



Problemy separacji wody z oleju napędowego

WIOLETTA GÓRSKA-WŁODARCZYK

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Inżynierii Mechanicznej,
ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, wioletta.gorskawlodarczyk@wat.edu.pl

Streszczenie. W opracowaniu przedstawiono wpływ wody na jakość oleju napędowego, w tym oddziaływania chemiczne zachodzące pod wpływem jej obecności w paliwie. Dokonano analizy zagadnień oczyszczania oleju napędowego z wody (tj. jej separacji z paliw) przy obecnie stosowanych materiałach filtracyjnych. Zaprezentowano możliwości poprawy efektywności procesu usuwania zanieczyszczenia wodą poprzez zastosowanie filtrów z materiałów grafenowych — na podstawie badań wykonanych wcześniej dla innych rodzajów paliw. Dodatkowo wskazano właściwości bakteriobójcze związków grafenu, które wskazują na możliwości zwalczania skażenia mikrobiologicznego paliw pojawiającego się w obecności wody.

Słowa kluczowe: olej napędowy, separacja wody, filtry grafenowe, filtracja paliwa

DOI: 10.5604/01.3001.0015.3624

1. Wprowadzenie

W wyniku dążenia branży paliwowej do zrównoważonego rozwoju, wysokiej czystości i wydajności kompozycja dzisiejszych olejów napędowych jest coraz bardziej złożona i zawiera znaczne ilości dodatków (substancje uszlachetniające dodane do paliw w niewielkich ilościach powodujące poprawę parametrów użytkowych). Taka różnorodność jest powodem powstawania całkowicie nowych zjawisk występujących przy zmianie składu paliwa. Należy je wziąć pod uwagę, aby utrzymać jakość paliw na założonym poziomie w okresie wytwarzania, dystrybucji oraz użytkowania. W szczególności paliwa zawierające biodiesel (estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych) wytwarzany z olejów roślinnych, a także z odpadowych olejów

i tłuszczów zwierzęcych stwarzają wyzwania w skutecznym oddzielaniu wody z powodu niskiego napięcia międzyfazowego (*interfacial tension* — IFT) i zdolności tego paliwa do mieszania się z wodą [1].

Olej napędowy, na swej drodze z miejsca produkcji (rafinerii) do miejsca docelowego (użytkownika końcowego), może być transportowany systemem rurociągów, cysternami kolejowymi i autocysternami, jak również drogą wodną (np. w handlu międzypaństwowym). W procesie dystrybucji paliwa dodatkowo podlegają częstym przeładunkom oraz przechowuje się je w zbiornikach (zarówno naziemnych, jak i podziemnych), gdzie są wystawione na działanie atmosfery (wilgotnego powietrza), co przy dobowych zmianach temperatury może powodować kondensację pary wodnej i skutkować zwiększeniem jej zawartości, co w zależności od skali zjawiska w wymierny sposób może obniżyć jakość paliwa [2].

Ponadnormatywna zawartość wody w oleju napędowym ($>> 200$ ppm) przyspiesza jego degradację i obniża sprawność spalania, co powoduje wzrost emisji do otoczenia węglowodorów i tlenku węgla [3], stanowi istotną przeszkodę w uzyskaniu najlepszych osiągnięć, a także może powodować korozję i obniżenie trwałości elementów silnika [2]. Poza oczywistymi aspektami ekologicznymi i ekonomicznymi wynikającymi z powstawania toksycznych produktów spalania, podwyższona zawartość wody może również powodować zatykanie filtra paliwa, gromadzenie się osadów we wtryskiwaczu, a nawet rozwój bakterii w pokładowych i dużych magazynowych zbiornikach paliwa [4].

Celem artykułu jest omówienie wpływu wody na działanie filtrów paliwa oraz przedstawienie nowych materiałów filtracyjnych, które mogą wyznaczyć kierunek w separacji niepożądanych zanieczyszczeń z oleju napędowego.

2. Oddziaływanie wody w filtracji oleju napędowego

Zatykające się filtry paliwowe stosowane w dystrybutorach stacji paliw czy też w przemyśle motoryzacyjnym nie są zjawiskiem niezwykłym; proces zatykania następuje poprzez wychwytywanie zanieczyszczeń, a tym samym spełniają one funkcję, do której zostały przeznaczone. Jednak proces szybkiego zatykania się filtrów paliwowych jest rzadko, jeśli w ogóle, powodowany przez duże stężenie typowych mechanicznych zanieczyszczeń [5]. Wyjątek stanowi zły stan paliwowych układów przesyłowych lub dystrybucyjnych, które mogą czasami przenosić ogromne obciążenie twardych zanieczyszczeń stałych (np. produkty korozji, pozostałości pomontażowe). Szybkie zatykanie się filtra jest prawie zawsze spowodowane znacznym wzrostem zawartości cząstek stałych o wielkości poniżej $4\text{ }\mu\text{m}$, związanym z problemami chemicznymi paliwa (reakcje chemiczne zmieniające skład lub parametry fizykochemiczne) lub warunkami środowiskowymi jego przechowywania [5].

Jako przykład wpływu warunków środowiskowych można podać olej napędowy „pracujący” w niskich temperaturach — wraz z obniżeniem temperatury i osiągnięciem punktu zmętnienia w paliwie wytrącają się widoczne stałe woski (100-300 μm). W temperaturze zbliżonej, ale powyżej tego punktu woski zaczynają się formować, nie powodując widocznego zmętnienia paliwa. Transport olejów napędowych w stanie, w którym woski (wyższe węglowodory nasycone) zaczynają się formować, mimo braku widocznego nieuzbrojonym okiem zmętnienia, może skutkować zatykaniem się wysokowydajnych filtrów paliwa, co w konsekwencji może utrudnić transfer paliwa, a nawet spowodować unieruchomienie sprzętu [5]. Ochronę przed tego rodzaju zjawiskiem zapewniają dodatki poprawiające właściwości niskotemperaturowe, jednak aby uzyskać optymalną skuteczność, muszą być wstępnie odpowiednio zmieszane z ciepłym paliwem, w przeciwnym razie mogą pozostać nierozpuszczone i blokować filtry. Przy prawidłowym stosowaniu dodatki pozwalają zachować płynność paliwa przy niskich temperaturach otoczenia [5].

Z chemicznego punktu widzenia najczęściej na filtrach można znaleźć produkty starzenia się paliw (w tym powstające w reakcji z wodą), do których można zaliczyć m.in.:

- produkty hydrolizy dodatków antypiennych (na bazie związków krzemu), których rozpad może skutkować zwiększonym pienieniem oleju napędowego;
- aminokarboksylany powstające z organicznego dodatku aminowego do paliwa (chemia na bazie azotu), wody i popularnego dodatku będącego inhibitorem korozji;
- karboksylany metali powstające z soli metali, wody o niskim pH i dodatku inhibitora korozji, a objawiające się ogromnym wzrostem zawartości bardzo drobnych cząstek (mniejszych niż 4 μm);
- glicerynę i inne produkty uboczne produkcji biodiesla (monoacyloglicerole, glukozydy steroli roślinnych), które mogą tworzyć ciała stałe i zatykać filtry, gdy wzrasta zawartość wody w paliwie i/lub paliwo się ochładza [5].

Powstałe substancje powodują znacznie szybsze blokowanie filtra, a ich obecność jest konsekwencją obecności wody, z którą paliwo ma kontakt — stopień degradacji uzależniony jest od składu chemicznego paliwa oraz zawartości wody. Czynnikiem umożliwiającym kontrolę wspomnianego procesu starzenia (zapobieganie niepożądanym reakcjom chemicznym) jest jak najszybsze doprowadzenie zawartości wody w układzie do wartości normatywnych.

Filtry klasyczne

Usuwanie (separacja) wody z oleju napędowego odbywa się za pomocą filtra. Paliwo przepływa w nim przez materiał filtrujący, którego wydajność zależy od właściwości emulsji (wielkość kropelek wody, stężenie wody, napięcie międzyfazowe (IFT) itp.), właściwości mediów filtracyjnych (rozmiar porów, zwilżalność, struktura wielowarstwowa itp.), a także warunków pracy (prędkość czołowa, temperatura itp.) [1].

Do procesu filtracji różnych cieczy, w tym paliw, szeroko stosowane są materiały z włókniny filtracyjnej. Włókniny (o strukturze grubego papieru) są silnie porowate i składają się z kierunkowo lub losowo ułożonych włókien, które w zależności od średnicy mogą zapewnić dużą powierzchnię stałą do wychwytywania zanieczyszczeń ze strumienia płynu (np. w postaci plis). Jednym z atrakcyjnych aspektów włókien jest zdolność do modyfikowania ich struktury podczas wytwarzania, w celu modulowania porowatości, wymiarów włókien, orientacji włókien, rozkładu rozmiaru porów i wewnętrznej przepuszczalności. Włókniny stosowane jako materiały barierowe w filtrach wstępnych mają zwykle wyższą porowatość niż wtórne tkaniny filtracyjne [6].

Filtry koalescencyjne a usuwanie wody

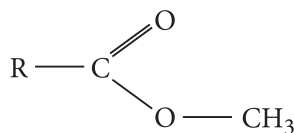
W nowoczesnych aplikacjach stosuje się zaawansowaną technologię filtracji zwaną filtracją koalescencyjną, która obejmuje wielowarstwowe media filtracyjne oraz wiele etapów filtracji i separacji w celu łączenia drobnych kropeł wody w większe, czego konsekwencją jest jej łatwiejsze usunięcie z paliwa [4].

Wspomniana zmiana składu paliwa wpływa na postać wody w oleju napędowym i przebieg procesu filtracji. Zgodnie z obowiązującymi wymaganiami jakościowymi obecnie dostępny jest olej napędowy o niskiej zawartości siarki (< 10 ppm m/m) [8]. W takim paliwie dla lepszej smarności stosowane są wyższe (w porównaniu do bazowego oleju napędowego) dawki dodatków zawierających surfaktanty, co prowadzi do zmniejszenia wielkości kropelek wody w paliwie i zwiększenia stabilności emulsji olej napędowy—woda [4]. Wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów kropeł wody zmniejsza się tendencja do ich osadzania na materiale filtrującym i łączenia w duże krople wody w celu sedymentacji grawitacyjnej na dnie filtrów [4]. Ponadto zwilżalność materiałów filtracyjnych, czyli decydujący czynnik wpływający na koalescencję kropelek wody, zmienia się, ponieważ surfaktanty z oleju napędowego adsorbują się na powierzchni mediów filtracyjnych, utrudniając naturalny proces separacji [3].

Środek koalescencyjny z włókniny w filtrze do oddzielania wody można uznać za serce filtra. Jego funkcją jest wychwytywanie kropelek wody o małej (w skali milimetrowej i mikronowej) średnicy z głównego strumienia paliwa i ułatwianie

ich koalescencji w celu utworzenia większych kropelek, które są łatwiejsze do oddzielenia przez czynnik barierowy filtra. Ta funkcjonalność może być trudna do utrzymania, jeśli zawartość wody w paliwie jest wysoka, a kropelki wody są albo bardzo małe, albo stabilizowane w paliwie w postaci emulsji. Wspomniana właściwość dotyczy coraz częściej oleju napędowego zawierającego biokomponenty. Częsteczki biodiesla mają budowę typu R-C-O, co czyni je amfifilowymi (posiadającymi jednocześnie właściwości hydrofilowe i hydrofobowe) i zdolnymi do wiązania wilgoci z otaczającego powietrza. Ich obecność zmniejsza napięcie międzyfazowe (IFT) wody i biodiesla w taki sam sposób jak środka powierzchniowo czynnego (surfaktantu). Obecność biodiesla skutkuje zatem wyższą zawartością wody i stabilizacją jej kropelek o znacznie mniejszej średnicy w porównaniu do tych obecnych w bazowym oleju napędowym. Ponadto obecność biodiesla może wpływać na napięcie powierzchniowe włókien w filtrze, co może potencjalnie niekorzystnie wpływać na działanie ośrodka koalescencyjnego [6].

Cząsteczka wody, ze względu na nierównomierny rozkład elektronów, jest cząsteczką polarną, w przeciwieństwie do cząsteczek związków tworzących olej napędowy. Stąd bazowy olej napędowy rozpuszcza się w wodzie bardzo nieznacznie — są to praktycznie dwie cieczki niemieszające się ze sobą (dopuszczalna zawartość wody maks. 200 mg/kg). Biodiesel jest bardziej higroskopijny niż bazowy olej napędowy i wykazuje powinowactwo z wodą ze względu na obecność estrów alkilowych i nienasyconą strukturę cząsteczkową — skutkuje to naturalną tendencją do utrzymywania się zwiększonej zawartości wody w paliwie (rys. 1).

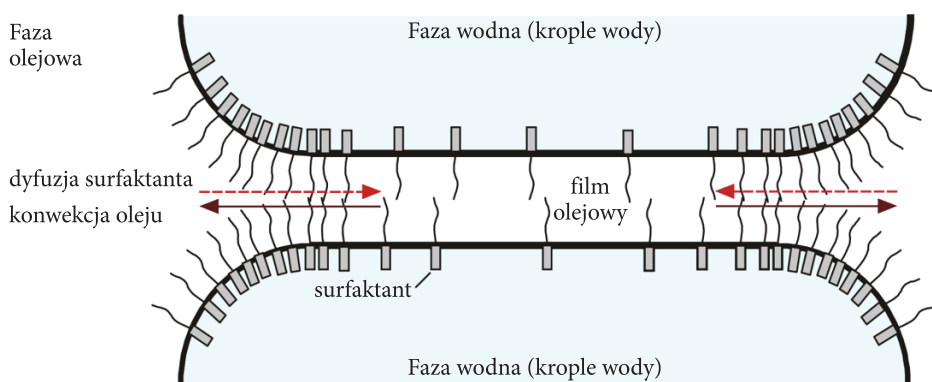


Rys. 1. Wzór chemiczny biodiesla (estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych),
R — grupy alkilowe wyższych kwasów tłuszczowych

Konsekwencją chemicznej budowy czystego biodiesla było ustanowienie wyższego progu dopuszczalnej zawartości wody (maks. 500 mg/kg). Według badań [6] zdolność czystego biodiesla do rozpuszczania wody może wynosić nawet więcej niż 1300 mg/kg (przy ciągłym kontakcie z wodą przez ponad 24 h [6]).

Wytworzone kropelki wody poruszające się w emulsji w miarę upływu czasu adsorbują na swej powierzchni cząsteczki środków powierzchniowo czynnych z paliwa. W następstwie zbliżania się dwóch kropelek do siebie warstwa fazy paliwowej między nimi staje się cieńsza, czego konsekwencją jest obniżenie w niej zawartości środka powierzchniowo czynnego. W obszarze tym dostępnych jest więc mniej cząsteczek środka powierzchniowo czynnego, które mogą być

adsorbowane przez kropelki — w porównaniu z jego zawartością w masie paliwa. W konsekwencji napięcie międzyfazowe (IFT) kropli w obszarze sąsiadującym z filmem paliwa lokalnie wzrasta, podczas gdy reszta jej powierzchni charakteryzuje się niższym napięciem powierzchniowym. Ta nierównowaga na powierzchni kropelek tworzy gradient napięcia powierzchniowego (najwyższy jest tam, gdzie warstwa jest najcieńsza), co powoduje ruch otaczającej cieczy (paliwa) zawierającej więcej cząsteczek środka powierzchniowo czynnego w kierunku cienkiego filmu paliwa pomiędzy dwiema kroplami. Zjawisko to znane jako efekt Gibbsa-Marangoniego powoduje, że surfaktanty są przenoszone w obszar pomiędzy dwiema kroplami, co skutkuje wytworzeniem odporności kropelek na koalescencję [6, 7].



Rys. 2. Efekt Gibbsa-Marangoniego [7]

Kiedy zdyspergowane kropelki osiągają stan ustalony, w którym są otoczone przez środki powierzchniowo czynne, poruszając się w strumieniu paliwa, oddziałują również na siebie nawzajem. Ze względu na stabilizację elektrostatyczną lub steryczną zderzenie między kropelkami może zapoczątkować drenaż i przerwanie filmu paliwowego [6, 7].

Jednak warunki równowagi rządzące oddziaływaniem surfaktantu z powierzchnią kropelek mogą być zaburzone, czego efektem jest koalescencja pod wpływem sił van der Waalsa i gradientu napięcia powierzchniowego. Spadek stężenia środka powierzchniowo czynnego na kropli o kształcie asferycznym jest najbardziej prawdopodobny, gdy kropelka oddziałuje z inną powierzchnią, taką jak włókno w filtrze lub w rzeczywistości inną kroplą. Gdy to nastąpi, pojawia się gradient napięcia międzyfazowego i lokalnie (na określonym obszarze powierzchni, na którym brakuje środka powierzchniowo czynnego) występuje zmiana wartości napięcia powierzchniowego wody. Dlatego zdyspergowana kropelka będzie mniej stabilna w emulsji i bardziej gotowa do zainicjowania koalescencji [6, 7].

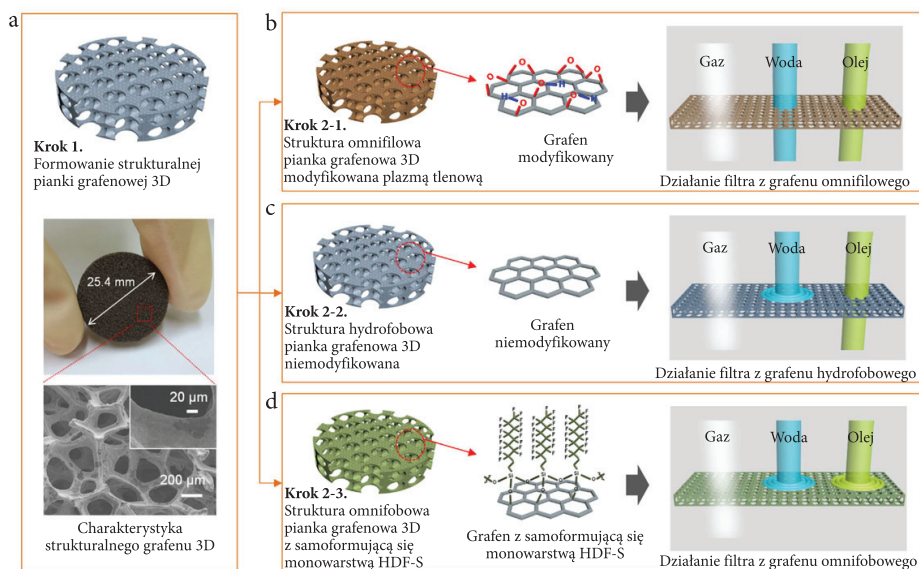
Oddzielanie wody zdyspergowanej z oleju napędowego zawierającego środki powierzchniowo czynne, jak również zawierającego biodiesel, w procesie sedymentacji naturalnej (grawitacyjnej) jest silnie ograniczone. Kropelki o małych rozmiarach charakteryzują się niską prędkością osiadania, w związku z czym do zwiększenia aglomeracji i zapewnienia ciągłego oddzielania zemulgowanej wody od paliwa wymagane są separatory wody z paliwa wykorzystujące przegrody i koalescencyjne materiały włókninowe. Środek koalescencyjny ma na celu zwiększenie szybkości i skali tworzenia się aglomeratów, co prowadzi do tworzenia się większych kropelek, które następnie można łatwiej usunąć za pomocą siatki barierowej [6].

3. Nowe materiały filtracyjne

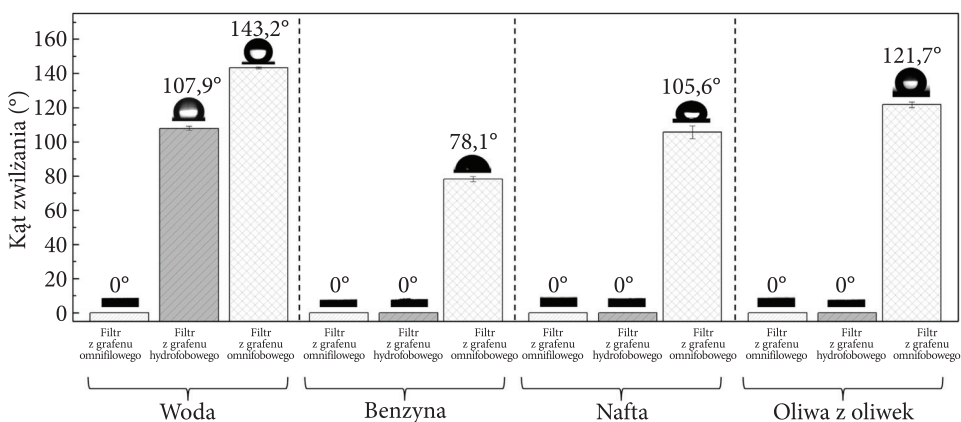
Wszelkie działania polegające na uniemożliwieniu lub ograniczeniu kontaktu paliw z wodą należy traktować jako niezbędną profilaktykę. W ten sposób można wyeliminować pierwotne przyczyny zachodzenia niepożądanych reakcji chemicznych, a co za tym idzie wydzielanie się substancji, które mogą wpłynąć na szybsze blokowanie się filtrów. Ze względu na ograniczoną możliwość sterylizacji i hermetyzacji procesów wytwórczo-transportowych konieczne jest także opracowanie jak najbardziej wydajnych wtórnych rozwiązań oczyszczania paliw z wody (na każdym etapie kontaktu) — rozważenie nowego podejścia do materiałów filtracyjnych.

Jedną z bardziej obiecujących metod jest zastosowanie grafenu jako materiału filtracyjnego — co pokazało badanie przytaczane w literaturze branżowej [9]. Wykorzystano w nim trójwymiarowe struktury grafenowe do selektywnego filtrowania m.in. gazu, wody i produktów olejowych. W tym celu przygotowano trzy formy pianek grafenowych, dostosowując ich hydrofobowość poprzez obróbkę powierzchniową (tj. grafen bez modyfikacji powierzchni; z powierzchnią poddaną obróbce plazmą lub powierzchnią pokrytą monowarstwą).

Schematy trzech różnych typów pianek grafenowych (na membranach niklowych) stosowanych w doświadczeniu jako filtry selektywne przedstawiono na rysunku 3. Diagramy te pokazują omnifilową piankę grafenową otrzymaną przez obróbkę powierzchniową plazmą (O_2), hydrofobową piankę grafenową (bez modyfikacji) i piankę omnifobową z narastającą monowarstwą — (heptadekafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecylo) trichlorosilanem (HDF-S). W postaci zsyntetyzowanej grafen strukturalny 3D (*pristine graphen*) jest hydrofobowy, ale obróbka plazmą generuje defekty na jego powierzchni, czyniąc go omnifilnym (nieodpychającym wody i olejów). W przypadku struktury omnifobowej (odpychającej zarówno wodę, jak i oleje) grupy hydroksylowe ($-OH$) na powierzchni grafenu i grupa aktywna (trichlorosilan — $SiCl_3$) HDF-S tworzą wiązania kowalencyjne, z których budowana jest silna sieć siloksanowa. Te trzy różne rodzaje pianki grafenowej umożliwiają selektywne filtrowanie gazów i/lub cieczy.



Rys. 3. Ilustracja trzech różnych typów grafenu bez zastosowania (z zastosowaniem) obróbki powierzchniowej i ich właściwości selektywnego filtrowania: a — zdjęcie trójwymiarowej strukturalnej pianki grafenowej o średnicy 25,4 mm, b-d — obraz FE-SEM (mikroskop skaningowy wyposażony w katodę z emisją połączoną) pianki grafenowej o średniej średnicy porów 150-200 μm [9]

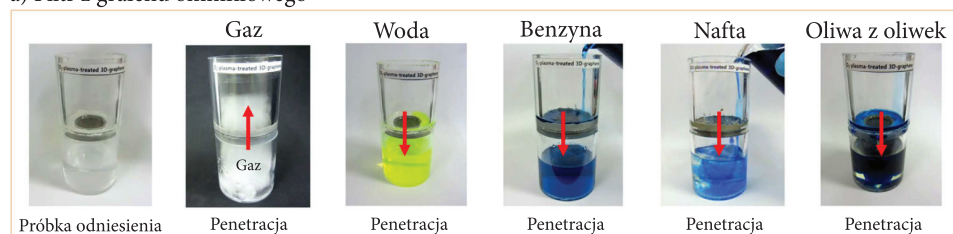


Rys. 4. Właściwości zwilżania filtrów omnifilowych (pianka grafenowa poddana obróbce plazmą O_2), hydrofobowych (niemodyfikowana pianka grafenowa) i omnifobowych (pianka grafenowa pokryta monowarstwą HDF-S) do różnych cieczy [9]

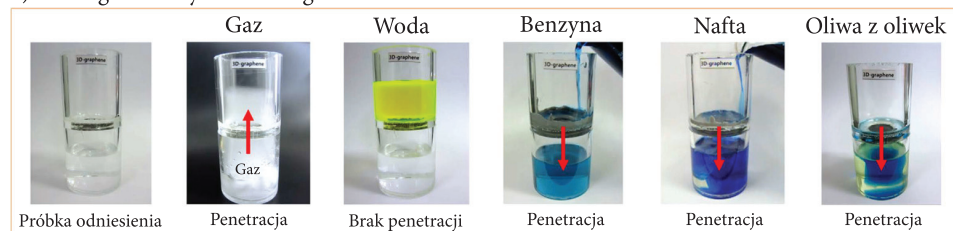
Właściwości zwilżania trzech trójwymiarowych struktur grafenowych (poddanych obróbce plazmą O_2 , niemodyfikowanej i z monowarstwą HDF-S) w stosunku do wody, benzyny, nafty i oliwy z oliwek przedstawiono na rysunku 4. Wartość średnią i odchylenie standardowe obliczono z pięciu pomiarów wykonanych dla każdej próbki. Biorąc pod uwagę struktury i wyniki zwilżalności, wskazuje się, że:

- kąt zwilżania wszystkich cieczy na piance grafenowej poddanej obróbce plazmą O_2 wynosi 0° , co wskazuje na właściwości omnifilne;
- kąt zwilżania na niemodyfikowanym grafenie wynosi $107,9 \pm 1,1^\circ$, co kontrastuje z 0° mierzonym dla benzyny, nafty i oliwy z oliwek. W związku z tym filtr jest hydrofobowy;
- grafen 3D pokryty monowarstwą HDF-S jest superhydrofobowy ($143,2 \pm 0,5^\circ$ kąt zwilżania wodą, $\sim 35^\circ$ wyższy niż zmierzony dla niemodyfikowanego grafenu), stanowi filtr omnifobiczny.

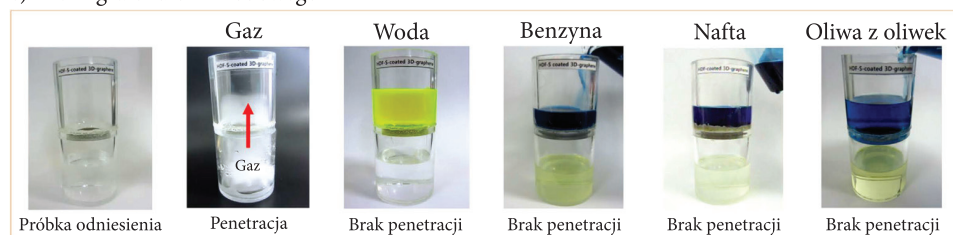
a) Filtr z grafenu omnifilowego



b) Filtr z grafenu hydrofobowego



c) Filtr z grafenu omnifobowego



Rys. 5. Możliwości przenikania gazu, wody, benzyny, nafty i oliwy z oliwek przez omnifilne, hydrofobowe i omnifobowe filtry grafenowe [9]

Skuteczność procesu separacji gazu/ wody/ substancji oleistych z użyciem omnifilnych, hydrofobowych i omnifobowych filtrów grafenowych została zbadana w warunkach doświadczalnych. Każdy z analizowanych filtrów 3D (w postaci pianki) został zamocowany między dwa elementy wykonane z polipropylenu (składające się w górnej części z lejka i w dolnej ze zlewki). Następnie wstrzyknięto czysty gaz, wodę i substancje oleiste zmieszane z barwnikiem w celu ułatwienia obserwacji w górnej części zestawu (lejka). Należy podkreślić, że podczas procesu filtrowania nie została zastosowana żadna siła zewnętrzna (rys. 5).

Zgodnie z powyższymi ilustracjami wnioski z eksperymentu są następujące:

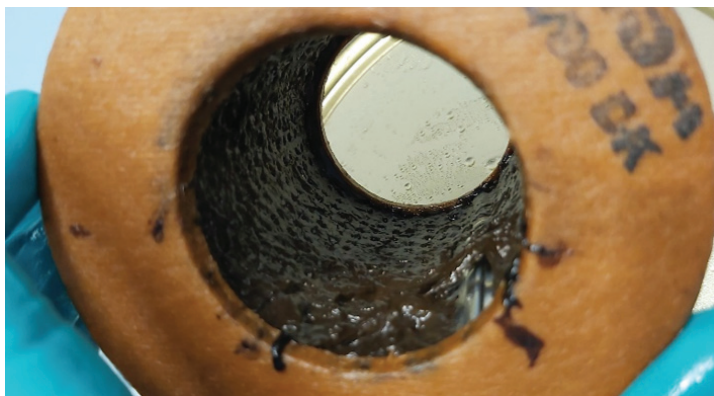
- pianka grafenowa omnifilowa nie stanowi bariery dla żadnego z mediów (gaz, woda i benzyna, nafta i oliwa z oliwek szybko przenikają przez filtr);
- pianka grafenowa hydrofobowa stanowi doskonały filtr pozwalający blokować wodę i jednocześnie przepuszczać benzynę, naftę i oliwę z oliwek;
- pianka grafenowa omnifobowa blokuje wszystkie płyny (wodę i oleje), nie stanowi bariery dla gazów.

Eksperyment przedstawia efekty filtrowania selektywnego — interakcji między rozpuszczalnikami a zmodyfikowanymi powierzchniami każdego filtra; przy czym czynniki wpływające na penetrację przez materiał filtracyjny, takie jak struktura pianki 3D, jej rozmiar i kształt porów oraz wewnętrzne właściwości rozpuszczalników, traktuje się jako efekt zbiorczy. Pozytywne wyniki sugerują podjęcie dalszych badań nad funkcjonalizacją powierzchni grafenu (nadawanie jej własności specyficznych dla danego zastosowania), która może być dostosowana do rozwiązywania konkretnych problemów związanych z separacją substancji z mieszanin, w szczególności obejmujących wodę zdyspergowaną w paliwach.

4. Mikrobiologia w oleju napędowym

Wiele różnych rodzajów mikroorganizmów może wykorzystywać olej napędowy zawierający biodiesel jako źródło pożywienia. Należą do nich różne gatunki bakterii i grzybów (obejmujące drożdże i pleśnie) — tlenowce (źródła wolnego tlenu niezbędne do rozwoju), beztlenowce bezwzględne (wzrost tylko przy całkowitym braku wolnego tlenu), jak również beztlenowce fakultatywne (wzrost zarówno przy dostępności tlenu, jak i jego braku). Podobnie jak inne formy życia drobnoustroje, by przetrwać, wymagają obecności wody. Gromadząca się w dolnych punktach zbiorników paliwowych woda może ulec zanieczyszczeniu mikrobiologicznemu. Aby uzmysłowić sobie, jak niewielkie ilości wody są wystarczające dla ich wzrostu, należy wiedzieć, że drobnoustroje te zwykle mają rozmiar od 0,5 do 3 μm , a zatem są na ogół mniejsze niż 1/1000 grubości typowego filmu wodnego. To wyjaśnia, dlaczego nawet małe plamy kondensacji na ścianach zbiornika są wystarczające do podtrzymania wzrostu.

Żywe organizmy znajdują się w powietrzu, a nawet w transportowanym paliwie, więc praktycznie niemożliwe jest utrzymanie pełnej sterylności układu paliwowego. Producenci z powodzeniem radzą sobie z zachowaniem jakości paliw poprzez stosowanie środków biobójczych (biocydów). Wymaga to jednak ciągłej kontroli skuteczności dozowania oraz odporności mikroorganizmów na stosowane substancje. Wystarczy niewielkie zaniechanie w utrzymaniu infrastruktury systemów paliwowych, aby doprowadzić do nieproporcjonalnych efektów skażenia mikrobiologicznego. Skutki działania mogą się różnić w zależności od rodzaju, objętości i masy mikroorganizmów obecnych w systemie. Najbardziej rozpowszechnionymi metabolitami wytwarzanymi przez społeczności drobnoustrojów są kwasy organiczne o niskiej masie cząsteczkowej. Co więcej, drobnoustroje żyjące w wodzie na dnie zbiornika zwykle wytwarzają cząsteczki podobne do detergentów (tj. biosurfaktanty). Te biosurfaktanty przyczyniają się do wytworzenia odwróconej emulsji wody w paliwie, wprowadzając ją do fazy paliwowej i ułatwiając drobnoustrojom dostęp do źródła pożywienia, jakimi są cząsteczki paliwa [10].



Rys. 6. Biomasa na filtrze paliwowym [własne]

Zdecydowana większość zanieczyszczeń mikrobiologicznych w układach paliwowych znajduje się w biofilmach (ścianki zbiornika, granica faz woda-paliwo). Biofilmy to złożone struktury lepkich, śluzowatych substancji polimerowych, które zapewniają siedlisko ochronne dla rozwoju mikroorganizmów. Ponadto są zazwyczaj w stanie dynamicznej stabilności, w którym masy komórek są usuwane, tworząc skupiska biomasy w miarę wytwarzania nowego biofilmu. Te skupiska mikroorganizmów lub kłaczki mogą zatykać filtry lub inne małe otwory w układzie paliwowym (rys. 6) [10].

Skuteczny proces usuwania wody z układów paliwowych może zmniejszyć zagrożenie związane ze skażeniem mikrobiologicznym [10].

Należy stwierdzić, że wspomniane powyżej materiały grafenowe stosowane do separacji wody z oleju napędowego mają jeszcze jedną zaletę, a mianowicie wykazują różnorodne właściwości bakteriobójcze. Dzięki swojej budowie grafen i jego pochodne posiadają silne właściwości antybakteryjne. Istnieje hipoteza, że do naruszenia integralności błony komórkowej, a co za tym idzie śmierci bakterii doprowadzono poprzez przerwanie łańcucha oddechowego w błonie mitochondrialnej komórki podczas bezpośredniego kontaktu z grafenem (na przewodniku miedzianym i półprzewodniku germanowym). Przerwanie łańcucha transportującego elektrony jest powodem szybkiego wyczerpania poziomu wewnątrzkomórkowego ATP (adenozynotrifosforan — nukleotyd jako główny nośnik energii w komórkach) i w konsekwencji śmierci komórki. Wyniki badań przeprowadzonych z użyciem różnych podłoży o zróżnicowanej zdolności przenoszenia ładunku sugerują, że w niszczeniu komórek drobnoustrojów nie uczestniczą reaktywne formy tlenu (ROS — *reactive oxygen species*). Niszczenie drobnoustrojów jest wynikiem oddziaływania elektronów łańcucha oddechowego komórki bakterii z grafenem, który jest bardzo dobrym akceptorem elektronów [11, 12].

Zrozumienie, w jaki sposób nanomateriały oddziałują z błonami komórkowymi mikroorganizmów wiąże się z ich cytotoksycznością. Grafen i nanoarkusze tlenku grafenu mogą powodować degradację wewnętrzną i zewnętrzną błony komórkowej i zmniejszać ich żywotność. Nanoarkusze grafenu mogą przenikać do błon komórkowych i usuwać z nich duże ilości fosfolipidów ze względu na silne interakcje dyspersyjne między cząsteczkami grafenu i lipidów. Ta destrukcyjna ekstrakcja oferuje nowy mechanizm molekularnej podstawy cytotoksyczności i działania przeciwbakteryjnego grafenu [13].

Pomimo wielu osiągnięć w dziedzinie badań antybakteryjnych dla większości materiałów na bazie grafenu stosuje się głównie szczep *Escherichia coli* w badaniach testowych [14], dlatego bardzo ważne jest zbadanie materiałów z innymi gatunkami patogennymi, aby wykazać szeroki zakres działania bakteriobójczego, co w przyszłości pozwoli na zastosowanie materiałów grafenowych do innych celów, np. paliw skażonych mikrobiologicznie. Wymaga to jednak dodatkowych badań dotyczących bakterii, drożdży i pleśni bytujących w paliwie, w celu potwierdzenia lub wykluczenia wpływu materiałów grafenowych na żywotność mikroorganizmów.

5. Podsumowanie

Coraz nowsze kompozycje olejów napędowych mogą stanowić wyzwanie dla procesów separacji wody, a tym samym zapewnienia odpowiedniej ochrony przed niekorzystnymi reakcjami, które mogą wpływać na jakość paliw. Konieczne jest zatem nowe podejście do procesów filtracji i ograniczenia kontaktu paliwa z wodą, na jak najwcześniejszym etapie.

Biorąc pod uwagę właściwości materiałów grafenowych i możliwości modyfikacji ich powierzchni, ich zastosowanie do układów paliwowych, w których obecna jest woda, jest bardzo obiecujące. Wyniki badań dostępne w literaturze (w tym przedstawione w artykule) wskazują na wysoki potencjał zastosowania komercyjnego tych materiałów. Łączą one możliwości udoskonalania procesu usuwania wody oraz wzmacniania efektu obecnie stosowanych środków biobójczych do zwalczania mikroorganizmów pojawiających się w paliwie.

Badania realizowane w ramach doktoratu wdrożeniowego i środków własnych autorki.

Artykuł wpłynął do redakcji 19.05.2021. Zatwierdzono do publikacji 15.07.2021.

Wioletta Górską-Włodarczyk <https://orcid.org/0000-0002-4308-1539>

LITERATURA

- [1] Parker Hannifin Corporation, Products and Custom Solutions. Fuel Filtration Systems, RSL7529 wersja L, 6, 2019.
- [2] BRETELL RUSS T., *Diesel Fuel Challenges and Nanofiber Media Filtration Solutions*, Cummins Filtration, 3, 2015.
- [3] QIANG SONG, JIAN KANG, MIN TANG AND YUN LIANG, *Separation of Water in Diesel Using Filter Media Containing Kapok Fibers*, Materials, 13, 11, 2020, 2667.
- [4] Donaldson Filtration Solution, Engine Liquid Filtration Guide for Medium & Heavy-duty Engines, Vehicles and Equipment, Catalog No. F110024 ENG 4/21, 2021.
- [5] Donaldson Filtration Solution, a Fuel & Lubricant Solutions, Fuel Filter Plugging, Brochure No. F111538 ENG 3/18, 2018.
- [6] AROUNI H., *Nonwoven Coalescing Fuel-Water Filter Media for Diesel Engines*, Submitted in accordance with the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, The University of Leeds School of Design, June 2017.
- [7] AKBARI S., NOUR A.H., *Emulsion types, stability mechanisms and rheology: A review*, International Journal of Innovative Research and Scientific Studies, 1, 1, 2018, 14-21.
- [8] Mann-Filter, Industrial Fuel Filters Catalog, 2019.
- [9] BONG J., LIM T., SEO K., KWON CHO-AH, PARK JU HYUN, KYU KWAK S. & JU S., *Dynamic graphene filters for selective gas-water-oil separation*, Scientific Reports, 5, 14321, 2015.
- [10] CRC Report No. 667, Diesel fuel storage and handling guide, September 2014.
- [11] ROMISZEWSKA A., BOMBALSKA A., *Antybakteryjne właściwości grafenu i jego pochodnych*, Biuletyn WAT, 68, 4, 2019, 69-84, DOI: 10.5604/01.3001.0013.9731.
- [12] KARAHAN H.E., WIRAJA C., XU C., WEI J., WANG Y., WANG L., LIU F., CHEN Y., *Graphene Materials in Antimicrobial Nanomedicine: Current Status and Future Perspectives*, Adv Healthcare Materials, 7, 2018, 1-18.
- [13] TU Y., LV M., XIU P., HUYNH T., ZHANG M., CASTELLI M., LIU Z., HUANG Q., FAN C., FANG H., ZHOU R., *Destructive extraction of phospholipids from Escherichia coli membranes by graphene nanosheets*, Nat Nanotechnol., 8, 2013, 594-601.
- [14] KUMAR P., HUO P., ZHANG R. AND LIU BO, *Antibacterial Properties of Graphene-Based Nanomaterials*, Nanomaterials, 9, 5, 2019, 737.

W. GÓRSKA-WŁODARCZYK

Problems of water separation from diesel fuel

Abstract. This study presents the effect of water on the quality of diesel fuel, including the chemical effects of its presence in the fuel. The issues of purifying diesel fuel from water (i.e. its separation from fuels) with the currently used filtering materials were analysed. The possibilities of improving the efficiency of the water pollution removal process through the use of filters made of graphene materials were presented, based on tests performed for other types of fuels. Additionally, the bactericidal properties of graphene compounds were indicated, which show the ability to eliminate a microbial contamination of fuels occurring in the presence of water.

Keywords: Diesel fuel, water separation, graphene filters, fuel filtration

DOI: 10.5604/01.3001.0015.3624