POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH
WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA I ENERGETYKI
Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów

WPŁYW ZWIĄZKÓW KRZEMU NA FORMOWANIE DEPOZYTÓW MINERALNYCH ORAZ DEGRADACJĘ OLEJU SMAROWEGO W SILNIKACH ZASILANYCH BIOGAZEM W RZECZYWISTYCH WARUNKACH EKSPLOATACJI

Streszczenie pracy doktorskiej

mgr inż. Ireneusz Stanuch

Promotor: prof. dr hab. inż. Jolanta Biegańska

Gliwice, 2017

1. Uzasadnienie wyboru tematu

Gaz wysypiskowy wykorzystywany do zasilania agregatów prądotwórczych w jednostkach kogeneracyjnych zawiera różnego rodzaju szkodliwe dla urządzeń energetycznych i środków smarnych związki chemiczne. Wykazuje się stosunkowo **wysoką zmiennością składu względem czasu emisji** nawet w obrębie tego samego składowiska odpadów. Wpływają na to różne czynniki, począwszy od morfologii odpadów poprzez ich gęstość upakowania, warunki atmosferyczne podczas składowania a także czas składowania. Gaz ten oprócz podstawowych komponentów (metan, ditlenek węgla) zawiera również różne substancje wykazujące **niszczące działanie na elementy konstrukcyjne silnika**. Oprócz H_2S występującego we względnie dużych ilościach, istnieje kilkaset innych związków w ilościach śladowych a wśród nich halogenoorganiczne i krzemoorganiczne. Powodować one mogą **niszczenie instalacji i urządzeń energetycznego wykorzystania biogazu**, podnosząc koszty eksploatacyjne oraz inwestycyjne na jego uzdatnianie.

Szczególną rolę odgrywają **antropogeniczne związki krzemoorganiczne - siloksany**. Obecność lotnych metylosiloksanów w znacznym stopniu **redukuje wydajność odzyskiwania energii** z biogazu. Podczas spalania biogazu zawierającego siloksany, krzem może łączyć się z tlenem lub różnymi innymi pierwiastkami występującymi w gazach spalinowych. **Formowane są wówczas w silniku depozyty** zawierające związki krzemu (np. krzemionkę, krzemiany) oraz innych pierwiastków chemicznych. Uwidaczniają się one w postaci osadu o gładkiej lub chropowatej strukturze w różnych odcieniach szarości. Mogą tworzyć warstwy o grubości do kilku milimetrów, przy czym są bardzo trudne do usunięcia. Substancje te **mogą prowadzić do zużycia ściernego** ruchomych części silnika oraz narastania warstw blokujących przewodzenie ciepła lub w znaczący sposób **ograniczających smarowanie.** W praktyce może to doprowadzić do awarii urządzeń – bardzo poważnych i drogich [1].

W normalnych warunkach pracy na powierzchni tulei silnika tworzy się cienka warstewka oleju, która ma na celu oddzielenie jej od pierścienia tłokowego. Natomiast przy stosowaniu agresywnych gazów zawierających związki krzemu, struktury mineralne tworzące się podczas spalania mogą absorbować środek smarny, zmniejszając jego ilość do zapewnienia skutecznego smarowania. Skutkuje to niewystarczającą ilością oleju do wytworzenia filmu i tym samym zabezpieczenia właściwego poziomu smarowania. Olej silnikowy będący istotnym elementem silnika gazowego zmienia swoje parametry jakościowe podczas eksploatacji, co jest naturalnym i nieuniknionym procesem. Niemniej jednak, brak utrzymywania odpowiedniej grubości warstwy smarującej spowodowanej m.in. nadmierną zawartością związków krzemu, może prowadzić do z**większenia tarcia między współpracującymi powierzchniami**. Skutkować to może zintensyfikowanymi zmianami właściwości oleju prowadząc do jego przyspieszonej degradacji, co może z kolei prowadzić do szybszego zużycia elementów silnika [2, 3].

Uwzględniając uzasadnienie wyboru tematu istotnym aspektem oddziaływania na układ silnik - olej wydaje się **struktura mineralogiczna i chemiczna depozytów**, na której skoncentrowano badania. Wyeksponowano również **związki korelacyjne między wybranymi parametrami eksploatowanych olejów silnikowych** w oparciu o wyniki badań monitoringowych. Zwrócono także uwagę na przedziały czasu pracy silnika respektując stadia jego eksploatacji oraz okresy wymiany oleju w urządzeniu. Ukazano relacje koncentracji krzemu w odniesieniu do wyników badań monitoringowych określających stan oleju oraz w stosunku do wytypowanych pierwiastków chemicznych wprowadzanych przez silnik podczas pracy. Wśród parametrów określających stan oleju uwzględniono lepkość kinematyczną, nitrację, oksydację, liczbę kwasową i zasadową. W przypadku olejów pracujących z gazami

agresywnymi, uwzględniono dodatkowo: początkowe stężenie jonów wodorowych (initial pH – I-pH)), które mogą przenikać z gazu jeszcze przed jego spaleniem a także chlor oraz PQ index wskazujący na zawartość produktów ferromagnetycznych w oleju. W analizie zostały również uwzględnione pierwiastki wprowadzane przez silnik tj.: glin, chrom, miedź, żelazo, ołów i cyna.

W niniejszej pracy skupiono się na zbadaniu struktur depozytów formowanych na powierzchniach czołowych tłoka i głowicy silnika oraz określeniu, czy i ewentualnie jaki wpływ wywierają związki krzemu na kondycję oleju silnikowego. Określono korelacje występujące między wybranymi parametrami jakościowymi w eksploatowanym oleju silnikowym ze szczególnym uwzględnieniem koncentracji występującego w związkach krzemu.

Uzasadniając wybór tematu wzięto pod uwagę:

- Rosnące znaczenie sektora odnawialnych źródeł energii.
- Poszerzenie wiedzy w zakresie oddziaływania zanieczyszczeń z biogazu na układ silnik - olej w rzeczywistych warunkach eksploatacji.
- Mało usystematyzowaną wiedzę w temacie wpływu związków krzemu na funkcjonowanie silników zasilanych biogazem.
- Fragmentaryczny stan wiedzy na temat ewentualnej synergii formowania depozytów i degradacji oleju silnikowego.

2. Układ pracy, obszar badawczy i problem badawczy

Rozdział	Nazwa etapu	Rodzaj etapu	Metoda badawcza
ROZDZIAŁ I Biogaz źródłem energii	Określenie podstaw teoretycznych wytwarzania i wykorzystania i biogazu	Teoretyczny	Studia literaturowe
ROZDZIAŁ II Związki Si w biogazie	Uwarunkowania teoretyczne tworzenia siloksanów i depozytów	Teoretyczny	Studia literaturowe
ROZDZIAŁ III Olej silnikowy	Określenie uwarunkowań teoret. eksploatacji silnika i oleju smarowego	Teoretyczny	Studia literaturowe
ROZDZIAŁ IV Cel i zakres badań	Określenie celów i zakresu badań w oparciu o założenia wynikające z luk w istniejącym stanie wiedzy	Metodologiczny koncepcyjny	Studia literaturowe, analiza desk research
ROZDZIAŁ V Depozyty	Specyfika obiektów, metodyka i wyniki badań	Badawczy	Badania makroskopowe, morfologii (SEM), składu fazowego (XRD), składu chem. w punktach i wzdłuż linii, na powierzchniach skrajnych oraz na przekrojach (SEM-EDS)

ROZDZIAŁ VI Olej silnikowy- zakres, metodyka i wyniki badań	Określenie korelacji między Si i parametrami stanu oleju. Komparacja dynamiki zmian koncentracji w jednostkach CHP.	Badawczy	Badania monitoringowe parametrów stanu oleju,analiza desk research
Podsumowanie. Wnioski. Bibliografia. Spis rysunków. Spis tabel. Spis załączników			

3. Cele badawcze

Badania prowadzone w rzeczywistych warunkach eksploatacji silników zainstalowanych w jednostkach kogeneracyjnych poszerzają aktualnie dostępną wiedzę w tym zakresie. Poznanie procesów zawiadujących formowaniem struktur mineralnych oraz relacji występujących między parametrami stanu oleju silnikowego może przyczynić się do zwiększenia sprawności silników napędzanych agresywnymi gazami oraz ograniczeniem zużycia eksploatowanego w nich oleju smarowego.

Dysertacja ma na celu wyeksponowanie pełniejszego obrazu relacji parametrów stanu oleju silnikowego i zawartych w nim kontaminantów prowadzących do zmian degradacyjnych oleju silnikowego.

Zamysłem przeprowadzenia badań było ustalenie wpływu związków krzemu na formowanie się depozytów i ich oddziaływania na elementy konstrukcyjne silnika a także na degradację oleju silnikowego.

Z uwagi na unikalną kompozycję biogazu generowanego w różnych składowiskach odpadów, uzyskane wyniki stanowią jeden z istotnych elementów dopełniających istniejący stan wiedzy. Sfera ta wiąże się z optymalizacją funkcjonowania układów: silnik – olej – paliwo i ograniczeniem strat energetycznych i materialnych w tych systemach.

Reasumując: prowadzone badania mogą przyczynić się do podniesienia wydajności urządzeń przetwarzających energię chemiczną zawartą w biogazie na energię cieplną i elektryczną oraz do ograniczenia zużycia eksploatacyjnego silnika a także oleju smarowego.

Celem pracy jest:

- Zbadanie morfologii powierzchni, składu chemicznego oraz struktury krystalicznej depozytów wytworzonych podczas spalania agresywnego biogazu i na tej podstawie określenie możliwości ich szkodliwego oddziaływania na elementy konstrukcyjne silnika
- Zbadanie wpływu krzemu na degradację oleju silnikowego w silnikach zasilanych biogazem oraz gazem ziemnym w rzeczywistych warunkach pracy poprzez analizę dynamiki zmian koncentracji tego pierwiastka.

4. Przegląd literaturowy

Przegląd literaturowy wykazał istnienie związku między zawartością ilości krzemu w oleju silnikowym a degradacją oleju silnikowego. W literaturze można odszukać informacje na temat dopuszczalnej zawartości siloksanów w biogazie zasilającym urządzenia energetyczne, która może wynosić od 0,2 do 50 mg/m^3 [2, 4, 5-7]. Producenci wprowadzając na rynek m.in. jednostki kogeneracyjne zabezpieczają ich prawidłowe eksploatowanie poprzez określenie

dopuszczalnej zawartości różnych szkodliwych zanieczyszczeń. Biorąc pod uwagę fakt, że olej silnikowy jest traktowany jako element konstrukcyjny silnika, właściwą metodą dla określenia zawartości substancji szkodliwych w silniku są okresowe badania właściwości fizykochemicznych właśnie tego elementu. W ten sposób analizowana jest również zawartość krzemu, która może świadczyć pośrednio o ilości wprowadzanych z biogazem siloksanów [5, 6, 8]. Kwestie możliwych relacji między określonymi parametrami stanu oleju i konatminantami poruszane są w nie zawsze ogólnie dostępnych instrukcjach technicznych wydawanych przez producentów urządzeń.
Przegląd literatury wykazał również istnienie szkodliwego wpływu depozytów na części konstrukcyjne silnika i oraz możliwość wpływu na degradację oleju silnikowego [1, 2, 3]. Natomiast nie uzyskano szerszych informacji na temat procesów zawiadujących formowaniem struktur depozytów. Nie doszukano się również informacji dotyczących kolejności i chronologii powstawania określonych faz mineralnych i ich składu chemicznego.

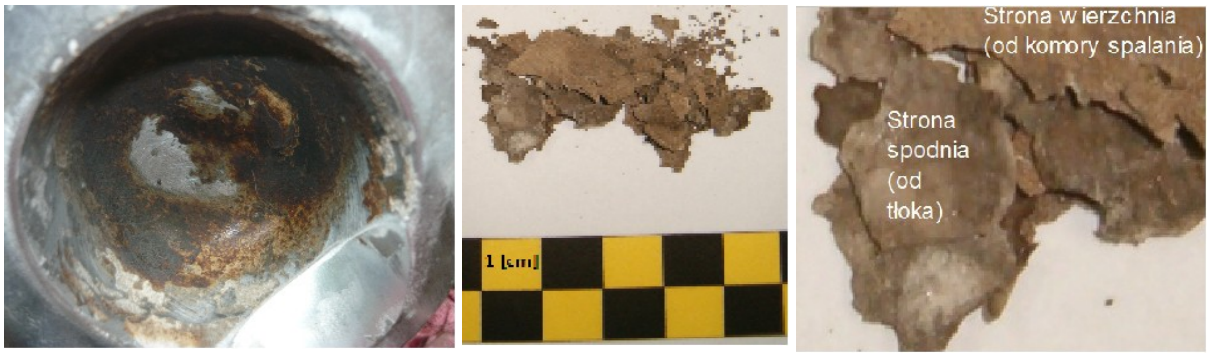
5. Depozyty. Obiekty i metodyka badań

Do badań pobrano próbki depozytów uzyskanych z silników jednostek kogeneracyjnych zasilanych biogazem wysypiskowym. Na wyekstrahowanym mechanicznie materiale przeprowadzono n/w prace badawcze.

- Badania makroskopowe depozytow – obserwacja wizualna powierzchni skrajnych i przekrojów próbek, wykonano dokumentację fotograficzną.
- Badania morfologii i mikrostruktury depozytów – z zastosowaniem skaningowej mikroskopi elektronowej (SEM),
- Badania składu fazowego depozytów - metodami dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Analizę materiału wykonano dyfraktometrem Empirian firmy Panalitycal w Śląskim Międzyuczelnianym Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych Uniwersytetu Śląskiego w Chorzowie.
- Badania składu chemicznego depozytów - w punktach i wzdłuż linii, na powierzchniach skrajnych oraz na przekrojach poprzecznych - metodą mikroanalizy rentgenowskiej (SEM-EDS) przy użyciu spektrometru rentgenowskiego z dyspersją energii (EDS). Spektrometr wyposażony został w system mikroanalizy rentgenowskiej SYSTEM SEVEN firmy THERMO NORAN sprzężony z elektronowym mikroskopem skaningowym HITACHI S-3400N. Napięcie przyspieszające elektrony – 25 kV. Badania wykonano w Instytucie Nauki o Materiałach Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Ślaskiej w Katowicach. Jednocześnie, wskutek sprzężenia spektrometru rentgenowskiego z elektronowym mikroskopem skaningowym, istniała możliwość obserwacji morfologii i mikrostruktury depozytów poprzez analizę obrazów uzyskanych z detektora elektronów wtórnych (SE – Secondary Electron) i wstecznie sprężyście rozproszonych (BSE – Back-Scaterring Electron) W mikroskopie do rejestracji obrazów oraz wyników mikroanalizy rentgenowskiej zastosowano oprogramowanie firmy Thermo Scientific. Do odczytu zapisanych plików, ich modyfikacji i transformacji na standardowe formaty obrazów cyfrowych zastosowany został program Hitek opracowany w Katedrze Nauki o Materiałach Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Ślaskiej w Katowicach. Badania na przekrojach poprzecznych próbek depozytów zrealizowano po ich wcześniejszym inkludowaniu w polimerze i wykonaniu zgładów.

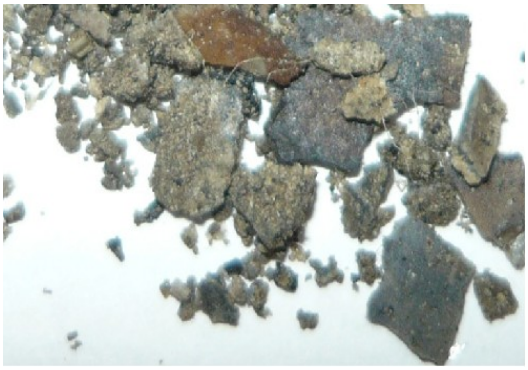
Badania makroskopowe depozytów

Próbki stanowiły cienkie naskorupienia barwy szarej lub szaro beżowej, łamliwe i kruche, rysa szara lub szara z lekkim odcieniem beżowym, połysk matowy. Przykładowe fotografie.



Depozyt 9T1-1/17 jako szare i beżowe, cienkie naskorupienia, chropowate od zewnątrz i gładkie od wewnątrz, fot. z lewej: powierzchnia. czołowa tłoka - miejsce pobrania próbki, fot. z prawej: powiększenie fragmentu próbki ze środkowej fot., strona wierzchnią i spodnia (fot. autora).

Powierzchnia czołowa głowicy silnika z zaworami, miejsce pobrania próbki 14K-5/9 - widoczne naskorupienia (fot. autora).



Próbka 14K-5/9, fragmenty warstwy depozytu pobrane z okolic zaworu (fot. autora).

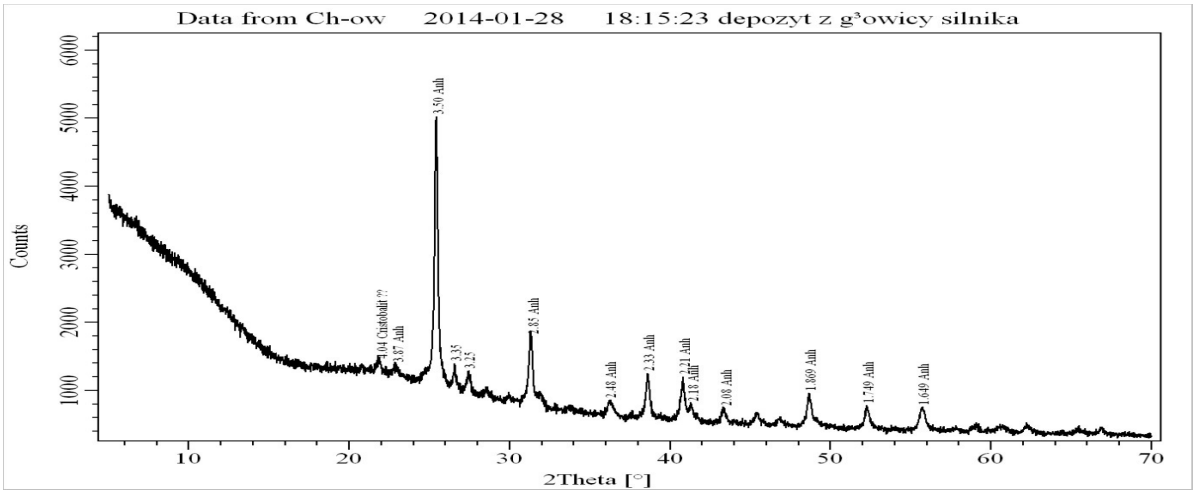
Lokalizacja miejsca poboru próbki 11W - fragment silnika po demontażu przewodu wylotu spalin (fot. autor).

Identyfikacja faz mineralnych (XRD)

Badania identyfikacji faz krystalicznych w pobranych próbkach, przeprowadzono metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) [9-11]. Próbki zostały pozyskane przez mechaniczne wyekstrahowanie depozytów z elementów silnika: tłoków, głowicy oraz kolana przewodu wylotu spalin, zdemontowanych na czas robót konserwacyjnych.

Na podstawie badań XRD w depozytach zidentyfikowano obecność siarczanowych faz mineralnych reprezentowanych przez anhydryt i gips oraz fazy krystalicznej związku krzemu (kwarcu) w postaci krystobalitu [12-14].

We wszystkich próbkach, w zakresie kątowym od 4 do około 20 stopni 2Θ stwierdzono wyraźne podniesienie tła, co może wskazywać na obecność w próbce znacznej ilości substancji amorficznej (o nieuporządkowanej budowie wewnętrznej), która nie może zostać zidentyfikowana metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Ponadto w próbkach stwierdzono występowanie refleksów, których nie udało się przyporządkować żadnej z faz mineralnych.



Reflektogram próbki 14K-5/9: Anh – anhydryt

Poglądowe zestawienie występowania faz mineralnych i struktur amorficznych w badanych depozytach (XRD).

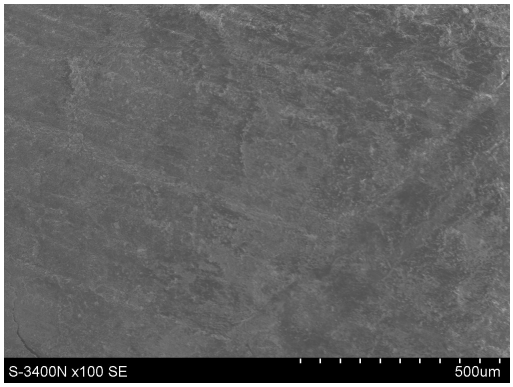
Oznaczenie próbki	Gips %	Anhydryt %	Krystobalit %	Niezidentyfikowane
9T1-1/17	++	+	+	amorficzne / krystaliczne
10T2-4/7	+	++	?	amorficzne / krystaliczne
11W	-	++	?	amorficzne
13T3-2/29	++	+	+	amorficzne / krystaliczne
14K- 5/9	-	++	+	amorficzne / krystaliczne

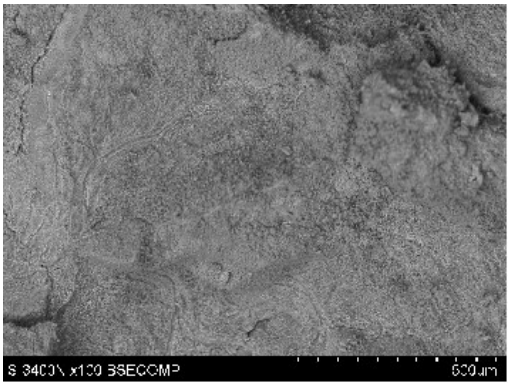
++ faza dominująca – występuje w dużej ilości,
+ występuje,
? prawdopodobnie występuje,
- nie występuje.

Badania składu chemicznego depozytów metodą mikroanalizy rentgenowskiej (SEM-EDS)

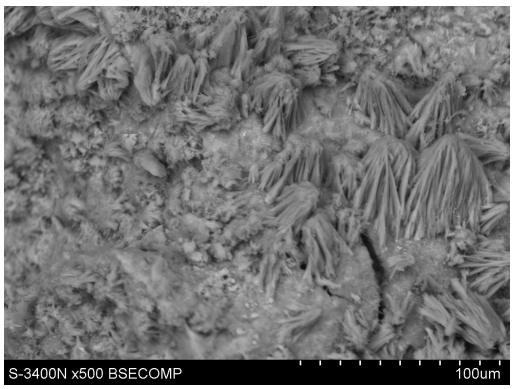
- Badania depozytu 9T1-1/17 w punktach na powierzchniach skrajnych

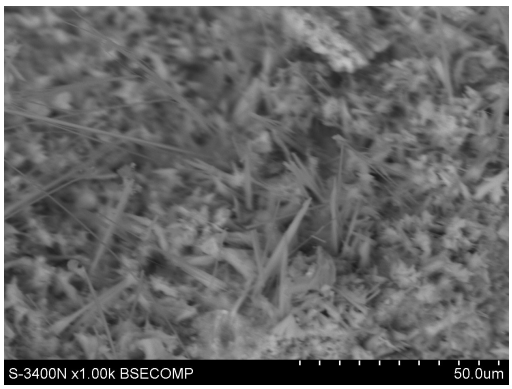
Badaniom struktury warstw powierzchniowych oraz ich składu chemicznego poddano dwie strony próbki depozytu 9T1-1/17. Stronę przylegającą bezpośrednio do powierzchni tłoka, oraz sąsiadującą z komorą spalania. Badania SEM-EDS przeprowadzono w wybranych obszarach próbki określonych na zdjęciach przy powiększeniach w zakresie 100÷3000 x.



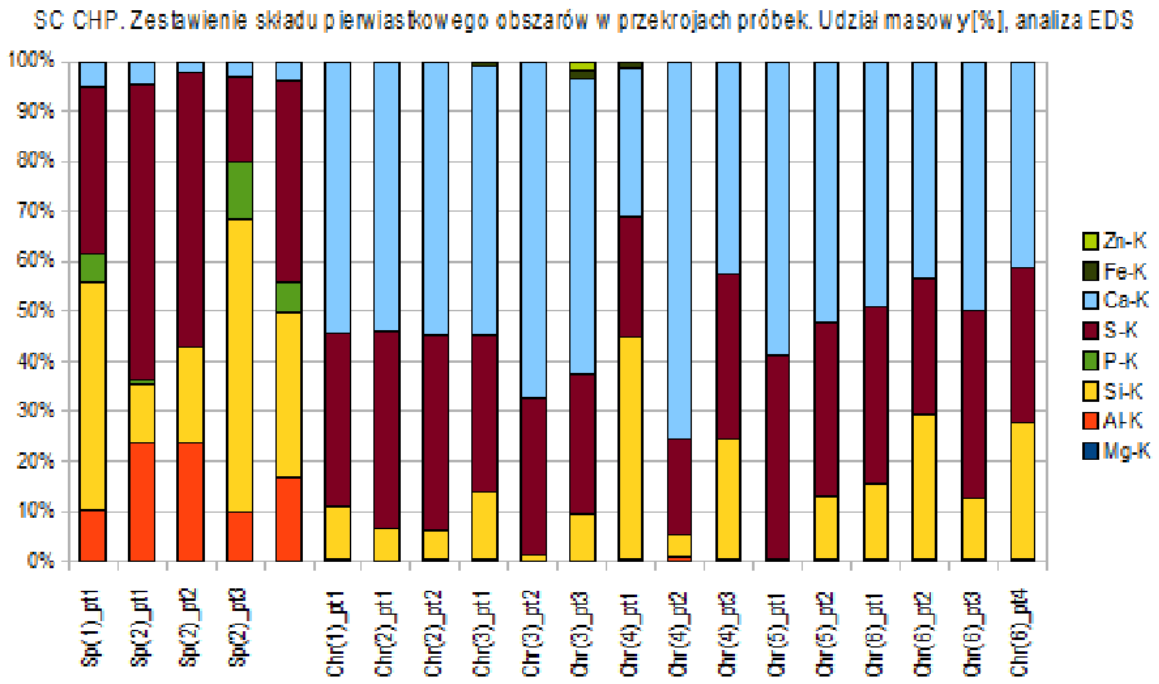


Przy powiększeniu 100x, zróżnicowanie wielkości wgłębień i wzniesień strony spodniej w porównaniu do wierzchniej wydają się nieznaczne. Strona wierzchnia posiada silnie rozwiniętą powierzchnię względem spodniiej.





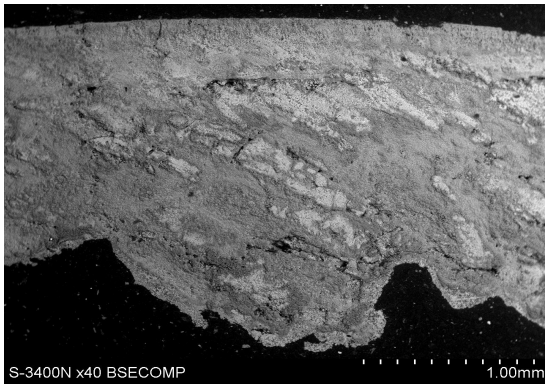
Widoczne różnorodne struktury mineralne. strona wierzchnia wykazuje o wiele większą heterogeniczność topografii powierzchni niż spodnia, tworząc różnego rodzaju formy przestrzenne. W większości badanych przypadków zaobserwowano formy nieregularne.

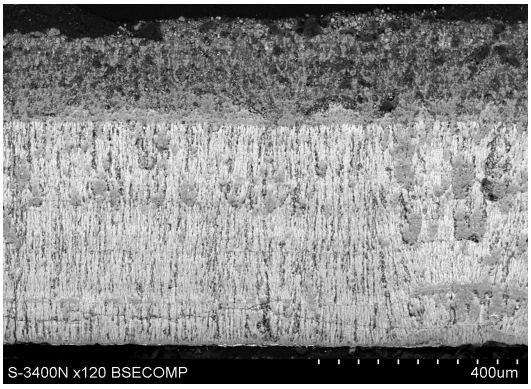


Zestawienie ilościowe składu chemicznego warstw skrajnych próbki 9T1-1/17 - udział masowy [%], mikroanaliza SEM EDS

- Na podstawie przeprowadzonych badań powierzchni warstw skrajnych depozytu 9T1-1/17, można stwierdzić zróżnicowanie składu chemicznego między stroną spodnią i wierzchnią próbki.
- Najsilniejsze dysproporcje składu między stronami próbki stwierdzono w zakresie występowania wapnia i glinu.
- Stwierdzono również, obecność fosforu i magnezu ale tylko po stronie spodniej. Natomiast udział żelaza i cynku odnotowano tylko na stronie wierzchniej.
- Proporcje mas atomowych w cząsteczce siarczanu(VI) wapnia, mogą sugerować, że ten właśnie związek wytworzył się w warstwie wierzchniej.
- Badania składu chemicznego w punktach na powierzchni przekrojów poprzecznych

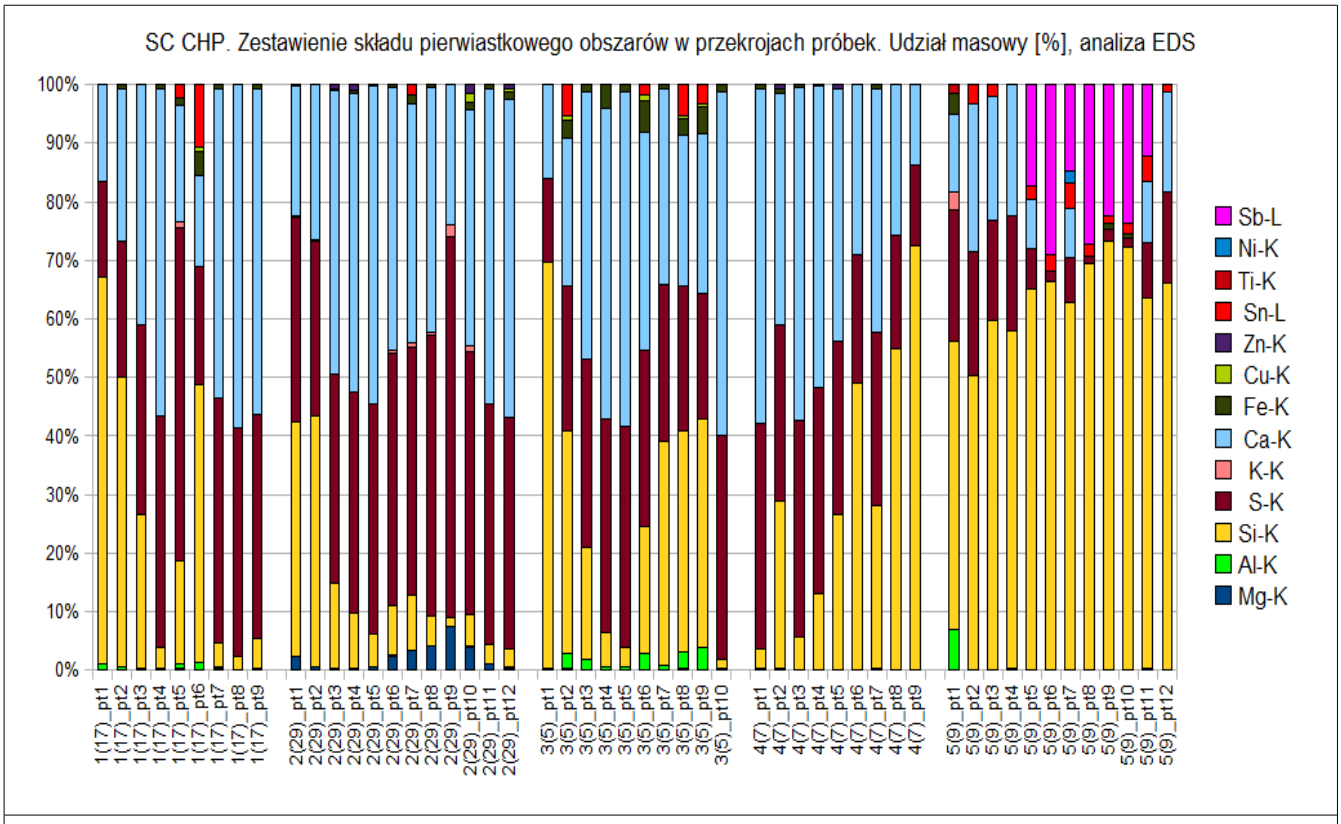
Badaniom struktury warstw oraz ich składu chemicznego poddano pięć przekrojów próbek depozytów: 9T1-1/17, 13T3-2/29, 12T4-3/5, 10T2-4/7, 14K-5/9 w punktach powierzchni skrośnych.





Fotografie przekrojów poprzecznych depozytów 13T3-2/29 i 14K-5/9

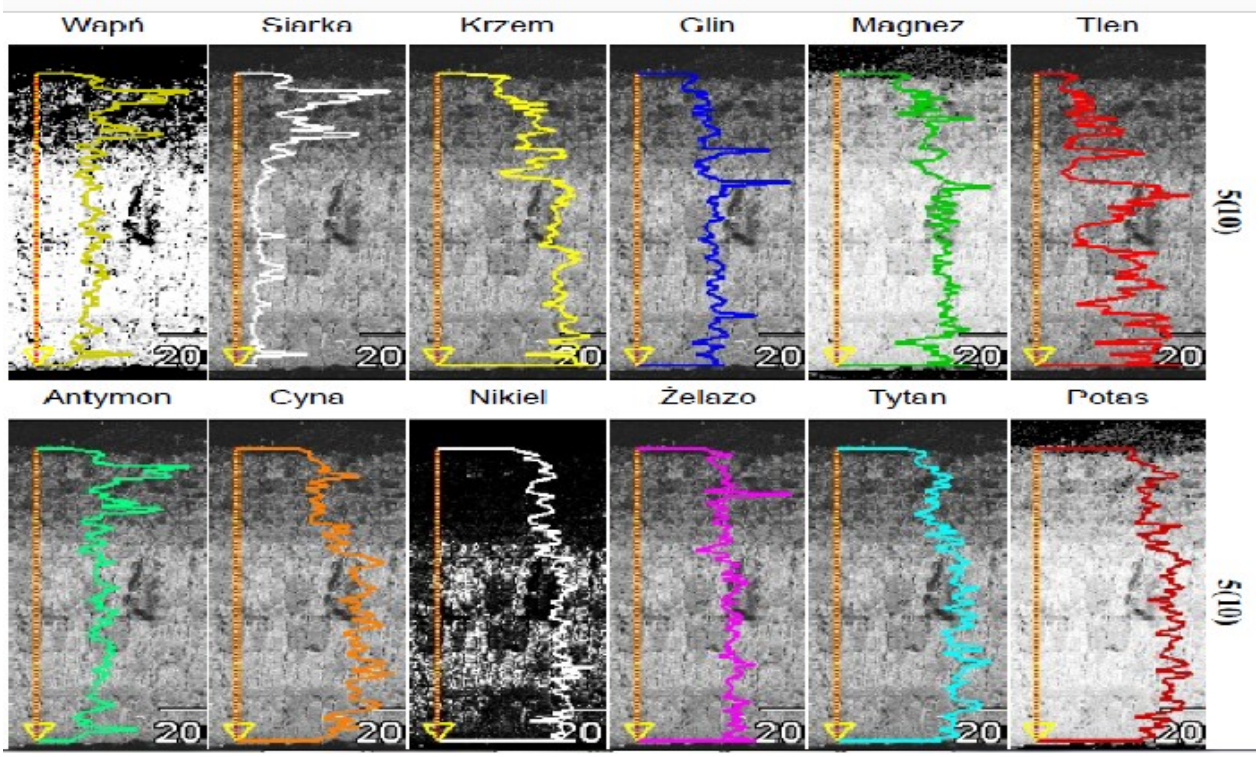
- Chociaż warstwy są od siebie oddzielone i wizualnie jednorodne to wewnątrz nich można dostrzec różnego rodzaju niewielkie nieciągłości i nieregularne formy.
- Pod względem wielkości udziałów pierwiastków chemicznych nie stanowią w pełni jednolitych struktur.
- Na podstawie przeprowadzonych badań powierzchni skrośnych depozytów pobranych z różnych elementów silnika, można konkludować, że pod względem chemicznym i strukturalnym wykazują wysoką heterogeniczność .



Zestawienie składu chemicznego depozytów - udział masowy [%]

- **Badania składu chemicznego depozytów wzdłuż linii na powierzchniach przekrojów poprzecznych**

W celu określenia tendencji ew. zmian składu chem. podczas narastania depozytów, na wytypowanych pow. przekrojów dokonano liniowej mikroanalizy składu chem. Depozytów.



Przykład. SEM EDS. Linie badania składu pierwiastkowego 5(10) na przekroju 14K-5/9

- W wykresach koncentracji dominujących pierwiastków można dostrzec pewne prawidłowości i podobieństwa.
- Wykresy udziałów siarki i wapnia wykazują symetryczne podobieństwo do krzemu, wykazując jednocześnie silną zbieżność między sobą.
- Podobną zbieżnością do linii wapnia i siarki wykazuje się antymon. W szczególności wyraźnie uwidoczniona jest linia wykresu antymonu, która praktycznie pokrywa się z linią wapnia.
- Warstwy depozytów nie stanowią w pełni jednolitych chemicznie struktur. Stwierdzić można fluktuacje stężeń poszczególnych pierwiastków. Wychwycić można również różnice w koncentracji pierwiastków między warstwami. W szczególności odnosić się to może do pierwiastków dominujących, których stężenia wyraźnie zmieniają swoje wartości w zależności od rodzaju warstwy.

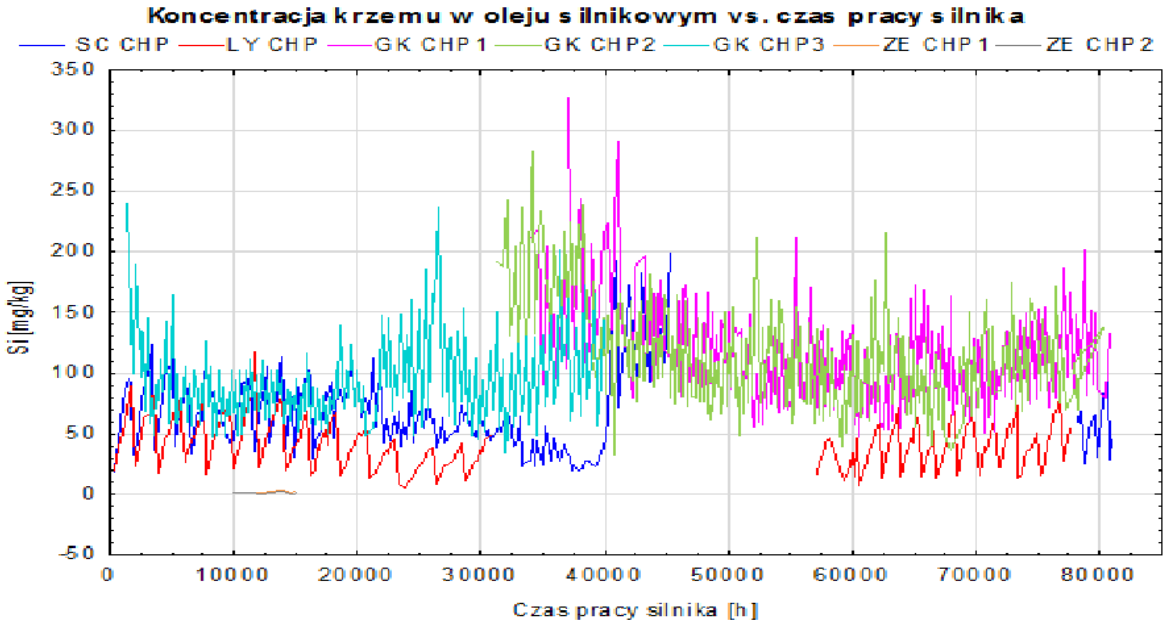
6. Olej silnikowy – parametry

Dokonano poglądowego porównania zmian wybranych parametrów fizyko-chemicznych Pegasus 705 i Pegasus 610 uzyskanych z monitoringu próbek podczas eksploatacji.

Badania próbek olejów silnikowych wykonywane były w laboratorium The Laboratory of the Development Centre for Chromatograhy and Mass Spectometry (Belgia).

Z uwagi na cykliczność zmian parametrów stanu oleju związaną z jego wymianami a także fluktuacje niezależne od tych procesów, dokonano podziału czasu pracy silników na okresy o wewnętrznie zbliżonej charakterystyce.

Pegasus 610 eksploatowany w silnikach różnych CHP zasilanych gazami wysypiskowymi, był badany przede wszystkim pod kątem ewentualnego wpływu związków krzemu na jego degradację.



Wykresy fluktuacji stężeń Si w oleju silnikowym Pegasus 610 i 705 w odniesieniu do czasu pracy silników gazowych Jenbacher Gas Engine.

Uwzględniając zależności występujące pomiędzy parametrami stanu oleju, odniesiono się do wartości ich średnich stężeń oraz do łączących je związków korelacyjnych.

Zestawiono średnie wartości parametrów fizykochemicznych oleju i stężeń pierwiastków wnoszonych z uwzględnieniem lokalizacji jednostek kogeneracyjnych oraz charakterystycznych dla nich okresów eksploatacji.

Rozpatrując zależności korelacyjne skupiono się przede wszystkim na koncentracji krzemu z wybranymi parametrami stanu oleju.

We wszystkich analizach fluktuacji parametrów stanu oleju silnikowego założono istotność statystyczną $p<0,05$ (poziom ufności 0,95). Przy interpretacji wyników zastosowano klasyfikację [15]:

< 0.2	-	brak związku liniowego
0.2-0.4	-	słaba zależność
0.4-0.7	-	umiarkowana zależność
0.7-0.9	-	dość silna zależność
> 0.9	-	bardzo silna zależność

t-o CHP	N	t-s	lp.k. 100*C	Cl	Nitr.	Ox.	PQ	TAN	TBN	l-pH	Al	Cr	Cu	Fe	Pb	Sn	B	K	Na	Si
SC CHP(A)	81	0,04	0,87	-0,32	0,64	0,60	0,18	0,51	-0,45	-0,49	0,31	0,38	0,55	0,25	0,26	0,32	0,08	0,03	0,20	0,89
SC CHP(B)	84	0,17	0,45	0,11	-0,15	0,28	-0,13	-0,13	-0,06	0,10	0,04	-0,15	-0,07	-0,12	0,00	0,05	-0,09	-0,17	-0,14	0,17
SC CHP(C)	18	0,40	0,62	0,22	0,77	0,76	0,17	0,88	-0,95	-0,94	0,14	0,33	-0,01	0,29	0,00	0,74	0,18	0,00	0,14	0,97
SC CHP(D)	14	-0,10	0,76	0,00	0,87	0,82	0,30	0,78	-0,98	-0,90	0,34	0,14	0,57	0,53	0,00	0,50	-0,33	0,20	0,22	0,88
GK CHP1(A)	11	-0,48	0,61	0,32	0,81	0,76	0,13	0,76	-0,59	-0,62	0,54	0,75	0,07	0,17	-0,02	0,21	-0,37	-0,19	-0,20	0,91
GK CHP1(B)	96	0,43	0,38	0,15	0,23	0,57	0,02	0,34	-0,28	-0,54	0,59	0,36	0,31	0,29	0,18	0,54	-0,02	0,09	0,09	0,86
ZE CHP1	7	0,04	0,99	-	0,87	0,95	0,42	0,97	-0,98	-	0,44	0,17	-0,24	0,67	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	-0,42
ZE CHP2	7	0,10	0,82	-	0,89	0,97	0,38	0,97	-0,99	-	0,48	0,00	-0,03	0,39	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	-0,68

Współczynniki korelacji czasu pracy oleju (t-o) z wybranymi jego parametrami oraz krzemu , w odniesieniu do CHP (okresy: 2009–2015)

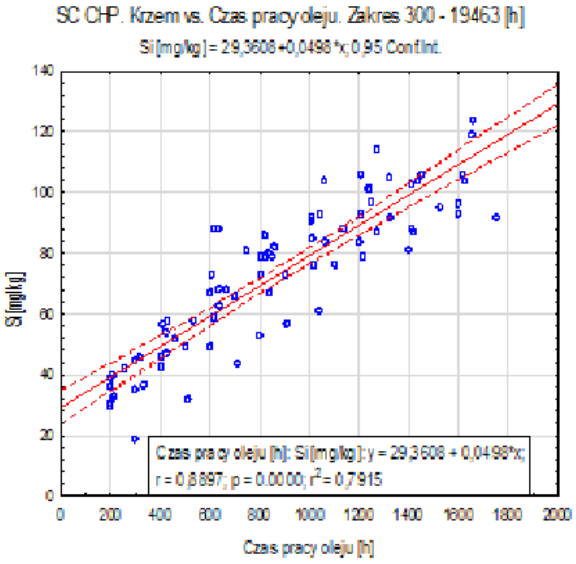
Si CHP	N	t-s	t-o	l.kin. 100*C	Cl	Nitr.	Oxy.	PQ	TAN	TBN	l-pH	Al	Cr	Cu	Fe	Pb	Sn	B	K	Na
SC CHP(A)	81	0,10	0,89	0,76	-0,31	0,66	0,63	0,28	0,53	-0,62	-0,68	0,39	0,43	0,59	0,33	0,34	0,23	0,12	0,12	0,14
SC CHP(B)	84	-0,72	0,17	0,22	0,04	0,60	0,01	-0,16	0,78	-0,84	-0,78	0,11	0,05	0,17	0,03	0,24	0,46	-0,02	0,11	0,02
SC CHP(C)	18	0,43	0,97	0,63	0,13	0,74	0,73	0,21	0,86	-0,94	-0,93	0,17	0,37	0,01	0,31	0,00	0,73	0,16	0,00	0,24
SC CHP(D)	14	0,10	0,88	0,78	0,00	0,82	0,87	0,23	0,80	-0,83	-0,93	0,38	0,21	0,45	0,46	0,00	0,72	-0,25	0,37	0,25
GK CHP1(A)	11	-0,24	0,91	0,45	0,20	0,80	0,80	0,39	0,60	-0,73	-0,63	0,80	0,84	0,04	0,45	0,08	0,45	-0,39	-0,40	-0,19
GK CHP1(B)	96	0,30	0,86	0,18	0,14	0,16	0,38	-0,02	0,36	-0,35	-0,55	0,67	0,45	0,37	0,37	0,17	0,62	0,01	-0,01	0,12
ZE CHP1	7	0,55	-0,42	-0,40	-	-0,18	-0,22	-0,08	-0,56	0,50	-	-0,18	0,32	-0,35	-0,37	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
ZE CHP2	7	-0,05	-0,68	-0,56	-	-0,59	-0,59	0,00	-0,66	0,70	-	-0,42	0,00	-0,30	-0,42	0,00	0,00	-0,35	0,00	0,00

Współczynniki korelacji krzemu z wybranymi parametrami oleju silnikowego i pierwiastkami, w odniesieniu do CHP (okresy z lat : 2009–2015)

Badania przeprowadzono w zdefiniowanych niżej zakresach pracy urządzeń, scharakteryzowanych przez: oznaczenie jednostki kogeneracyjnej, okresy eksploatacji (daty) oraz okresy poboru próbek oleju w odniesieniu do czasu pracy (godziny):

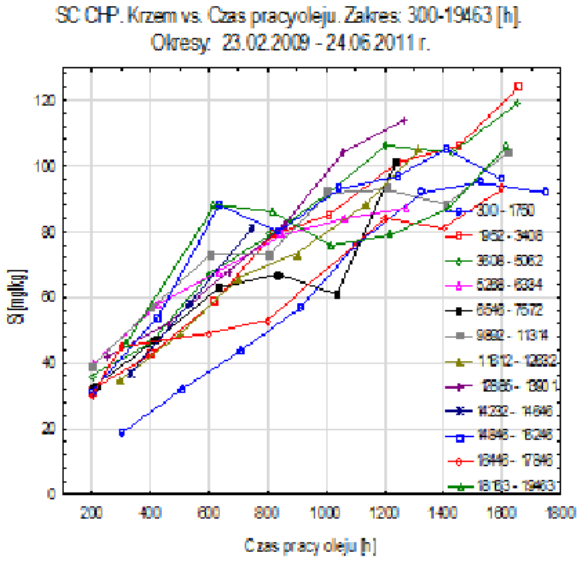
- SC CHP(A), okres: 23.02.2009 – 24.06.2011 r., 300-19463 h.
- SC CHP(B), okres: 02.01.2012 – 07.04.2014 r., 20300-39239 h.
- SC CHP(C), okres: 12.05.2014 – 22.12.2014 r., 40012-45338 h.
- SC CHP(D), okres: 19.08.2011 – 12.12.2011 r., 78277-80972 h.
- GK CHP1(A), okres: 12.01.2009 – 15.04.2009 r., 34726-36828 h.
- GK CHP1(B), okres: 16.01.2012 – 6.09.2014 r., 59715-80728 h.
- ZE CHP1, okres: 21.04.2011 – 25.01.2013 r., 10050-15120 h.
- ZE CHP2, okres: 20.04.2011 – 25.01.2013 r., 10054-15152 h.

Silna liniowa korelacja stężenia Si z czasem eksploatacji oleju. Korelacje sugerują wzrost degradacji oleju, co jest zjawiskiem naturalnym.



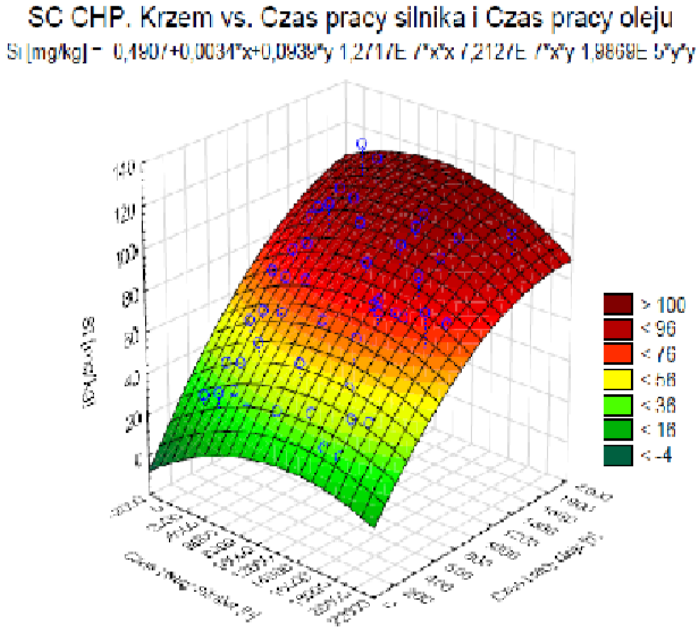
SC CHP (A). 23.02.2009–24.06.2011, zakres 300–19463 h

Brak znaczących symptomów awaryjnych, stabilna praca silnika, prawidłowy serwis. Wykresy wskazują na stałość składu chem. gazu zawierającego związki Si,



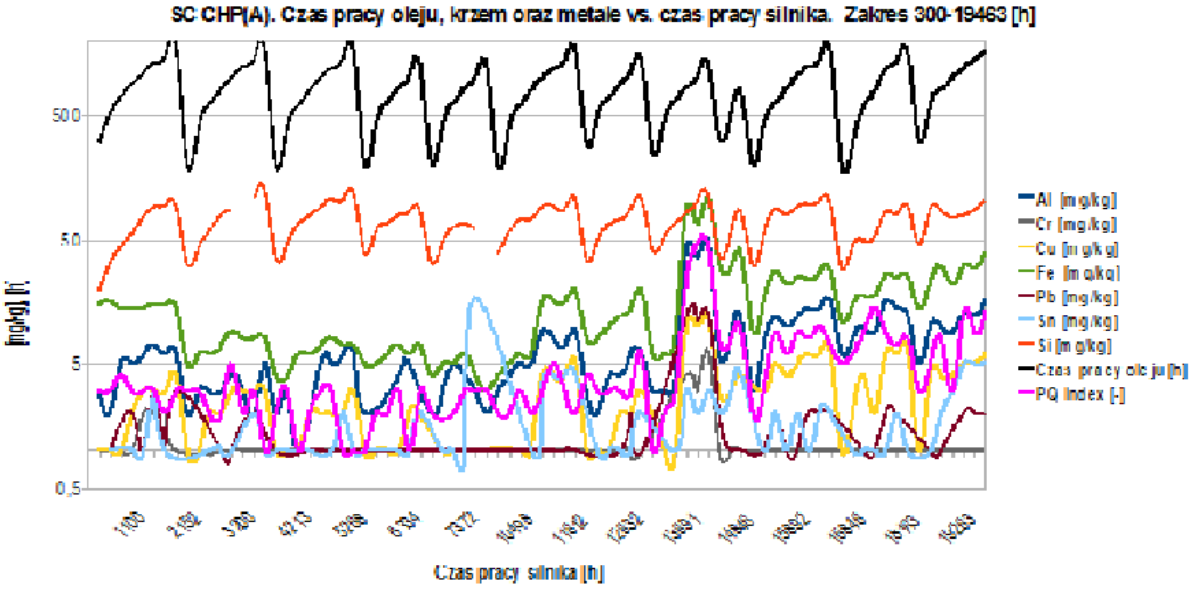
SC CHP(A). Wszystkie okresy wymian oleju, zakres 300–19463 h

Relacje stężenia Si względem czasów pracy oleju wskazują, że szczególnie w początkowym stadium pracy silnika istnieje zbliżony do linowego związek funkcyjny między Si i (t-o), natomiast między Si i (t-s) brak jest zależności liniowej.

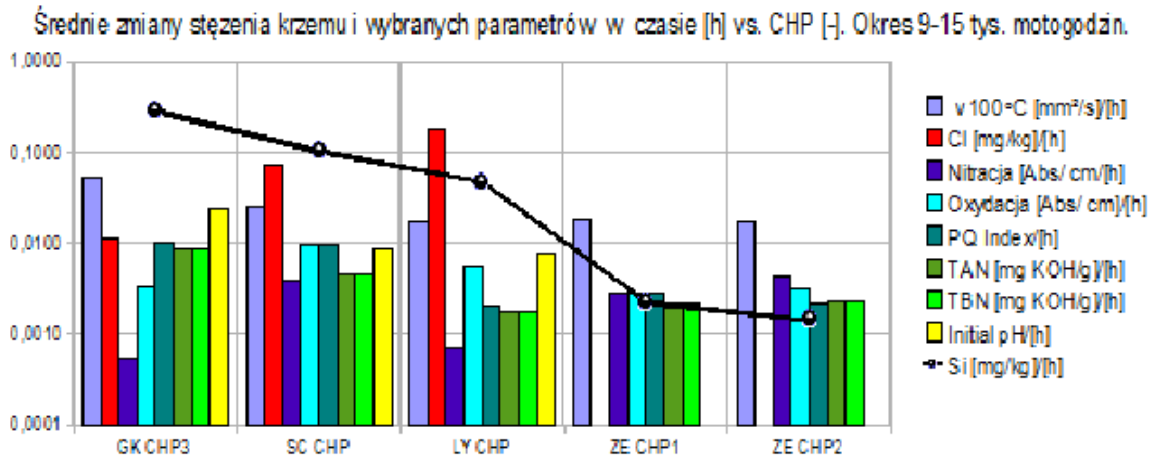


SC CHP (A). Krzem vs czas pracy silnika i oleju silnikowego w okresie 23.02.2009 – 24.06.2011

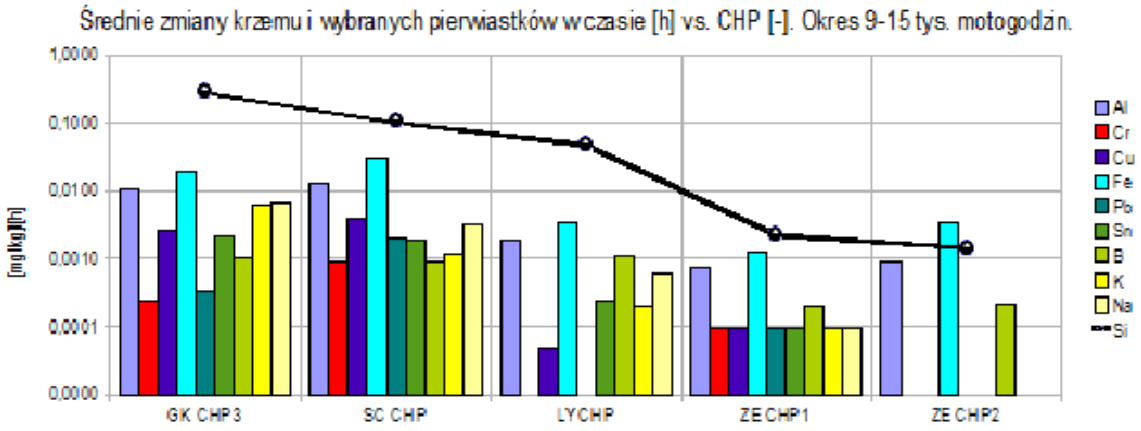
W przypadku SC CHP(A)na wzrost stężenia wnoszonych przez silnik metali nie koniecznie wpływa zawartość Si w oleju i jego czas eksploatacji (np. 13691 h).Jednak zbieżność linii Si z wykresami metali sugeruje istnienie takiego wpływu (np. 15892 h).



W celu uzyskania możliwości porównania wpływu Si na olej w tym samym stadium pracy maszyny, został wytypowany współmierny okres: 9 a 15 tys. h.



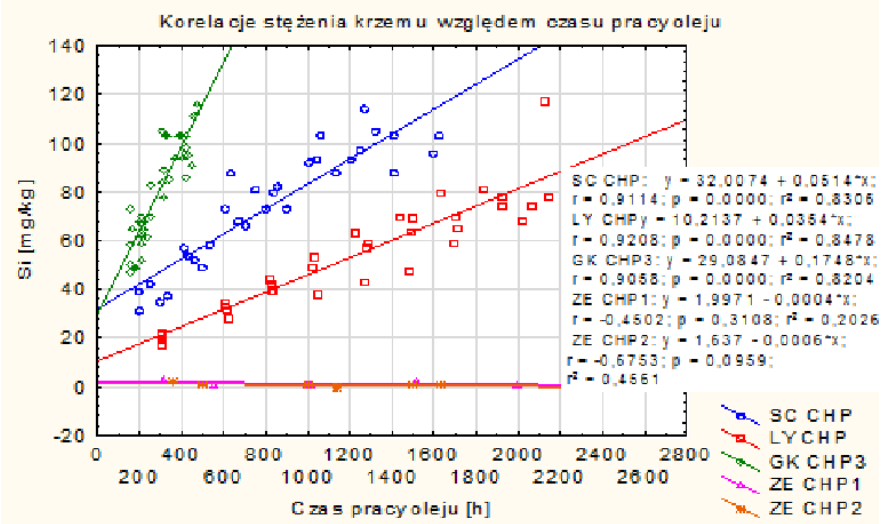
Intensywność przyrostu stężenia Si z czasem eksploatacji maszyny jest wyraźnie wyższa w silnikach zasilanych gazami wysypiskowymi niż gazem ziemnym nawet o kilka rzędów wielkości



W silnikach zasilanych gazami wysypiskowymi występują wyższe przyrosty stężenia metali.

W badanym przedziale czasu pracy silników występują wyraźne różnice przyrostów względem typów gazów pędnych

Współczynniki kierunkowe prostych (tangens nachylenia kąta prostej regresji do osi czasu pracy oleju) wskazują na stopień zanieczyszczenia oleju krzemem.



Krzem vs. czas pracy oleju, zakres: 9-15 tys. h

Biorąc pod uwagę współczynniki kierunkowe analizowanych stężeń krzemu można stwierdzić, że najszybszy wzrost koncentracji tego pierwiastka wykazuje olej eksploatowany w silnikach jednostki kogeneracyjnej GK CHP3. Następnie dynamika wzrostu zawartości krzemu obniża się w SC CHP i LY CHP i jest pomijalnie niska w grupie jednostek ZE CHP (Rys. 79). Zatem dla badanych zakresów czasu pracy silników i stężeń krzemu w olejach silnikowych, można uznać stwierdzenie, że w rożnych jednostkach CHP występują inne koncentracje tego pierwiastka. Współczynniki kierunkowe prostych (tangens nachylenia kąta prostej regresji do osi czasu pracy oleju) wskazują na stopień zanieczyszczenia oleju krzemem. Wypada nadmienić, że w jednostkach ZE CHP zasilanych gazem ziemnym, tangens nachylenia prostej regresji do osi odciętych jest bliski zera, co wskazuje na minimalną zawartość tego pierwiastka w eksploatowanym oleju.

7. Podsumowanie

I. Badania morfologii, składu chemicznego i fazowego depozytów (SEM, EDS, XRD)

Na podstawie przeprowadzonych badań mineralogicznych depozytów stwierdzono obecność anhydrytu (bezwodny siarczan wapnia). Jego obecność w nagarach z tłoków czy też układu wydechowego instalacji można wiązać z warunkami panującymi w komorze silnika i tworzeniem gazów spalinowych.

Ponieważ gips w temperaturze 120–250°C ulega dwustopniowej dehydratacji a następnie (około 330°C) przeobraża się polimorficznie w anhydryt, można przyjąć, że nie jest on pierwotnym składnikiem depozytów, lecz powstał w wyniku hydratacji anhydrytu po zaprzestaniu działania instalacji (w czasie postoju silnika lub po pobraniu próbek depozytów).

Krystobalit jest polimorficzną, wysokotemperaturową odmianą kwarcu. Przemiana polimorficzna rozpoczyna się w temperaturze powyżej 1320 K, (najintensywniej proces ten zachodzi w temperaturze 1470 – 1570 K). Krystobalit może też być jednym z końcowych produktów przeobrażeń termicznych glinokrzemianów np. kaolinitu). Zatem zakładając, że wraz z paliwem do komory spalania może wnikać pewna ilość substancji mineralnej, obecność tego składnika jest prawdopodobna.

W przypadku biogazu wytworzonego w bioreaktorze, jakim jest składowisko odpadów komunalnych mogą pojawić się w nim również lotne krzemoorganiczne związki chemiczne. W wyniku spalania biogazu, zawarty w nich krzem może łączyć się w gazach spalinowych z tlenem i innymi pierwiastkami tworząc m.in. substancje zarówno o strukturach amorficznych jak i krystalicznych. Widoczne podniesienie tła w początkowych zakresach dyfraktogramów uprawdopodobnia formowanie się substancji amorficznych.

Reasumując, na podstawie analizy reflektogramów (XRD) wszystkich depozytów zidentyfikowano występowanie krystalicznych faz mineralnych w postaci anhydrytu, gipsu i krystobalitu oraz innych nieustalonych faz amorficznych. W próbkach stwierdzono występowanie refleksów, których nie udało się przyporządkować żadnej z faz mineralnych. Poszczególne depozyty różniły się udziałami występujących w nich struktur fazowych. W depozycie oznaczonym jako 14K-5/9 pobranym z okolic zaworu wydechowego oraz próbce 11W pobranej z kanału wylotu spalin nie zidentyfikowano gipsu.

Wyniki badań składu chemicznego depozytu 9T1-1/17 w warstwach skrajnych wykazały istnienie różnic w morfologii powierzchni między warstwą spodnią przylegającą do tłoka i wierzchnią mającą styczność z komorą spalania. Strona spodnia wykazała o wiele mniejszą heterogeniczność topografii powierzchni niż wierzchnia, która tworzy różnego rodzaju formy przestrzenne. W większości badanych przypadków zaobserwowano formy nieregularne.

Skład chemiczny strony spodniej wskazywał na zdecydowany udział masowy przede wszystkim Si, S oraz Al. Proporcje wapnia i siarki wykazały zdecydowanie wyższą zawartość siarki, niż w siarczanach(VI) wapnia. Może to wskazywać na fakt, że w kontakcie z metalowymi elementami silnika siarka nie ulega wiązaniu z wapniem, bądź wiązanie to występuje jedynie w bardzo niewielkim stopniu. W przypadku strony wierzchniej skład masowy pierwiastków wskazuje na dominację wapnia przy względnie dużym udziale siarki wskazującym na możliwość występowania anhydrytu lub gipsu.

Najsilniejsze dysproporcje składu pierwiastkowego między stronami próbki stwierdzono w zakresie występowania Ca i Al. Stwierdzono również, obecność fosforu i magnezu, ale tylko po stronie spodniej. Natomiast udział żelaza i cynku odnotowano tylko na stronie wierzchniej. Wystąpiły również dysproporcje w ilości krzemu przeważającego w warstwie spodniej w stosunku do wierzchniej. Zróżnicowanie składu chemicznego warstw skrajnych depozytu i obecność aluminium tylko po stronie spodniej może wskazywać, że pochodzi on ze stopu, z którego został wykonany tłok silnika.

Na podstawie przeprowadzonej mikroanalizy rentgenowskiej przekrojów poprzecznych depozytów (9T1-1/17, 13T3-2/29, 12T4-3/5, 10T2-4/7, 14K-5/9) stwierdzono, że we wszystkich badanych przekrojach udziały masowe krzemu były wyższe w otoczeniu warstw spodnich z trendem spadkowym do wierzchnich, wykazując fluktuacje o różnym stopniu nasilenia. We wszystkich badanych przekrojach udziały masowe siarki i wapnia były niższe w otoczeniu warstw spodnich z trendem wzrostowym do wierzchnich, wykazując fluktuacje o różnym stopniu nasilenia.

W badanych punktach przekrojów (z wyjątkiem kilku w 14K-5/9 i 13T3-2/29) stwierdzono zbieżność tendencji udziałów wapnia i siarki pomimo ich ilościowych różnic w poszczególnych punktach. W przypadku krzemu odwrotnie, w punktach wzrostu udziałów tego pierwiastka spadają udziały wapnia i siarki.

Nie stwierdzono jednoznacznych relacji między pierwiastkami metalicznymi a krzemem z wyjątkiem 9T1-1/17, gdzie wystąpiła korelacja dodatnia z glinem.

W przypadku 14K-5/9 stwierdzono bardzo silne zależności korelacyjne dodatnie wapnia i ujemne antymonu względem siarki.

Reasumując, mikroanaliza składu chemicznego (EDS) powierzchni skrośnych wszystkich badanych próbek depozytów wykazała zróżnicowanie składu pierwiastkowego na powierzchniach przekrojów oraz obecność warstw, które również nie stanowią jednolitych chemicznie struktur. Pomiędzy warstwami, można zauważyć granice podziału, aczkolwiek nie są one zbyt wyraźne. Warstwy zawierają różnej wielkości obszary o zróżnicowanym składzie chemicznym i zauważalnych poziomach szarości. Różnią się przede wszystkim zawartością dominujących pierwiastków: krzemu, siarki i wapnia, a w jednej próbce antymonu pochodzącego najprawdopodobniej, podobnie jak Ca z oleju silnikowego. Morfologia powierzchni zgładów depozytów wykazuje słabe uwarstwienie (oprócz 14K-5/9). Warstwy nie są wyraźnie oddzielone, przenikają się wzajemnie na różne głębokości. Zawierają wtrącenia o zróżnicowanej wielkości, zazwyczaj z materiału osnowy. Na niejednolite uwarstwienie depozytów mogą wpływać zmienne warunki pracy silnika, które oddziałują na nierównomierne formowanie się warstw. Na charakterystykę i środowisko eksploatacji maszyny wpływać może również wiele różnych czynników m.in. skład oleju silnikowego, interwały jego wymiany i uzupełniania, stadium pracy silnika, zakres i częstość remontów oraz sposób wykonywania serwisów silnika, a także skład chemiczny paliwa. Należałoby również rozważyć możliwość odrywania się istniejących już śladowych fragmentów depozytów i ich implementowania do narastających warstw. Brak izotropii uwarstwienia depozytów może stanowić przesłankę do dalszych badań.

Badania mikroanalizy rentgenowskiej wzdłuż linii przekrojów poprzecznych depozytów (9T1-1/17, 13T3-2/29, 12T4-3/5, 10T2-4/7, 14K-5/9) wykazały, że we wszystkich badanych próbkach zawartość krzemu począwszy od styku warstwy spodniej z metalem wyraźnie obniża się wraz z czasem narastania depozytu. Warstwa wierzchnia zawiera już tylko niewielkie ilości tego pierwiastka względem warstwy spodniej. Z kolei wykresy linii siarki i wapnia mają tendencję wzrostową względem czasu eksploatacji urządzenia.

Pomimo heterogeniczności struktury chemicznej depozytów, na linii skanowania składu chemicznego, pierwiastki inne niż dominujące rozkładają się relatywnie równomiernie, uwzględniając mniejsze lub większe fluktuacje ich stężeń w depozycie.
W przypadku depozytu oznaczonego jako 14K-5/9 zaobserwowano ścisłą zbieżność konfiguracji linii mikroanalizy wapnia, siarki i antymonu. Linie wykresów tych pierwiastków prawie w całym zakresie pokrywają się. Pochodzenie antymonu w badanym depozycie może być związane z zastosowania tego metalu w stopach łożyskowych, jak również z obecności w oleju silnikowym, do którego mógł zostać wprowadzony jako wielofunkcyjny dodatek uszlachetniający. Wielofunkcyjnym dodatkiem uszlachetniającym w oleju silnikowym jest również wapń. Alkiloarylosulfoniany metali, w tym także wapnia, wprowadzane są do pakietu składników oleju ze względu na ich właściwości myjące, przeciwkorozyjne, neutralizujące kwaśne produkty spalania oraz przeciwzużyciowe .
Uwzględniając brak jednolitych struktur warstwowych depozytów nie można jednoznacznie wnioskować o jakichkolwiek relacjach krzemu z metalami. Depozyty zawierają warstwy z wtrąceniami metalicznymi i niemetalicznymi, w których mogą skupiać się pierwiastki w różnych proporcjach.

II. Badania relacji stężenia krzemu i innych parametrów stanu oleju silnikowego

Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że wartości współczynników korelacji parametrów stanu oleju silnikowego i czasu jego pracy wskazują, iż w silnikach napędzanych ***gazem wysypiskowym***, najsilniejsze dodatnie liniowe zależności (bardzo silne i dość silne) łączą czas eksploatacji oleju ze stężeniem w nim krzemu.
Wartości współczynników korelacji parametrów stanu oleju silnikowego i czasu jego pracy w badanych okresach wskazują, że w silnikach napędzanych ***gazem wysypiskowym***, występują zależności o rożnej sile związków korelacyjnych od bardzo silnych poprzez dość silne i umiarkowane do słabych. W silnikach napędzanych ***gazem ziemnym***, występują istotne statystycznie zależności korelacyjne tylko na poziomie bardzo silnym i dość silnym. Kierunki korelacji parametrów stanu oleju świadczą o procesach degradacyjnych oleju, co jest zjawiskiem naturalnym.
Wartości współczynników korelacji chloru zawartego w oleju i czasu jego pracy wskazują, że w silnikach napędzanych ***gazem wysypiskowym***, występują słabe lub nie występują w ogóle istotne statystycznie zależności.
Wartości współczynników korelacji pierwiastków metalicznych i czasu pracy oleju wskazują, że w silnikach napędzanych ***gazem wysypiskowym***, występują umiarkowane i słabe lub nie istnieją istotne statystycznie zależności korelacyjne. W silnikach napędzanych ***gazem ziemnym***, w ogóle nie występują istotne statystycznie zależności korelacyjne krzemu z metalami.
Wartości współczynników korelacji czasu eksploatacji oleju i koncentracji Si w badanych okresach wskazują że, w silnikach napędzanych ***gazem ziemnym*** nie występują istotne statystycznie zależności korelacyjne
Wartości współczynników korelacji parametrów stanu oleju silnikowego i krzemu wskazują że, w silnikach napędzanych ***gazem wysypiskowym***, występują zależności o rożnej sile związków korelacyjnych, (podobnie jak z czasem pracy oleju) od bardzo silnych do słabych. Kierunki korelacji parametrów stanu oleju świadczyć mogą o procesach degradacyjnych oleju, ale niekoniecznie należy łączyć je z obecnością krzemu (z uwagi na relacje z czasem pracy oleju).
Wartości współczynników korelacji pierwiastków metalicznych i krzemu wskazują, że w silnikach napędzanych ***gazem wysypiskowym***, występują dość silne, umiarkowane, słabe lub nie istnieją istotne statystycznie zależności korelacyjne. W silnikach napędzanych ***gazem***

ziemnym, w ogóle nie występują istotne statystycznie zależności korelacyjne kontaminantów z krzemem.
Wartości współczynników korelacji czasu pracy silnika względem koncentracji krzemu wskazują że, w silnikach napędzanych ***gazem wysypiskowym***, występuje jedna ujemna dość silna istotna statystycznie zależność korelacyjna - SC CHP(B). W silnikach napędzanych ***gazem ziemnym***, nie występują istotne statystycznie zależności korelacyjne. W przypadku silników jednostek CHP napędzanych ***gazem wysypiskowym***, ujemne liniowe korelacje mogą świadczyć o zmieniającym się składzie paliwa, lub częstszych wymianach oleju.
Z uwagi na dość dużą zmienność struktur depozytów, które nie narastają równomiernie we wszystkich kierunkach na całej powierzchni czołowej tłoka czy głowicy, nie udało się ustalić związku między ich składem chemicznym (budową mineralogiczną) oraz parametrami fizykochemicznymi oleju silnikowego.
Reasumując, podczas analizy przebiegu zmian w czasie wybranych parametrów stanu oleju silnikowego i kontaminantow, odnotowano, że w dużej mierze ich relacje z krzemem pokrywają się z oczekiwanymi względem przytoczonych w niniejszej pracy danych literaturowych. W badanych zakresach czasu pracy silników spalających gaz wysypiskowy stwierdzono w większości przypadków ścisłą zależność czasu eksploatacji oleju z koncentracją w nim krzemu. Świadczyć mogą o tym średnie zmiany stężenia tego pierwiastka. Odnotowano przy tym relatywnie niewielki wpływ krzemu na stan oleju w silnikach zasilanych gazem wysypiskowym w porównaniu do urządzeń zasilanych gazem ziemnym. W silnikach tych jednostek kogeneracyjych, również przebiegały procesy degradacyjne oleju, choć może z mniejszą intensywnością.

8. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań morfologii powierzchni i przekrojów depozytów oraz ich struktury mineralogicznej a także wykonanych analiz relacji stężenia krzemu i innych parametrów stanu oleju silnikowego, w tym kontaminantów, można wyciągnąć następujące wnioski

1. Uwzględniając pierwiastki dominujące, można przedstawić pogląd, że w początkowym okresie eksploatacji silnika wytworzone w komorze spalania z reakcji metylosiloxanów związki krzemu (krzemionka, krzemiany) łatwiej osadzają się na metalicznych elementach silnika, niż anhydryty (siarczany wapnia). Zmianie ulega gradient temperatury. Lepsze warunki odprowadzania ciepła umożliwiają zarówno amorficznym i krystalicznym związkom krzemu większą skłonność deponowania się na chłodniejszych względem centrum komory spalania elementach. W trakcie pracy silnika osadzone wcześniej struktury krzemowe zmieniają warunki odprowadzania ciepła z komory spalania, co stwarza lepsze możliwości osadzania się siarczanom wapnia. Procesy z udziałem związków krzemu, siarki i wapnia przebiegają równolegle nakładając się wzajemnie z różnymi stopniami intensywności tworząc depozyty o niejednorodnym składzie chemicznym.

2. Z analizy reflektogramów depozytów wynika, że oprócz zidentyfikowanych krystalicznych faz mineralnych w postaci anhydrytu, gipsu i krystobalitu stwierdzono występowanie innych nieustalonych faz amorficznych i prawdopodobnie krystalicznych. Biorąc pod uwagę ich możliwy wpływ na degradację oleju jak również eksploatację silnika należałoby kontynuować badania w celu zidentyfikowania nieustalonych struktur mineralnych.

3. Z uwagi na względnie dużą zmienność struktur depozytów, które nie narastają równomiernie we wszystkich kierunkach na całej powierzchni czołowej tłoka czy głowicy, nie udało się ustalić związku między ich składem chemicznym, morfologią oraz parametrami fizykochemicznymi oleju silnikowego.

4. W celu zapewnienia długotrwałej funkcjonalności silników i utrzymania ich dobrej kondycji, niezbędny jest odpowiedni serwis konserwacyjny, który pochłaniać może relatywnie znaczące dla całości inwestycji środki finansowe. W rozpatrywanych przypadkach słabe oddziaływanie krzemu na procesy degradacyjne oleju, świadczyć może o należytym monitoringu i profilaktyce działań serwisu odpowiednio nadzorującego pracę instalacji kogeneracyjnej. Nie mniej, warto rozważyć zasadność poszerzenia interwałów między wymianami oleju, uwzględniając zminimalizowanie dynamiki narastania depozytów, w szczególności zawierających twardsze komponenty bazujące na związkach krzemu.

5. W celu ograniczenia wzrostu depozytów twardych z dominującą zawartością związków krzemu, należy rozważyć pogląd o zastosowaniu właściwie dobranych dodatków uszlachetniających oleju odpowiednich w różnych stadiach pracy silników. W początkowym okresie pracy maszyny olej mógłby zawierać większe stężenia związków wapnia, co miałoby skutkować hamowaniem odkładania tych bardziej niepożądanych dla silnika osadów. Przedstawiony pogląd może stanowić przesłankę do dalszych badań.

6. Mikroanaliza składu chemicznego depozytów wykazała m.in. obecność fosforu. Pierwiastek ten, może występować jako dodatek uszlachetniający, ale jego udział tylko w warstwie spodniej wymaga rozpoznania. Wskazane jest wyjaśnienie zawartości fosforu w depozycie, gdyż może on również wnikać w związkach do gazu wysypiskowego, i jako np. fosforowodór (fosforiak) wykazuje wyjątkową toksyczność. Uwzględniając powyższe, należy rozważyć zasadność monitorowania zawartości lotnych związków fosforu w biogazie.

7. W celu ograniczenia zużycia olejów silnikowych w silnikach napędzanych biogazem wysypiskowym należy rozważyć wprowadzanie do bazy jako dodatków uszlachetniających innych związków o zbliżonym działaniu do wapnia np. związków potasu. Przedstawiony pogląd może stanowić również przesłankę do dalszych badań.

9. Bibliografia

[1] Tower S., Tower P.: *Guaranteed Removal of Siloxanes From Landfill and Digester.* Applied Filter Technology, Snohomish, WA USA, 13.07 2007. http://www.appliedfilter.com/ (dostęp: 11.11.2010).

[2] *Guidance on gas treatment technologies for landfill gas engines.* Environment Agency, 2004, s. 14, 15.

[3] Carey V., Tellier K., Delafargue G., Squirrell D.: *Product Development and Test Program For Aggressive Gas Engines.* Mobil Industrial Lubricants, 2011, s. 2, 3.

[4] Deublein D., Steinhauser A.: *Biogas from Waste and Renewable Resources*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA. Weinheim 2008.

[5] Zamorska-Wojdyła D., Gaj K., Hołtra A., Sitarska M.: *Quality Evaluation Of Biogas And Selected Methods Of Its Analysis*. Ecological Chemistry And Engineering (Ecol Chem Eng S.) 19(1), 2012, s. 77-87.

[6] Chvatal D.: Technical Instruction No. 1000-0300, Fuel gas quality, GE Jenbacher, 08.2005.

[7] Schweigkofler M., Niessner R.: *Removal of siloxanes in biogases*. Elsevier, Journal of Hazardous Materials B83, 2001, s. 1834-196.

[8] *Guidance on gas treatment technologies for landfill gas engines*. Environment Agency 2010, s. 14, 16.

[9] Birkholz M.: *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim 2006.

[10] Halliday D., Resnick R.: *Fizyka*. Tom 2. PWN. Warszawa 1994.

[11] Fultz B., Howe J.: *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials. Chapter 1, Diffraction and the X-Ray Powder Diffractometer.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013.

[12] Bolewski A., Manecki A. *Mineralogia szczegółowa*. Wydawnictwo Polska Agencja Ekologiczna. Warszawa 1993.

[13] Langier-Kuźniarowa Anna: *Termogramy minerałów ilastych*. Wydawnictwo Geologiczne. Warszawa 1967.

[14] Szymański A.: *Mineralogia techniczna.* PWN, Warszawa 1997.

[15] Statystyka – zadania z rozwiązaniami. http://www.statystyka-zadania.pl/wspolczynnik-korelacji-liniowej-pearsona (2.09.2016)