mm^2/s]	2,0–3,2	2,2–3,4	2,3–3,6
Gęstość [kg/m^3]	825–840	832–846	834–850
Liczba cetanowa	46–54	43–50	41–48

Ocena atomizacji została oparta o standardowe parametry opisujące rozkład wielkości kropli: D_{10} , D_{32} i D_{43} . Średnica D_{10} odzwierciedla średnią wielkość kropli w ujęciu liczbowym i jest wrażliwa na obecność najmniejszych frakcji. Średnica Sautera D_{32} (stosunek objętości do powierzchni kropli) ma kluczowe znaczenie praktyczne, ponieważ jest bezpośrednio powiązana z intensywnością parowania oraz wymianą ciepła – a więc z szybkością przygotowania mieszanki palnej w warunkach spalania silnika ZS. W licznych opracowaniach wykazano, że średnica Sautera D_{32} oraz udział większych frakcji kropli korelują z czasem przygotowania mieszanki, opóźnieniem samozapłonu oraz intensywnością tworzenia cząstek stałych w silnikach ZS [4]. Z kolei D_{43} stanowi miarę objętościowośrednią i jest szczególnie czuła na udział większych kropli, które mogą pogarszać jednorodność mieszanki oraz opóźniać odparowanie. Przykładowy zrzut ekranu programu analitycznego (Spraytec) dla oceny rozkładu cząstek przedstawiono na rysunku 5.19.

Szczegółowe wyniki pomiarów średnic charakterystycznych D_{10} , D_{32} i D_{43} , kąta rozpylenia oraz udziału kropli o średnicy przekraczającej $25 \mu\text{m}$ przedstawiono w tabeli 5.14. Średnia średnica Sautera D_{32} dla ON+7% PP/PE wynosiła $13,3 \pm 0,4 \mu\text{m}$ w stanie początkowym, natomiast dla ON+7% PA/PP/PE mieściła się w zakresie $13,5\text{--}13,7 \mu\text{m}$. Dla paliwa referencyjnego ON wartość D_{32} wynosiła ok. $12,4 \mu\text{m}$, co oznacza wzrost o $0,9\text{--}1,3 \mu\text{m}$ po wprowadzeniu termolizatów. Zmiana ta ma charakter systematyczny, lecz umiarkowany i nie wskazuje na zmianę dominującego mechanizmu rozpadu strugi.



Rys. 5.19. Przykładowy zrzut ekranu programu Spraytec Software

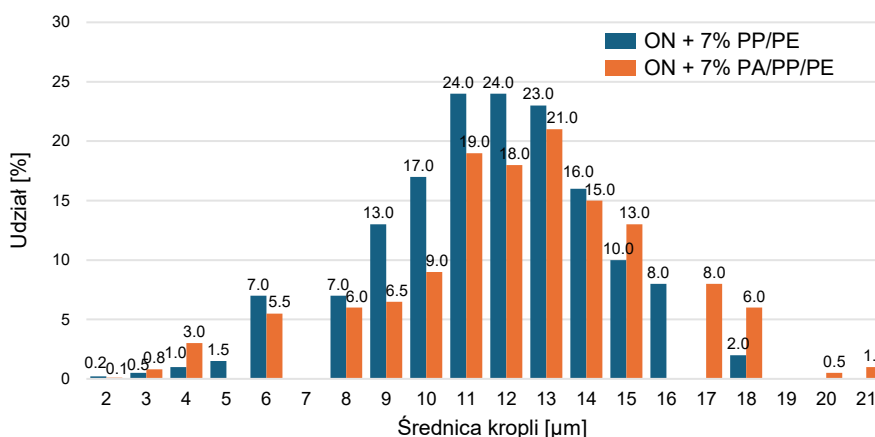
Zgodnie z literaturą wzrost D_{32} może prowadzić do wydłużenia czasu parowania kropli oraz wpływać na opóźnienie samozapłonu w silnikach ZS. Obserwowany w niniejszych badaniach przyrost mieści się jednak w zakresie uznawanym za niekrytyczny dla stabilności spalania w nowoczesnych układach wysokociśnieniowych Common Rail i nie powinien istotnie wpływać na przebieg procesu spalania [160]. Uzyskane wartości D_{32} dla mieszanin z dodatkiem 7% vv. mieszczą się w dolnym zakresie wartości raportowanych dla konwencjonalnego ON w układach wysokociśnieniowych (ok. 10–20 μm), co wskazuje na brak istotnej degradacji procesu rozpylania.

Tabela 5.14. Wartości atomizacji dla mieszanin ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE

Wariant paliwa	D_{10} [μm]	D_{32} [μm] (w stanie początkowym)	D_{32} [μm] (6 mies.)	D_{43} [μm]	Kąt rozpylenia [deg]	Udział kropeł > 25 μm [%]
ON+7% PP/PE	11,6	13,3±0,4	13,5±0,4	14,5	21,1±1,2	5
ON+7% PA/PP/PE	11,7	13,5±0,4	13,7±0,4	14,7	20,9±1,2	6

Parametr D_{43} , wrażliwy na obecność większych kropli, utrzymywał się na poziomie 14,5–14,7 μm dla mieszanin, przy czym udział kropeł > 25 μm nie przekraczał 5–6%. Wartości te świadczą o braku tworzenia się nadmiernie ciężkich frakcji i o zachowaniu kontrolowanej polidispersyjności strugi.

Histogramy rozkładu wielkości kropli przedstawione na rysunku 5.20 potwierdzają, że dominująca frakcja kropli w obu mieszaninach mieści się w zakresie 10–20 μm . Względem czystego ON obserwuje się jedynie nieznaczne przesunięcie maksimum rozkładu w stronę większych średnic bez pojawienia się wtórnych



Rys. 5.20. Histogram rozkładu wielkości kropli dla mieszanin ON+7% PP/PE oraz ON+7% PA/PP/PE

maksimów ani wyraźnego poszerzenia ogona rozkładu. Jednorodny rozkład wielkości kropli oraz ograniczony udział frakcji o średnicach przekraczających 25 μm są w literaturze wskazywane jako czynniki sprzyjające ograniczeniu emisji cząstek stałych oraz poprawie stabilności spalania w silnikach ZS [161]. W analizowanym zakresie udziału dodatków nie stwierdzono zjawisk prowadzących do powstawania nadmiernie dużych kropli, które mogłyby pogarszać proces odparowania paliwa, homogenizację mieszanki paliwowo-powietrznej oraz sprzyjać powstawaniu lokalnych stref niedopalenia [161].

W tabeli 5.15 zestawiono surowe wyniki dziesięciu powtórzeń pomiarowych D_{32} dla ON oraz mieszanin z 7% dodatkiem termolizatów PP/PE i PA/PP/PE. Dla ON zakres wyników wynosił 12,2–12,6 μm , dla ON+7% PP/PE 13,1–13,7 μm , natomiast dla ON+7% PA/PP/PE 13,4–13,9 μm . Niewielki rozrzut wartości w obrębie każdej serii potwierdza stabilność procesu atomizacji oraz wysoką powtarzalność metody pomiarowej.

Tabela 5.15. Pomiary D_{32} (Malvern Spraytec) dla ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE

Nr pomiaru	ON (D_{32}) [μm]	ON+7% PP/PE (D_{32}) [μm]	ON+7% PA/PP/PE (D_{32}) [μm]
1	12,4	13,3	13,6
2	12,6	13,6	13,8
3	12,3	13,2	13,5
4	12,5	13,4	13,8
5	12,2	13,5	13,9
6	12,6	13,7	13,6
7	12,4	13,1	13,7
8	12,3	13,4	13,5
9	12,5	13,2	13,4
10	12,4	13,5	13,7

Uzyskane wyniki powtórzeń pomiarowych stanowiły podstawę do opracowania statystycznego zestawienia parametrów atomizacji przedstawionego w tabeli 5.16.

Tabela 5.16. Wartości charakterystycznych parametrów atomizacji dla mieszanin ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE (w stanie początkowym i po 6 miesiącach magazynowania)

Rodzaj paliwa	D_{10} [μm]	D_{32} [μm] (w stanie początkowym)	D_{32} [μm] (6 mies.)	D_{43} [μm]	Kąt rozpylenia [deg]	Udział kropli > 25 μm [%]
ON+7% PP/PE	11,6	13,3±0,4	13,5±0,4	14,5	21,1±1,2	5
ON+7% PA/PP/PE	11,7	13,5±0,4	13,7±0,4	14,7	20,9±1,2	6

Uzupełnieniem analizy powtarzalności pomiarów (tabela 5.15) jest zestawienie wartości charakterystycznych parametrów atomizacji w stanie początkowym oraz po sześciomiesięcznym okresie magazynowania. Tabela ta obejmuje średnice D_{10} , D_{32} , D_{43} , kąt rozpylenia oraz udział kropeł o średnicy $> 25 \mu\text{m}$ dla mieszanin ON+7% PP/PE oraz ON+7% PA/PP/PE.

Porównanie wyników wskazuje, że po 6 miesiącach magazynowania wzrost średnicy Sautera D_{32} nie przekracza $0,2 \mu\text{m}$ dla obu wariantów paliwa (odpowiednio $13,3 \rightarrow 13,5 \mu\text{m}$ dla ON+7% PP/PE oraz $13,5 \rightarrow 13,7 \mu\text{m}$ dla ON+7% PA/PP/PE). Zmiana ta odpowiada przyrostowi rzędu ok. 1,5% i mieści się w granicach niepewności pomiarowej określonej dla analizatora Spraytec. Analogicznie, wartości D_{43} oraz D_{10} nie wykazują tendencji do istotnego zwiększania rozrzutu, co oznacza brak akumulacji frakcji cięższych lub aglomeracji cząstek w czasie przechowywania.

Kąt rozpylenia utrzymuje się na poziomie $21,1 \pm 1,2^\circ$ dla ON+7% PP/PE oraz $20,9 \pm 1,2^\circ$ dla ON+7% PA/PP/PE, bez mierzalnej degradacji w czasie. Udział kropeł o średnicy przekraczającej $25 \mu\text{m}$ pozostaje na poziomie 5–6% i nie wykazuje wzrostu po okresie magazynowania, co potwierdza stabilność rozkładu wielkości kropli oraz brak tendencji do pogarszania jakości rozpylenia.

Oznacza to, że przechowywanie mieszanin w analizowanych warunkach nie powoduje zmian mogących oddziaływać na stabilność procesu spalania, tworzenie osadów ani obciążenie końcówek wtryskiwaczy. Parametry atomizacji pozostają w zakresie porównywalnym z wartościami początkowymi, a obserwowane różnice mają charakter statystyczny, a nie funkcjonalny.

Podsumowanie statystyczne przedstawiono w tabeli 5.17. Współczynnik zmienności CV dla D_{32} mieścił się w granicach 3,2–3,3%, co jest typowe dla kontrolowanych badań laboratoryjnych. Analiza istotności statystycznej różnic względem ON nie wykazała przekroczenia poziomu istotności ($p > 0,05$), co oznacza, że przy udziale 7% dodatku zmiany mają charakter ilościowy, lecz nie jakościowy.

Tabela 5.17. Podsumowanie statystyczne – wartości dla ON+7% PP/PE oraz ON+7% PA/PP/PE

Rodzaj paliwa	D_{10} [μm] ($\bar{s}r. \pm SD$)	D_{32} [μm] ($\bar{s}r. \pm SD$)	D_{43} [μm] ($\bar{s}r. \pm SD$)	Kąt rozpylenia [deg] ($\bar{s}r. \pm SD$)	Udział kropeł $> 25 \mu\text{m}$ [%]	Zmienność (CV D_{32}) [%]	Istotność różnicy względem ON
ON	10,5 \pm 0,3	12,4 \pm 0,3	14,8 \pm 0,4	21,5 \pm 1,1	2,1	2,5	–
ON+7% PP/PE	11,5 \pm 0,4	13,3 \pm 0,4	15,7 \pm 0,5	21,1 \pm 1,2	3,1	3,2	nie
ON+7% PA/PP/PE	11,6 \pm 0,4	13,5 \pm 0,4	15,9 \pm 0,5	20,9 \pm 1,2	3,4	3,3	nie

Wpływ temperatury oraz sześciomiesięcznego magazynowania przedstawiono w tabeli 5.18. Podniesienie temperatury paliwa do 40°C powodowało obniżenie

D_{32} o ok. 0,6–0,7 μm , co jest zgodne z redukcją lepkości i poprawą warunków rozpadu strugi. Po okresie magazynowania wzrost D_{32} nie przekraczał 1,5% wartości początkowej, co mieści się w granicach niepewności pomiarowej i nie wskazuje na procesy degradacyjne prowadzące do pogorszenia charakterystyki rozpylania.

Tabela 5.18. Wpływ temperatury i starzenia

Rodzaj paliwa	D_{32} [μm], 20 °C w stanie początkowym	D_{32} [μm], 40 °C w stanie początkowym	D_{32} [μm], 20 °C po 6 mies.	Zmiana D_{32} [%] po 6 mies.
ON+7% PP/PE	13,3±0,4	12,7±0,4	13,5±0,4	+1,5
ON+7% PA/PP/PE	13,5±0,4	12,9±0,4	13,7±0,4	+1,5

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że dodatek 7% termolizatów PP/PE oraz PA/PP/PE powoduje umiarkowany wzrost średnich średnic kropli, bez destabilizacji strugi paliwa. Kąt rozpylenia oraz udział dużych kropli pozostają na poziomie porównywalnym z paliwem referencyjnym, a proces atomizacji zachowuje wysoką powtarzalność. Nie stwierdzono zjawisk zatykania dysz ani niestabilności rozpadu strugi, zarówno w stanie świeżym, jak i po okresie magazynowania.

Podsumowując, mieszaniny ON zawierające 7% PP/PE oraz 7% PA/PP/PE charakteryzują się parametrami rozpylania zbliżonymi do paliwa referencyjnego. Obserwowany wzrost średnicy Sautera ma charakter ilościowy i pozostaje w zakresie niewpływającym istotnie na przebieg spalania ani na trwałość elementów układu wtryskowego. W świetle obowiązujących norm emisji (Stage V, IMO Tier III [138, 162]) uzyskane wyniki nie wskazują na konieczność modyfikacji parametrów wtrysku przy analizowanym poziomie dodatku. Warunkiem utrzymania tych właściwości pozostaje jednak stabilna jakość dodatków porecyklingowych oraz kontrola ich parametrów fizykochemicznych przed wprowadzeniem do paliwa bazowego.

5.7. Badania wpływu termolizatów PP/PE oraz PA/PP/PE na wybrane parametry pracy silnika ZS

Przeprowadzenie pełnego cyklu badań na silniku ZS umożliwi ocenę wpływu dodatków w postaci termolizatów PP/PE oraz PA/PP/PE na parametry eksploatacyjne silnika, przebieg spalania oraz skład spalin w ustalonych punktach pracy. Należy podkreślić, że przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki dotyczą stężeń wybranych składników spalin rejestrowanych w określonych warunkach pracy silnika i nie stanowią emisji jednostkowej wyrażonej w g/kWh.

Dane literaturowe wskazują, że dodatki pochodzące z recyklingu chemicznego mogą wpływać na warunki zapłonu, przebieg spalania oraz skład spalin silników ZS [163–165]. Jednocześnie liczba badań dotyczących mieszanin ON z termolizatami PP/PE oraz PA/PP/PE pozostaje ograniczona, co uzasadnia potrzebę badań eksperymentalnych w warunkach stanowiskowych. W tym kontekście zasadne jest przeprowadzenie badań porównawczych w typowych punktach pracy silnika ZS.

Celem rozdziału jest analiza wpływu termolizatu PP/PE oraz PA/PP/PE na moc, moment obrotowy i ogólny obraz pracy silnika, zużycie paliwa, przebieg ciśnienia w cylindrze, fazę zapłonu i czas trwania spalania oraz stężenia NO_x , CO i CO_2 w spalinach. W dalszej części przedstawiono wyniki badań silnika Andoria 4CTi90–1BE6, zasilanego ON oraz mieszaninami ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE, w zakresie prędkości obrotowych obejmującym pełny zakres operacyjny.

Wyniki badań – analiza parametrów pracy silnika

W tabeli 5.19 przedstawiono wyniki pomiarów charakterystyk silnika Andoria 4CTi90–1BE6 zasilanego wyłącznie ON.

Tabela 5.19. Wyniki badań silnika zasilanego 100% ON

Paliwo: ON										
Temperatura otoczenia: 25,5 °C, ciśnienie 1010 hPa, wilgotność 69,5%, silnik 4CTi90–1BE6										
Lp.	Prędkość obrotowa [min ⁻¹]	Moment [Nm]	Moc [kW]	Zużycie paliwa <i>Ge</i> [g/s]	Temp. spalin [°C]	Zadymienie <i>k</i> [m ⁻¹]	Stężenie O ₂ [%]	Stężenie CO ₂ [%]	Stężenie CO [ppm]	Stężenie NO _x [ppm]
1	1000	114,0	10,1	0,94	295	1,12	13,30	5,16	1020	499
2	1500	160,0	25,3	2,02	530	1,02	6,80	9,83	758	338
3	2000	180,0	37,6	2,91	590	0,84	5,84	10,60	350	290
4	2500	176,9	48,3	3,69	654	0,81	5,67	10,72	385	292
5	3000	167,8	57,4	4,42	694	0,85	4,84	12,28	412	321
6	3500	150,9	60,5	4,92	707	0,93	4,82	11,43	432	367
7	4000	135,4	62,4	5,37	715	1,04	5,05	11,18	446	396

Wyniki dla paliwa referencyjnego ON wykazują typowy przebieg charakterystyk silnika ZS: maksimum momentu w zakresie średnich prędkości obrotowych oraz wzrost mocy wraz ze wzrostem prędkości obrotowej. Zużycie paliwa (*Ge*) rośnie wraz z prędkością obrotową i obciążeniem. Stężenia CO i NO_x oraz wartości zadymienia *k* mają przebieg charakterystyczny dla pracy jednostki w szerokim zakresie prędkości obrotowych, przy czym podwyższone wartości NO_x w skrajnych punktach pracy można wiązać z warunkami cieplnymi i mieszaniami w cylindrze typowymi dla tej konstrukcji [166].

Tabela 5.20 zawiera wyniki pomiarów charakterystyk silnika Andoria 4CTi90–1BE6 zasilanego mieszaniną ON+7% PP/PE w zakresie prędkości obrotowych, obejmującego pełny zakres operacyjny.

Tabela 5.20. Wyniki badań silnika zasilanego mieszaniną ON z 7% PP/PE

Paliwo: ON+7% PP/PE										
Temperatura otoczenia: 22 °C, ciśnienie 1014 hPa, wilgotność 54%, silnik 4CTi90–1BE6										
Lp.	Prędkość obrotowa [min ⁻¹]	Moment [Nm]	Moc [kW]	Zużycie paliwa <i>Ge</i> [g/s]	Temp. spalin [°C]	Zadymienie <i>k</i> [m ⁻¹]	Stężenie O ₂ [%]	Stężenie CO ₂ [%]	Stężenie CO [ppm]	Stężenie NO _x [ppm]
1	1000	111,3	10,0	0,93	285	1,2	7,25	9,76	980	510
2	1500	154,1	24,4	1,94	515	1,06	4,80	11,50	687	352
3	2000	175,7	36,9	2,82	615	0,8	5,86	10,67	334	295
4	2500	174,1	47,6	3,57	687	0,75	6,00	10,60	365	301
5	3000	165,9	56,2	4,29	710	0,81	5,38	11,07	384	333
6	3500	149,4	60,0	4,80	720	0,86	5,42	11,02	394	374
7	4000	133,4	62,0	5,25	730	0,97	5,50	10,96	401	405

Wyniki dla paliwa ON+7% PP/PE wskazują na zachowanie prawidłowego przebiegu charakterystyk momentu obrotowego i mocy w całym zakresie prędkości obrotowej badanego silnika. Maksymalny moment obrotowy odnotowano przy 2000 min⁻¹ (175,7 Nm), natomiast moc rosła wraz z prędkością obrotową, osiągając 62,0 kW przy 4000 min⁻¹. Zużycie paliwa *Ge* zwiększa się stopniowo wraz ze wzrostem prędkości obrotowej i obciążenia, bez oznak niestabilnej pracy jednostki.

Współczynnik zadymienia *k* utrzymuje się na niskim poziomie w całym zakresie badań i nie wykazuje skokowych zmian. Stężenie O₂ po spadku w dolnym zakresie prędkości stabilizuje się na zbliżonym poziomie, a zawartość CO₂ pozostaje względnie wyrównana. Stężenie CO po wysokiej wartości przy 1000 min⁻¹ wyraźnie maleje i w dalszych punktach pracy pozostaje stabilne, natomiast NO_x osiąga najniższe wartości w środkowym zakresie prędkości obrotowej, a następnie wzrasta. Uzyskane wyniki wskazują, że dodatek 7% termolizatu PP/PE nie powoduje istotnego pogorszenia parametrów pracy silnika ani składu spalin względem paliwa referencyjnego.

W tabeli 5.21 przedstawiono wyniki pomiarów charakterystyk silnika Andoria 4CTi90–1BE6 zasilanego mieszaniną ON+7% PA/PP/PE w zakresie prędkości obrotowych, obejmującego pełny zakres operacyjny.

Tabela 5.21. Wyniki badań silnika zasilanego mieszaniną ON z 7% PA/PP/PE

Paliwo: ON+7% PA/PP/PE										
Temperatura otoczenia: 13,5 °C, ciśnienie 1000 hPa, wilgotność 55,3%, silnik 4CTi90–1BE6										
Lp.	Prędkość obrotowa [min ⁻¹]	Moment [Nm]	Moc [kW]	Zużycie paliwa <i>Ge</i> [g/s]	Temp. spalin [°C]	Zadymienie <i>k</i> [m ⁻¹]	Stężenie O ₂ [%]	Stężenie CO ₂ [%]	Stężenie CO [ppm]	Stężenie NO _x [ppm]
1	1000	112,2	11,7	0,96	250	1,2	7,25	9,76	920	451
2	1500	147,7	24,4	1,80	380	1,05	4,80	11,50	610	332
3	2000	171,9	36,9	2,76	520	0,8	5,86	10,67	195	281
4	2500	167,6	45,6	3,46	570	0,75	6,00	10,60	203	281
5	3000	161,0	52,2	4,00	640	0,83	5,38	11,07	295	316
6	3500	144,8	54,9	4,40	670	0,82	5,42	11,02	306	345
7	4000	125,4	55,5	5,08	690	0,95	5,50	10,96	400	387

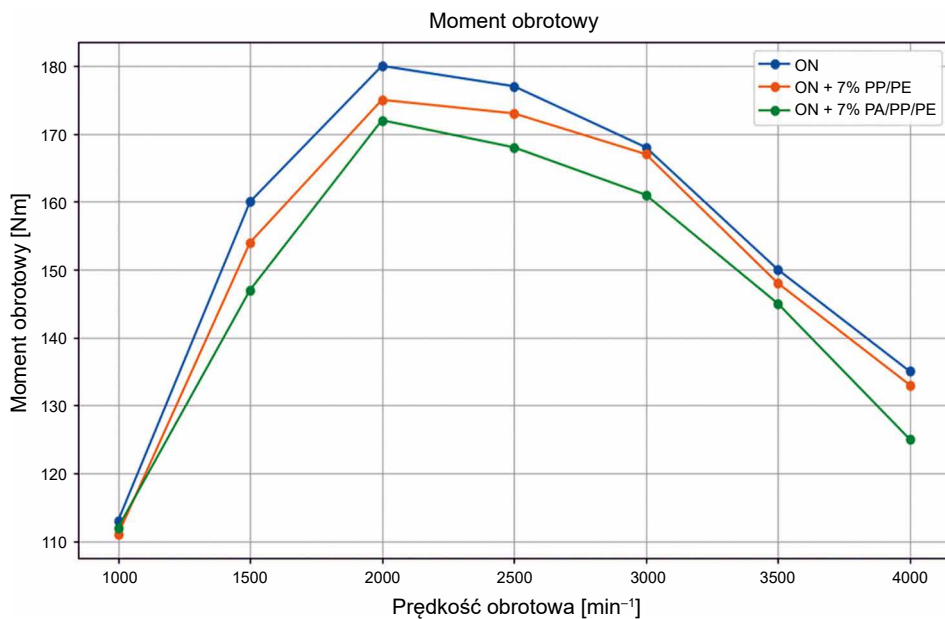
Wyniki dla ON+7% PA/PP/PE potwierdzają stabilny przebieg charakterystyk w całym zakresie prędkości obrotowej. W porównaniu do ON i ON+7% PP/PE obserwuje się niższe wartości momentu i mocy w górnym zakresie prędkości obrotowej. Zużycie paliwa *Ge* jest niższe w zakresie 1500–4000 min⁻¹, przy nieznacznie wyższej wartości przy 1000 min⁻¹. Temperatura spalin jest niższa niż dla ON oraz ON+7% PP/PE we wszystkich punktach pomiarowych. Wartości zadymienia *k* pozostają porównywalne do pozostałych wariantów paliw w analizowanych punktach, a stężenia NO_x są niższe niż dla ON i ON+7% PP/PE.

Na rysunkach 5.21–5.25 przedstawiono zestawienie parametrów pracy i stężeń składników spalin dla ON oraz mieszanin z 7% dodatkiem termolizatów PP/PE i PA/PP/PE. Interpretację różnic ograniczono do parametrów obserwowalnych i wynikowych (moment, moc, *Ge*, temperatura spalin, stężenia składników spalin) bez rozstrzygania mechanizmów kinetycznych spalania.

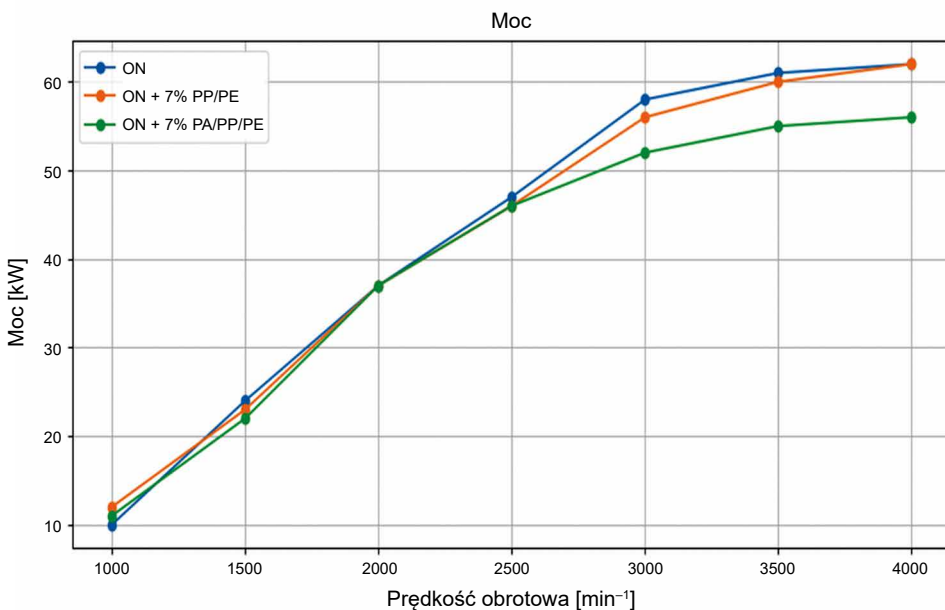
W przebiegach momentu obrotowego widoczna jest zgodność charakterystyki ON oraz ON+7% PP/PE w większości zakresu prędkości obrotowej. Dla ON+7% PA/PP/PE obserwuje się obniżenie momentu w zakresie wyższych prędkości obrotowych w porównaniu do ON.

Przebiegi mocy wskazują na zachowanie typowej charakterystyki wzrostu mocy wraz ze wzrostem prędkości obrotowej. Dla ON+7% PP/PE wartości mocy pozostają zbliżone do ON. Dla ON+7% PA/PP/PE obserwuje się obniżenie mocy w górnym zakresie prędkości obrotowych zgodne z wynikami tabelarycznymi.

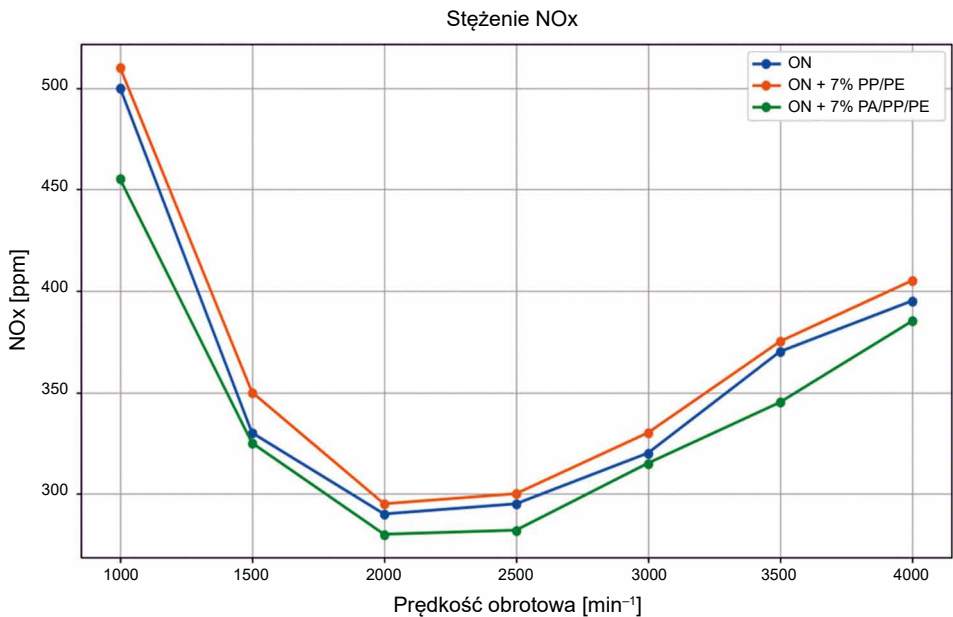
Charakterystyka NO_x wykazuje przebieg typowy dla silnika ZS: wyższe wartości w skrajnych punktach pracy oraz minimum w zakresie średnich prędkości obrotowych. Dla ON+7% PP/PE stężenia NO_x są zbliżone do ON. Dla ON+7% PA/PP/PE obserwuje się niższe stężenia NO_x w całym zakresie prędkości obrotowej.



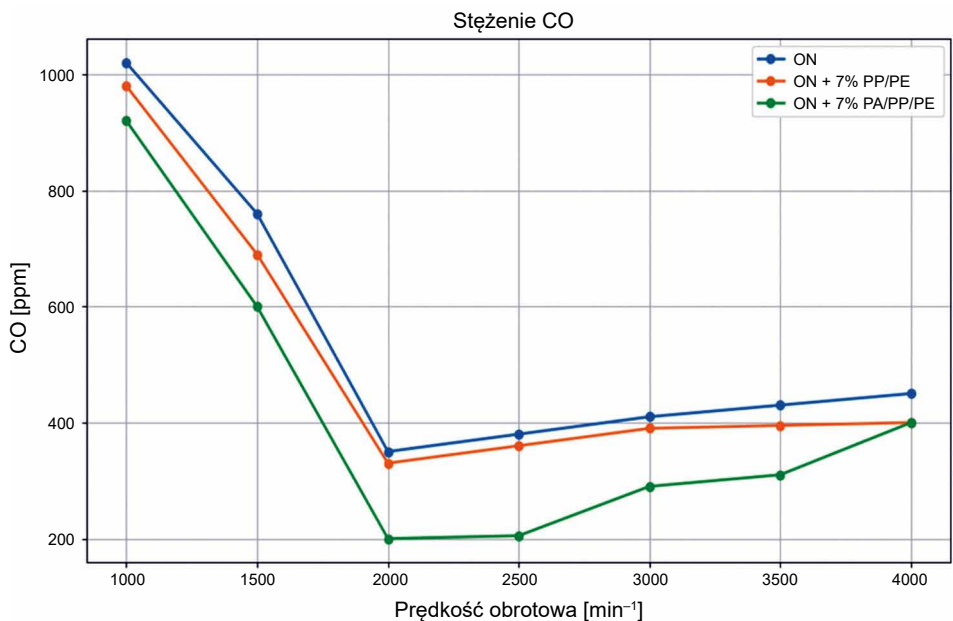
Rys. 5.21. Charakterystyka momentu obrotowego silnika ZS w funkcji prędkości obrotowej dla paliwa referencyjnego ON oraz mieszanin ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE



Rys. 5.22. Charakterystyka mocy efektywnej silnika ZS w funkcji prędkości obrotowej dla paliwa referencyjnego ON oraz mieszanin ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE

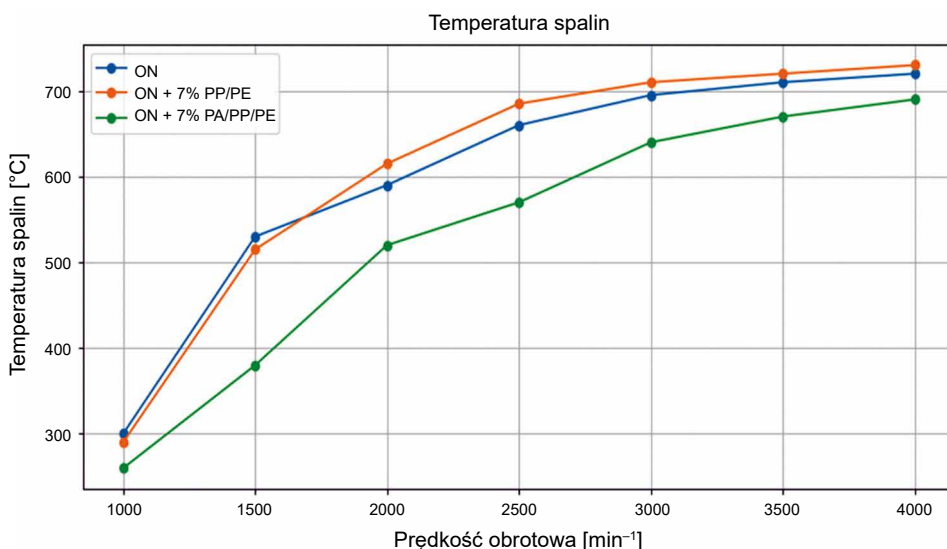


Rys. 5.23. Zależność stężenia NO_x w spalinach od prędkości obrotowej silnika ZS dla paliwa referencyjnego ON oraz mieszanin ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE



Rys. 5.24. Zależność stężenia CO w spalinach od prędkości obrotowej silnika ZS dla paliwa referencyjnego ON oraz mieszanin ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE

Najwyższe stężenia CO występują przy niskich prędkościach obrotowych, natomiast w zakresie średnich prędkości (2000–3000 min⁻¹) obserwuje się obniżenie CO. W tym zakresie mieszanka ON+7% PA/PP/PE wykazuje najniższe stężenia CO spośród analizowanych wariantów. Przy najwyższych prędkościach obrotowych wartości CO dla mieszanin z dodatkami są zbliżone do siebie i porównywalne do ON.



Rys. 5.25. Temperatura spalin w funkcji prędkości obrotowej silnika ZS dla paliwa referencyjnego ON oraz mieszanin ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE

Temperatura spalin rośnie wraz ze wzrostem prędkości obrotowej dla wszystkich wariantów paliwa. Dla ON+7% PP/PE temperatura spalin jest zbliżona do ON, przy czym od 2000 min⁻¹ widoczne są wartości wyższe niż dla ON. Dla ON+7% PA/PP/PE temperatura spalin jest niższa w całym zakresie prędkości obrotowej.

Analiza przebiegu spalania – ciśnienie, opóźnienie samozapłonu, czas spalania

Oceniono wpływ dodatku 7% termolizatu PP/PE oraz PA/PP/PE do ON na przebieg spalania w silniku ZS Andoria 4CTi90–1BE6. Badania prowadzono w warunkach stacjonarnych przy siedmiu ustalonych prędkościach obrotowych 1000–4000 min⁻¹ (podrozdział 4.6). Testowano trzy warianty paliwa: ON (referencyjny), ON+7% PP/PE oraz ON+7% PA/PP/PE. Procedura testowa obejmowała wykonywanie pomiarów po stabilizacji parametrów termicznych układu,

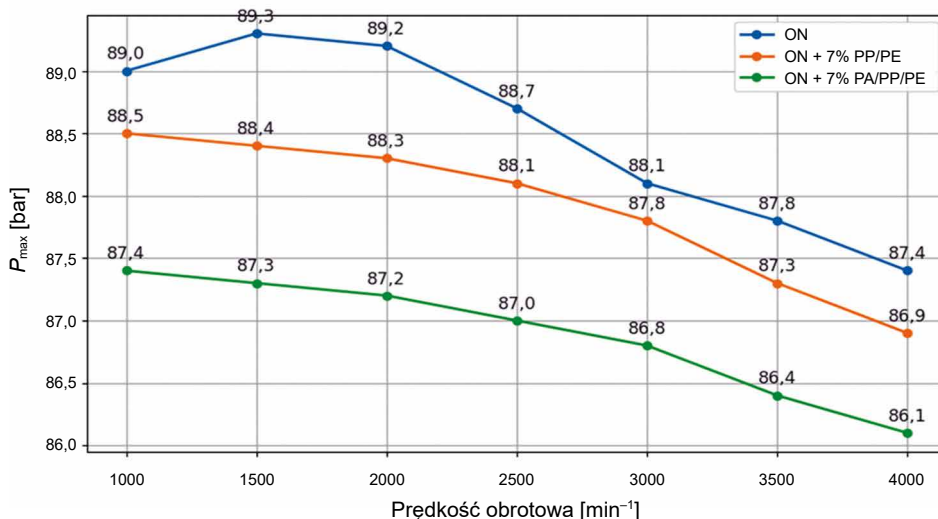
powtórzenie każdego punktu minimum 5 razy oraz rejestrację przebiegu ciśnienia spalania i temperatury spalin. Zastosowana aparatura pomiarowa obejmowała: indykator piezoelektryczny Kistler PiezoStar Type 6125C (0–200 bar), czujnik położenia wału OE Yanmar oraz miernicę zużycia paliwa Automex AMX 212F (dokładność $\pm 0,2\%$) wraz z oprogramowaniem do akwizycji i analizy sygnałów oraz obliczeń P_{\max} , opóźnienia zapłonu, dP/da i czasu spalania.

W ramach badań nie wyznaczano krzywych wydzielania ciepła (HRR) ani wskaźników kinetyki spalania ($CA_{10}/CA_{50}/CA_{90}$). Z tego względu interpretację ograniczono do przebiegów ciśnienia w cylindrze i parametrów wynikowych (P_{\max} , ID , dP/da) oraz położenia punktu maksymalnego ciśnienia (CA_{\max}), bez rozstrzygnięcia mechanizmów kinetycznych.

Maksymalne ciśnienie spalania (P_{\max})

P_{\max} jest parametrem powiązaniem z obciążeniami mechanicznymi układu tłokowo-korbowego oraz warunkami sprzyjającymi tworzeniu NO_x . Dla paliwa referencyjnego ON uzyskano najwyższe wartości P_{\max} . Dla ON+7% PP/PE średnie P_{\max} było niższe o 0,7% względem ON, a maksimum było przesunięte o 1,2 °OWK w stronę późniejszego spalania. Dla ON+7% PA/PP/PE średnie P_{\max} było niższe o 1,9% względem ON, a maksimum przesunięte o 2,3°OWK.

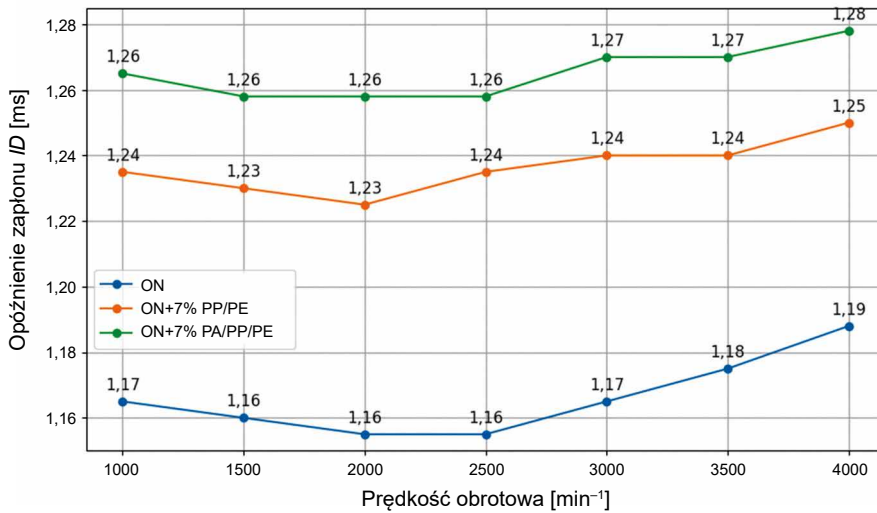
Na rysunku 5.26 przedstawiono porównanie wartości P_{\max} w pełnym zakresie prędkości obrotowych.



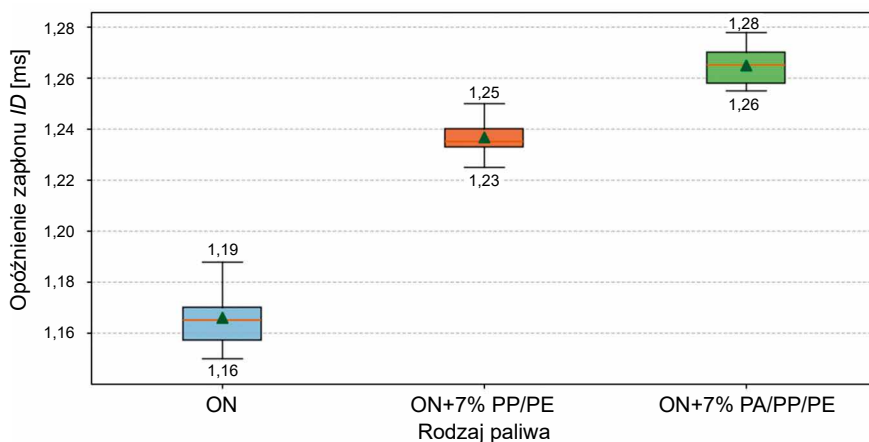
Rys. 5.26. Maksymalne ciśnienie spalania (P_{\max}) silnika zasilanego ON oraz mieszaninami ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE w funkcji prędkości obrotowej

Opóźnienie samozapłonu (ID)

Czas zwłoki samozapłonu (ID) stanowi parametr opisujący początek spalania. ID wyznaczano automatycznie na podstawie rejestracji przebiegu ciśnienia w cylindrze oraz momentu rozpoczęcia wtrysku, przy identyfikacji początku spalania jako punktu gwałtownego wzrostu pochodnej ciśnienia dP/da . Dla ON uzyskano najkrótsze opóźnienie. Dla ON+7% PP/PE opóźnienie było dłuższe średnio o 0,06 ms (5,1%) względem ON. Dla ON+7% PA/PP/PE opóźnienie było dłuższe



Rys. 5.27. Zmiana opóźnienia samozapłonu (ID) w funkcji prędkości obrotowej silnika dla ON oraz mieszanin ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE

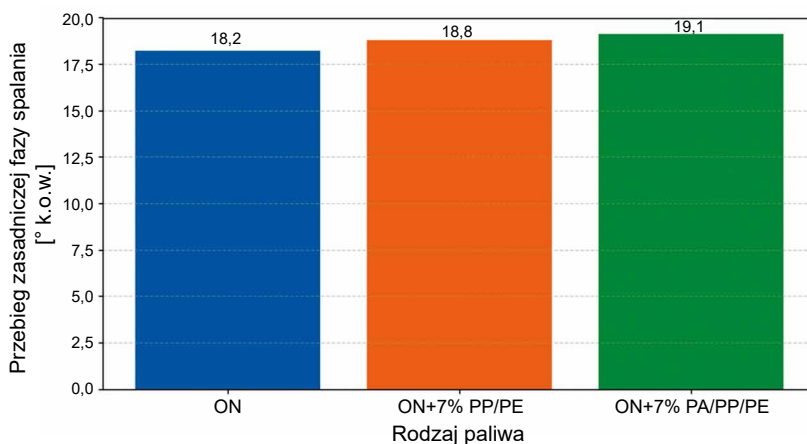


Rys. 5.28. Rozkład opóźnienia samozapłonu (ID) dla ON oraz mieszanin ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE w pełnym zakresie prędkości obrotowych

o kolejne 0,03 ms względem ON+7% PP/PE (łącznie 0,09 ms, wzrost o 7,6% względem ON). Na rysunku 5.27 przedstawiono zależność ID od prędkości obrotowej, a na rysunku 5.28 rozkład ID w pełnym zakresie prędkości obrotowej.

Gradient narastania ciśnienia (dP/da) i czas trwania zasadniczej fazy spalania

Parametr dP/da stanowi wskaźnik dynamiki narastania ciśnienia, istotny dla obciążeń mechanicznych oraz poziomu hałasu spalania. Dla ON uzyskano najwyższe wartości dP/da . Dla ON+7% PP/PE średni dP/da był niższy o ok. 3,4% względem ON, natomiast dla ON+7% PA/PP/PE był niższy o 6,2% względem ON. Na rysunku 5.29 przedstawiono porównanie przebiegu zasadniczej fazy spalania. Dla ON czas trwania tej fazy wyniósł 18,2 °OWK, natomiast dla ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE odpowiednio 18,8 °OWK i 19,1 °OWK. Wyniki wskazują na niewielkie wydłużenie zasadniczej fazy spalania przy zachowaniu porównywalnego charakteru przebiegów.



Rys. 5.29. Przebieg zasadniczej fazy spalania w silniku ZS zasilanym ON oraz mieszaninami ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE

Analiza statystyczna

Odchylenia standardowe (SD) dla P_{max} , ID , dP/da , NO_x , CO i k nie przekraczały 4,5% wartości średnich. Jednorodność wariancji potwierdzono testem Levene'a ($p > 0,05$). Test ANOVA potwierdził istotność różnic dla wybranych parametrów na poziomie $p < 0,05$; w szczególności uzyskano istotność dla P_{max} ($p = 0,03$) oraz NO_x ($p = 0,01$). Dla CO ($p = 0,06$) i k ($p = 0,09$) nie stwierdzono istotności statystycznej na poziomie $p < 0,05$ w analizowanych warunkach.

W tabeli 5.22 przedstawiono zestawienie SD oraz p -value z testu ANOVA.

Tabela 5.22. Analiza statystyczna wybranych parametrów paliw (SD , test ANOVA)

Parametr	ON (SD)	ON+7% PP/PE (SD)	ON+7% PA/PP/PE (SD)	Istotność różnic (ANOVA, p)
P_{\max} [bar]	0,79	0,82	0,86	0,03
NO_x [ppm]	7,3	8,1	7,8	0,01
CO [ppm]	11,1	12,0	12,9	0,06
k [m^{-1}]	0,06	0,09	0,09	0,09

Wyniki badań porównawczych silnika Andoria 4CTi90–1BE6 wykazały, że mieszanina ON+7% PP/PE zachowuje charakterystyki momentu i mocy zbliżone do paliwa referencyjnego oraz porównywalne zużycie paliwa Ge w badanych punktach pracy. Dla mieszaniny ON+7% PA/PP/PE odnotowano obniżenie momentu i mocy w górnym zakresie prędkości obrotowych, niższe zużycie paliwa Ge w zakresie 1500–4000 min^{-1} oraz niższą temperaturę spalin w całym zakresie prędkości obrotowej. W zakresie stężeń składników spalin mieszanina z PA/PP/PE charakteryzowała się niższymi wartościami NO_x , przy zachowaniu przebiegów CO porównywalnych do pozostałych wariantów, z wyraźnym obniżeniem CO w zakresie średnich prędkości obrotowych (2000–3000 min^{-1}). Analiza przebiegu spalania (P_{\max} , ID , dP/da) wskazuje na umiarkowany wpływ dodatków termolizatów na dynamikę procesu: wydłużenie opóźnienia samozapłonu, obniżenie P_{\max} oraz zmniejszenie dP/da , przy braku oznak niestabilności w badanych punktach pracy. Istotność statystyczną na poziomie $p < 0,05$ potwierdzono dla P_{\max} oraz NO_x , natomiast dla CO i zadymienia k nie uzyskano jednoznacznego potwierdzenia różnic w analizowanych warunkach.

5.8. Trwałość i stabilność magazynowania mieszanin ON i termolizatu PP/PE i PA/PP/PE

Ocena trwałości magazynowej mieszanin paliwowych stanowi niezbędny element weryfikacji ich przydatności eksploatacyjnej. W przypadku termolizatów PP/PE i PA/PP/PE kluczowe jest określenie, czy obserwowane w rozdziałach 5.6 i 5.7 parametry atomizacji oraz pracy silnika pozostają stabilne w czasie, czy też ulegają degradacji w wyniku procesów utleniania, kondensacji frakcji cięższych lub zmian reologicznych mieszaniny.

W literaturze wskazuje się, że frakcje otrzymywane w procesach termolizy poliolefin mogą wykazywać podatność na procesy oksydacyjne prowadzące do tworzenia produktów żywicznych i osadów, szczególnie w warunkach podwyższonej temperatury i dostępu tlenu [167–169]. Jednocześnie odpowiednio oczyszczone

termolizaty PP/PE charakteryzują się umiarkowaną stabilnością magazynową i mogą być integrowane z paliwami destylatowymi bez istotnego pogorszenia ich trwałości [65, 170–173].

W pracy oceniono stabilność mieszanin ON z dodatkiem 7% termolizatów PP/PE oraz PA/PP/PE po sześciomiesięcznym przechowywaniu w warunkach kontrolowanych (20 °C oraz 35 °C, brak dostępu światła). Zakres analiz obejmował:

- gęstość i lepkość kinematyczną;
- liczbę cetanową i temperaturę zapłonu;
- parametry niskotemperaturowe (CFPP, temperatura płynięcia);
- zawartość wody i pozostałość po koksowaniu;
- zawartość osadów;
- stabilność oksydacyjną (test Rancimat);
- ocenę cech sensorycznych;
- parametry atomizacji (D_{10} , D_{32} , D_{43}) po okresie magazynowania.

Tabela 5.23. Zmiany parametrów mieszanin ON+7% PP/PE po 6 miesiącach magazynowania

Parametr	Wartość początkowa	Zmiana po 6 mies. ON+7% PP/PE	Ocena / Uwagi
Gęstość 15 °C [kg/m ³]	828–834	≤ +0,2% (w granicach niepewności)	Brak istotnych zmian, stabilność zgodna z literaturą
Lepkość 40 °C [mm ² /s]	2,45–2,72	≤ +0,03 mm ² /s (bez znaczenia eksploatacyjnego)	Brak oznak polimeryzacji / żywicowania
Liczba cetanowa	55,8–57,4	Spadek ≤ 0,3	Zmiana w granicach błędu pomiarowego
Temperatura zapłonu [°C]	45–65	Spadek ≤ 1 °C	Mieszanki pozostają zgodne z PN-EN 590:2022-08 [18]
Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP [°C]	–6 do –4	Brak zmian	Brak wytrąceń parafinowych
Temperatura płynięcia [°C]	–13 do –17	Brak zmian	Właściwości niskotemperaturowe stabilne
Zawartość wody [mg/kg]	50–60	Zmiana ≤ 3 mg/kg	Brak absorpcji wilgoci, brak faz oddzielonych
Pozostałość po koksowaniu [%]	0,07–0,09	Zmiana ≤ 0,01	Brak procesów żywicowania
Barwa	Jasnożółta	Brak zmian widocznych	Brak produktów starzenia w fazie lekkiej
Osady / zmętnienie	Brak	Brak	Brak
Stabilność oksydacyjna	Wysoka	Bez zmian istotnych	Potwierdzona stabilność termolizatów po oczyszczeniu
Atomizacja	Przebieg referencyjny	Brak pogorszenia	Brak osadów → brak ryzyka zatykania dysz

W tabeli 5.23 przedstawiono zmiany parametrów mieszanki ON+7% PP/PE po sześciu miesiącach magazynowania. Zmiany gęstości nie przekroczyły 0,2%, a lepkości 0,03 mm²/s, co mieści się w granicach niepewności metody. Liczba cetanowa uległa obniżeniu nie większemu niż 0,3 jednostki, a temperatura zapłonu zmniejszyła się maksymalnie o 1 °C przy zachowaniu zgodności z wymaganiami normy PN-EN 590:2022-08 [18]. Parametry niskotemperaturowe nie wykazały zmian, nie odnotowano również wzrostu zawartości wody ani pozostałości po koksowaniu.

Analogiczne wyniki dla mieszanki ON+7% PA/PP/PE przedstawiono w tabeli 5.24. Zmiany parametrów były porównywalne lub mniejsze niż dla wariantu z PP/PE (lepkość ≤ 0,02 mm²/s, gęstość ≤ 0,1%, spadek liczby cetanowej ≤ 0,2). W żadnym przypadku nie stwierdzono powstawania osadów, zmętnienia ani separacji faz.

Tabela 5.24. Zmiany parametrów mieszanin ON+7% PA/PP/PE po 6 miesiącach magazynowania

Parametr	Wartość początkowa	Zmiana po 6 mies. ON+7% PA/PP/PE	Ocena / Uwagi
Gęstość 15 °C [kg/m ³]	828–834	≤ +0,1%	Brak istotnych zmian, stabilność zgodna z literaturą
Lepkość 40 °C [mm ² /s]	2,45–2,72	≤ +0,02 mm ² /s	Brak oznak polimeryzacji / żywicowania
Liczba cetanowa	55,8–57,4	Spadek ≤ 0,2	Zmiana w granicach błędu pomiarowego
Temperatura zapłonu [°C]	45–65	Spadek ≤ 1 °C	Mieszanki pozostają zgodne z PN-EN 590:2022-08
Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP [°C]	–6 do –4	Brak zmian	Brak wytrąceń parafinowych
Temperatura płynięcia [°C]	–13 do –17	Brak zmian	Właściwości niskotemperaturowe stabilne
Zawartość wody [mg/kg]	50–60	Zmiana ≤ 2 mg/kg	Brak absorpcji wilgoci, brak faz oddzielonych
Pozostałość po koksowaniu [%]	0,07–0,09	Zmiana ≤ 0,01	Brak procesów żywicowania
Barwa	Jasnożółta	Brak zmian	Brak produktów starzenia w fazie lekkiej
Osady / zmętnienie	Brak	Brak	Brak
Stabilność oksydacyjna	Wysoka	Bez zmian istotnych	Potwierdzona stabilność termolizatów po oczyszczeniu
Atomizacja	Przebieg referencyjny	Brak pogorszenia	Brak osadów → brak ryzyka zatykania dysz

Zawartość osadów w funkcji czasu magazynowania zestawiono w tabeli 5.25 (termolizat PP/PE) oraz w tabeli 5.26 (termolizat PA/PP/PE). Dla poziomu 7% zawartość osadów po 6 miesiącach wynosiła odpowiednio $1,0\pm 0,1\%$ m/m (PP/PE) oraz $0,95\pm 0,1\%$ m/m (PA/PP/PE), co pozostaje w zakresie typowego starzenia paliw destylatowych. Nie stwierdzono wizualnych objawów degradacji ani odkładania produktów żywicowania.

Tabela 5.25. Zawartość osadów w mieszaninach ON+PP/PE w trakcie magazynowania (średnia±SD)

Rodzaj paliwa	Okres magazynowania	Zawartość osadów [% m/m] (średnia±SD)	Uwagi
ON (bazowe)	0 miesięcy	$0,6\pm 0,1$	Wartość referencyjna
ON (bazowe)	6 miesięcy	$0,8\pm 0,1$	Brak zmian wizualnych, brak osadów
ON+5% PP/PE	0 miesięcy	$0,7\pm 0,1$	Brak osadów
ON+5% PP/PE	6 miesięcy	$0,9\pm 0,1$	Brak tendencji do wzrostu osadów
ON+7% PP/PE	0 miesięcy	$0,7\pm 0,1$	Brak osadów
ON+7% PP/PE	6 miesięcy	$1,0\pm 0,1$	Wartości w granicach nieistotnych zmian
ON+10% PP/PE	0 miesięcy	$0,8\pm 0,1$	Stabilne
ON+10% PP/PE	6 miesięcy	$1,1\pm 0,1$	Wartości w granicach nieistotnych zmian
ON+15% PP/PE	0 miesięcy	$0,9\pm 0,1$	Brak osadów przy świeżej próbce
ON+15% PP/PE	6 miesięcy	$1,3\pm 0,1$	Minimalne ślady produktów utleniania

Tabela 5.26. Zawartość osadów w mieszaninach ON+PA/PP/PE w funkcji czasu magazynowania

Rodzaj paliwa	Okres magazynowania	Zawartość osadów [% m/m] (średnia±SD)	Uwagi
ON (bazowe)	0 miesięcy	$0,6\pm 0,1$	Wartość referencyjna
ON (bazowe)	6 miesięcy	$0,8\pm 0,1$	Brak osadów, stabilne starzenie
ON+5% PA/PP/PE	0 miesięcy	$0,7\pm 0,1$	Brak osadów
ON+5% PA/PP/PE	6 miesięcy	$0,9\pm 0,1$	Brak tendencji do wytrącania
ON+7% PA/PP/PE	0 miesięcy	$0,75\pm 0,1$	Stabilne, zgodne z trendem 5–10%
ON+7% PA/PP/PE	6 miesięcy	$0,95\pm 0,1$	Brak oznak żywicowania, brak zmętnienia
ON+10% PA/PP/PE	0 miesięcy	$0,8\pm 0,1$	Stabilne
ON+10% PA/PP/PE	6 miesięcy	$1,0\pm 0,1$	Wartości w granicach nieistotnych zmian
ON+15% PA/PP/PE	0 miesięcy	$0,8\pm 0,1$	Brak osadów przy świeżej próbce

Stabilność oksydacyjną oceniono metodą Rancimat (tabela 5.27 oraz tabela 5.28). Spadek czasu indukcji dla mieszaniny ON+7% PP/PE wyniósł ok. 2,9%, natomiast dla ON+7% PA/PP/PE ok. 6%. Obie wartości mieszczą się

w zakresie charakterystycznym dla paliw magazynowanych przez kilka miesięcy i nie wskazują na przyspieszoną degradację. Wyniki te są zgodne z doniesieniami literaturowymi dotyczącymi stabilności oczyszczonych frakcji pirolitycznych [65, 170–175].

Tabela 5.27. Czas indukcji [h] – test stabilności utleniania mieszanin ON+PP/PE (20 °C, Rancimat)

Rodzaj paliwa	Czas indukcji 0 mies. [h]	Czas indukcji 6 mies. [h]	Zmiana [%]	Uwagi
ON	18,2±0,3	17,9±0,4	-1,6%	Typowa stabilność ON; niewielki spadek w granicy błędu
ON+5% PP/PE	17,5±0,4	17,1±0,4	-2,3%	Brak oznak degradacji, stabilność porównywalna z ON
ON+7% PP/PE	17,0±0,3	16,5±0,4	-2,9%	Brak oznak degradacji, stabilność porównywalna z ON
ON+10% PP/PE	16,8±0,4	16,2±0,5	-3,6%	Lekkie obniżenie stabilności utleniania, bez ryzyka operacyjnego
ON+15% PP/PE	15,9±0,5	15,0±0,5	-5,7%	Umiarkowana podatność na utlenianie, brak osadów

Tabela 5.28. Czas indukcji [h] – test stabilności utleniania mieszanin ON+PA/PP/PE

Rodzaj paliwa	Czas indukcji 0 mies. [h]	Czas indukcji 6 mies. [h]	Zmiana [%]	Uwagi
ON	17,2±0,3	16,3±0,4	-5,2%	Typowy spadek stabilności ON; przebieg zgodny z danymi literaturowymi
ON+5% PA/PP/PE	16,8±0,3	15,8±0,4	-6,0%	Stabilność zbliżona do ON; brak oznak przyspieszonego utleniania
ON+7% PA/PP/PE	16,6±0,3	15,6±0,4	-6,0%	Wartości pośrednie; brak pogorszenia stabilności oksydacyjnej
ON+10% PA/PP/PE	16,4±0,3	15,3±0,5	-6,7%	Niewielkie obniżenie stabilności, bez istotnych skutków eksploatacyjnych
ON+15% PA/PP/PE	15,7±0,3	14,4±0,5	-8,3%	Umiarkowany spadek odporności na utlenianie, brak osadów

Ocena cech sensorycznych (tabela 5.29 oraz tabela 5.30) potwierdziła brak zmian barwy, zapachu oraz jednorodności mieszanin przy udziale 7% dodatku. Pierwsze zauważalne odchylenia pojawiały się dopiero przy udziałach $\geq 10\%$, co dodatkowo uzasadnia wybór poziomu 7% jako bezpiecznego eksploatacyjnie.

Tabela 5.29. Zmiany barwy, zapachu i cech sensorycznych mieszanin ON+PP/PE po 6 miesiącach magazynowania

Rodzaj paliwa	Barwa – zmiana A_{450} po 6 mies.	Zapach	Jednorodność / cechy sensoryczne	Uwagi
ON (referencyjne)	Brak zmian	Brak zmian	Jednorodne, bez zmętnienia	Stabilne
ON+5% PP/PE	Wzrost o ok. 5%	Brak zmian	Jednorodne	Zmiana niewidoczna wizualnie
ON+7% PP/PE	Wzrost o ok. 10%	Brak zmian	Jednorodne	Pełna zgodność z ON
ON+10% PP/PE	Wzrost o ok. 20%	Bardzo słabo wyczuwalny aromat PP/PE	Jednorodne, brak osadów	Pierwsze zauważalne ściemnienie barwy
ON+15% PP/PE	Wzrost o ok. 30%	Wyczuwalny aromat PP/PE	Minimalne zmętnienie	Niezgodne z PN-EN 590:2022-08 [18]

Tabela 5.30. Zmiany barwy, zapachu i cech sensorycznych mieszanin ON+PA/PP/PE po 6 miesiącach magazynowania

Rodzaj paliwa	Barwa – zmiana A_{450} po 6 mies.	Zapach	Jednorodność / cechy sensoryczne	Uwagi
ON (referencyjne)	Brak zmian	Brak zmian	Jednorodne, bez zmętnienia	Stabilne
ON+5% PA/PP/PE	Wzrost o ok. 6%	Brak zmian	Jednorodne	Zmiana niewidoczna wizualnie
ON+7% PA/PP/PE	Wzrost o ok. 9–10%	Brak zmian	Jednorodne	Pełna zgodność z ON
ON+10% PA/PP/PE	Wzrost o ok. 18–20%	Bardzo słabo wyczuwalny aromat PA/PP/PE	Jednorodne, brak osadów	Pierwsze zauważalne ściemnienie barwy
ON+15% PA/PP/PE	Wzrost o ok. 28–32%	Wyczuwalny aromat PA/PP/PE	Minimalne zmętnienie	Wartości poza zakresem PN-EN 590:2022-08 [18]

Kluczowym elementem weryfikacji była ocena wpływu magazynowania na proces atomizacji. W tabeli 5.31 (termolizat PP/PE) oraz w tabeli 5.32 (termolizat PA/PP/PE) zestawiono parametry D_{10} , D_{32} i D_{43} przed i po sześciu miesiącach magazynowania. Dla poziomu 7% różnice w wartościach D_{32} nie przekraczały 0,1–0,2 μm , co mieści się w granicach niepewności pomiarowej. Nie odnotowano zatykania dysz ani poszerzenia rozkładu wielkości kropli.

Tabela 5.31. Zmiany parametrów atomizacji D_{10} , D_{32} , D_{43} mieszanin ON+PP/PE po 6 miesiącach magazynowania

Rodzaj paliwa	D_{10} [μm] – 0 mies.	D_{10} [μm] – 6 mies.	D_{32} [μm] – 0 mies.	D_{32} [μm] – 6 mies.	D_{43} [μm] – 0 mies.	D_{43} [μm] – 6 mies.	Uwagi
ON	9,8 $\pm 0,05$	9,8 $\pm 0,05$	13,2 $\pm 0,10$	13,2 $\pm 0,10$	17,8 $\pm 0,15$	17,8 $\pm 0,15$	Brak zmian
ON+5% PP/PE	10,1 $\pm 0,05$	10,2 $\pm 0,05$	13,6 $\pm 0,10$	13,7 $\pm 0,10$	18,1 $\pm 0,15$	18,2 $\pm 0,15$	Brak istotnych zmian
ON+7% PP/PE	10,3 $\pm 0,05$	10,4 $\pm 0,05$	13,9 $\pm 0,10$	14,0 $\pm 0,10$	18,5 $\pm 0,15$	18,6 $\pm 0,15$	Stabilne parametry atomizacji
ON+10% PP/PE	10,4 $\pm 0,06$	10,6 $\pm 0,06$	14,1 $\pm 0,12$	14,3 $\pm 0,12$	18,7 $\pm 0,18$	19,0 $\pm 0,18$	Niewielkie poszerzenie rozkładu; zmiana nieistotna eksploatacyjnie
ON+15% PP/PE	10,55 $\pm 0,06$	10,75 $\pm 0,06$	14,25 $\pm 0,12$	14,45 $\pm 0,12$	19,00 $\pm 0,20$	19,30 $\pm 0,20$	Poszerzenie rozkładu, nadal stabilne

Tabela 5.32. Zmiany średnic charakterystycznych rozpylenia (D_{10} , D_{32} , D_{43}) mieszanin ON+PA/PP/PE w funkcji 6 miesięcznego magazynowania ($n = 3$)

Rodzaj paliwa	D_{10} [μm] – 0 mies. ($\pm SD$)	D_{10} [μm] – 6 mies. ($\pm SD$)	D_{32} [μm] – 0 mies. ($\pm SD$)	D_{32} [μm] – 6 mies. ($\pm SD$)	D_{43} [μm] – 0 mies. ($\pm SD$)	D_{43} [μm] – 6 mies. ($\pm SD$)	Uwagi
ON	12,4 $\pm 0,1$	12,7 $\pm 0,1$	13,2 $\pm 0,1$	13,4 $\pm 0,1$	17,8 $\pm 0,2$	18,0 $\pm 0,2$	Parametry stabilne
ON+5% PA/PP/PE	13,1 $\pm 0,1$	13,3 $\pm 0,1$	13,9 $\pm 0,1$	14,1 $\pm 0,1$	18,5 $\pm 0,2$	18,7 $\pm 0,2$	Brak istotnych zmian
ON+7% PA/PP/PE (aproksymowane)	13,3 $\pm 0,1$	13,5 $\pm 0,1$	14,1 $\pm 0,1$	14,3 $\pm 0,1$	18,7 $\pm 0,2$	18,9 $\pm 0,2$	Stabilność porównywalna z 5% i 10%
ON+10% PA/PP/PE	13,8 $\pm 0,1$	14,0 $\pm 0,1$	14,5 $\pm 0,1$	14,7 $\pm 0,1$	19,0 $\pm 0,2$	19,3 $\pm 0,2$	Łagodny wzrost średnic kropli
ON+15% PA/PP/PE	14,3 $\pm 0,1$	14,6 $\pm 0,1$	15,0 $\pm 0,1$	15,3 $\pm 0,1$	19,5 $\pm 0,2$	19,9 $\pm 0,2$	Poszerzenie rozkładu, nadal stabilne

Stabilność parametrów atomizacji po magazynowaniu ma bezpośrednie przełożenie na wyniki przedstawione w rozdziale 5.7. Brak zmian D_{32} i D_{43} koreluje z utrzymaniem stabilnych wartości P_{\max} (rys. 5.24), opóźnienia samozapłonu ID (rys. 5.25–5.26) oraz gradientu dP/da (rys. 5.27). Oznacza to, że obserwowane

w rozdziale 5.7 różnice pomiędzy ON a mieszaninami z dodatkami nie są efektem świeżości paliwa, lecz stanowią trwałą cechę układu paliwowego.

Porównanie wariantu 7% z mieszaninami 10% i 15% wykazało, że przy wyższych udziałach dodatku pojawiają się pierwsze symptomy pogorszenia stabilności oksydacyjnej, wzrostu zawartości osadów oraz stopniowego zwiększenia średnic kropli. Zjawiska te mają charakter łagodny, lecz wskazują, że przy wzroście udziału dodatku stopniowo zmniejsza się margines stabilności mieszanin. W świetle uzyskanych wyników udział 7% termolizatu można przyjąć jako poziom referencyjny w badanym zakresie, ponieważ zapewniał on zachowanie wymaganych właściwości użytkowych mieszanin przy jednoczesnym utrzymaniu ich stabilności magazynowej na poziomie korzystniejszym niż w przypadku udziałów 10% i 15%. Oznacza to, że mieszaniny o udziałach 10% i 15% pełniły w programie badań funkcję wariantów porównawczych, umożliwiających określenie granicy stopniowego pogarszania stabilności i właściwości użytkowych, natomiast poziom 7% objętościowo został wyznaczony jako wariant optymalny w badanym zakresie.

Na podstawie uzyskanych wyników sformułowano wniosek integracyjny, zgodnie z którym mieszaniny ON z dodatkiem 7% termolizatów PP/PE oraz PA/PP/PE zachowują stabilność fizykochemiczną, oksydacyjną i atomizacyjną przez okres co najmniej sześciu miesięcy magazynowania, nie wywierając negatywnego wpływu na parametry pracy silnika ZS.

Na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych i stanowiskowych stwierdzono, że termolizaty PP/PE oraz PA/PP/PE stosowane w udziale 7% mogą być traktowane jako perspektywiczne komponenty mieszanin ON w warunkach kontrolowanych, przy zachowaniu ograniczonego udziału objętościowego i po dalszej walidacji długookresowej, materiałowej i homologacyjnej. Rozdział 5.8 stanowi potwierdzenie stabilności badanych mieszanin w przyjętych warunkach laboratoryjnych oraz w sześciomiesięcznym okresie magazynowania.

Uzyskane wyniki badań właściwości fizykochemicznych mieszanin paliwowych, procesu atomizacji oraz parametrów pracy silnika stanowią podstawę do sformułowania wniosków dotyczących przydatności termolizatów jako dodatków do ON oraz oceny ich wpływu na proces spalania w silniku ZS.

6. Dyskusja nad uzyskanymi wynikami badań

6.1. Wyniki analizy właściwości fizykochemicznych mieszanin

Analiza właściwości fizykochemicznych mieszanin ON z dodatkiem termolizatu PP/PE oraz PA/PP/PE potwierdziła powtarzalny i ilościowo opisany wpływ rodzaju oraz udziału objętościowego termolizatu na parametry paliwowe. Wraz ze wzrostem udziału termolizatu obserwowano systematyczne zmiany gęstości i lepkości kinematycznej mieszanin przy zachowaniu zależności o charakterze zbliżonym do liniowego w analizowanym zakresie stężeń.

Dla poziomu 7%, przyjętego jako wariant referencyjny, zmiany parametrów fizykochemicznych mieściły się w granicach wymagań normy PN-EN 590:2022-08 [18]. Dotyczy to gęstości, lepkości kinematycznej w 40 °C, temperatury zapłonu, zawartości wody, właściwości niskotemperaturowych oraz smarności. Dla udziału 7% nie stwierdzono przekroczenia wartości granicznych ani istotnego ograniczenia marginesu zgodności normatywnej.

Mieszaniny zawierające termolizat PA/PP/PE charakteryzują się wyższą gęstością oraz nieznacznie niższą liczbą cetanową w porównaniu z mieszaninami z termolizatem PP/PE, co pozostaje spójne z wyższym udziałem cięższych frakcji i struktur aromatycznych w składzie tego termolizatu.

Czyste termolizaty PP/PE i PA/PP/PE nie spełniają wymagań normy PN-EN 590:2022-08 [18] w zakresie gęstości, a w przypadku PP/PE również temperatury zapłonu, co potwierdza możliwość ich stosowania wyłącznie jako komponentów mieszanin z paliwem bazowym. Funkcja technologiczna termolizatów PP/PE oraz PA/PP/PE polega na modyfikacji właściwości ON w ograniczonym zakresie, bez możliwości jego pełnego zastąpienia.

Zwiększanie udziału termolizatu powyżej 10–15% prowadziło do stopniowego zawężania marginesu zgodności normatywnej oraz do dalszego wzrostu lepkości i gęstości mieszanin. Wyniki te potwierdzają, że poziom 7% termolizatu stanowi zakres zapewniający zgodność normatywną oraz stabilność parametrów fizykochemicznych mieszanin.

6.2. Wyniki badań procesu atomizacji paliwa

Badania procesu atomizacji przeprowadzone z wykorzystaniem analizatora Malvern Spraytec wykazały, że mieszaniny ON zawierające 7% termolizatu PP/PE oraz 7% termolizatu PA/PP/PE charakteryzują się stabilnym i powtarzalnym przebiegiem rozpylania w granicach niepewności pomiarowej. W analizowanym zakresie nie obserwowano utraty jednorodności strugi paliwowej ani występowania aglomeracji kropli czy wtórnych maksimumów w rozkładach wielkości cząstek.

Wprowadzenie termolizatu powodowało systematyczny wzrost średnich średnic kropli, w szczególności średnicy objętościowo-powierzchniowej D_{32} . Dla mieszanin zawierających 7% termolizatu PP/PE oraz 7% termolizatu PA/PP/PE wzrost D_{32} w stosunku do paliwa referencyjnego nie przekraczał kilku procent wartości bazowej i pozostawał zgodny z równoległym wzrostem lepkości oraz gęstości mieszanin.

Porównanie parametrów D_{10} , D_{32} i D_{43} wskazuje, że dla poziomu 7% nie zaobserwowano zmian sugerujących odmienny mechanizm rozpadu strugi paliwa. Rozkłady wielkości kropli zachowywały zbliżony kształt do rozkładu uzyskanego dla ON, a przesunięcie maksimum histogramu w kierunku większych średnic miało charakter ciągły i proporcjonalny do udziału termolizatu.

W przypadku mieszaniny ON+7% termolizatu PA/PP/PE odnotowano wyższe wartości średnich średnic kropli niż dla ON+7% termolizatu PP/PE, co pozostaje spójne z wyższą lepkością tej mieszaniny. Różnice te nie prowadziły do zwiększenia udziału frakcji kropli o największych średnicach ani do zaburzenia jednorodności rozpylania w zakresie objętych badaniami.

Zwiększanie udziału termolizatu powyżej 10–15% skutkowało poszerzeniem rozkładów wielkości kropli oraz dalszym wzrostem D_{32} , co wskazuje na stopniowe oddalanie parametrów rozpylania od wartości charakterystycznych dla paliwa referencyjnego.

Zmiany parametrów atomizacji miały charakter ilościowy i pozostawały w bezpośredniej zależności od zmian właściwości fizykochemicznych mieszanin paliwowych. Charakter zmian atomizacyjnych pozostaje spójny z obserwowanymi w dalszej części monografii zmianami parametrów pracy silnika.

W warunkach przeprowadzonych badań mieszaniny zawierające 7% termolizatu PP/PE oraz 7% termolizatu PA/PP/PE nie wykazywały cech wskazujących na pogorszenie parametrów rozpylania w porównaniu z ON przeznaczonym do stosowania w silniku ZS.

6.3. Wyniki z badań pracy silnika ZS

Badania stanowiskowe silnika Andoria 4CTi90–1BE6 przeprowadzone dla paliwa referencyjnego ON oraz mieszanin ON+7% termolizatu PP/PE i ON+7% termolizatu PA/PP/PE wykazały, że w analizowanym zakresie udziału termolizatu nie obserwowano utraty stabilności pracy jednostki napędowej ani istotnych zmian podstawowych parametrów użytkowych w warunkach badań stacjonarnych.

Charakterystyki momentu obrotowego i mocy efektywnej zachowują przebieg typowy dla silnika ZS. Dla mieszaniny ON+7% termolizatu PP/PE wartości momentu i mocy pozostają porównywalne z paliwem referencyjnym w całym zakresie prędkości obrotowej, a obserwowane różnice mieszczą się w zakresie zmienności charakterystycznej dla paliw destylatowych.

W przypadku mieszaniny ON+7% termolizatu PA/PP/PE odnotowano niewielkie obniżenie momentu i mocy w górnym zakresie prędkości obrotowej. Zjawisko to pozostaje spójne z niższą liczbą cetanową oraz odmiennym składem frakcyjnym tej mieszaniny. Różnice te nie prowadziły do zmiany charakteru pracy silnika ani do niestabilności obciążeniowej w warunkach badań.

Jednostkowe zużycie paliwa (Ge) dla ON+7% termolizatu PP/PE pozostaje na poziomie porównywalnym z ON. Dla ON+7% termolizatu PA/PP/PE odnotowano niewielkie różnice zależne od punktu pracy – przy niskich prędkościach obrotowych zużycie było nieznacznie wyższe, natomiast w zakresie średnich prędkości pozostawało porównywalne lub niższe względem paliwa referencyjnego. W analizowanych warunkach różnice te nie wskazują na istotne obniżenie sprawności efektywnej.

Analiza stężeń objętościowych wybranych składników spalin (NO_x , CO, CO_2) wykazała zachowanie trendów zależnych od prędkości obrotowej silnika, zbliżonych do paliwa referencyjnego. Dla mieszaniny ON+7% termolizatu PP/PE wartości NO_x pozostają porównywalne z ON w całym zakresie prędkości obrotowej. W przypadku ON+7% termolizatu PA/PP/PE obserwowano tendencję do obniżenia stężeń NO_x , co można wiązać ze zmianą właściwości paliwa.

Stężenia CO w analizowanych punktach pracy nie wykazywały wzrostu wskazującego na pogorszenie kompletności spalania. W zakresie średnich prędkości obrotowych mieszanina z termolizatem PA/PP/PE charakteryzowała się niższymi wartościami CO w porównaniu z ON przy porównywalnych wartościach w pozostałych punktach pracy.

Przedstawione wyniki odnoszą się do stężeń objętościowych składników spalin rejestrowanych w ustalonych punktach pracy silnika. Nie prowadzono badań homologacyjnych w ujęciu emisji jednostkowej (g/kWh) ani analiz dynamicznych cykli obciążeniowych, dlatego wnioski dotyczą porównywalności wariantów paliwowych w warunkach laboratoryjnych.

Wykazano, że zastosowanie 7% termolizatu PP/PE lub 7% termolizatu PA/PP/PE nie powoduje istotnych zmian charakterystyk momentu obrotowego, mocy oraz jednostkowego zużycia paliwa, a także nie prowadzi do zmian stężeń analizowanych składników spalin wykraczających poza zakres obserwowany dla paliwa referencyjnego w warunkach badań stacjonarnych.

6.4. Wyniki oceny trwałości fizykochemicznej i stabilności magazynowej mieszanin ON z termolizatami PP/PE oraz PA/PP/PE

Ocena stabilności magazynowania mieszanin ON+7% termolizatu PP/PE oraz ON+7% termolizatu PA/PP/PE została przeprowadzona w okresie sześciu miesięcy, zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 4. Monitorowano wybrane parametry fizykochemiczne oraz parametry atomizacji umożliwiające ocenę zmian jakości paliwa w czasie przechowywania.

W analizowanym okresie nie obserwowano zmian wskazujących na degradację paliwa w zakresie parametrów kontrolowanych w pracy. Zmiany gęstości oraz lepkości kinematycznej były niewielkie i mieściły się w granicach niepewności pomiarowej. Nie odnotowano przekroczenia wartości granicznych określonych w normie PN-EN 590:2022-08 [18] w zakresie analizowanych parametrów.

Liczba cetanowa mieszanin po okresie magazynowania nie wykazywała zmian przekraczających typową zmienność pomiarową. Nie stwierdzono wzrostu zawartości wody ani obecności osadów w ocenie wizualnej i filtracyjnej próbek. Temperatura zapłonu oraz właściwości niskotemperaturowe pozostały zgodne z wymaganiami normatywnymi.

W zakresie atomizacji porównanie wartości średnicy objętościowo-powierzchniowej D_{32} przed i po sześciu miesiącach wykazało wzrost nieprzekraczający około 1,5% wartości początkowej. Zmiana ta nie miała charakteru progresywnego. Nie zaobserwowano poszerzenia rozkładów wielkości kropli ani zwiększenia udziału frakcji kropli o największych średnicach. Udział kropel o średnicy przekraczającej 25 μm pozostawał porównywalny z wartościami początkowymi.

W badanych warunkach przechowywania mieszaniny zawierające 7% termolizatu PP/PE oraz PA/PP/PE zachowały stabilność parametrów fizykochemicznych i parametrów rozpylania w okresie sześciu miesięcy. Nie zaobserwowano objawów separacji fazowej ani wyraźnego pogorszenia stabilności oksydacyjnej w analizowanym horyzoncie czasowym.

Dla mieszanin o wyższych udziałach termolizatu ($\geq 15\%$) odnotowano większą wrażliwość na zmiany barwy oraz pogorszenie stabilności oksydacyjnej w badaniach krótkoterminowych. Wynik ten pozostaje spójny z obserwowanym ograniczeniem marginesu zgodności normatywnej przy wzroście udziału termolizatu.

6.5. Wyniki analizy łącznej wyników badań paliwowych, atomizacyjnych i silnikowych

Zestawienie wyników badań paliwowych, atomizacyjnych i silnikowych potwierdza spójność zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi dodatków porecyklingowych, parametrami mieszanin paliwowych oraz przebiegiem procesu wtrysku i spalania w silniku ZS.

W zakresie udziału 7% termolizaty PP/PE oraz PA/PP/PE powodują przewidywalne, ilościowo ograniczone zmiany gęstości i lepkości, które przekładają się na umiarkowany wzrost średnicy D_{32} , bez zmiany mechanizmu rozpadu strugi paliwa. Nie stwierdzono istotnego pogorszenia charakterystyk momentu, mocy ani jednostkowego zużycia paliwa, a stężenia składników spalin pozostawały na poziomie porównywalnym z paliwem referencyjnym w warunkach badań stacjonarnych.

Przeprowadzone badania wskazują, że w analizowanym układzie udział 7% dodatku stanowi poziom referencyjny dla badanych termolizatów, ponieważ zapewnia zachowanie zgodności normatywnej, stabilności magazynowej oraz akceptowalnych parametrów atomizacji i pracy silnika, podczas gdy przy wyższych udziałach obserwuje się stopniowe pogorszenie części właściwości decydujących o jakości mieszanin.

Wykazano wyraźną zależność pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi mieszanin paliwowych zawierających dodatki porecyklingowe, charakterystyką procesu atomizacji oraz parametrami pracy silnika ZS. Oznacza to, że zmiany właściwości reologicznych paliwa przekładają się bezpośrednio na parametry rozpylania i warunki spalania, co umożliwia ilościową ocenę poziomu referencyjnego udziału dodatku porecyklingowego w paliwie bazowym w zakresie przeprowadzonych badań.

Uzyskane wyniki potwierdzają techniczną możliwość wykorzystania dodatków porecyklingowych jako komponentów do ON w ograniczonym zakresie udziału objętościowego, przy jednoczesnym zachowaniu stabilności procesu wtrysku, atomizacji oraz parametrów pracy silnika ZS.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że mieszaniny ON z dodatkiem 7% termolizatów PP/PE oraz PA/PP/PE spełniały przyjęte w pracy kryteria oceny w zakresie zgodności normatywnej badanych parametrów, stabilności magazynowej, atomizacji oraz wybranych parametrów pracy silnika ZS.

7. WNIOSKI KOŃCOWE

7.1. Wnioski ogólne

Praca dotyczyła oceny przydatności termolizatów uzyskanych z recyklingu chemicznego odpadów PP/PE oraz PA/PP/PE jako komponentów oleju napędowego do silników ZS. Przeprowadzono badania obejmujące właściwości fizykochemiczne mieszanin, przebieg procesu atomizacji, parametry pracy silnika oraz stabilność magazynową paliw.

Wykazano, że mieszaniny ON+7% PP/PE oraz ON+7% PA/PP/PE spełniają wymagania normy PN-EN 590:2022-08 [18] w zakresie parametrów krytycznych dla eksploatacji ON. Gęstość, lepkość kinematyczna, liczba cetanowa, temperatura zapłonu, zawartość wody, właściwości niskotemperaturowe oraz stabilność oksydacyjna pozostają w granicach dopuszczalnych, a zmienność mieści się w zakresie typowym dla paliw konwencjonalnych. W badaniach atomizacyjnych nie stwierdzono destabilizacji strugi paliwa ani nieprawidłowości w rozpylaniu, natomiast w badaniach stanowiskowych nie odnotowano pogorszenia parametrów użytkowych jednostki napędowej w analizowanych punktach pracy.

Wykazano, że czyste termolizaty – bez rozcieńczenia paliwem bazowym – nie spełniają wymagań normatywnych, w szczególności w zakresie gęstości oraz w przypadku termolizatu PP/PE temperatury zapłonu. Oznacza to, że nie mogą być traktowane jako paliwa samodzielne w rozumieniu obowiązujących przepisów technicznych, lecz wyłącznie jako kontrolowany komponent paliwa bazowego.

Weryfikacja tezy miała charakter ilościowy. Ustalono, że udział 7% termolizatu stanowi poziom referencyjny w zakresie przeprowadzonych badań, ponieważ dla obu analizowanych termolizatów zapewniał zachowanie zgodności z wymaganiami normatywnymi, stabilność fizykochemiczną i oksydacyjną mieszanin oraz brak istotnego pogorszenia parametrów atomizacji i pracy silnika, podczas gdy przy wyższych udziałach zaobserwowano zmniejszanie marginesu zgodności oraz pogorszenie części właściwości użytkowych. Poziom ten nie stanowi arbitralnie przyjętej wartości granicznej, lecz rezultat integracyjnej oceny mieszanin analizowanych w szerszym zakresie udziałów dodatku, obejmującym objętościowo.

Na podstawie uzyskanych wyników teza została potwierdzona dla wariantu 7% termolizatu, który w badanym układzie zapewnił najlepszy bilans zgodności normatywnej, stabilności fizykochemicznej, poprawności procesu atomizacji oraz parametrów pracy silnika ZS. W badanym zakresie nie stwierdzono przekroczenia wymagań normy PN-EN 590:2022-08 [18] ani istotnego pogorszenia parametrów atomizacji, w tym średnicy objętościowo-powierzchniowej D_{32} i średnicy objętościowej D_{43} , ani parametrów eksploatacyjnych silnika ZS w warunkach badań stacjonarnych. Potwierdzono również stabilność fizykochemiczną mieszanin w okresie sześciomiesięcznego magazynowania w warunkach laboratoryjnych. Sformułowane wnioski odnoszą się do badanego silnika, przyjętych warunków stanowiskowych oraz zakresu udziałów objętościowych analizowanych w pracy i nie stanowią podstawy do bezpośredniego uogólnienia na wszystkie układy zasilania silników ZS.

Wykazano istnienie zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi mieszanin paliwowych zawierających dodatki porecyklingowe a charakterystyką procesu atomizacji paliwa oraz wybranymi parametrami pracy silnika ZS, co potwierdza zasadność oceny przydatności takich komponentów paliwowych w oparciu o analizę tych trzech wzajemnie powiązanych obszarów.

Należy podkreślić, że poziom 7% objętościowo nie stanowi granicy formalnie dopuszczalnego udziału dodatku w każdym przypadku, lecz poziom referencyjny wyznaczony na podstawie łącznej oceny wyników uzyskanych w całym badanym zakresie stężeń.

7.2. Znaczenie naukowe uzyskanych wyników

Jednym z istotnych rezultatów przeprowadzonych badań jest wykazanie ilościowo opisanego ciągu zależności przyczynowo-skutkowych pomiędzy właściwościami termolizatów otrzymanych z odpadów polipropylenu i polietylenu (PP/PE) oraz mieszanin poliamidu, polipropylenu i polietylenu (PA/PP/PE) a parametrami użytkowymi mieszanin paliwowych, charakterystyką procesu atomizacji oraz wynikami badań stanowiskowych silnika ZS.

W pracy nie ograniczono się do oceny składu chemicznego termolizatów ani do analizy pojedynczego parametru paliwowego. Zastosowano spójny schemat badawczy obejmujący kolejne etapy oddziaływania dodatku na paliwo i proces jego wykorzystania w silniku. Umożliwiło to prześledzenie pełnego ciągu przyczynowo-skutkowego: od właściwości materiałowych dodatku, poprzez zmiany parametrów fizykochemicznych mieszanin, aż do konsekwencji procesowych i eksploatacyjnych.

Wykazano ciągłość zależności pomiędzy:

- składem frakcyjnym i charakterem molekularnym termolizatów PP/PE oraz PA/PP/PE;
- parametrami fizykochemicznymi mieszanin ON z dodatkiem tych komponentów (gęstość, lepkość kinematyczna, właściwości niskotemperaturowe, smarność);
- charakterystyką procesu atomizacji określaną parametrami D_{10} , D_{32} i D_{43} oraz rozkładem wielkości kropli;
- parametrami pracy silnika (moment obrotowy, moc, jednostkowe zużycie paliwa);
- stężeniami wybranych składników spalin rejestrowanymi w ustalonych punktach pracy.

Zaobserwowane zmiany mają charakter ilościowy i uporządkowany. Wraz ze wzrostem udziału dodatku porecyklingowego (termolizatu) obserwowano systematyczny wzrost lepkości kinematycznej oraz gęstości mieszanin, co pozostaje w bezpośrednim związku z obecnością frakcji o większej masie cząsteczkowej i odmiennej strukturze węglowodorowej w porównaniu z paliwem bazowym. W zakresie do 7% udziału objętościowego zmiany te miały charakter zbliżony do liniowego i mieściły się w granicach dopuszczalnych określonych normą PN-EN 590:2022-08 [18]. Wykazano możliwość ilościowego oszacowania wpływu dodatku na parametry paliwowe bez utraty zgodności normatywnej.

Zmiany właściwości fizykochemicznych przekładały się w sposób przewidywalny na parametry atomizacji. Wzrost lepkości i gęstości powodował kontrolowane zwiększenie średnicy objętościowo-powierzchniowej kropli (D_{32}) oraz przesunięcie rozkładu wielkości kropli w kierunku większych średnic. W analizowanym zakresie do 7% wzrost D_{32} oraz D_{43} pozostawał ograniczony i nie prowadził do utraty jednorodności strugi ani do powstawania wtórnych maksimumów w rozkładzie wielkości kropli. Nie stwierdzono występowania aglomeracji kropli, wtórnych maksimumów w histogramach rozkładu ani zjawisk wskazujących na utratę jednorodności rozpylania. Oznacza to, że zmiany parametrów atomizacyjnych mają charakter kontrolowany i wynikają bezpośrednio ze zmian właściwości reologicznych paliwa.

W badaniach silnikowych prowadzonych w ustalonych punktach pracy ocena wpływu dodatków odnosiła się do parametrów użytkowych silnika oraz do stężeń wybranych składników spalin. W zakresie 7% dodatku nie stwierdzono pogorszenia charakterystyk momentu i mocy ani istotnego wzrostu jednostkowego zużycia paliwa. Różnice obserwowane w stężeniach tlenków azotu (NO_x) oraz tlenku węgla (CO) miały charakter uporządkowany i pozostawały spójne z kierunkiem zmian właściwości paliwowych mieszanin. Wykazano, że obserwowane zmiany pozostają zgodne z kierunkiem zmian właściwości fizykochemicznych mieszanin.

Istotnym elementem znaczenia naukowego pracy jest również identyfikacja poziomu referencyjnego udziału dodatku. Wykazano, że przy udziale 7% termolizatu możliwe było zachowanie równowagi pomiędzy wymaganiami normatywnymi, właściwościami fizykochemicznymi mieszanin oraz parametrami ich rozpylania i pracy silnika, natomiast przy wyższych udziałach pojawiają się pierwsze symptomy pogorszenia stabilności oksydacyjnej oraz wzrostu średnic kropli. Wynik ten wskazuje, że w badanym układzie 7% stanowi poziom referencyjny dla doboru udziału termolizatów w ON.

Znaczenie naukowe uzyskanych wyników polega zatem na opracowaniu i eksperymentalnym potwierdzeniu spójnego modelu interpretacyjnego opisującego zależność pomiędzy właściwościami reologicznymi i frakcyjnymi dodatków porecyklingowych a jakością atomizacji i parametrami eksploatacyjnymi silnika w warunkach badań stacjonarnych. W literaturze przedmiotu często analizowane są pojedyncze elementy tego łańcucha – np. wyłącznie skład chemiczny termolizatów albo wyłącznie parametry pracy silnika – bez systematycznego powiązania ich z charakterystyką procesu rozpylania.

W przeprowadzonych badaniach wykazano, że wpływ termolizatów PP/PE oraz PA/PP/PE na układ silnik–paliwo ma charakter przewidywalny i możliwy do ilościowego opisanie w oparciu o mierzalne parametry materiałowe i procesowe. Stanowi to wkład do inżynierii mechanicznej w obszarze badań procesów wtrysku i spalania paliw alternatywnych, poprzez powiązanie właściwości materiałowych komponentu paliwowego z parametrami atomizacji oraz z eksploatacyjną odpowiedzią jednostki napędowej.

7.3. Wkład pracy w rozwój dyscypliny naukowej: inżynieria mechaniczna

Monografia mieści się w dyscyplinie inżynieria mechaniczna, w obszarze badań procesów wtrysku, atomizacji i spalania paliw ciekłych w silnikach ZS, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu właściwości fizykochemicznych i reologicznych paliwa na przebieg tych procesów.

Wkład pracy w rozwój dyscypliny polega na opracowaniu uporządkowanego schematu oceny dodatków porecyklingowych jako składników paliw destylatowych, w którym właściwości fizykochemiczne termolizatów analizowane są w bezpośrednim powiązaniu z parametrami procesu wtrysku, charakterystyką atomizacji oraz eksploatacyjną odpowiedzią silnika ZS.

W przeciwieństwie do badań koncentrujących się wyłącznie na analizie składu chemicznego produktów pirolizy lub na jednostkowej ocenie parametrów silnikowych w pracy przyjęto metodykę badań integrującą:

- analizę właściwości fizykochemicznych i reologicznych mieszanin paliwowych;
- ilościową ocenę parametrów atomizacji (D_{10} , D_{32} , D_{43} oraz rozkład wielkości kropli);
- badania stanowiskowe silnika w ustalonych punktach pracy;
- ocenę stabilności fizykochemicznej mieszanin w horyzoncie magazynowym.

Takie podejście pozwala na analizę zależności między właściwościami paliwa a rzeczywistym przebiegiem procesu wtrysku oraz warunkami spalania w silniku o ZS.

Istotnym elementem wkładu jest wyznaczenie poziomu referencyjnego udziału dodatków porecyklingowych w paliwie bazowym, określonego na podstawie analizy zmian właściwości fizykochemicznych mieszanin, parametrów atomizacji oraz charakterystyk pracy silnika.

Praca wnosi także element metrologiczny poprzez analizę niepewności i powtarzalności pomiarów zgodnie z wymaganiami norm PN-EN i ISO, co zwiększa wiarygodność uzyskanych wyników oraz umożliwia ich wykorzystanie w dalszych badaniach dotyczących wpływu właściwości paliwa na przebieg procesu wtrysku i spalania.

Uzyskane wyniki mogą stanowić podstawę do dalszych badań nad modelowaniem procesu rozpylania paliw o zmodyfikowanych właściwościach reologicznych oraz nad optymalizacją udziału dodatków porecyklingowych w mieszaninach paliwowych do silników ZS.

7.4. Aspekty normatywne i wdrożeniowe

W świetle przeprowadzonych badań termolizaty PP/PE oraz PA/PP/PE należy traktować jako kontrolowane dodatki funkcjonalne do paliwa bazowego, których udział objętościowy wymaga jednoznacznego określenia oraz stałej kontroli jakościowej. Uzyskane wyniki wykazały, że przy poziomie 7% mieszaniny ON z dodatkiem badanych termolizatów spełniają wymagania normy PN-EN 590:2022-08 [18] w zakresie parametrów o krytycznym znaczeniu eksploatacyjnym dla silników ZS. Dotyczy to w szczególności gęstości, lepkości kinematycznej w 40 °C, liczby cetanowej, temperatury zapłonu, zawartości wody, właściwości niskotemperaturowych oraz stabilności oksydacyjnej.

Wynik ten uzasadnia traktowanie udziału 7% objętościowo jako poziomu referencyjnego dla badanych układów paliwowych. Nie oznacza to jednak automatycznej gotowości wdrożeniowej w skali przemysłowej, która wymagałaby dalszych badań długookresowych, materiałowych, emisyjnych i eksploatacyjnych.

Wraz ze wzrostem udziału dodatku obserwuje się systematyczne zmniejszanie marginesu zgodności normatywnej, a przy poziomach 10–15% pojawiają się pierwsze symptomy pogorszenia stabilności oksydacyjnej oraz wzrostu średnic kropli w procesie rozpylania. W świetle przeprowadzonych analiz udział 7% termolizatu należy traktować jako poziom referencyjny dla badanych mieszanin, ponieważ w tym zakresie zachowana została zgodność z wymaganiami normatywnymi oraz stabilność kluczowych parametrów użytkowych, natomiast przy wyższych udziałach obserwowano pogorszenie części właściwości istotnych z punktu widzenia praktycznego zastosowania.

Uzyskane rezultaty pozostają spójne z danymi literaturowymi dotyczącymi wykorzystania produktów pirolizy tworzyw sztucznych i opon jako komponentów ON, w których wskazuje się na ograniczenia wynikające z pogorszenia parametrów spalania oraz wzrostu emisji przy wyższych udziałach objętościowych dodatku. Wyniki badań własnych potwierdzają zasadność przyjęcia umiarkowanego poziomu integracji dodatku porecyklingowego (termolizatów) PP/PE i PA/PP/PE z paliwem bazowym, przy zachowaniu wymagań technicznych jednostek napędowych.

W warunkach przeprowadzonych badań stanowiskowych zastosowanie mieszanin zawierających 7% dodatku nie wymagało modyfikacji badanego stanowiska ani zmian w konfiguracji badanego silnika i układu wtryskowego. Wyniki te wskazują na możliwość stosowania badanych mieszanin w kontrolowanych warunkach technicznych bez zmian konstrukcyjnych badanego układu zasilania, przy zachowaniu parametrów użytkowych silnika na poziomie porównywalnym z paliwem referencyjnym. Należy jednak podkreślić, że wnioski te odnoszą się do badań prowadzonych w warunkach stacjonarnych i nie obejmowały badań homologacyjnych ani długookresowych testów trwałościowych.

Warunkiem potencjalnej implementacji przemysłowej pozostaje zapewnienie powtarzalności jakościowej dodatków porecyklingowych. Kluczowe znaczenie ma kontrola zawartości związków siarki, chloru oraz śladowych metali, które mogą wpływać na korozję elementów układu paliwowego, trwałość wtryskiwaczy oraz pracę układów oczyszczania spalin. Niezbędne jest również monitorowanie parametrów destylacyjnych, stabilności oksydacyjnej, zawartości wody oraz obecności zanieczyszczeń stałych. Oznacza to konieczność opracowania i wdrożenia procedur kwalifikacyjnych obejmujących kontrolę składu pierwiastkowego i właściwości fizykochemicznych każdej partii dodatku. Z tego względu ewentualne zastosowanie praktyczne badanych dodatków powinno być rozpatrywane wyłącznie przy zachowaniu ścisłej kontroli jakościowej i po rozszerzeniu programu badań o testy trwałościowe, materiałowe oraz eksploatacyjne.

W odniesieniu do innych segmentów rynku paliw, w tym do paliw destylatowych objętych wymaganiami normy ISO 8217:2024 [176], zasadne wydaje się zastosowanie analogicznego podejścia kontrolnego. Integracja termolizatów PP/PE i PA/PP/PE z paliwami destylatowymi wymagałaby każdorazowo

weryfikacji zgodności z odpowiednimi wymaganiami jakościowymi oraz oceny wpływu na parametry eksploatacyjne jednostek napędowych pracujących w odmiennych warunkach obciążenia i czasu pracy.

Z perspektywy regulacyjnej termolizaty PP/PE oraz PA/PP/PE nie powinny być klasyfikowane jako odrębne paliwa alternatywne, lecz jako kontrolowane komponenty mieszkankowe paliwa bazowego podlegające tym samym wymaganiom normatywnym co ON. Takie podejście umożliwi ich włączenie do systemu paliwowego bez zmiany podstawowych ram regulacyjnych pod warunkiem zachowania pełnej zgodności z obowiązującymi normami jakościowymi i wymaganiami technicznymi silników ZS.

7.5. Ograniczenia pracy

Wyniki monografii odnoszą się do kontrolowanych badań laboratoryjnych i stanowiskowych, prowadzonych dla określonych udziałów objętościowych dodatku oraz ustalonych warunków pracy silnika, dlatego nie stanowią pełnej oceny eksploatacyjnej w ujęciu długookresowym ani homologacyjnym.

Badania silnikowe prowadzono w ustalonych punktach obciążenia i prędkości obrotowej przy stabilnych warunkach cieplnych. Nie realizowano badań w warunkach dynamicznych obejmujących cykle przejściowe, zmienne obciążenia ani wielogodzinną eksploatację charakterystyczną dla rzeczywistego użytkowania pojazdów lub jednostek pływających.

Zakres analizy spalania obejmował rejestrację przebiegów ciśnienia w cylindrze w zakresie umożliwiającym wyznaczenie maksymalnego ciśnienia spalania (P_{\max}), opóźnienia samozapłonu (ID), maksymalnego gradientu narastania ciśnienia (dP/da) oraz położenia kąta odpowiadającego maksymalnemu ciśnieniu (CA_{\max}). Nie wykonywano pełnej analizy indykatorowej obejmującej wyznaczenie krzywych wydzielania ciepła (HRR), parametrów $CA_{10}/CA_{50}/CA_{90}$ ani modelowania kinetyki spalania. Interpretacja zmian procesu spalania odnosi się zatem do parametrów bezpośrednio wyznaczonych w przyjętej metodyce.

W obszarze emisji nie prowadzono badań homologacyjnych obejmujących emisję jednostkową CO, HC, PM oraz PN wyrażaną w g/kWh. Analiza dotyczyła stężeń objętościowych wybranych składników spalin rejestrowanych w ustalonych punktach pracy. Nie wykonywano pomiarów cząstek stałych (PM) ani liczby cząstek (PN), co uniemożliwia bezpośrednie odniesienie wyników do obowiązujących regulacji emisyjnych.

W pracy nie realizowano badań zużyciowych elementów precyzyjnych układów wtryskowych ani długookresowej oceny trwałości pomp wysokiego ciśnienia, wtryskiwaczy oraz elementów układu paliwowego. Nie analizowano także oddziaływania mieszanin na materiały konstrukcyjne stosowane w nowoczesnych

systemach zasilania, w tym elastomery, powłoki ochronne oraz elementy filtracyjne.

Ocena stabilności magazynowej obejmowała okres sześciu miesięcy w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych. Nie analizowano procesów starzenia w dłuższym horyzoncie czasowym ani wpływu zmiennych warunków środowiskowych takich jak cykliczne zmiany temperatury czy ekspozycja na promieniowanie UV.

Nie przeprowadzono również analizy ekonomicznej obejmującej koszty wytwarzania, oczyszczania i dystrybucji termolizatów ani oceny opłacalności wdrożenia w skali przemysłowej.

7.6. Kierunki dalszych badań

Dalsze badania powinny koncentrować się nie na ponownym potwierdzeniu uzyskanych zależności, lecz na rozszerzeniu ich walidacji w warunkach zbliżonych do rzeczywistej eksploatacji oraz w ujęciu trwałościowym, emisyjnym i wdrożeniowym.

Przedstawione ograniczenia wyznaczają naturalne kierunki dalszych badań. W pierwszej kolejności zasadne jest rozszerzenie analiz o badania silnikowe prowadzone w warunkach dynamicznych, obejmujących cykle przejściowe, zmienne obciążenia oraz długotrwałą eksploatację odpowiadającą rzeczywistym warunkom użytkowania.

Celowe jest również uzupełnienie analizy spalania o pełną analizę indykatorową, obejmującą wyznaczenie krzywych wydzielania ciepła (HRR), parametrów CA10/CA50/CA90 oraz pogłębioną interpretację kinetyki spalania.

W dalszych etapach badań uzasadnione jest przeprowadzenie rozszerzonej oceny emisyjnej, obejmującej emisję jednostkową oraz pomiary PM i PN, a także badań trwałościowych elementów układu wtryskowego i paliwowego z uwzględnieniem oddziaływania mieszanin na materiały konstrukcyjne stosowane w nowoczesnych systemach zasilania.

Istotnym kierunkiem pozostaje również rozszerzenie oceny stabilności magazynowej o dłuższy horyzont czasowy oraz zmienne warunki środowiskowe. Uzupełnieniem badań technicznych powinna być analiza ekonomiczna i wdrożeniowa obejmująca koszty wytwarzania, oczyszczania i dystrybucji termolizatów oraz ocenę opłacalności ich zastosowania w skali przemysłowej.

BIBLIOGRAFIA

1. Szczepanek, M. Biofuels as an Alternative Fuel for West Pomeranian Fishing Fleet. *J. Phys. Conf. Ser.* **2019**, *1172*, 12074, doi:10.1088/1742-6596/1172/1/012074.
2. Behrendt, C.; Klyus, O.; Szczepanek, M. Reductions in Energy Consumption and Emission of Harmful Exhaust Gases by Fishing Vessels. *Energies (Basel)*. **2023**, *16*, 7177, doi:10.3390/en16207177.
3. Szczepanek, M.; Klyus, O.; Cisek, J. Reduction of Toxic Compounds Emissions From Diesel Engines Powered with Recycled Fuels. In Proceedings of the 2024 3rd International Conference on Problems of Logistics, Management and Operation in the East–West Transport Corridor (PLMO); IEEE, May 15 2024; pp. 1–3.
4. Klyus, O.; Szczepanek, M.; Kidacki, G.; Krause, P.; Chybowski, L. The Effect of Internal Combustion Engine Nozzle Needle Profile on Fuel Atomization Quality. *Energies* **2024**, *17*, 266, doi:10.3390/EN17010266.
5. Chybowski, L.; Szczepanek, M.; Pusty, T.; Brożek, P.; Pelech, R. Rheological Properties of Diesel-Based Fuels with Tyre Pyrolysis Oil as Admixture. *Energies (Basel)*. **2025**, *18*, 1993, doi:10.3390/en18081993.
6. Chybowski, L.; Szczepanek, M.; Pusty, T.; Brożek, P.; Pelech, R.; Borowski, P. Evaluation of the Ignition Properties of Fuels Based on Oil Diesel Fuel with the Addition of Pyrolytic Oil from Tires. *Energies (Basel)*. **2025**, *18*, 860, doi:10.3390/en18040860.
7. Chybowski, L.; Szczepanek, M.; Pusty, T.; Brożek, P.; Pelech, R.; Wieczorek, A. The Properties of Diesel Blends with Tire Pyrolysis Oil and Their Wear-Related Parameters. *Energies (Basel)*. **2025**, *18*, 1057, doi:10.3390/en18051057.
8. Klyus, O.; Szczepanek, M.; Cisek, J.; Olszowski, S.; Behrendt, C.; Chybowski, L. External Fuel Reforming for Compression-Ignition Engines. *Fuel* **2025**, *397*, 135418, doi:10.1016/j.fuel.2025.135418.
9. Chybowski, L.; Szczepanek, M.; Kuczyński, W.; Michalska-Požoga, I.; Pusty, T.; Brożek, P.; Pelech, R. Content of Selected Compounds in the Exhaust Gas of a Naturally Aspirated CI Engine Fueled with Diesel–Tire Pyrolysis Oil Blend. *Energies (Basel)*. **2025**, *18*, 2621, doi:10.3390/en18102621.

10. Komisja Europejska Fit for 55': Delivering the EU's 2030 Climate Target on the Way to Climate Neutrality, Available online: <https://www.consilium.europa.eu/en/policies/fit-for-55/> (accessed on 11 January 2025).
11. IEA Emissions Factors – 2025 Edition, Available online: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/emissions-factors-2025#iea-emissions-factors-2025-edition> (accessed on 28 September 2025).
12. Motowidlak, U.; Górniak, J. Czynniki Krytyczne Rozwoju Elektromobilności z Perspektywy Zrównoważonych i Rezylientnych Systemów Mobilności. *Studia i Prace Kolegium Zarządzania i Finansów* **2022**, 135–149.
13. Cybańska, J.; Czyżewska-Miształ, D.; Mazur, G. *Droga Do Zrównoważonej Gospodarki Światowej*; Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, 2024; ISBN 8382112447.
14. International Energy Agency Global EV Outlook 2024: Catching up with Climate Ambitions 2024.
15. Erman, A.G.; others Impact of Ignition Delay and Fuel Properties on Combustion Characteristics of Diesel Fuels. *Fuel* **2020**, 263, 116722, doi:10.1016/j.fuel.2019.116722.
16. Państwowy Instytut Geologiczny Ropa Naftowa, Available online: <https://www.pgi.gov.pl/surowce/energetyczne/ropa-naftowa.html#2024> (accessed on 24 May 2025).
17. Worldometer Światowe Zużycie Ropy Naftowej, Available online: <https://www.worldometers.info/pl/ropa/> (accessed on 2 June 2025).
18. European Committee for Standardization PN-EN 590:2026-01 Automotive Fuels—Diesel—Requirements and Test Methods, Available online: <https://www.nationwidefuels.co.uk/fuel-specifications/en-590/> (accessed on 25 March 2026).
19. Plastics Europe Plastics—the Fast Facts 2024, Available online: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2024/> (accessed on 18 June 2025).
20. *Maribus 4 Published by Maribus in Cooperation with Sustainable Use of Our Oceans—Making Ideas Work*; 2015;
21. Parlament Europejski Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/904 z Dnia 5 Czerwca 2019 r. w Sprawie Zmniejszenia Wpływu Niektórych Produktów z Tworzyw Sztucznych Na Środowisko 2019.
22. Parlament Europejski Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2023/2413 z Dnia 18 Października 2023; 2023.
23. Tomaszewski, K. *Polityka Klimatyczno-Energetyczna Unii Europejskiej. W Kierunku Zrównoważonego Rozwoju*; Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, 2025; ISBN 8323565090.
24. Sommer, K. The Chinese Plastic Waste Import Ban: Lessons for EU Policy 2024.

25. Baran, B. Transboundary Movements of Plastic Waste from EU Countries as a Constraint for Sustainability. *Ekonomia i Prawo* **2023**, *23*, 5–22, doi:10.12775/EiP.2024.001.
26. Ghi, T.; Kansabanik, S.; Gu, Z. Succeeding in SEA's Alternative Fuel Journey, Available online: <https://www.adlittle.com/en/insights/viewpoints/succeeding-seas-alternative-fuel-journey> (accessed on 31 May 2025).
27. Yılbaşı, Z. Biofuels, E-Fuels, and Waste-Derived Fuels: Advances, Challenges, and Future Directions. *Sustainability* **2025**, *17*, 6145.
28. Ellen MacArthur Foundation *The Global Commitment 2025 Progress Report CONTENTS*; 2025.
29. European Commission Circular Plastics Alliance 2026.
30. Pratschner, S.; Hammerschmid, M.; Müller, S.; Winter, F. Evaluation of CO₂ Sources for Power-to-Liquid Plants Producing Fischer-Tropsch Products. *Journal of CO₂ Utilization* **2023**, *72*, 102508, doi:10.1016/j.jcou.2023.102508.
31. European Commission TAKE-OFF: Production of Synthetic Renewable Aviation Fuel from CO₂ and H₂ (Project No. 101006799) 2025.
32. Parlament Europejski CO₂ Emissions from Cars, Available online: <https://www.europarl.europa.eu/topics/en/article/20190313STO31218/co2-emissions-from-cars-facts-and-figures-infographics> (accessed on 27 July 2025).
33. Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN 228:2013-04+A1:2017-06 Paliwa Do Pojazdów Samochodowych – Benzyna Bezołowiowa – Wymagania i Metody Badań 2017.
34. Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z Dnia 26 Czerwca 2024 r. w Sprawie Wymagań Jakościowych Dla Paliw Ciekłych. *Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej 2024, Poz. 10181018*.
35. IEA *Global Energy Review 2025*; 2025.
36. Trzebiatowska, P. Recykling Chemiczny Tworzyw Sztucznych. *Wiadomości Chemiczne* **2022**, *76*, 157–181, doi:10.53584/wiadchem.2022.3.4.
37. Plastics Europe AISBL *Tworzywa – Fakty 2025 w Pigulce*; 2025.
38. Plastic System *Tworzywa Sztuczne w Obiegu Zamkniętym*; 2024.
39. Skrzyniarz, M. Kierunki Zagospodarowania Odpadów z Tworzyw Sztucznych w Dobie COVID-19. *Gospodarka Materialowa i Logistyka* **2021**.
40. Yuan, Y.; Yellishetty, M.; Mudd, G.M.; Muñoz, M.A.; Northey, S.A.; Werner, T.T. Toward Dynamic Evaluations of Materials Criticality: A Systems Framework Applied to Platinum. *Resour. Conserv. Recycl.* **2020**, *152*, 104532, doi:10.1016/j.resconrec.2019.104532.
41. Ragaert, K.; Delva, L.; Van Geem, K. Mechanical and Chemical Recycling of Solid Plastic Waste. *Waste Management* **2017**, *69*, 24–58, doi:10.1016/j.wasman.2017.07.044.

42. Consonni, S.; Viganò, F. Advances and Challenges in Municipal Solid Waste Management and Recycling. *J. Environ. Manage.* **2021**, *300*, 113751, doi:10.1016/j.jenvman.2021.113751.
43. Pollution Sustainability Directory Why Is Source Separation Important for Effective Recycling Programs? 2025.
44. European Parliament Assessment of Deposit Return Systems for Beverage Containers in the EU 2023.
45. Lindhqvist, T. Extended Producer Responsibility in Cleaner Production: Policy Principle to Promote Environmental Improvements of Product Systems. *Int. J. Environ. Pollut.* **1996**, *6*, 708–725, doi:10.1504/IJEP.1996.025130.
46. Łukasiewicz – Poznan Institute of Technology Deposit-Refund System: How Does It Work?, Available online: <https://pit.lukasiewicz.gov.pl/en/deposit-refund-system-how-does-it-work/#:~:text=The%20deposit%20is%20PLN%200.50%20and%20is,deposit%20system%20will%20cover%20around%2037%2C000%20shops>. (accessed on 2 June 2025).
47. Jadayil, W.A.; Aqil, E. Building a Deposit–Refund System (DRS) for Closed-Loop Recycling of Water Bottles in the United Arab Emirates. *Recycling* **2023**, *8*, 76, doi:10.3390/recycling8050076.
48. Głuszyński, P.; Kobylińska, A.; Chodkiewicz, E. Wyzwania Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Gminach 2024.
49. *Plastic Pollution Is Growing Relentlessly as Waste Management and Recycling Fall Short, Says OECD*; 2022.
50. Bridgwater, A. V Fast Pyrolysis of Biomass and Waste: A Review of Process Technology and Commercial Deployment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2022**, *162*, 112456, doi:10.1016/j.rser.2022.112456.
51. Vollmer, I.; Jenks, M.J.F.; Roelands, M.C.P.; others Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15402–15423, doi:10.1002/anie.202007182.
52. Klyus, O.; Krause, P.; Markov, V.A.; Skarbek-Żabkin, A.; Sa, B. Evaluation of the Suitability of Synthetic Polymer Fuels in Self-Ignition Engines. *Combustion Engines* **2019**, *58*.
53. Parlament Europejski *Plastic Waste and Recycling in the EU: Facts and Figures*; 2024.
54. ML Polyolefin Plastics Recycling in Europe, Available online: https://www.mlpolyolefins.com/en/news_post/recycling/ (accessed on 22 May 2025).
55. EEA Nearly 40 Percent of Plastic Demand Comes from the Production of Plastic Packaging, Available online: <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/maps-and-charts/nearly-40-percent-of-plastic?activeTab=570bee2d-1316-48cf-adde-4b640f92119b> (accessed on 13 June 2025).

56. Szczepanek, M.; Klyus, O.; Cisek, J. Reduction of Toxic Compounds Emissions From Diesel Engines Powered with Recycled Fuels. In Proceedings of the 2024 3rd International Conference on Problems of Logistics, Management and Operation in the East-West Transport Corridor (PLMO); IEEE, May 15 2024; pp. 1–3.
57. Klugmann-Radziemska, E.; Januszewicz, K. Metody Generowania Energii. *Napędy i sterowanie* **2023**, *9*, 76–96.
58. CEWEP *Industry Barometer Waste-to-Energy 2024*; 2024.
59. Suzuki, G.; Uchida, N.; Tanaka, K.; Matsukami, H.; Kunisue, T.; Takahashi, S.; Viet, P.H.; Kuramochi, H.; Osako, M. Mechanical Recycling of Plastic Waste as a Point Source of Microplastic Pollution. *Environmental Pollution* **2022**, *303*, 119114.
60. Eurostat Municipal Waste Statistics, Available online: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Municipal_waste_statistics (accessed on 7 June 2025).
61. EEA Plastics Recycling in Europe: Obstacles and Options.
62. Scheirs, John. *Polymer Recycling : Science, Technology, and Applications*; Wiley, 2001; ISBN 9780471970545.
63. Al-Salem, S.M.; Lettieri, P.; Baeyens, J. Recycling and Recovery Routes of Plastic Solid Waste (PSW): A Review. *Waste Management* **2009**, *29*, 2625–2643, doi:10.1016/j.wasman.2009.06.004.
64. Ragaert, K.; Delva, L.; Van Geem, K. Mechanical and Chemical Recycling of Solid Plastic Waste. *Waste Management* **2017**, *69*, 24–58, doi:10.1016/j.wasman.2017.07.044.
65. Matuszewska, A.; Owczuk, M.; Biernat, K. Current Trends in Waste Plastics' Liquefaction into Fuel Fraction: A Review. *Energies (Basel)*. **2022**, *15*, 2719, doi:10.3390/en15082719.
66. Plastics Europe *Plastics – the Facts 2025*; 2025.
67. Castell Rudenhausen, M.; Tenhunen-Lunkka, A.; d'Amato, A.; Almasi, A.; Vanderreydt, I.; Mortensen, L.F.; Nielsen, T. ETC CE Report 2024/6 Measuring Europe's Plastics Circularity – through the Lenses of the EEA Circularity Metrics Lab, Available online: <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/even-more-from-less> (accessed on 2 February 2025).
68. Rodríguez-Guerreiro, M.-J.; Torrijos, V.; Soto, M. A Review of Waste Management in Higher Education Institutions: The Road to Zero Waste and Sustainability. *Environments* **2024**, *11*, 293, doi:10.3390/environments11120293.
69. Merrington, A. Recycling of Plastics. In *Applied Plastics Engineering Handbook*; Elsevier, 2024; pp. 191–217.
70. Ragaert, K.; Delva, L.; Van Geem, K. Mechanical and Chemical Recycling of Solid Plastic Waste. *Waste Management* **2017**, *69*, 24–58, doi:10.1016/j.wasman.2017.07.044.

71. *Guidance for Monomers and Polymers: February 2023: Version 3.0*; ECHA_1, 2023; ISBN 9789294682147.
72. Trzebiatowska, P.J. Recykling Chemiczny Tworzyw Sztucznych. *Wiadomości Chemiczne* **2022**, *76*, 157–181.
73. Harmon, R.E.; SriBala, G.; Broadbelt, L.J.; Burnham, A.K. Insight into Polyethylene and Polypropylene Pyrolysis: Global and Mechanistic Models. *Energy & Fuels* **2021**, *35*, 6765–6775.
74. Stelmach, S. *Piroliza Odpadów Jako Element Gospodarki o Obiegu Zamkniętym*; Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2019; ISBN 8378806049.
75. Graves, D.B. Plasma Processing. *IEEE transactions on Plasma Science* **2002**, *22*, 31–42.
76. Weng, Y.; Hong, C.-B.; Zhang, Y.; Liu, H. Catalytic Depolymerization of Polyester Plastics toward Closed-Loop Recycling and Upcycling. *Green Chemistry* **2024**, *26*, 571–592.
77. Matuszewska, A.; Hańderek, A.; Paczuski, M.; Biernat, K. Hydrocarbon Fractions from Thermolysis of Waste Plastics as Components of Engine Fuels. *Energies (Basel)*. **2021**, *14*, 7245, doi:10.3390/en14217245.
78. Tamizhdurai, P.; Mangesh, V.L.; Santhosh, S.; Vedavalli, R.; Murali, G.; Selvaraj, M.; Kumaran, R. Sustainable Synthesis: High-Efficiency ZrO₂/KIT-6 Catalyst to Hydroprocess Waste Plastics into Fuels. *Process Safety and Environmental Protection* **2024**, *182*, 960–974.
79. Vadiraj, K.T.; Alfin, T.; Sumitha, E.; Yuvaraj, S.; Achar Ram, R. Pyrolysis of Plastic Waste to Plastic Oil: A Future Source of Fuel. *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems* **2025**, *13*, 1–22, doi:10.13044/j.sdewes.d13.0545.
80. Yaqoob, H.; Ali, H.M.; Khalid, U. Pyrolysis of Waste Plastics for Alternative Fuel: A Review of Key Factors. *RSC Sustainability* **2025**, *3*, 208–218, doi:10.1039/D4SU00504J.
81. Brown, R.C.; others Thermochemical Processing of Biomass and Waste: Fast Pyrolysis and RTP Technologies. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2021**, *15*, 1358–1374, doi:10.1002/bbb.2225.
82. Zhang, X.; Liu, Y.; Wang, Z. Recent Advances in Hydrocracking Technologies for Conversion of Heavy Hydrocarbons and Plastic-Derived Oils. *Fuel Processing Technology* **2022**, *239*, 105378, doi:10.1016/j.fuproc.2022.105378.
83. Lee, H.; Kim, D.; Park, S. Hydroprocessing of Pyrolysis Oils from Plastic Waste for Production of Transport Fuels. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2023**, *169*, 105789, doi:10.1016/j.jaap.2023.105789.
84. Smith, J.; Kumar, A. Hydrocracking Process Fundamentals and Application to Alternative Feedstocks. *Catal. Today* **2021**, *380*, 39–55, doi:10.1016/j.cattod.2021.03.045.

85. Tamizhdurai, P.; Arthi, P.; Mangesh, V.L.; Krishnan, P.S.; Kumar, N.S.; Saravanan, P.; Subramani, A.; Sasikumar, P.; Alotibi, M.F.; Alreshaidan, S.B.; et al. Clean Energy Technology: Hydro-Processing of Waste Tyre Pyrolysis Oil (WTPO) to Diesel Fuel in a Continuous Reactor Using Co/SBA-15 Catalyst. *Applications in Energy and Combustion Science* **2025**, *21*, 100305, doi:10.1016/j.jaecs.2024.100305.
86. Chemical, I.H.S. *Hydrocracking by Slurry Process*; 2017.
87. Lopez, G.; Artetxe, M.; Bilbao, J. Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste: Reaction Pathways and Product Distribution. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2023**, *170*, 105857.
88. Speight, J.G. Hydrocracking Process Design and Reactor Configurations. *Pet. Sci. Technol.* **2021**, *39*, 1565–1582, doi:10.1080/10916466.2021.1903487.
89. Jehanno, C.; Pérez-Madrugal, M.M.; Demarteau, J.; Sardon, H.; Dove, A.P. Organocatalysis for Depolymerization of PET and Other Condensation Polymers. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 7219–7258.
90. Qureshi, K.M.; others Characterization of Pyrolysis Oil Derived from Plastic Waste and Its Potential as Fuel. *J. Clean. Prod.* **2021**, *279*, 123567.
91. Sharuddin, S.D.A.; Abnisa, F.; Wan Daud, W.M.A.; Aroua, M.K. A Review on Pyrolysis of Plastic Wastes. *Energy Convers. Manag.* **2022**, *115*, 308–326.
92. Stadler, B.M.; de Vries, J.G. Chemical Upcycling of Polymers. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **2021**, *379*, 20200341.
93. Geyer, R.; Kuczenski, B.; Zink, T.; Henderson, A.Y. Challenges and Opportunities for Upcycling of Plastics Waste. *Nat. Rev. Mater.* **2021**, *6*, 1–16, doi:10.1038/s41578-020-00277-8.
94. Mohanty, A.K.; Misra, M.; Drzal, L.T. Upcycling of Plastics: Current Scenario and Future Directions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 10725–10746, doi:10.1021/acssuschemeng.1c01704.
95. Ragaert, K.; Delva, L.; Van Geem, K. Designing Polymer Materials for Circularity and Upcycling. *Prog. Polym. Sci.* **2020**, *102*, 101210, doi:10.1016/j.progpolymsci.2019.101210.
96. Wei, R.; Zimmermann, W. Microbial Enzymes for the Recycling of Recalcitrant Petroleum-Based Plastics: How Far Are We? *Microb. Biotechnol.* **2020**, *13*, 1308–1322.
97. Tournier, V.; Topham, C.M.; Gilles, A.; others An Engineered PET Depolymerase to Break down and Recycle Plastic Bottles. *Nature* **2020**, *580*, 216–219, doi:10.1038/s41586-020-2149-4.
98. Furukawa, M.; Kawakami, N.; Tomizawa, A.; Miyamoto, K. Efficient Degradation of Polyesters by Engineered Hydrolases. *Green Chemistry* **2022**, *24*, 3312–3324.
99. Williams, P.T. Pyrolysis of Waste Tyres: A Review. *Waste Management* **2013**, *33*, 1714–1728, doi:10.1016/j.wasman.2013.05.003.

100. Rahimi, A.; García, J.M. Chemical Recycling of Waste Plastics for New Materials Production. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0046, doi:10.1038/s41570-017-0046.
101. Denissen, W.; Winne, J.M.; Du Prez, F.E. Vitrimers: Permanent Organic Networks with Glass-like Fluidity. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 8727–8743, doi:10.1039/D1SC01406G.
102. Lopez, G.; Artetxe, M.; Bilbao, J.; Olazar, M. Recent Advances in Modular and Small-Scale Pyrolysis Systems for Plastic Waste Valorization. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2023**, *170*, 105857.
103. Rorrer, N.A.; Beckham, G.T.; Román-Leshkov, Y. Conversion of Polyolefin Waste to Liquid Alkanes with Ru-Based Catalysts. *Joule* **2021**, *5*, 1–17, doi:10.1016/j.joule.2021.09.003.
104. Tennakoon, A.; Wu, X.; Paterson, A.L.; others Catalytic Upcycling of High-Density Polyethylene via Hydrogenolysis. *Nat. Catal.* **2020**, *3*, 893–901, doi:10.1038/s41929-020-00519-4.
105. Handerek Technologies Proces – Technologia Handerek Technologies, Available online: <https://handerek-technologies.com/technologia/proces> (accessed on 5 February 2025).
106. Sørensen, B.L.; Dall, O.L.; Habib, K. Environmental and Resource Implications of Phosphorus Recovery from Waste Activated Sludge. *Waste Management* **2015**, *45*, 391–399, doi:10.1016/j.wasman.2015.02.012.
107. Jędrzcak, A.; den Boer, E.; Kamińska-Borak, J.; Szpadt, R.; Krzyśków, A.; Wielgosiński, G. *Gospodarka odpadami komunalnymi w Polsce*; Warszawa, 2021.emdash
108. Mustayen, A.; Rasul, M.G.; Wang, X.; Hazrat, M.A.; Negnevitsky, M.; Jahirul, M.I. Impact of Waste-Plastic-Derived Diesel on the Performance and Emission Characteristics of a Diesel Engine under Low Load Conditions. *Energy Convers. Manag.* **2023**, *283*, 116936.
109. Janarthanan, K.; Sivanandi, P. Extraction and Characterization of Waste Plastic Pyrolysis Oil for Diesel Engines. *J. Clean. Prod.* **2022**, *366*, 132924.
110. Jahirul, M.I.; Faisal, F.; Rasul, M.G.; Schaller, D.; Khan, M.M.K.; Dexter, R.B. Automobile Fuels (Diesel and Petrol) from Plastic Pyrolysis Oil—Production and Characterisation. *Energy Reports* **2022**, *8*, 730–735.
111. Grobelak, A.; Kowalska, A.; Sławczyk, D.; Klimasz, M.; Rybak, W.; Augustajtys, D.; Makarenko Daryna; Włoka, J. Enzymy w Procesach Biologicznego Przetwarzania Odpadów. *Nowatorskie rozwiązania w inżynierii środowiska i energetyce – perspektywa zrównoważonego rozwoju* **2024**.
112. Manago, G.; Tanabe, T.; Okubo, K.; Sasaki, T.; Yu, J. Development of Smart Material Identification Equipment for Sustainable Recycling in Future Smart Cities. *Polymers (Basel)*. **2025**, *17*, 462, doi:10.3390/polym17040462.

113. Heywood, J.B. *Internal Combustion Engine Fundamentals*; McGraw-Hill Education, 2018; ISBN 1-260-11610-7.
114. Lapuerta, M.; Armas, O.; Rodríguez-Fernández, J. Effect of Biodiesel Fuels on Diesel Engine Emissions. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2008**, *34*, 198–223.
115. Dunn, R.O. Effect of Oxidation under Accelerated Conditions on Fuel Properties of Biodiesel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, *82*, 895–904.
116. Kusenbergh, M.; Zayoud, A.; Roosen, M.; others A Comprehensive Experimental Investigation of Plastic Waste Pyrolysis Oil Quality and Its Dependence on the Plastic Waste Composition. *Fuel Processing Technology* **2022**, *227*, 107090, doi:10.1016/j.fuproc.2021.107090.
117. Wytwórnia Silników Wysokoprężnych ANDORIA S.A. Instrukcja Obsługi Silnika 4CTi90-1BE6 EURO 3 2005.
118. Prajowski, K.; Stoeck, T. Elastyczność Silnika ANDORIA 4CTi90. *Autobusy: Technika, Eksploatacja, Systemy Transportowe* **2011**, 340–345.
119. Stanowiska Do Kompleksowych Badań Silników Spalinowych Umożliwiające Pomiar i Wyznaczenie Parametrów Pracy Silnika, Available online: https://kepswww.zut.edu.pl/?id=10761&no_cache=1 (accessed on 21 May 2025).
120. Testo SE & Co. KGaA Testo 350 MARITIME V2—Exhaust Gas Analyzer: Instruction Manual and Technical Data 2019.
121. Instytut Transportu Samochodowego Dymomierz MDO-2 – Instrukcja Obsługi i Dane Techniczne 2010.
122. Automex Sp. z o.o. AMX-212F Fuel Consumption Meter—Instruction Manual and Technical Specification 2018.
123. PN EN ISO 12185:2024-08 Crude Petroleum and Petroleum Products—Deter 2024.
124. PN EN ISO 3104:2024-01 Petroleum Products—Transparent and Opaque Liquids—Determination of Kinematic Viscosity and Calculation of Dynamic Viscosity. *ISO* 2024.
125. ASTM D 7668-17: Standard Test Method for Determination of Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils Ignition Delay and Combustion Delay Using a Constant Volume Combustion Chamber Method; *ASTM, West Conshohocken* 2017.
126. ISO 2719:2016-08/A1:2021-06 Determination of Flash Point—Pensky–Martens Closed Cup Method; 2021.
127. EN 116:2015: Diesel and Domestic Heating Fuels—Determination of Cold Filter Plugging Point, Available online: https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/f0b4bc72-e8b9-4969-b957-8e6ce72f489d/en-116-2015?srltid=AfmBOoqv5K0b5MvtXDx5jA1r1z92A8RmqxA-XXuJMcjbzZTnYMfff_WI (accessed on 6 October 2024).

128. ASTM D4294-21: Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry; *ASTM, West Conshohocken* 2021.
129. ASTM D6595-17: Standard Test Method for Determination of Wear Metals and Contaminants in Used Lubricating Oils or Used Hydraulic Fluids by Rotating Disc Electrode Atomic Emission Spectrometry. *ASTM, West Conshohocken* **2022**.
130. ASTM International ASTM D86-22: Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure 2022.
131. PN-EN ISO 12156-1:2024-02 Diesel Fuels—Evaluation of Lubricity Usin.
132. Polski Komitet Normalizacyjny PN-ISO 1716:2008 Reaction to Fire Tests for Building Products—Determination of the Gross Heat of Combustion (Calorific Value) 2008.
133. ASTM International ASTM D2500-22: Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products and Liquid Fuels 2022.
134. ASTM International ASTM D6304-21: Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration 2021.
135. International Organization for Standardization ISO 13320:2020 Particle Size Analysis—Laser Diffraction Methods 2020.
136. Polski Komitet Normalizacyjny PN-ISO 3046:2003 Silniki Spalinowe Tłokowe – Określanie Osiągów 2003.
137. Polski Komitet Normalizacyjny PN-ISO 15550:2004 Silniki Spalinowe Tłokowe – Określanie i Metoda Pomiaru Mocy Silnika – Wymagania Ogólne 2004.
138. International Maritime Organization MARPOL Annex VI—Regulations for the Prevention of Air Pollution from Ships 2017.
139. Polski Komitet Normalizacyjny PN-ISO 10054:1998 Jakość Statystyczna – Wytyczne Dotyczące Oceny Dokładności (Prawdziwości i Precyzji) Wyników Pomiarów 1998.
140. International Organization for Standardization ISO 13803:2014 Petroleum and Related Products—Determination of Kinematic Viscosity and Calculation of Dynamic Viscosity 2014.
141. Emission Test Cycles: ISO 8178, Available online: <https://dieselnet.com/standards/cycles/iso8178.php>.
142. Weisło, G.; Leśniak, A.; Kurczyński, D.; Pracuch, B. Experimental Investigation of Physicochemical Properties of the Produced Biodiesel from Waste Frying Oil and Its Blend with Diesel Fuel. *Energies (Basel)*. **2024**, *17*, 4175, doi:10.3390/en17164175.

143. Boehm, R.C.; Yang, Z.; Bell, D.C.; Faulhaber, C.; Mayhew, E.; Bauder, U.; Eckel, G.; Heyne, J.S. Perspective on Fuel Property Blending Rules for Design and Qualification of Aviation Fuels: A Review. *Energy & fuels* **2024**, *38*, 17128–17145.
144. Choroś, M. Część Informacyjna (Polimery, nr 4/2021). *Polimery* **2021**, *66*, 259–280.
145. Almroth, B.C.; others The Role of Advanced Plastic Recycling Technologies for Recovery of Fishing Gear and Other End-of-Life Plastics. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2018**, *20*, 180–193, doi:10.1007/s10163-017-0719-2.
146. Rochman, C.M.; others Anthropogenic Debris in Seafood: Plastic Pollution and Health Risks in the Marine Food Chain. *Annu. Rev. Environ. Resour.* **2019**, *44*, 1–28, doi:10.1146/annurev-environ-101718-033233.
147. Galan-Sanchez, L.; Dittrich, C.; van Zijl, A.; Housmans, T.; Soliman, M.; Kuijpers, F. Chemical Recycling of Mixed Plastic Waste for the Production of Aromatics and Olefins as Monomers for Circular Polyolefins and Polycarbonate. SABIC TRUCIRCLE™(Case Study). *Industrial Arene Chemistry: Markets, Technologies, Sustainable Processes and Cases Studies of Aromatic Commodities* **2023**, *4*, 2143–2162.
148. Juan, R.; Domínguez, C.; Robledo, N.; Paredes, B.; Galera, S.; García-Muñoz, R.A. Challenges and Opportunities for Recycled Polyethylene Fishing Nets: Towards a Circular Economy. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 3155, doi:10.3390/polym13183155.
149. Kamboj, N.; Ray, A. Advanced Recycling Technology. *AI Technologies for Enhancing Recycling Processes* **2025**.
150. Srivastava, A.; Pandey, S.; Shahwal, R.; Sur, A. Recycling of Waste into Useful Materials and Their Energy Applications. In: 2025; pp. 251–296.
151. Polski Komitet Normalizacyjny PN-EN ISO/IEC Guide 98-3:2008 Niepewność Pomiaru – Część 3: Przewodnik Wyrażania Niepewności Pomiaru (GUM:1995) 2008.
152. PN-EN ISO 4259-2:2018-01E Przetwory Naftowe i Produkty Podobne – Precyzja Metod Pomiaru i Wyników – Część 2: Interpretacja i Zastosowanie Danych Precyzji Dotyczących Metod 2018.
153. Chigier, N.A. The Atomization and Burning of Liquid Fuel Sprays. *Prog. Energy Combust. Sci.* **1976**, *2*, 97–114, doi:10.1016/0360-1285(76)90019-8.
154. Hycnar, J.J.; Honysch, K.; Tora, B.; Budzyń, S. Charakterystyka Fizyko-Chemiczna Wybranych Paliw Alternatywnych i Ich Mieszanin z Paliwami Węglowymi. *Inżynieria Mineralna* **2017**, *2017*, 201–206, doi:10.29227/IM-2017-02-22.
155. Lesnau, A.; Tyliszczak, M. Analysis of the Fractional Composition of Fuel from Recycled Plastic Waste Using the Low-Temperature Pyrolysis Method. *Scientific Journals of the Maritime University of Szczecin* **2025**, *82*, 12–21, doi:10.17402/637.

156. Agarwal, A.K.; Chaudhury, V.H. Spray Characteristics of Biodiesel/Blends in a High Pressure Constant Volume Spray Chamber. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **2012**, *42*, 212–218, doi:10.1016/j.expthermflusci.2012.05.006.
157. Garcia Tobar, M.; Pinta Pesantez, K.; Jimenez Romero, P.; Contreras Urgiles, R.W. The Impact of Oil Viscosity and Fuel Quality on Internal Combustion Engine Performance and Emissions: An Experimental Approach. *Lubricants* **2025**, *13*, 188, doi:10.3390/lubricants13040188.
158. Lee, C.S.; Park, S.W.; Kwon, S. II An Experimental Study on the Atomization and Combustion Characteristics of Biodiesel-Blended Fuels. *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 2201–2208, doi:10.1021/ef050026h.
159. Song, Y.; Li, R.; Qian, Y.; Zhang, L.; Wang, Z.; Liu, S.; Pei, Y.; An, Y.; Yue, H.; Meng, Y. Study on Spray Characteristics of Biodiesel Alternative Fuels for In-Cylinder Environment of Diesel Engine. *Journal of the Energy Institute* **2024**, *113*, 101507, doi:10.1016/j.joei.2023.101507.
160. Park, Y.; Moses-DeBusk, M.; Powell, T.; Szybist, J.; Xiang, Z.; Zhu, J.; McEnally, C.S.; Pfefferle, L.D. Fuel Property Impacts on Gaseous and PM Emissions from a Multi-Mode Single-Cylinder Engine. *Fuel* **2023**, *331*, 125641, doi:10.1016/j.fuel.2022.125641.
161. So Khuong, L.; Hashimoto, N.; Fujita, O. Spray, Droplet Evaporation, Combustion, and Emission Characteristics of Future Transport Fuels for Compression-Ignition Engines: A Review. *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)* **2024**, *11*, 575–613, doi:10.1016/j.jtte.2024.04.003.
162. Regulation (EU) 2016/1628 of the European Parliament and of the Council, Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32016R1628> (accessed on 14 February 2025).
163. Tipanluisa, L.; Prati, M.V.; Costagliola, M.A. Impact of Diesel/Renewable Fuels Blend on Gaseous and Particle Emissions of a Light-Duty Vehicle under Real Driving Emissions. *Renew. Energy* **2024**, *230*, 120819, doi:10.1016/j.renene.2024.120819.
164. Estevez, R.; Aguado-Deblas, L.; López-Tenllado, F.J.; Bautista, F.M.; Romero, A.A.; Luna, D. Study on the Performance and Emissions of Triple Blends of Diesel/Waste Plastic Oil/Vegetable Oil in a Diesel Engine: Advancing Eco-Friendly Solutions. *Energies (Basel)*. **2024**, *17*, 1322, doi:10.3390/en17061322.
165. Soloiu, V.; Nishiwaki, K.; Yoshihara, Y. The Impact of a Polyethylene-Diesel Blended Fuel on Combustion and Emissions in a Compression Ignition Engine.; April 12 2010.
166. Sakthivel, R.; Sidharth, S.; Ganesh Kumar, P.; Mohanraj, T.; Tamilvanan, A.; Ashok, B. Effect of Engine Design Parameters in NO_x Reduction. In *NO_x Emission Control Technologies in Stationary and Automotive Internal Combustion Engines*; Elsevier, 2022; pp. 95–124.

167. Nanda, S.; Berruti, F. Thermochemical Conversion of Plastic Waste to Fuels: A Review. *Environ. Chem. Lett.* **2021**, *19*, 123–148, doi:10.1007/s10311-020-01094-7.
168. Mamin, E.A.; Pantyukhov, P. V.; Olkhov, A.A. Oxo-Additives for Polyolefin Degradation: Kinetics and Mechanism. *Macromol* **2023**, *3*, 477–506, doi:10.3390/macromol3030029.
169. Faust, K.; Denifl, P.; Hapke, M. Recent Advances in Catalytic Chemical Recycling of Polyolefins. *ChemCatChem* **2023**, *15*, doi:10.1002/cctc.202300310.
170. Xie, X.; Wang, X.; Chang, W.; Xing, L.; Li, H.; Liu, M.; Miao, L.; Huang, Y. Recent Progresses in Catalytic Pyrolysis of Polypropylene Using Core-Shell Catalysts for Conversion of High-Value Carbon Nanotubes: A Review. *Waste Biomass Valorization* **2025**, doi:10.1007/s12649-025-03380-3.
171. Tasleem, S.; Soliman, A.; Alsharaeh, E.H. Recent Developments in Catalytic Materials and Reactors for the Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste into Hydrogen: A Critical Review with a Focus on the Circular Economy. *RSC Adv.* **2025**, *15*, 20881–20907, doi:10.1039/D5RA03170B.
172. Larsen, Å.G.; Olafsen, K.; Alcock, B. Determining the PE Fraction in Recycled PP. *Polym. Test.* **2021**, *96*, 107058, doi:10.1016/j.polymertesting.2021.107058.
173. Abbas-Abadi, M.S. The Effect of Process and Structural Parameters on the Stability, Thermo-Mechanical and Thermal Degradation of Polymers with Hydrocarbon Skeleton Containing PE, PP, PS, PVC, NR, PBR and SBR. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2021**, *143*, 2867–2882, doi:10.1007/s10973-020-09344-0.
174. Sambyal, P.; Najmi, P.; Sharma, D.; Khoshbakhti, E.; Hosseini, H.; Milani, A.S.; Arjmand, M. Plastic Recycling: Challenges and Opportunities. *Can. J. Chem. Eng.* **2025**, *103*, 2462–2498, doi:10.1002/cjce.25531.
175. Hundertmark, T.; Mayer, M.; McNally, C.; Simons, T.J.; Witte, C. *How Plastics-Waste Recycling Could Transform the Chemical Industry*; 2018.
176. ISO 8217:2024. Petroleum Products—Fuels (Class F)—Specifications of Marine Fuels; 7th Ed; 6th ed.; ISO: Geneva, 2024;

SPIS RYSUNKÓW

1.1. Rola paliw porecyklingowych w procesie transformacji transportu	11
1.2. Schemat postępowania badawczego obejmującego odpady polimerowe, otrzymanie termolizatu, sporządzanie mieszanin z olejem napędowym oraz ich badania	14
3.1. Produkcja tworzyw sztucznych w Europie według rodzajów polimerów	19
3.2. Potencjał energetyczny wybranych odpadów z tworzyw polimerowych	22
3.3. Instalacja do ciągłej pirolizy wysokotemperaturowej	25
3.4. Schemat technologiczny procesu hydrokrakingu w fazie suspensyjnej	25
3.5. Schemat procesu od surowca do produktów paliwowych w technologii HT	30
4.1. Schemat stanowiska badawczego	42
4.2. Stanowisko badawcze	42
4.3. Schemat stanowiska do badań rozpylania paliw (Malvern Spraytec) ..	46
5.1. Zależność gęstości od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON .	58
5.2. Zależność lepkości kinematycznej od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON	59
5.3. Zależność liczby cetanowej od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON	60
5.4. Zależność temperatury zapłonu od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON	60
5.5. Zależność temperatury zablokowania zimnego filtra (CFPP) od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON	61
5.6. Zależność temperatury mętnienia od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON	62
5.7. Zależność temperatury płynięcia od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON	62
5.8. Zależność zawartości wody od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON	63
5.9. Zależność pozostałości po koksowaniu od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON	64
5.10. Zależność smarności HFRR od udziału termolizatu PP/PE w mieszaninie ON	64

5.11. Analiza PCA – próbki paliwowe (ON ↔ PP/PE)	65
5.12. Zależność gęstości od udziału termolizatu PA/PP/PE w mieszaninie ON	74
5.13. Zależność lepkości kinematycznej od udziału termolizatu PA/PP/PE w mieszaninie ON	74
5.14. Zależność liczby cetanowej od udziału termolizatu PA/PP/PE w mieszaninie ON	75
5.15. Zależność temperatury zapłonu od udziału termolizatu PA/PP/PE w mieszaninie ON	75
5.16. Zależność temperatury zablokowania zimnego filtra (CFPP) od udziału termolizatu PA/PP/PE w mieszaninie ON	76
5.17. Zależność smarności od udziału termolizatu PA/PP/PE w mieszaninie ON	77
5.18. Analiza PCA – próbki paliwowe (ON ↔ PA/PP/PE)	78
5.19. Przykładowy zrzut ekranu programu Spraytec Software	86
5.20. Histogram rozkładu wielkości kropli dla mieszanin ON+7% PP/PE oraz ON+7% PA/PP/PE	87
5.21. Charakterystyka momentu obrotowego silnika ZS w funkcji prędkości obrotowej dla paliwa referencyjnego ON oraz mieszanin ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE	94
5.22. Charakterystyka mocy efektywnej silnika ZS w funkcji prędkości obrotowej dla paliwa referencyjnego ON oraz mieszanin ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE	94
5.23. Zależność stężenia NO _x w spalinach od prędkości obrotowej silnika ZS dla paliwa referencyjnego ON oraz mieszanin ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE	95
5.24. Zależność stężenia CO w spalinach od prędkości obrotowej silnika ZS dla paliwa referencyjnego ON oraz mieszanin ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE	95
5.25. Temperatura spalin w funkcji prędkości obrotowej silnika ZS dla paliwa referencyjnego ON oraz mieszanin ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE	96
5.26. Maksymalne ciśnienie spalania (P_{max}) silnika zasilanego ON oraz mieszaninami ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE w funkcji prędkości obrotowej	97
5.27. Zmiana opóźnienia samozapłonu (ID) w funkcji prędkości obrotowej silnika dla ON oraz mieszanin ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE ...	98
5.28. Rozkład opóźnienia samozapłonu (ID) dla ON oraz mieszanin ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE w pełnym zakresie prędkości obrotowych	98
5.29. Przebieg zasadniczej fazy spalania w silniku ZS zasilanym ON oraz mieszaninami ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE	99

SPIS TABEL

1.1. Produkcja tworzyw sztucznych i metody ich zagospodarowania – ujęcie globalne i europejskie	12
1.2. Wybrane akty prawne i inicjatywy strategiczne dotyczące gospodarki odpadami tworzyw sztucznych oraz dekarbonizacji transportu	13
1.3. Porównanie wybranych technologii paliw alternatywnych w kontekście transformacji transportu	14
3.1. Skład strumienia odpadów polimerowych w Europie w 2024 roku	21
3.2. Porównanie technologii recyklingu odpadów poliolefinowych w kontekście wytwarzania komponentów paliwowych	29
3.3. Charakterystyka techniczna metod recyklingu	33
3.4. Właściwości fizykochemiczne wybranych produktów recyklingu w porównaniu z ON i benzyną	34
3.5. Wybrane wymagania PN-EN 590:2022-08 istotne przy stosowaniu dodatków porecyklingowych	36
4.1. Podstawowe dane techniczne silnika badawczego	40
4.2. Warunki i parametry badań silnikowych – zestawienie	41
4.3. Zestawienie aparatury badawczej oraz odniesień normatywnych stosowanych w badaniach właściwości fizykochemicznych paliw	44
5.1. Porównanie wyników pomiarów parametrów paliwa uzyskanego z termolizatu PP/PE, jego mieszanek z ON i czystego ON	52
5.2. Parametry paliwa PP/PE oraz mieszaniny ON+7% PP/PE	53
5.3. Statystyki opisowe mieszanin ON z dodatkiem termolizatu PP/PE	55
5.4. Testy normalności (Shapiro–Wilk) mieszanin ON z dodatkiem termolizatu PP/PE	56
5.5. Regresje liniowe (zależność parametru od udziału termolizatu PP/PE)	57
5.6. Porównanie wyników pomiarów parametrów paliwa uzyskanego z termolizatu PA/PP/PE, jego mieszanek z ON i ON	67
5.7. Parametry czystego termolizatu PA/PP/PE oraz mieszaniny ON+7% PA/PP/PE	68
5.8. Statystyki opisowe mieszanin ON z dodatkiem termolizatu PA/PP/PE	70
5.9. Testy normalności (Shapiro–Wilk) mieszanin ON z dodatkiem termolizatu PA/PP/PE	72

5.10. Regresje liniowe (zależność parametru od udziału termolizatu PA/PP/PE)	72
5.11. Porównanie mieszanin ON+PP/PE i ON+PA/PP/PE	80
5.12. Przykładowe wartości niepewności rozszerzonej dla wybranych parametrów mieszanin ON+PP/PE i ON+PA/PP/PE	82
5.13. Zakresy referencyjne parametrów atomizacji dla ON, ON+7% PP/PE, ON+7% PA/PP/PE	85
5.14. Wartości atomizacji dla mieszanin ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE	87
5.15. Pomiary D_{32} (Malvern Spraytec) dla ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE	88
5.16. Wartości charakterystycznych parametrów atomizacji dla mieszanin ON+7% PP/PE i ON+7% PA/PP/PE (w stanie początkowym i po 6 miesiącach magazynowania)	88
5.17. Podsumowanie statystyczne – wartości dla ON+7% PP/PE oraz ON+7% PA/PP/PE	89
5.18. Wpływ temperatury i starzenia	90
5.19. Wyniki badań silnika zasilanego 100% ON	91
5.20. Wyniki badań silnika zasilanego mieszaniną ON z 7% PP/PE	92
5.21. Wyniki badań silnika zasilanego mieszaniną ON z 7% PA/PP/PE	93
5.22. Analiza statystyczna wybranych parametrów paliw (SD , test ANOVA)	100
5.23. Zmiany parametrów mieszanin ON+7% PP/PE po 6 miesiącach magazynowania	101
5.24. Zmiany parametrów mieszanin ON+7% PA/PP/PE po 6 miesiącach magazynowania	102
5.25. Zawartość osadów w mieszaninach ON+PP/PE w trakcie magazynowania ($\bar{x} \pm SD$)	103
5.26. Zawartość osadów w mieszaninach ON+PA/PP/PE w funkcji czasu magazynowania	103
5.27. Czas indukcji (h) – test stabilności utleniania mieszanin ON+PP/PE (20 °C, Rancimat)	104
5.28. Czas indukcji (h) – test stabilności utleniania mieszanin ON+PA/PP/PE	104
5.29. Zmiany barwy, zapachu i cech sensorycznych mieszanin ON+PP/PE po 6 miesiącach magazynowania	105
5.30. Zmiany barwy, zapachu i cech sensorycznych mieszanin ON+PA/PP/PE po 6 miesiącach magazynowania	105
5.31. Zmiany parametrów atomizacji D_{10} , D_{32} , D_{43} mieszanin ON+PP/PE po 6 miesiącach magazynowania	106
5.32. Zmiany średnic charakterystycznych rozpylenia (D_{10} , D_{32} , D_{43}) mieszanin ON+PA/PP/PE w funkcji 6 miesięcznego magazynowania ($n = 3$)	106

STRESZCZENIE

Monografia przedstawia wyniki badań nad możliwością wykorzystania termolizatów otrzymanych w procesie chemicznego recyklingu odpadów polimerowych PP/PE oraz PA/PP/PE jako dodatków do oleju napędowego stosowanego w silnikach o zapłonie samoczynnym. Zakres pracy objął ocenę właściwości fizykochemicznych mieszanin paliwowych, analizę procesu atomizacji i rozpylania paliwa, badania stanowiskowe silnika ZS oraz ocenę trwałości i stabilności magazynowej badanych układów paliwowych.

Zasadniczym osiągnięciem pracy było eksperymentalne wykazanie, że termolizaty PP/PE oraz PA/PP/PE mogą być stosowane jako kontrolowane komponenty mieszanin ON. Ustalono, że spośród analizowanych udziałów dodatku poziom 7% objętościowo stanowi wariant referencyjny w badanym układzie zapewniający zachowanie zgodności z wymaganiami normy *Paliwa do pojazdów samochodowych – Oleje napędowe – Wymagania i metody badań* (PN-EN 590:2022-08) [18], stabilność właściwości fizykochemicznych mieszanin, prawidłowy przebieg atomizacji oraz brak istotnego pogorszenia parametrów eksploatacyjnych silnika w warunkach badań stanowiskowych. Wyższe udziały dodatku, mimo częściowo zachowanej funkcjonalności mieszanin, wykazywały stopniowe zmniejszanie marginesu stabilności i pogorszenie wybranych właściwości użytkowych. Potwierdzono również stabilność fizykochemiczną i oksydacyjną takich mieszanin w okresie co najmniej sześciu miesięcy magazynowania.

Istotnym rezultatem poznawczym przeprowadzonych badań jest wykazanie ilościowych zależności pomiędzy właściwościami reologicznymi i frakcyjnymi dodatków porecyklingowych a jakością atomizacji paliwa oraz odpowiedzią eksploatacyjną silnika. Praca wnosi tym samym wkład do inżynierii mechanicznej w obszarze badań procesów wtrysku, rozpylania i spalania paliw ciekłych, porządkując ocenę przydatności dodatków porecyklingowych jako komponentów paliw destylatowych.

Wykazano jednocześnie, że czyste termolizaty nie spełniają wymagań normatywnych jako paliwa samodzielne, zwłaszcza w zakresie gęstości, a w przypadku termolizatu PP/PE również temperatury zapłonu. Oznacza to, że ich praktyczne zastosowanie powinno być rozpatrywane wyłącznie w charakterze dodatku do paliwa bazowego. Uzyskane wyniki mają znaczenie poznawcze i praktyczne, a także stanowią podstawę do dalszych badań nad optymalizacją udziału dodatków porecyklingowych w paliwach do silników o zapłonie samoczynnym.

ABSTRACT

Application of Selected Post-Recycling Additives in Light Diesel Fuels

This monograph presents an analysis of the potential use of post-recycling fractions obtained from chemical recycling of polymer waste as components of diesel fuel blends intended for compression ignition engines. The study focuses on thermolysates derived from PP/PE and PA/PP/PE polymer waste streams produced through thermochemical conversion processes.

The theoretical part discusses the characteristics of polymer waste streams, available recycling technologies, and the role of chemical recycling in the management of heterogeneous and mechanically non-recyclable polymer fractions. The broader context of transport decarbonization and the development of alternative fuels compatible with existing fuel infrastructure and diesel engines is also addressed.

The experimental study involved laboratory tests of diesel fuel blends containing 0–20% (v/v) post-recycling fractions. The influence of these additives on selected physicochemical properties of the fuel, including density, viscosity, cetane number and low-temperature parameters, was evaluated. Although the experimental program covered blends containing 0–20% (v/v) post-recycling fractions, the integrated analysis of physicochemical properties, atomization behavior and engine performance identified 7% (v/v) as the reference share in the investigated system.

The analysis of the atomization process revealed a decrease in droplet diameters D_{10} , D_{32} and D_{43} with increasing thermolysate content, indicating improved fuel spray characteristics. Engine bench tests confirmed stable combustion conditions and no significant changes in CO and CO₂ concentrations in exhaust gases. A slight increase in NO_x concentration was observed for blends containing PA/PP/PE fractions.

The obtained results indicate that post-recycling fractions may constitute potential blend components under controlled conditions of diesel fuel blends, supporting the development of circular economy solutions and the integration of polymer waste recycling with the fuel sector.