

Autorzy: Elżbieta Dobrzyńska, Małgorzata Szewczyńska, Małgorzata Pośniak,  
Agnieszka Woźnica

Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, CIOP-PIB

Projekt III.N.20 - Badanie wpływu nanomodifikatorów paliw na emisję cząstek stałych i szkodliwych substancji chemicznych z silników wysokoprężnych.

---

## OGRANICZANIE EMISJI SZKODLIWYCH SUBSTANCJI CHEMICZNYCH I CZĄSTEK STAŁYCH PODCZAS PRACY SILNIKÓW WYSOKOPRĘŻNYCH

### MATERIAŁY INFORMACYJNE

---



Opracowano na podstawie wyników IV etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, sfinansowanego w latach 2017-2019 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/ Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

## SPIS TREŚCI

---

Wprowadzenie .....	3
Silnik wysokoprężny – ogólne zasady działania .....	5
Spaliny silnika wysokoprężnego.....	6
Cząstki stałe (PM) .....	9
Tlenki węgla (CO, CO <sub>2</sub> ).....	11
Węglowodory (HC) .....	13
Tlenki azotu (NO <sub>x</sub> ) .....	14
Próby ograniczenia emisji .....	15
Regulacje prawne .....	15
Systemy oczyszczania spalin.....	17
Przykładowe modyfikacje paliwowe.....	20
Porady praktyczne dla osób obsługujących lub konserwujących sprzęt wyposażony w silniki diesla .....	27
Bibliografia .....	28

Celem niniejszej broszury jest zwrócenie uwagi na możliwości ograniczania emisji szkodliwych substancji chemicznych i cząstek stałych podczas pracy silników wysokoprężnych u osób pracujących zawodowo w narażeniu na spaliny silników, jak również nieświadomie przebywających w otoczeniu spalin emitowanych przez transport drogowy i publiczny.

## WPROWADZENIE

---



Emisje z silników wysokoprężnych mają znaczący wpływ na jakość powietrza, przyczyniają się do jego zanieczyszczenia, efektu cieplarnianego, smogu i kwaśnych deszczy. Jakość powietrza ma zasadnicze znaczenie dla zdrowia i dobrego samopoczucia ludności, szczególnie na obszarach miejskich. Ekspozycja na spaliny Diesla może wywoływać podrażnienie oczu, nosa i gardła, ale też zarówno ostre, jak i przewlekłe zmiany w układzie oddechowym i sercowo-naczyniowym. Spaliny silnika Diesla są mutagenne i rakotwórcze (kat. 1A wg IARC). Rosnące ilości zanieczyszczeń powietrza wynikających z emisji spalin silników wysokoprężnych są zatem niebezpieczne dla zdrowia ludzi, wpływają na zwiększenie liczby chorych na astmę i pogarszanie stanu pacjentów cierpiących z powodu przewlekłych chorób układu oddechowego. Narażenie zawodowe dotyczy takich grup, jak kierowcy, mechanicy, strażacy, robotnicy budowlani i operatorzy wózków widłowych w różnych branżach, osoby pracujące przy stacjonarnych źródłach energii, takich jak sprężarki, pracownicy odpowiedzialni za załadunek i rozładunek statków i samolotów, pracownicy w branży górnictwa i gazownictwa oraz pracownicy punktów poboru opłat na autostradach. Wg szacunkowych danych w samej UE na emisje spalin silników wysokoprężnych może być narażonych ponad 3,6 mln pracowników. Z uwagi na ich szkodliwe działanie, rocznie odnotowuje się prawie 4,7 tys. przypadków zachorowań na nowotwór płuc i ponad 4,2 tys. przypadków śmiertelnych. Zakłada się również, że ryzyko zachorowania na raka płuc jest o 40% większe w przypadku pracowników, którzy mają regularny kontakt z tymi spalinami.

W związku z tym dokłada się wszelkich starań, aby ograniczyć szkodliwe emisje spalin. Transport drogowy poczynił w ostatnich latach i nadal czyni znaczące postępy. Wdrożenie zaawansowanej technologii silników, systemów oczyszczania spalin oraz modyfikacji oleju napędowego pomogło ograniczyć emisje zanieczyszczeń pochodzących z samochodów osobowych, furgonetek, ciężarówek i autobusów. Nowoczesne pojazdy z silnikami wysokoprężnymi wykorzystują przykładowo wysokowydajne filtry cząstek stałych, które usuwają znacznie ponad 99% wszystkich cząstek stałych powstających w procesie spalania (pod względem

liczby lub masy). Poprawa wydajności silnika i układów oczyszczania spalin spowodowały także znaczne zmniejszenie emisji tlenku węgla (CO), węglowodorów (HC), tlenków azotu (NO<sub>x</sub>), masy pyłu zawieszonego (PM) i liczby ultra drobnych cząstek stałych (PN) z samochodów osobowych, furgonetek i ciężkich pojazdów użytkowych. Wg raportu Najwyższej Izby Kontroli (NIK), najbardziej zaawansowane samochody ciężarowe emitują obecnie 86% mniej NO<sub>x</sub> i 95% mniej pyłu zawieszonego niż samochody ciężarowe z początku lat 90.

Jednocześnie jednak, jak wynika z raportu NIK, po polskich drogach jeździ coraz więcej, coraz starszych pojazdów, w tym z silnikiem diesla. Przy tym polski system dopuszczania samochodów do ruchu jest nieszczelny. Jak dotąd nie jest ścigane, coraz powszechniejsze wycinanie z pojazdów elementów służących ochronie środowiska, w tym m. in. filtrów cząstek stałych. Mimo, że jest to karalne taką usługę oferują setki warsztatów, nie trudno też znaleźć wskazówki, jak taki filtr usunąć. Świadomość kierowców na temat związku pomiędzy stanem technicznym samochodu a ich bezpieczeństwem jest niska, skutkiem czego po drogach porusza się duża liczba pojazdów stwarzających zagrożenie dla zdrowia i środowiska.

W ramach polityki regulacyjnej dotyczącej niskoemisyjnych rozwiązań prawnych zakres potencjalnych ulepszeń nie ogranicza się już tylko do silników i pojazdów, ale obejmuje również wpływ produkcji paliwa i produkcji pojazdów na cykl życia. Czynnikiem sprzyjającym rozwojowi prac nad alternatywnymi źródłami zasilania pojazdów jest wprowadzanie nowych zaostrożonych norm dotyczących emisji spalin, których silniki zasilane tylko tradycyjnymi paliwami ropopochodnymi nie będą w stanie spełnić. Ważnym czynnikiem stymulującym wykorzystanie alternatywnych układów paliwowych jest także fakt, że zasoby ropy naftowej, przy obecnym zużyciu, wystarczą wg szacunkowych danych na ok. 30–40 lat. Dlatego prowadzone są także badania nt zastosowania modyfikatorów paliw, które mają na celu ograniczenie emisji pyłów i szkodliwych gazów oraz substancji rakotwórczych podczas ich eksploatacji. Zastosowanie nanododatku do oleju napędowego ma na celu usprawnienie procesu spalania paliwa, a tym samym poprawienie jego efektywności, co z kolei wpływa na redukcję emisji zanieczyszczeń.

## SILNIK WYSOKOPRĘŻNY – OGÓLNE ZASADY DZIAŁANIA



Silnik wysokoprężny, powszechnie nazywany silnikiem Diesla, to silnik spalinowy tłokowy na ciężkie paliwo ciekłe, w którym zapłon paliwa wtrysniętego do komory spalania następuje od nagrzanego wskutek sprężania powietrza. Zasada działania silnika spalinowego polega na

zamianie w środku cylindra energii chemicznej paliwa na pracę mechaniczną. W cylindrach silnika następuje sprężenie czystego powietrza do wysokiego ciśnienia (3-4 MPa), w wyniku czego wzrasta panująca tam temperatura (500-800°C). Paliwo ciekłe wtryskiwane do wystarczająco nagrzanego cylindra natychmiast ulega samorzutnemu zapłonowi. Dzięki wtryskowi pod wysokim ciśnieniem paliwo jest bardzo dobrze rozpylone. Mieszanina złożona z gazów oraz małych kropeł paliwa ciekłego otoczonych powietrzem ulega spalaniu pod ciśnieniem 5-8 MPa. Następnie cylinder jest opróżniany z rozprężonych spalin pozostałych po procesie spalania, głównie gazów i par powstających w wyniku spalania niecałkowitego. Paliwem spalonym w silniku wysokoprężnym jest zwykle olej napędowy lub mazut w przypadku wolnobieżnych silników wielkogabarytowych. Olej napędowy (oznaczenie kodowe CN 2710 19 41) jest mieszaniną węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych, wydzielonych z ropy naftowej w procesach destylacyjnych. Destylaty oleju napędowego mają temperatury wrzenia znacznie wyższe (180-350°C) niż destylaty, z których produkuje się benzynę. Z uwagi na dużą zawartość siarki w tych destylatach, konieczne jest jej usuwanie poprzez obróbkę wodorową w procesach katalitycznych (hydrorafinacja). Oleje napędowe to również produkty otrzymywane z frakcji pozostałych po destylacji, ale w tym wypadku konieczne są katalityczne procesy rozkładowe (kraking katalityczny, hydrokraking). Skład i wzajemne proporcje węglowodorów zawartych w olejach napędowych są różne w zależności od charakteru przerabianej ropy oraz od procesów technologicznych zastosowanych przy ich produkcji. Ze względu na sposób zapłonu mieszanki olejowo-powietrznej w silniku, który ma charakter temperaturowy (samozapłon), nie

występuje problem niekontrolowanego spalania paliwa. Oleje napędowe są klarowną, jasnożółtą cieczą zaklasyfikowaną do trzeciej klasy łatwopalności, z temperaturą zapłonu powyżej 55 °C.

Spalanie w silniku z zapłonem samoczynnym (ZS) jest złożonym procesem fizykochemicznym, niejednorodnym w czasie i przestrzeni. Podstawowym procesem w tym silniku, decydującym o parametrach technicznych, zużyciu paliwa i toksyczności spalin jest proces tworzenia mieszaniny paliwowo powietrznej. Silnik wysokoprężny to najbardziej wydajna elektrownia spośród wszystkich znanych typów silników spalinowych. Na całym świecie ciężarówki, autobusy miejskie i urządzenia przemysłowe są napędzane prawie wyłącznie silnikami wysokoprężnymi. Technologie silników ewoluują jednak w coraz szybszym tempie, aby sprostać dwóm głównym wyzwaniom: niższym emisjom i większej efektywności energetycznej.

## SPALINY SILNIKA WYSOKOPRĘŻNEGO

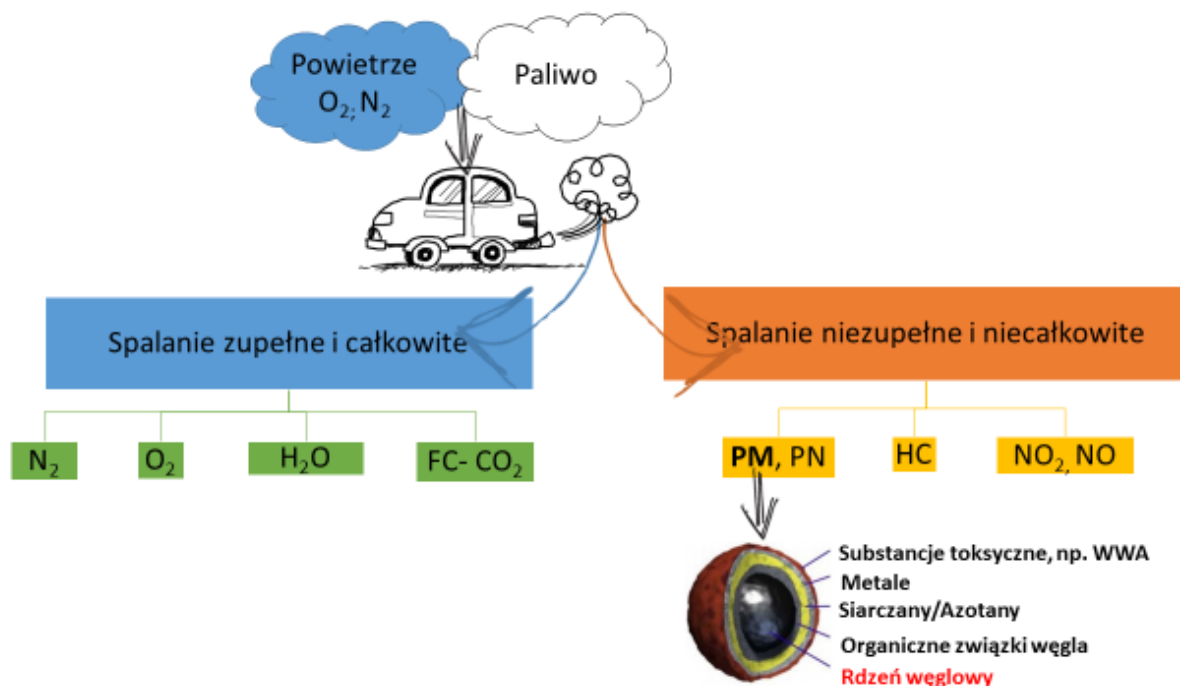
---

Olej napędowy powstaje w wyniku przeróbki ropy naftowej. W skład surowej ropy naftowej wchodzi związek organiczny zawierający azot i siarkę, czego następstwem są zanieczyszczenia olejów napędowych stosowanych, jako paliwa do silników. Głównymi składnikami spalin są powstałe w wyniku całkowitego spalania oleju



napędowego: dwutlenek węgla, wodór, azot oraz tlen (Rys. 1). Wskutek niecałkowitego spalania oleju napędowego oraz zawartych w nim dodatków i zanieczyszczeń powstają jednak mieszaniny składające się z wielu, stwarzających zagrożenie dla

organizmu człowieka, związków chemicznych. Są to m.in. tlenek węgla, węglowodory, tlenki azotu oraz cząstki stałe (Rys. 1).



RYSUNEK 1. PRODUKTY SPALANIA PALIWA.

Spaliny silnika Diesla to mieszaniny kilkuset związków chemicznych, powstające w wyniku niedoskonałego spalania oleju napędowego i silnikowego, a także zawartych w nich modyfikatorów i zanieczyszczeń. Te niepożądane produkty spalania wydzielają się do atmosfery w postaci gazów, jak również w postaci cząstek stałych. W skład fazy gazowej wchodzi węglowodory alifatyczne i ich nitrowe pochodne, węglowodory aromatyczne, a także tlenki azotu, siarki oraz węgla. Węgiel elementarny jest głównym składnikiem cząstek stałych, na powierzchni których są zaadsorbowane związki organiczne i nieorganiczne, w tym sklasyfikowane jako rakotwórcze (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i ich nitro- i chloropochodne, benzen, akroleina itd.).

Spaliny z silników Diesla powstają w wyniku procesów, dlatego nie podlegają klasyfikacji zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008. Spaliny emitowane z silników Diesla w warunkach narażenia zawodowego wchłaniane do organizmu mogą być przyczyną chronicznych zaburzeń w układzie oddechowym. W warunkach ostrej ekspozycji działają drażniąco na błony śluzowe oczu i dróg oddechowych. Są również przyczyną bólu i zawrotów głowy oraz zmęczenia. Dotychczasowe badania toksykologiczne i epidemiologiczne wskazują na działanie rakotwórcze spalin emitowanych z silników Diesla. Najwięcej danych potwierdza

zależność pomiędzy występowaniem nowotworów złośliwych płuc a narażeniem na te spaliny. Prawdopodobnie główną przyczyną nowotworów płuc są przedostające się do strefy wymiany gazowej płuc submikronowe cząstki stałe spalin, na powierzchni których są zaadsorbowane substancje chemiczne, m.in. mutagenne i rakotwórcze, rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych oraz lipidowych składnikach surfaktantów płucnych ssaków. Cząstki te łatwo wchłaniają się i gromadzą w pęcherzykach płucnych.

Istnieją wystarczające dowody na rakotwórczość spalin emitowanych z silników Diesla powstających w wyniku spalania oleju napędowego w silnikach o zapłonie samoczynnym. Międzynarodowa Organizacja Badań nad Rakiem (IARC) sklasyfikowała spaliny emitowane z silników Diesla jako rakotwórcze dla ludzi (kategoria 1). IARC w celu oceny narażenia na spaliny Diesla zaleca oznaczanie stężeń węgla elementarnego, który stanowi główny składnik frakcji stałej spalin.

W przypadku występowania rakotwórczych spalin silników Diesla w miejscu pracy ustalenie wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego, które umożliwiłoby ocenę łącznego narażenia na wszystkie składniki spalin nie jest możliwe. Również nie jest wykonalne przeprowadzanie oceny narażenia na podstawie pomiarów stężeń wszystkich stwarzających zagrożenie substancji chemicznych występujących w powietrzu w postaci gazów, par i aerozoli cząstek stałych. Dlatego też, ustalenie wartości dopuszczalnego stężenia dla węgla elementarnego będzie umożliwiło dokonywanie oceny narażenia na spaliny emitowane z silników Diesla. 20 lutego 2019 r. weszła w życie Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/130 z dnia 16 stycznia 2019 r. zmieniająca dyrektywę 2004/37/WE w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy. Mając na uwadze liczbę narażonych pracowników, dodano pracę związaną z narażeniem na spaliny emitowane z silników Diesla do załącznika I do dyrektywy 2004/37/WE, a w załączniku III określono dopuszczalną wartość emisji spalin z silników Diesla obliczaną na podstawie stężenia węgla elementarnego na poziomie 0,05 mg/m<sup>3</sup>. Istnieje zatem niezgodność wartości NDS w Polsce z wartością wiążącą ustaloną Dyrektywą 2019/130 UE. W Polsce aktualnie obowiązuje wartość NDS dla frakcji respirabilnej spalin silników Diesla na poziomie 0,5 mg/m<sup>3</sup>. Osiągnięcie wartości dopuszczalnej 0,05 mg/m<sup>3</sup> dla węgla elementarnego w krótkim terminie może być trudne nawet przy zastosowaniu bardzo nowoczesnych silników wysokoprężnych. W



przypadku Polski wejście w życie wartości wiążącej dla spalin emitowanych z silników Diesla na poziomie  $0,05 \text{ mg/m}^3$  (jako węgla elementarnego) nastąpi w 2023 r., a dla górnictwa podziemnego i budowy tuneli w 2026 r. Zatem oprócz okresu transpozycji przed rozpoczęciem stosowania wartości dopuszczalnej wprowadzono dwuletni okres przejściowy. Utrzymanie stężenia węgla elementarnego na poziomie  $0,05 \text{ mg/m}^3$  będzie wymagało wprowadzenia nowych rozwiązań technicznych, technologicznych lub organizacyjnych na stanowiskach pracy oraz opracowania metody oznaczania stężeń węgla elementarnego w powietrzu środowiska pracy.

---

## CZĄSTKI STAŁE (PM)

---

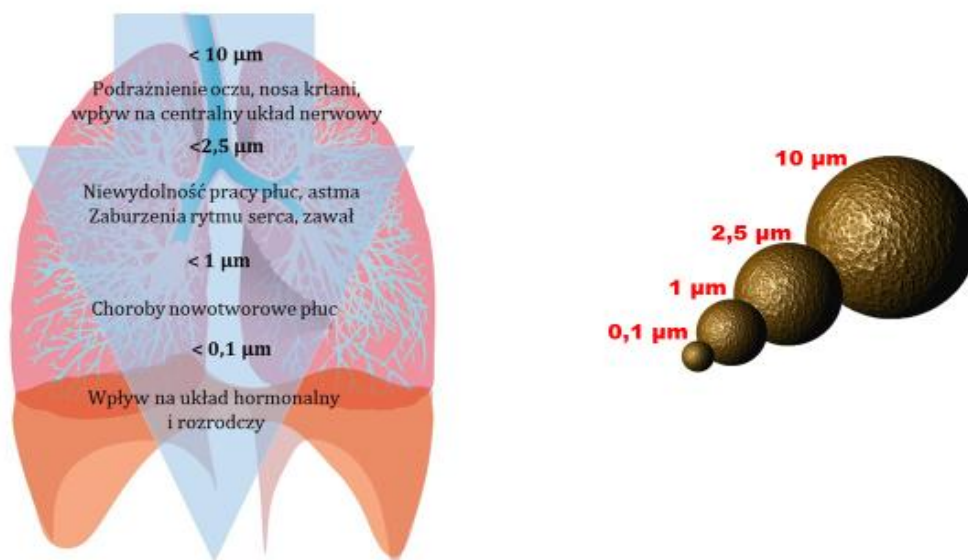


Emisja cząstek stałych o różnych wymiarach i kształcie jest zjawiskiem charakterystycznym dla silników Diesla. Ponad 90% cząstek aerozolu powstającego w wyniku spalania oleju

napędowego ma średnicę aerodynamiczną mniejszą od  $1 \mu\text{m}$ . Na wielkość emisji tych cząstek ma wpływ wiele czynników, między innymi zawartość siarki w paliwie, liczba cetanowa oraz gęstość paliwa. W spalinach silnikowych, PM (w jęz. angielskim particulate matter) stanowią system polidispersyjny składający się z cząstek o różnych wymiarach, kształtach i postaci występowania, a ich emisja jest zjawiskiem charakterystycznym przede wszystkim dla silników Diesla.

Przyjmuje się, że spaliny z silnika Diesla zawierają 20 do 100 razy więcej cząstek stałych niż spaliny pochodzące z silnika benzynowego. Ponieważ nie można jednoznacznie określić właściwości fizycznych i chemicznych cząstek stałych, ich zdefiniowanie jest trudne. Budowa i skład chemiczny PM zależy od warunków pracy, typu i stanu silnika, w którym one powstają, a także od składu paliwa, jego dodatków i oleju smarującego silnik, warunków eksploatacji i urządzeń kontroli emisji. PM posiadają zróżnicowany kształt i wymiary, są zbudowane zazwyczaj z małych, pojedynczych cząstek elementarnych sadzy oraz dużych łańcuchów i skupisk tych cząstek, które utworzyły aglomeraty lub agregaty. Węgiel elementarny jest głównym składnikiem cząstek stałych, na których powierzchni są zaadsorbowane związki organiczne i nieorganiczne, głównie siarczany. Szczególnie groźne są cząstki stałe o bardzo małej średnicy, które wdychane przez człowieka wykazują działanie

mutagenne i kancerogenne. W spalinach silnika Diesla przeważają cząstki stałe o średnicy 0,02 - 0,5  $\mu\text{m}$ , które mogą ulegać aglomeracji do średnicy nawet 30  $\mu\text{m}$ . Prowadzone dotąd badania potwierdziły szerokie spektrum zagrożeń dla zdrowia człowieka, wynikające z wdychania cząstek stałych. Cząstki te po zaadsorbowaniu produktów niepełnego spalania paliwa i oleju silnikowego, których znaczna ilość wykazuje działanie rakotwórcze, stają się szczególnie groźnym zanieczyszczeniem środowiska. Emitowane cząstki mają dużą powierzchnię, na której mogą adsorbować się różne związki chemiczne. W zależności od stanu silnika i rodzaju testu jezdnych związki organiczne mogą stanowić nawet do 90 % całkowitej masy cząstek stałych. Działanie spalin silników Diesla jest ściśle zależne od dawki, czyli od ilości cząstek stałych wchłoniętych do organizmu oraz ich wielkości. Wielkość aerodynamiczna cząstek wpływa na przedostawanie się i kumulowanie ich w organizmie (Rys. 2). Uważa się, że efekt toksyczny PM jest związany z cząstkami o średnicy aerodynamicznej mniejszej niż 10  $\mu\text{m}$  (PM<sub>10</sub>), z daniem wielu autorów poniżej 2,5  $\mu\text{m}$  (PM<sub>2,5</sub>), a ostatnie doniesienia wskazują, że to cząstki o średnicy do 0,2  $\mu\text{m}$  powodują stres oksydacyjny i reakcje zapalne. Uważa się, że wpływ emisji PM na zdrowie jest silnie skorelowany z liczbą emitowanych cząstek, a nie z ich masą całkowitą. Najdrobniejsze cząstki mogą mieć niewielki udział w masie całkowitej cząstek stałych i przenikać dalej do płuc, a prawdopodobieństwo dostania się do krwioobiegu jest znacznie większe. Stąd wartości graniczne emisji liczby cząstek stałych (PN) uzupełniają wartości graniczne masy cząstek. Wprowadzenie limitu PN podyktowane było wynikami badań toksykologicznych stwierdzających, że negatywny wpływ na zdrowie ludzkie jest stosunkowo bardziej zdeterminowany liczbą i wielkością emitowanych cząstek niż ich masą.



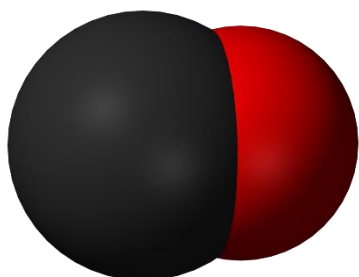
RYSUNEK 2 WCHŁANIANIE PM DO ORGANIZMU CZŁOWIEKA.

---

### TLENKI WĘGLA ( $\text{CO}$ , $\text{CO}_2$ )

---

Tlenek węgla jest bezbarwnym gazem, bez zapachu i smaku. Powstaje głównie na skutek niedoboru tlenu, przy niepełnym spalaniu substancji zawierających węgiel. Jest jednym z najbardziej toksycznych składników gazów spalinowych silników samochodowych. Tlenek węgla powoduje zatrucie jedynie przez drogi oddechowe. Jego wdychanie powoduje zakłócenia procesu oddychania, bóle i zawroty głowy. Działanie tlenku węgla polega na doprowadzeniu do anoksji tkankowej przez blokowanie transportu tlenu w drodze konkurencyjnego wiązania z hemoglobina. Wiązanie tlenku węgla z hemoglobina powoduje powstanie karboksyhemoglobiny ( $\text{COHb}$ ). Powinowactwo tlenku węgla do hemoglobiny, ferrohematyny i mioglobiny jest  $200 \div 300$  razy większe od powinowactwa tlenu. Wiązanie tlenku węgla z hemoglobina zmniejsza możliwość transportu tlenu do narządów i tkanek oraz wywołuje zaburzenia procesów oksydacyjnych wewnątrz komórki, co powoduje niedotlenienie tkanek w stopniu proporcjonalnym do stopnia wysycenia krwi karboksyhemoglobina oraz zapotrzebowania danej tkanki na tlen. Skutki działania tlenku węgla są najbardziej nasilone w takich silnie ukrwionych



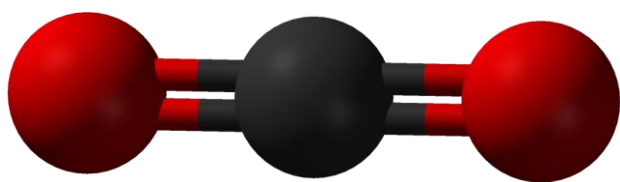
tkankach i narządach, jak: mózg, układ sercowo-naczyniowy, mięśnie oraz płód. Ponieważ tlenek węgla jest cięższy od powietrza, rozchodzi się przede wszystkim w pobliżu ziemi. Stąd w budynkach parkingów, gdzie mogą wystąpić duże stężenia stosuje się specjalne czujniki, które mierzą zawartość CO w powietrzu.



## TLENEK WĘGLA

IDENTYFIKACJA	KLASYFIKACJA I OZNAKOWANIE	WARTOŚCI NDS	METODY OZNACZANIA	WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE	INFORMACJE TOKSYKOLOGICZNE	PIERWSZA POMOC	INFORMACJE DODATKOWE
<b>IDENTYFIKACJA</b>							
Nazwa	Tlenek węgla						
Numer CAS	630-08-0						
Synonimy	czad, monotlenek węgla						
<b>KLASYFIKACJA I OZNAKOWANIE</b>							
<b>Wg Rozporządzenia WE nr 1272/2008 (CLP)</b>							
<b>Klasyfikacja CLP</b>	Flam. Gaz 1 (Gaz łatwopalny, kat.1), H220; Press. Gaz (Gaz pod ciśnieniem); Repr. 1A (Szkodliwość na rozrodczość kat.1A), H360D(***); Acute Tox. 3(*), inhal. (Toksyczność ostra, kat.3 – droga oddechowa), H331; STOT RE 1 (Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie powtarzane, kat. 1), H372(**);						
<b>Piktogramy GHS</b>							
<b>Hasło ostrzegawcze</b>	Niebezpieczeństwo						
<b>Zwrot wskazujący rodzaj zagrożenia (H)</b>	H220: Skrajnie łatwopalny gaz. H360D***: Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki. H331: Działa toksycznie w następstwie wdychania. H372***: Powoduje uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie .						
<b>Oznakowanie CLP</b>	<b>Zwrot wskazujący środki ostrożności (P)</b>						
	P202: Nie używać przed zapoznaniem się i zrozumieniem wszystkich środków bezpieczeństwa. P210: Przechowywać z dala od źródeł ciepła, gorących powierzchni, źródeł iskrzenia, otwartego ognia i innych źródeł zapłonu. Nie palić. P260: Nie wdychać pyłu/dymu/gazu/mgły/par/rozpylonej cieczy. P304 + P340: W przypadku dostania się do dróg oddechowych: Wyprowadzić lub wynieść poszkodowanego na świeże powietrze i zapewnić warunki do odpoczynku w pozycji umożliwiającej swobodne oddychanie. P308 + P313: W przypadku narażenia lub styczności: Zasięgnąć porady/ zgłosić się pod opiekę lekarza. P315: Natychmiast zasięgnąć porady/zgłosić się pod opiekę lekarza. P377: W przypadku płonienia wyciekającego gazu: Nie gasić, jeżeli nie można bezpiecznie zahamować wycieku. P381: Wyeliminować wszystkie źródła zapłonu, jeżeli jest to bezpieczne. P405: Przechowywać pod zamknięciem. P403: Przechowywać w dobrze wentylowanym miejscu.						

Wartość NDS dla tlenku węgla wynosi 23 mg/m<sup>3</sup>, NDSCh 117 mg/m<sup>3</sup> (Dz.U. 2018 poz. 1286). Następstwem ostrego zatrucia tlenkiem węgla może być: nieodwracalne uszkodzenie ośrodkowego układu nerwowego, niewydolność wieńcowa i zawał u osób ze zmianami w sercu (chorobą niedokrwienną serca). Objawy zatrucia przewlekłego: początkowo kompensacyjne zwiększenie zawartości hemoglobiny i liczby erytrocytów, następnie zmniejszenie zdolności wysiłkowej u osób ze zmianami w naczyniach wieńcowych; zaburzenia krążenia wieńcowego i zmiany w EKG; bóle i zawroty głowy, zaburzenia pamięci, zmiany osobowości i zmiany neurologiczne.



Ditlenek węgla ( $\text{CO}_2$ ), jest z kolei wynikiem bardzo efektywnego spalania i nie jest gazem toksycznym. W warunkach zawodowego narażenia wartość NDS dla ditlenku

węgla to  $9000 \text{ mg/m}^3$ , a NDSC<sub>h</sub>  $27000 \text{ mg/m}^3$  (Dz.U. 2018 poz. 1286). Szkodliwe działanie biologiczne na ustrój człowieka: gaz duszący fizycznie (przez zmniejszenie ciśnienia parcjalnego tlenu). Emisja dużych ilości  $\text{CO}_2$  w skali globalnej zakłóca równowagę termodynamiczną atmosfery, powodując tzw. efekt cieplarniany.

---

## WĘGLOWODORY (HC)

---

Węglowodory (HC) to związki toksyczne o bardzo negatywnym działaniu na organizm człowieka. Są to związki chemiczne, które zawierają węgiel (C) i wodór (H). W dużych ilościach występują w ropie naftowej, gazie ziemnym, gdzie stanowią



właściwy "nośnik energii". Główną przyczyną emisji węglowodorów przez silnik jest chłodzące oddziaływanie ścianek komory (efekt szczelinowy). Węglowodory alifatyczne i ich nitrowe pochodne oraz węglowodory aromatyczne wchodzi w skład fazy gazowej. W skład organicznej

frakcji rozpuszczalnej, stanowiącej około 15-45% masy cząstek stałych, wchodzi mieszanina węglowodorów alifatycznych  $\text{C}_5 - \text{C}_{40}$ , oraz mieszanina węglowodorów aromatycznych, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) i ich pochodnych, octanów, aldehydów, która określana jest jako frakcja aromatyczna. Ekstrakt z organicznej części cząstek stałych zawiera głównie niespalone węglowodory, które pierwotnie znajdują się również w paliwie – oleju napędowym. Organiczna część frakcji rozpuszczalnej składa się z fazy aromatycznej, pochodzącej m.in. z niespalonych węglowodorów (benzen, toluen, styren, ksyleny), oraz z fazy parafinowej, kwasowej (krezol, kwas benzoesowy) i zasadowej (pirydyna, anilina).

Węglowodory powstają również w reakcjach zubożałej mieszanki wskutek powolnego spalania. Najbardziej niebezpiecznymi związkami są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, które mają działanie rakotwórcze oraz uczestniczą w

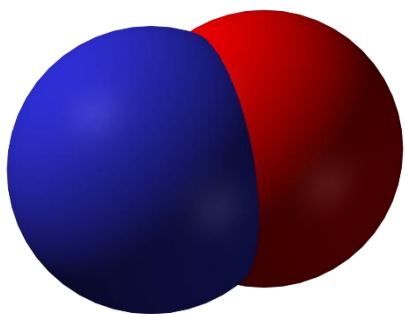
tworzeniu smogu komunikacyjnego. WWA wchłaniane do organizmu człowieka wykazują niekorzystny wpływ na jego zdrowie. Właściwości rakotwórcze WWA związane są z występowaniem centrów aktywności, tj. charakterystycznych ugrupowań powodujących powstanie aktywnych rakotwórczo pochodnych. Związki te posiadają zdolność do trwałego wiązania z DNA komórki, naruszania jego struktury i funkcji i w ten sposób inicjujących proces nowotworowy. WWA są szybko wchłaniane do tkanek i narządów przez krwioobieg, a dzięki dobrej rozpuszczalności w lipidach łatwo przenikają na zasadzie dyfuzji biernej przez białkowo lipidowe błony komórkowe. Zatrzymywane są głównie w nerkach, wątrobie a w mniejszych ilościach także śledzionie, nadnerczach i jajnikach. Po wchłonięciu do organizmu niezależnie od drogi wchłaniania włączają się w procesy metaboliczne, co prowadzi do mutacji, a dalej choroby nowotworowej.

---

### TLENKI AZOTU (NO<sub>x</sub>)

---

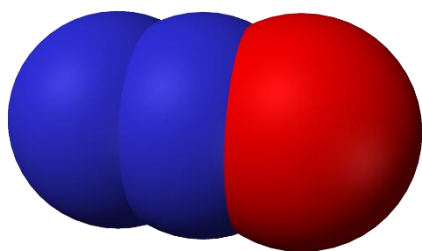
Tlenki azotu emitowane przez silniki o zapłonie samoczynnym (ZS) określa się jako NO<sub>x</sub>. Cały szereg reakcji fotochemicznych, w których uczestniczą tlenki azotu, czyni je odpowiedzialnymi za powstanie tzw. smogu, zjawiska klimatycznego dezorganizującego normalną działalność człowieka i szczególnie niebezpiecznego dla żywych organizmów. W warunkach wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia azot reaguje z tlenem, tworząc tlenek azotu (NO) oraz niewielką ilość ditlenku azotu (NO<sub>2</sub>) i podtlenku azotu (N<sub>2</sub>O). W praktyce związki azotu oznacza się jako NO<sub>x</sub> (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>), tj. sumę udziałów w spalinach NO i NO<sub>2</sub> przeliczone na NO<sub>2</sub>. Prawie cała ilość tlenków azotu w spalinach silników wysokoprężnych pochodzi z utleniania azotu zawartego w powietrzu. Intensywne tworzenie się NO następuje we wczesnym okresie spalania ze względu na wysoką temperaturę, wysokie ciśnienie oraz długi



czas reakcji. Tlenek azotu w organizmie ludzkim reaguje z hemoglobina, a ditlenek azotu powoduje zwyrodnienie mięśnia sercowego, osłabienie tętna i obrzęk płuc. Tlenek azotu jest gazem bezbarwnym, bez smaku i zapachu, słabo rozpuszczalnym w wodzie, o działaniu drażniącym, ale o mniejszym znaczeniu w porównaniu z NO<sub>2</sub>. Tlenek azotu, zgodnie z Dz.U. 2018 poz. 1286 ma

ustaloną wartość NDS na poziomie 2,5 mg/m<sup>3</sup>.

NO w powietrzu ulega szybkiemu utlenianiu do ditlenku azotu (w ciągu 30 sekund 92% NO przechodzi w NO<sub>2</sub>). Ditlenek azotu NO<sub>2</sub> jest to gaz niepalny, silnie toksyczny, silnie utleniający. Stwarza duże zagrożenie pożarowo-wybuchowe w reakcjach z nienasyconymi węglowodorami, w wyniku których powstają związki nitrowe o właściwościach wybuchowych. W styczności z powietrzem tlenek azotu utlenia się



samorzutnie do NO<sub>2</sub>, który jest przyczyną brązowego zabarwienia smogu. Reakcja ta zachodzi powoli, jeżeli stężenie NO jest niższe niż 1 ppm (parts per million - części na milion - jednostka stężenia odpowiadająca 1,88 mg/m<sup>3</sup>), ale ulega przyspieszeniu w obecności innych zanieczyszczeń,

szczególnie ozonu. Wysokie stężenie ditlenku azotu w przestrzeni drogowej wynika z wysokiego lokalnego wkładu z emisji pojazdów oraz z niekorzystnych warunków rozprzestrzeniania się związanych z wysoką, gęstą zabudową obrzeżną. Związane jest to przede wszystkim z występowaniem zwiększonej liczby pojazdów z silnikiem wysokoprężnym, które uwalniają większą ilość tlenków azotu niż pojazdy z silnikiem z zapłonem iskrowym. Narzędziem krytycznym dla ditlenku azotu jest układ oddechowy. Ostre zatrucie tym związkiem objawia się obrzękiem płuc prowadzącym nawet do śmierci. Związek ten jest klasyfikowany jako substancja toksyczna. Ditlenek azotu może działać klastogennie (czynnik powodujący załamania chromosomów i ich następstwa w postaci pozyskania, utraty lub przemieszczenia części chromosomów) oraz może sprzyjać rozwojowi nowotworów. Związek ten może również negatywnie wpływać na ontogenetyczny rozwój organizmu. Najwyższe dopuszczalne stężenie w środowisku pracy (NDS) dla ditlenku azotu wynosi 0,7 mg/m<sup>3</sup>, chwilowe (NDSCH) – 1,5 mg/m<sup>3</sup> (Dz.U. 2018 poz. 1286).

---

## PRÓBY OGRANICZENIA EMISJI

---

### REGULACJE PRAWNE

---

Rosnąca liczba pojazdów na świecie oraz zanieczyszczenie środowiska naturalnego powodują wzrost wymagań w zakresie emisji szkodliwych składników spalin. W przeszłości główny nacisk kładziono na rozwój rynku motoryzacyjnego i

związane z tym wprowadzanie coraz to nowszych technologii, zwiększając różnorodność produktów. Aktualnie podstawowymi celami konstruktorów jest spełnianie przez silniki coraz bardziej surowych norm dotyczących emisji toksycznych składników spalin, oraz zmniejszanie zużycia paliwa i związanej z tym emisji ditlenku węgla, który ma główny wpływ na efekt cieplarniany. Strategia taka wynika z faktu, że mimo usilnych starań zmniejszania zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery, ich poziom często przekracza maksymalne limity ustalone przez Światową Organizację Zdrowia (WHO). Powszechnym zjawiskiem jest powstawanie nad miastami smogu fotochemicznego, będącego efektem reakcji chemicznych pod wpływem promieniowania słonecznego. W większości krajów zostały administracyjnie ustalone limity ilości najbardziej szkodliwych związków, jakie mogą być emitowane przez pojazd do atmosfery. Normy EURO (klasy emisji szkodliwych) ustalają dopuszczalne emisje spalin dla nowych samochodów (Tabela 1).

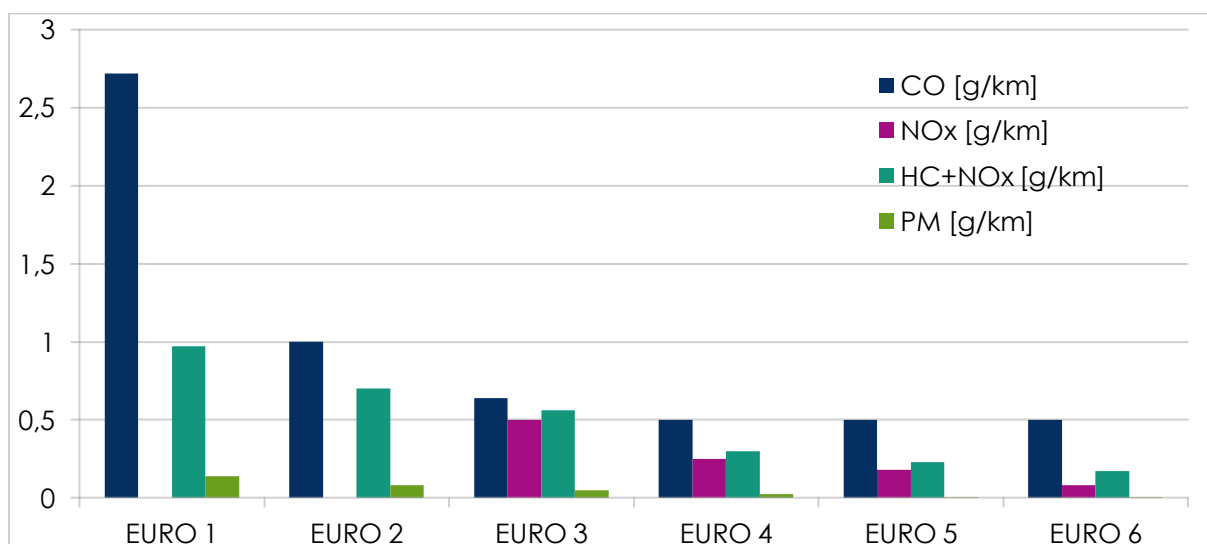
Tabela 1 Dopuszczalne wartości emisji spalin wg norm EURO

Emisja	EURO 1	EURO 2	EURO 3	EURO 4	EURO 5	EURO 6
	[1993]	[1997]	[2001]	[2006]	[2011]	[2015]
<b>CO [g/km]</b>	2,72	1	0,64	0,5	0,5	0,5
<b>NOx [g/km]</b>	-	-	0,5	0,25	0,18	0,08
<b>HC+NOx [g/km]</b>	0,97	0,7	0,56	0,3	0,23	0,17
<b>PM [g/km]</b>	0,14	0,08	0,05	0,025	0,005	0,005
<b>PN [# /km]</b>	-	-	-	-	$6.0 \times 10^{11}$	$6.0 \times 10^{11}$

Przy sterowaniu pojazdem emisje substancji szkodliwych odgrywają ważną rolę. Numer kodowy wpisany do dowodu rejestracyjnego zawiera informacje, do jakiej klasy substancji szkodliwych został zakwalifikowany pojazd. Normy czystości spalin są coraz bardziej restrykcyjne. Współcześnie silnik musi emitować o 96% mniej tlenków azotu niż w 1990 r. Optymalizacja procesu spalania nie wystarcza do ich spełnienia - niezbędna jest dodatkowa obróbka spalin. Parlament Europejski ustanawia stale nowe wartości maksymalne dla emisji substancji szkodliwych przez samochody osobowe. Obecnie zatem, emisja NOx, HC, CO i PM jest uregulowana dla większości pojazdów, samochodów osobowych, ciężarówek, autobusów, pociągów, traktorów i maszyn rolniczych, barek, wyłaczając statki morskie i samoloty. Dla każdego typu pojazdu, stosowane są inne standardy. Spełnianie wymogów emisji jest określone przez uruchomienie silnika w standardowym testowym cyklu. Niespełniające



wymogów emisji pojazdy nie mogą być sprzedawane na terenie UE, przy czym te najnowsze standardy nie dotyczą pojazdów już jeżdżących. Nie ma również żadnych nakazów używania specyficznych technologii by spełnić wymogi emisji, a przy ustalaniu standardów brana jest pod uwagę ogólnie dostępna technologia. W przepisach dotyczących gazów spalinowych pojazdów mechanicznych, przykładowo tlenki azotu są reglamentowane od czasu wprowadzenia normy emisji spalin Euro 1 (początkowo, jako parametry sumaryczne z węglowodorami). Aktualizacja norm emisji spalin (Tabela 1, Rys. 3) – aż po normę Euro 6 – pozwala obserwować ich stopniową redukcję – w samochodach osobowych z silnikiem wysokoprężnym z 500 mg/km (Euro 3, od 2000 roku) do 80 mg/km (Euro 6, od 2014 roku).



RYСУNEK 3 RÓŻNICE W WYMAGANYCH POZIOMACH EMISJI OD ROKU 1993.

Tendencji spadkowej nie widać jednak w wielu miejscach, w ostatnich latach doszło też nawet do wzrostu stężenia ditlenku azotu w powietrzu. Problem zanieczyszczenia atmosfery przez pojazdy samochodowe napędzane silnikami wysokoprężnymi jest bardzo ważny. Coraz ostrzejsze przepisy (normy) emisji zanieczyszczeń wymagają prowadzenia rozszerzonych prac badawczych, konstrukcyjnych, homologacyjnych, a co za tym idzie, również kontrolno – diagnostycznych w dziedzinie czystości spalin.

---

## SYSTEMY OCZYSZCZANIA SPALIN

---

Sposoby ograniczania emisji głównych składników toksycznych idą w kierunku nowoczesnych dopalaczy katalitycznych (filtry cząstek stałych typu FAP i nowsze

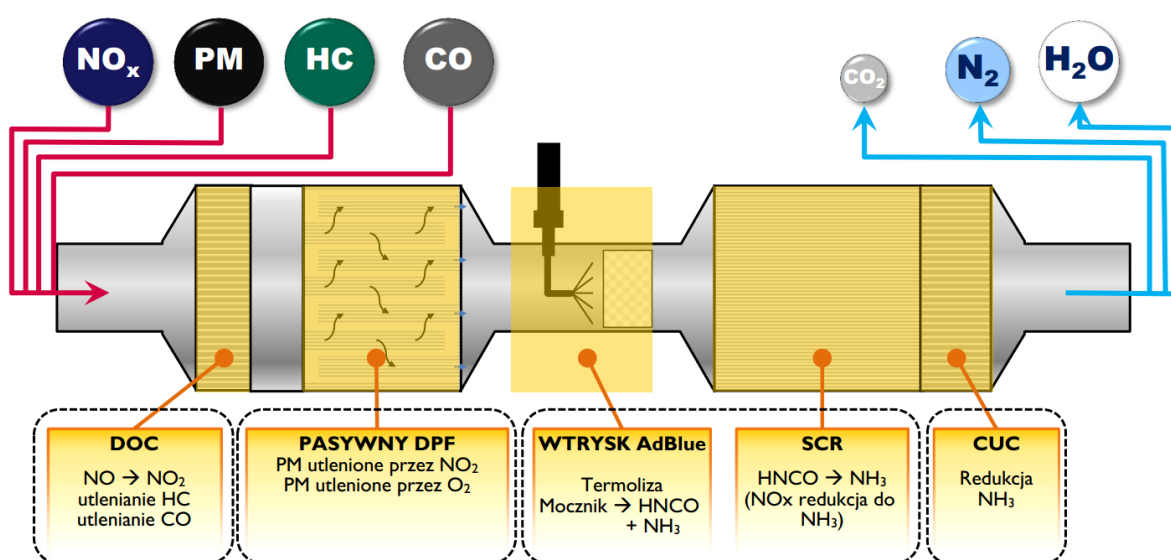
typu DPF); stosowania systemu bezpośredniego wtrysku typu Common rail pozwalającego uzyskiwać stałe, bardzo wysokie ciśnienie niezależne od obrotów silnika; stosowanie pompowtryskiwaczy, turbodoładowania silników – ponieważ przy nadmiarze powietrza w cylindrach poprawia się proces spalania, a im lepsze spalanie, tym toksyczność spalin mniejsza; stosowania układów recyrkulacji spalin (EGR), czy wprowadzania w pojazdach układu odprowadzania par ze zbiornika paliwa; wykorzystanie paliw (olejów napędowych) o coraz wyższej liczbie cetanowej pozbawionej zupełnie siarki już od 2009 roku; czy też instalowanie we wszystkich pojazdach systemu diagnostyki pokładowej (EOBD, OBDII), którego głównym zadaniem jest bieżący nadzór nad poziomem związków toksycznych z układu wydechowego i zasilania w paliwo. Ponadto, jakiś czas temu w silnikach wysokoprężnych zasilanych olejem napędowym pojawiła się nowa innowacyjna technika wtrysku paliwa. Podwyższono ciśnienie wtrysku, usprawniono katalizator, wprowadzono turbodoładowanie i kilka innych nowinek technicznych. Dzięki temu silniki diesla emitują o wiele mniej spalin niż te z poprzedniej generacji. Nie jest to jednak koniec procesu. Unia Europejska nadal podnosi normy „spalinowe”, co oznacza że konstruktorzy wciąż stoją przed zadaniem obniżania ilości spalin emitowanych do atmosfery. Inne ciekawe rozwiązania, które będą obowiązywały lub też już się pojawiły to montaż w samochodach osobowych filtrów cząstek stałych oraz dodatkowego katalizatora neutralizującego tlenki azotu. Układ wydechowy naszego samochodu to już nie tylko rury i tłumiki, tak jak to było dawniej. Teraz to także kolektor, katalizatory, filtr cząstek stałych, sonda lambda, a coraz częściej sterowanie komputerowe całością.

Obecne technologie wykorzystują wiele systemów oczyszczania spalin, doprowadzając je do stanu, w którym w coraz mniejszym stopniu szkodzą atmosferze.

- System SCR (Selective Catalytic Reduction – Selektywna Redukcja Katalityczna) - zbudowany z reduktora mającego na celu redukcję tlenków azotu. Tlenki azotu są redukowane przy udziale wodnego roztworu mocznika (32% roztwór) sprzedawanego pod nazwą AdBlue®
- Filtr cząstek stałych - filtr DPF (z ang. diesel particulate filter) montowany w układach wydechowych silników wysokoprężnych, oczyszczający gazy spalinowe z cząstek sadzy i popiołu.

- Reaktor katalityczny - część układu wydechowego wszystkich współczesnych samochodów osobowych spełniająca funkcję pozasilnikowego systemu zmniejszania ilości szkodliwych składników spalin. Działanie reaktora opiera się na reakcji substancji zawartych w spalinach z katalizatorem. Optymalne warunki pracy katalizatora dobierane są dzięki sterowaniu silnikiem na podstawie danych z sondy lambda.
- Układ CRT (z ang. Continuous Regeneration Trap) to zintegrowany układ łączący utleniający reaktor katalityczny z filtrem cząstek stałych. Jego zastosowanie w układzie wydechowym silnika Diesla umożliwia znaczną redukcję emisji toksycznych składników spalin.
- Układ recyrkulacji spalin (EGR – od ang. *Exhaust Gas Recirculation*) – Zasada działania układu polega na wprowadzaniu do układu zasilania silnika pewnej ilości spalin. Zastosowanie takiego rozwiązania powoduje: przyspieszenie odparowania paliwa (poprzez jego podgrzanie), obniżenie temperatury spalania ubogiej w tlen mieszanki paliwowo-powietrznej oraz utlenienie pozostałych w spalinach niespalonych węglowodorów (HC). Skutkiem działania układu jest obniżenie emisji NO<sub>x</sub> oraz HC poprzez ich utlenienie.

Schemat działania przykładowych układów oczyszczania spalin przedstawiono na Rys. 4.



RYСУNEK 4. SCHEMAT DZIAŁANIA UKŁADU OCZYSZCZANIA SPALIN [MERKISZ I IN., 2015]

---

## PRZYKŁADOWE MODYFIKACJE PALIWOWE

---



W związku z koniecznością ograniczenia emisji zanieczyszczeń przez silniki spalinowe, na całym świecie zwiększa się zainteresowanie stosowaniem paliw przyjaznych środowisku. W wielu krajach są prowadzone badania w kierunku zastępowania konwencjonalnego paliwa (petrodiesel) takimi paliwami alternatywnymi, jak biodiesel, czy etanol. Wpływ właściwości paliwa na emisję zanieczyszczeń jest znaczny, ale zazwyczaj bardzo mały w porównaniu z wpływem zmian w technologii silnika. Niektóre właściwości paliwa mogą mieć jednak bardzo istotny wpływ, gdy umożliwiają zastosowanie nowych technologii silnikowych, które w istotny sposób przyczyniają się do zmniejszenia emisji zanieczyszczeń. Dobrymi przykładami jest wprowadzenie benzyny bezołowiowej, umożliwiającej zastosowanie technologii katalizatora trójdrożnego, oraz paliw o niskiej zawartości siarki.

Coraz bardziej rygorystyczne przepisy dotyczące emisji, postępujące globalne ocieplenie i obawy związane z wystarczającą ilością zasobów ropy naftowej przyczyniają się do prowadzenia badań nad zmianą składu paliw i wykorzystania paliw z surowców odnawialnych.

### *PALIWA ZE ŹRÓDEŁ ODNAWIALNYCH*

---

Jak wynika ze Sprawozdania Komisji UE dla Parlamentu Europejskiego i Rady (2017), dyrektywa 98/70/WE w sprawie jakości paliw ma dwojaki wpływ na mieszanie biopaliw. Z jednej strony cel zakładający ograniczenie emisji gazów cieplarnianych z paliw stanowi zachętę do korzystania w sektorze transportu z paliw niskoemisyjnych, takich jak biopaliwa. Z drugiej strony w specyfikacjach paliw określonych w przedmiotowej dyrektywie ustanowiono maksymalne poziomy zawartości biopaliw w paliwach swobodnie wprowadzanych do obrotu, w przypadku oleju napędowego jest to 7%, aby zapewnić zgodność tych paliw z silnikami i układami oczyszczania spalin w pojazdach poruszających się na terenie całej UE. Od 12 października 2018 r. w całym kraju obowiązuje również specjalne oznakowanie, informujące o zawartości

biokomponentów, np. B7 dla ON- zgodnie z polską implementacją Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2014/94/UE w sprawie rozwoju infrastruktury paliw alternatywnych. B7 oznacza, że maksymalna zawartość estru metylowego kwasu tłuszczowego (FAME) w oleju napędowym zasadniczo została ograniczona do 7%. W ramach badania przeprowadzonego na zlecenie Komisji stwierdzono, że obecne ograniczenia dotyczące domieszek nadal umożliwiają zwiększenie wykorzystania biopaliw. Do głównych paliw sprzedawanych obecnie w UE należą olej napędowy zawierający do 7% FAME. Wykorzystanie biopaliw można dodatkowo zwiększyć, poprzez zwiększenie ich zawartości do dopuszczalnych limitów, np. dzięki wprowadzeniu B10 w państwach członkowskich. Ponadto, można korzystać z paliw typu „drop-in”, takich jak Hydrorafinowany Olej Roślinny (HVO tj. Hydrotreated Vegetable Oil), w odniesieniu do których nie mają zastosowania żadne ograniczenia. Wykorzystanie paliw odnawialnych w sektorze transportowym jest traktowane jako środek przeciwdziałania zmianom klimatycznym, dywersyfikacji źródeł energii i zabezpieczenie dostaw energii. Dyrektywa w sprawie energii odnawialnej zakłada cel UE na poziomie 20% udziału energii ze źródeł odnawialnych we wszystkich rodzajach wykorzystania energii do 2020 r. oraz cel cząstkowy 10% udziału energii ze źródeł odnawialnych wykorzystywanych w sektorze transportu. Zakłada się, że biopaliwa będą kluczowym elementem realizacji tego celu. Biorąc pod uwagę skład europejskiej floty pojazdów, biodiesel, zawierający FAME i hydrorafinowany olej roślinny (HVO) to najważniejsze biopaliwo w UE, stanowiące około osiemdziesiąt procent całkowitego rynku biopaliw transportowych.

FAME (z ang. Fatty Acid Methyl Esters) to estry metylowe kwasów tłuszczowych zarówno roślinnych, jak i zwierzęcych. Można wyróżnić estry pozyskiwane z olejów: rzepakowego, określane jako RME (Rapeseed Methyl Esters),; słonecznikowego (SFME - Sun Flower Methyl Esters), czy sojowego (SME - Soybean Methyl Ester) oraz wiele innych. FAME otrzymywane są w reakcji katalitycznej estryfikacji (transestryfikacji) metanolem tłuszczów zawartych w olejach roślinnych (np. w oleju rzepakowym). Mogą być one stosowane, jako biokomponenty w oleju napędowym (ON) lub jako samodzielne paliwo (tzw. biodiesel). Biodiesel na bazie FAME posiada właściwości fizykochemiczne zbliżone do oleju napędowego, ponadto jest paliwem odnawialnym i biodegradowalnym. Jego stosowanie obniża całkowitą emisję gazów cieplarnianych (GHG). Prace na temat zastosowania FAME, jako dodatku do paliw są prowadzone od wielu lat. Liczba publikacji dotyczących wykorzystania

estrów metylowych kwasów tłuszczowych w ciągu tylko 2 ostatnich lat (2017-2019) to ponad 3,500. Jednak w literaturze opisywane są również liczne problemy związane z ich stosowaniem, jako paliwa lub komponentu oleju napędowego. Są to przede wszystkim brak stabilności właściwości fizykochemicznych i użytkowych FAME w okresie produkcji i eksploatacji w odniesieniu do paliw węglowodorowych. Ponadto, w stosunku do oleju napędowego procesy starzenia tego produktu przebiegają zdecydowanie szybciej. Najistotniejszymi problemami dotyczącymi eksploatacji FAME jako paliwa silnikowego lub komponentu oleju napędowego są trwałość w czasie magazynowania, wymagane właściwości niskotemperaturowe i podatność na rozkład mikrobiologiczny.

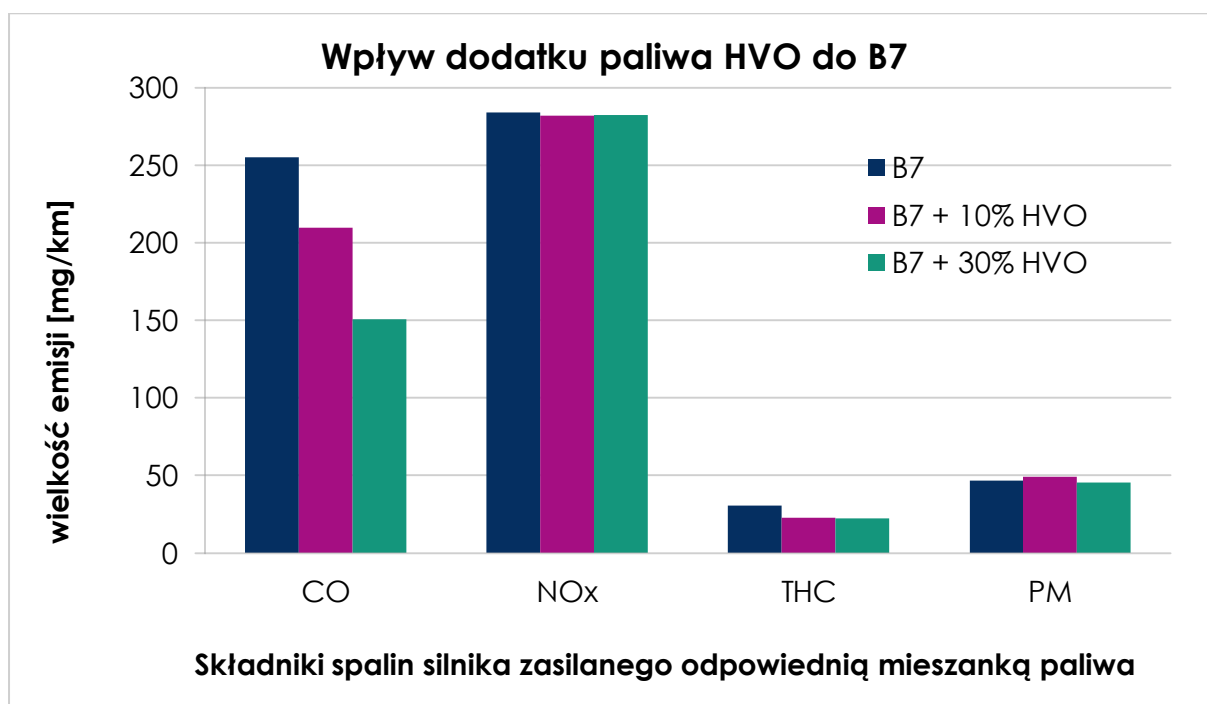
W ciągu ostatnich kilku lat, jako alternatywę zaproponowano m.in. paliwo HVO, które jest produkowane w procesie hydrotorafinacji biomasy na bazie trójglicerydów, jak oleje roślinne, odpadowe oleje spożywcze lub tłuszcze zwierzęce. W tym procesie wodór jest wykorzystywany do usuwania atomów tlenu i wiązań podwójnych ze struktury trójglicerydów poprzez dekarbonylację, dekarboksylację i hydrodeoksygenację. Proces ten uważa się za alternatywny sposób produkcji wysokiej jakości biopaliw do silników wysokoprężnych bez uszczerbku dla logistyki paliwowej, silników i urządzeń do oczyszczania spalin. HVO jest określony w normie CEN (Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego) EN 15940 dla paliw parafinowych otrzymywanych w procesie syntezy lub hydrotorafinacji. HVO (hydrotreated Vegetable oil) to hydrotorafinowany olej roślinny o strukturze chemicznej  $C_nH_{2n+2}$ . Paliwa hydrotorafinowane nazywane są również "odnawialnymi paliwami do silników wysokoprężnych", podczas gdy termin biodiesel jest zwykle stosowany w przypadku estrów metylowych kwasów tłuszczowych wytwarzanych metodą transestryfikacji. HVO jest paliwem płynnym, mieszaniną węglowodorów parafinowych bez zawartości siarki i związków aromatycznych (alkany o niskiej masie cząsteczkowej). HVO kwalifikuje się jako paliwo typu drop-in, charakteryzujące się taką samą strukturą chemiczną jak konwencjonalne paliwo do silników wysokoprężnych, które może być z nim mieszane. Stwierdzono, że do zastosowania HVO nie jest konieczna modyfikacja, ani dodatkowa obsługa silnika. HVO może być stosowany jako samodzielne paliwo lub jako dodatek do maks. 7 % obj. FAME. Do 30% HVO można dodać do oleju napędowego (EN590:2013), aby nadal spełniać normy prawne dotyczące paliwa zasilającego silniki wysokoprężne. HVO jest traktowany jak olej

napędowy i pracuje dokładnie w ten sam sposób, jeśli chodzi o konserwację i instalację.

Paliwo HVO charakteryzuje się znacznie wyższą liczbę cetanową, ale również nieco niższą gęstością w porównaniu z olejem napędowym, co może prowadzić do znacznej redukcji cząstek stałych, ale również do niewielkiego spadku mocy i niewielkiego wzrostu objętościowego zużycia paliwa. Ponadto wykazano, że HVO ma wyższą wartość energetyczną, lepszą stabilność termiczną i magazynową niż FAME, czy stosowane jako paliwa alkohole (np. bioetanol). Posiada również doskonałą jakość spalania i dobre właściwości niskotemperaturowe. W przeciwieństwie do biodiesla, jako katalizator w procesie produkcji HVO zamiast metanolu wykorzystywany jest wodór. Wodór łączy się z tlenem, który usuwa wodę z paliwa. To sprawia, że jest to bardziej ekologiczna alternatywa dla oleju napędowego, która nie wymaga długiego okresu przechowywania, jak biodiesla. HVO jest więc technicznie bardzo atrakcyjnym paliwem. Jest to syntetyczny olej napędowy, który jest stabilny, trwały i utrzymuje wysoką jakość, dzięki czemu nadaje się do szerokiego zastosowania. Jak wynika z przeglądu literatury, hydrotrefinowane oleje roślinne niwelują problem ze stabilnością składowania, szybszego starzenia się oleju silnikowego lub słabych właściwości w niskich temperaturach. Pozwala na zmniejszenie emisji kopalnych CO<sub>2</sub> nawet o 90%, redukuje emisję spalin silnika przy jednoczesnym zachowaniu podobieństwa do konwencjonalnego oleju napędowego. W konsekwencji paliwo ma potencjał, aby stać się jednym z rozwiązań, które pomagają w osiągnięciu coraz bardziej rygorystycznych wartości granicznych emisji spalin.

Przykładowe wyniki pomiarów emisji stwarzających zagrożenie składników gazowych spalin oraz cząstek stałych emitowanych przez samochód osobowy wyposażony w silnik o zapłonie samoczynnym spełniający wymagania normy emisji spalin Euro 3, bez filtra cząstek stałych i zasilany odpowiednią mieszanką oleju napędowego, z dodatkiem i bez dodatku HVO przedstawiono na Rysunku 5. Pomiary przeprowadzone zostały w testach jezdnych NEDC (nowy europejski test jezdny, z ang. *New European Driving Cycle*) na hamowni podwoziowej w ramach projektu III.N.20 „Badanie wpływu nanomodifikatorów paliw na emisję cząstek stałych i szkodliwych substancji chemicznych z silników wysokoprężnych”. Przeprowadzone badania potwierdziły, że dodatek paliwa HVO do B7 korzystnie wpływa na emisję

szkodliwych dla człowieka i środowiska składników spalin poprzez zmniejszenie emisji tlenku węgla (nawet do 41%), zmniejszenie emisji węglowodorów (o 25%), zmniejszenie emisji tlenków azotu (o 1%). Odnotowano zwiększenie emisji masy cząstek stałych o 5% przy zastosowaniu 10% dodatku HVO i zmniejszenie emisji masy cząstek stałych o 2% po dodaniu 30% HVO do paliwa B7 przy jednoczesnym zwiększeniu emisji liczby cząstek stałych wraz z większą zawartością procentową HVO (PN w zakresie 2-3 %).



RYSUNEK 5 WPŁYW DODATKU HVO DO OLEJU NAPĘDOWEGO B7 NA EMISJĘ SPALIN (BADANIA WŁASNE).

### NANODODATKI DO OLEJU NAPĘDOWEGO

Jednym ze sposobów na poprawę spalania paliwa w silniku wysokoprężnym, bez zmiany jego specyfikacji, jest wprowadzenie dodatku chemicznego. Modyfikacje paliwowe odgrywają ważną rolę w zwiększaniu wydajności silnika i zmniejszeniu emisji substancji stwarzających zagrożenie. Zastosowanie nanododatku ma na celu:

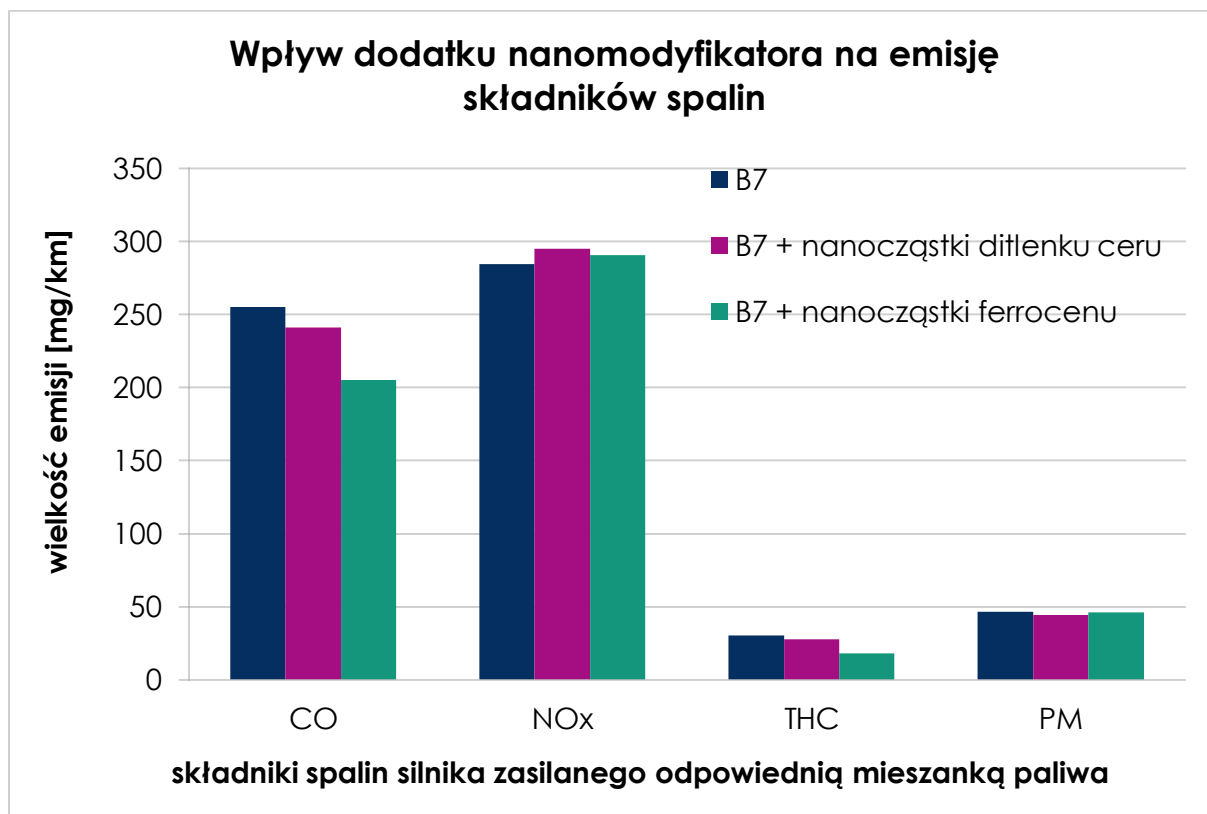
- skuteczne usprawnienie procesu spalania paliwa
- mniejsze zużycie energii



- lepszą ochronę przed korozją
- znaczne obniżenie zużycia i dłuższą żywotność urządzeń
- poprawienie wydajności a w konsekwencji obniżenie emisji zanieczyszczeń.

W silnikach wysokoprężnych coraz częściej stosowane są, jako stymulatory spalania, dodatki paliwowe zawierające nanomodifikatory – głównie tlenki metali. Wśród tego typu dodatków znalazły się związki zawierające takie metale, jak: Al, Mg, Zr, Ti, Ni, bor (ametaloid), czy metaloksydy. Jedną z klas wytworzonych nanomateriałów technicznych stanowią materiały na bazie związków ceru ( $n\text{Ce}$ ). Przykłady nanododatków do paliw to nanoditlenek ceru, nanotlenek kobaltu, nanotlenek cynku, nanoglin i tlenek glinu, nanoditlenek tytanu, a także nanorurki węglowe i grafen oraz różne nanomateriały hybrydowe. Tlenki ziem rzadkich są jednymi z najbardziej stabilnych termicznie znanych materiałów i jako takie mogą być używane w ekstremalnie wysokich temperaturach bez rozkładu tlenku. W większości prowadzonych dotąd badań i prac eksperymentalnych stwierdzono, że cząstki metali zarówno w skali mikro, jak i nano po dodaniu ich do olejów napędowych i biodiesla poprawiają zapłon oraz proces spalania. Najbardziej znanym dodatkiem tego typu, są nanocząstki  $\text{CeO}_2$  które działają, jako nośnik tlenu w silniku podczas procesu spalania, a jednocześnie powodują przyspieszenie tego procesu. Liczne badania wykazują jego pozytywny wpływ na osiągi, spalanie i charakterystykę emisji spalin silników wysokoprężnych. W licznych doniesieniach literaturowych odnotowano zależne od stężenia nanoditlenku ceru obniżenie emisji  $\text{CO}_2$ , CO, całkowitej masy cząstek stałych, niektórych aldehydów i kilku wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Jednakże zaobserwowano również znaczny wzrost liczby najdrobniejszych cząstek stałych i  $\text{NO}_x$ . Innym przykładem nanomodifikatora ON, jest ferrocen. Jest to metaloorganiczny związek chemiczny o wzorze  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , aromatyczny kompleks sandwiczowy należący do grupy metalocenów. Publikacji na temat zastosowania ferrocenu jako dodatku do paliwa jest znacznie mniej niż na temat ditlenku ceru. Ponadto, dane na temat jego wpływu na emisję spalin nie są jednoznaczne. Opisywana jest jego duża stabilność temperaturowa, pozytywny wpływ na efektywność spalania paliwa, a co się z tym wiąże także wpływ na emisję cząstek stałych poprzez ich zmniejszenie. Zastosowanie ferrocenu w olejach napędowych może nie tylko zmniejszyć DPM, ale także zmienić właściwości fizyczne i chemiczne cząstek stałych, w tym emisję nanocząstek metali, co może prowadzić do zmian toksyczności DPM.

Wyniki pracy przeprowadzonej w CIOP-PIB (III.N.20) wykazały, że dodatek nanomodifikatora do oleju napędowego B7, zarówno nanocząstek ferrocenu, jak i ditlenku ceru wpływa na poziom emisji szkodliwych substancji chemicznych w spalinach silników wysokoprężnych (Rysunek 6.).



RYSUNEK 6 WPŁYW DODATKU NANOMODYFIKATORÓW DO OLEJU NAPĘDOWEGO B7 NA EMISJĘ SPALIN (BADANIA WŁASNE).

Wyniki testów NEDC wykazały, że nanomodyfikatory miały wpływ na :

- zmniejszenie emisji węglowodorów (THC) (o 8% po zastosowaniu ferrocenu i o 40% nanoditlenku ceru)
- zmniejszenie emisji tlenu węgla (CO) (odpowiednio o 5 i 20%)
- zmniejszenie emisji cząstek stałych określonych masowo PM (1-7%) i liczbowo PN (4-7%), przy czym różnice te są większe po zastosowaniu, jako dodatku nanoditlenku ceru (7%)
- zwiększenie emisji tlenków azotu NOx (w zakresie 2-4%)
- zwiększenie o 1% emisji ditlenku węgla (CO<sub>2</sub>) po zastosowaniu nanocząstek ditlenku ceru i 1% zmniejszenie po zastosowaniu nanocząstek ferrocenu.

## PORADY PRAKTYCZNE DLA OSÓB OBSŁUGUJĄCYCH LUB KONSERWUJĄCYCH SPRZĘT WYPOSAŻONY W SILNIKI DIESLA

---

Ograniczaj uwalnianie do środowiska pracy spalin silnika wysokoprężnego poprzez:

- właściwe projektowanie i właściwą organizację procesów pracy,
- stosowanie odpowiedniego wyposażenia i materiałów,
- systematyczne kontrole stanu bezpieczeństwa i higieny pracy ze szczególnym uwzględnieniem organizacji procesów pracy, stanu technicznego maszyn i innych urządzeń technicznych oraz ustalenie sposobów rejestracji nieprawidłowości i metod ich usuwania.

Pamiętaj o wentylacji pomieszczeń!

Priorytetowymi środkami ukierunkowanymi na eliminowanie spalin silników Diesla ze środowiska pracy i życia powinny być środki ochrony zbiorowej, tzn. instalacje wentylacji i klimatyzacji wyposażone w wielostopniowe układy do oczyszczania powietrza ze szkodliwych cząstek oraz gazów i par zawartych w spalinach. Wentylacja lub klimatyzacja pomieszczeń, w których występuje zawodowe narażenie na spaliny silników Diesla (np. warsztaty mechaniczne) powinna przynajmniej spełniać wymagania zawarte w rozporządzeniu w sprawie ogólnych przepisów BHP oraz wszystkie wymagania zdeterminowane procesem pracy i prawem.

Zapewnij odpowiednie środki organizacyjne

- ograniczaj liczbę godzin pracy w narażeniu na działanie spalin (rotacja stanowisk pracy)
- pamiętaj o przeszkoleniu pracowników.

Stosuj środki ochrony indywidualnej, jeżeli zagrożeniu nie można przeciwdziałać w inny sposób.

Stosuj dobre praktyki podczas obsługi lub konserwacji sprzętu wyposażonego w silniki diesla

- Oddzielaj obszar, w którym powstają spaliny
- Zapewnij regularną konserwację silników

- Jeśli to możliwe wyłączaj silnik i nie przebywaj w pobliżu pojazdu, aby uniknąć wdychania spalin
- Przestrzegaj podstawowych zasad higieny (mycie rąk, niejedzenie i niepalenie w miejscach, w których istnieje prawdopodobieństwo narażenia).

## BIBLIOGRAFIA

---

ACEA Report ACEA <https://www.acea.be/industry-topics/tag/category/euro-standards>) 2018

Amish P. Vyas, Jaswant L. Verma, N. Subrahmanyam, A review on FAME production processes, *Fuel*, 89 (1), 2010, 1-9,

Baczewski K., Kałdoński T., Paliwa do silników o zapłonie samoczynnym, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2004

Badura X., Profil składu chemicznego cząstek stałych (PM) emitowanych przy zastosowaniu paliw z biokomponentami, *Nafta – Gaz* rok LXX, nr 11/2014

Biernat K., Perspektywy rozwoju technologii biopaliwowych w świecie do 2050 roku, *Chemik* 66 (11), 2012, 1178-1189

Bohl T., Smallbone A., Tian G., Roskilly A. P., Particulate number and NOx trade-off comparisons between HVO and mineral diesel in HD applications, *Fuel* 215, 2018, 90-101

Cassee FR, van Balen EC, Singh C, Green D, Muijser H, Weinstein J, Dreher K Exposure, health and ecological effects review of engineered nanoscale cerium and cerium oxide associated with its use as a fuel additive, *Crit Rev Toxicol.* 2011 Mar;41(3):213-29.

Chao H., W. Li, Q. Lin, X. Cheng, Q. Huang, H. Zhang, Z. Wang, David G., Effects of ferrocene on flame temperature, formation of soot particles and growth of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of the Energy Institute* 90 (6), 2017, 893-901

Czerczak S., Szymczak W., Lebrecht G., Hanke W., Spaliny silnika Diesla Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego, *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*, 2005: 3(45), s. 89-133

DieselNet: Diesel Emissions Online - <https://www.dieselnet.com/>

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2014/94/UE z dnia 22 października 2014 r.  
w sprawie rozwoju infrastruktury paliw alternatywnych

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/130 z dnia 16 stycznia 2019 r.  
zmieniająca dyrektywę 2004/37/WE w sprawie ochrony pracowników przed  
zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub  
mutagenów podczas pracy

Ustawa z dnia 20 lutego 2015 r. o odnawialnych źródłach energii Dz.U. 2015 poz. 478

Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r.  
w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych  
dla zdrowia w środowisku pracy. Dz.U. 2018 poz. 1286

Happonen, M., Particle and NO<sub>x</sub> Emissions from a HVO-Fueled Diesel Engine, Thesis  
for the degree of Doctor of Science in Technology, Tampere University of  
Technology, Tampere 2012

[https://www.ccohs.ca/oshanswers/chemicals/diesel\\_exhaust.html](https://www.ccohs.ca/oshanswers/chemicals/diesel_exhaust.html)

Jakóbiec J., Ambrozik A., Wybrane właściwości fizykochemiczne i użytkowe estrów  
metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego jako paliwa silnikowego,  
Inżynieria Rolnicza 9(107), 2008, 107

Jakubowski M., Tlenek węgla. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia  
zawodowego PIMOŚP 4 (50) 2006

Kameoka A., Tsuchiya K., Influence of Ferrocene on Engine and Vehicle  
Performance, SAE Technical Paper 2006-01-3448, 2006,

Khalife E., Tabatabaei M., Demirbas A., Aghbashlo M.; Impacts of additives on  
performance and emission characteristics of diesel engines during steady state  
operation, Progress in Energy and Combustion Science 59, 2017, 32–78

Khond V., Kriplani V.M., Effect of nanofluid additives on performances and emissions  
of emulsified diesel and biodiesel fueled stationary CI engine: A comprehensive  
review, Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 59, 2016, 1338–1348

Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu  
Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów Czysta energia dla transportu:

europajska strategia w zakresie paliw alternatywnych/\* COM/2013/017 final \*/  
2013

Luft S., Podstawy budowy silników. Warszawa: Wydawnictwa Komunikacji i Łączności,  
2006. ISBN 83-206-1629-8.

Mareczek M., Sprawność i toksyczność spalin silnika z zapłonem iskrowym zasilanego ubogą mieszkanką propanu-butanu z powietrzem i wyposażonego w reaktor magazynujący tlenki azotu. Rozprawa doktorska Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki Wydział Mechaniczny Instytut Pojazdów Samochodowych i Silników Spalinowych Zakład Silników z Zapłonem Iskrowym 2007.

Merkisz J. i in. Methods of reducing emission from HDV Euro VI engines. Combustion Engines. 2015, 162(3), 480-486. ISSN 2300-9896

Merkisz J., 2016 Wykorzystanie potencjału Instytutu Silników Spalinowych i Transportu Politechniki Poznańskiej do projektów z przemysłem, Materiały konferencyjne III Konferencja „Motoryzacja – Przemysł - Nauka” 23.06. 2016 Warszawa

Merkisz J., Pielecha J., Exhaust Emissions during Cold Start Gasoline and Diesel Engine from Passenger Cars. Combustion Engines 3, 2011

Myszkowski S., „Tlenki azotu (NOx) ” Recyrkulacja spalin w silnikach cz. 1 Dodatek techniczny do Wiadomości Inter Cars nr 35/ 2010,

Myszkowski S., Analiza składu spalin silników ZI cz.1 Kompendium praktycznej wiedzy dodatek techniczny do WIADOMOŚCI Inter Cars S.A. nr 28 / 2008

Pośniak M., Jankowska E., Szewczyńska M., Zapór L., Brochocka A., Pietrowski P., Zagrożenia spalinami silników Diesla, CIOP – PIB, Warszawa 2010

Pośniak M., Spaliny silników Diesla – zasady i metody oceny narażenia zawodowego, Medycyna Pracy 2003: 54(4), s. 389-393

Prabu, A., Nanoparticles as additive in biodiesel on the working characteristics of a DI diesel engine, 2018. Ain Shams Engineering Journal 9, 2343–2349  
<https://doi.org/10.1016/j.asej.2017.04.004>

Raport NIK <https://www.nik.gov.pl/aktualnosci/mordercze-spaliny.html>

- Raza, M.; Chen, L.; Leach, F.; Ding, S. A Review of Particulate Number (PN) Emissions from Gasoline Direct Injection (GDI) Engines and Their Control Techniques, *Energies* 2018, 11, 1417.
- Sadhik Basha J, Anand RB. The influence of nano additive blended biodiesel fuels on the working characteristics of a diesel engine. *J BRAZ SOC MECH SCI ENG.* 2013;35:257–64.
- Sartah Chandra, M., Madhu S., Effect of Ferrocene as a Fuel Additive on Four Stroke Diesel Engine Performance. *International Journal od Modern Engineering Research* 2016
- Saxena V., Kumar N., Saxena V.K., A comprehensive review on combustion and stability aspects of metal nanoparticles and its additive effect on diesel and biodiesel fuelled C.I. engine, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 70 (2017) 563–588
- Słownik języka polskiego PWN, Warszawa wyd 3. 2017, Wydawnictwo Naukowe PWN, Elżbieta Sobol, Lidia Drabik, Aleksandra Kubiak-Sokół
- Sprawozdanie Komisji UE dla Parlamentu Europejskiego I Rady zgodnie z art. 9 dyrektywy 98/70/WE odnoszącej się do jakości benzyny i olejów napędowych/, Komisja UE 2017
- Starek A. Tlenek diazotu. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego PIMOŚP 3 (45) 2005
- Starek A., Dytlenek azotu. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego, *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy* 2005, nr 3(45), s.49-64
- Suarez-Bertoa R., Kousoulidou M., Clairotte M., B. Giechaskiel, J. Nuottimäki, T. Sarjovaara, L. Lonza, Impact of HVO blends on modern diesel passenger cars emissions during real world operation, *Fuel* 235, 2019, 1427-1435
- Szewczyńska M., Pośniak M., Dobrzyńska E. Study on Individual PAHs Content in Ultrafine Particles from Solid Fractions of Diesel and Biodiesel Exhaust Fumes. *e-Journal of Chemistry* Volume 2013 (2013), DOI: 10.1155/2013/528471

Szewczyńska M., Pośniak M., Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w cząstkach drobnych emitowanych ze spalin Diesla – zastosowanie ultraszybkiej chromatografii cieczowej, *Medycyna Pracy* 2014; 65(5) 601-608

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006

Zhang J., Nazarenko, Y., Zhang, L., Calderon, L., Lee, K-B., Garfunkel, E., Schwander, S., Tetley, T.D., Chung, K.F., Porter, A.E., Ryan, M., Kipen, H., [Lioy, P.J.](#), [Mainelis, G.](#), 2013. Impacts of a Nanosized Ceria Additive on Diesel Engine Emissions of Particulate and Gaseous Pollutants, *Environmental Science and Technology*, 47(22): 13077–13085 <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es402140u>

Zhang Z-H., Balasubramanian R., 2017. Effects of Cerium Oxide and Ferrocene Nanoparticles Addition As Fuel-Borne Catalysts on Diesel Engine Particulate Emissions: Environmental and Health Implications, *Environmental Science and Technology*, 51(8), 4248-4258 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.7b00920>

Żółtowski A., Influence of after-treatment systems on NO<sub>2</sub> emissions in diesel engines. *Combustion Engines*. 2017, 170(3), 24-29. DOI: 10.19206/CE-2017-304