

# Przemysłowe oczyszczanie paliw ciekłych metodą filtracji przez porowate materiały polimerowe

*A.V. Klimov, S.B. Panov, V.V. Serdiuk, L.A. Ashkinazi  
Akademia Badań Stosowanych  
Sankt-Petersburg, Rosja*

## 1. Wstęp

W swojej poprzedniej publikacji autorzy skupili się na problemie regeneracji olejów hydraulicznych metodą udoskonalonej filtracji [1]. Nie mniej ważnym zagadnieniem jest utrzymanie jakości paliw silnikowych na całej drodze dystrybucji od producenta do użytkownika. Główną przyczyną niskiej jakości paliwa jest naruszenie technologii produkcji, transportu i przechowywania paliwa, a nawet tankowania środków transportu i maszyn budowlanych.

W Związku Radzieckim przypadki nieprzestrzegania wymagań stawianych jakości paliwa były nonsensem, ponieważ jego produkcja i realizacja znajdowała się pod państwową kontrolą. Wraz z przejściem do gospodarki wolnorynkowej możliwość produkcji i przechowywania paliw silnikowych uzyskały wszystkie chętne osoby fizyczne i podmioty gospodarcze [2].

Uciążliwym problemem jest zanieczyszczenie paliw przez związki smołiste, wodę, domieszki stałe i biozanieczyszczenia w procesie przechowywania, transportu i dystrybucji do hurtowni i stacji paliwowych [2].

Zanieczyszczenia działają w sposób skojarzony i nawzajem się nasilają, pogarszając jakość paliw w drodze do odbiorcy. Na przykład, występowanie wody sprzyja utlenianiu substancji ropopochodnych i rozwojowi w nich biozanieczyszczeń na granicy faz paliwo-woda. Obecność wilgoci zmniejsza wartość opałową paliwa i inicjuje korozję układu paliwowego, natomiast w obecności domieszek stałych obserwuje się zwiększone mechaniczne zużycie pomp paliwowych i wtryskiwaczy, zakleszczanie nurników i zatykanie dysz [3].

W niektórych układach paliwowych wilgoć powoduje zniszczenie filtra doczyszczania paliwa. Zanieczyszczenia stałe, zawierające w większości przypadków metale w postaci produktów korozji, są katalizatorami utleniania, w trakcie którego powstają kwasy i różne związki smoliste i asfaltowy. Z kolei kwasy powodują korozję zbiorników przewodów i armatury podczas przechowywania i przepompowania paliw, zwiększając w ten sposób ilość zanieczyszczeń stałych, a także sprzyjając tworzeniu warunków do polimeryzacji związków smolistych i powstawania statecznych układów koloidalnych.

W wyniku działalności zanieczyszczeń biologicznych (grzybów i bakterii) zachodzi nie tylko gromadzenie szkodliwej biomasy, powodującej zakłócenia w pracy układu paliwowego, ale także utlenianie paliw z powstawaniem kwasów organicznych.

Utrzymanie wysokiej jakości paliwa wymaga kompleksu środków przewidujących usunięcie wszystkich lub większości z wymienionych zanieczyszczeń. Tradycyjnie na szeroką skalę stosuje się tylko filtrację mechaniczną. Zastosowanie separatorów odśrodkowych w celu usunięcia wody i zanieczyszczeń stałych ograniczone jest z powodu złożoności i wysokich kosztów sprzętu, jak również jego skomplikowanej i pracochłonnej konserwacji i eksploatacji. Filtry koalescencyjne tracą sprawność w obecności znacznej ilości zanieczyszczeń mechanicznych. Natomiast odstożniki stosowane mogą być tylko jako środek do wstępnego oczyszczania paliwa.

## **2. Filtracja olejów przez złoża polimerowe**

Zagadnienie oczyszczanie paliw silnikowych może być skutecznie rozwiązane metodą filtracji przez złożę z porowatych kompozytów polimerowych na różnych etapach dostawy paliwa. Sposób ten opracowano jeszcze pod koniec lat 70-tych w celu oczyszczania paliwa i olejów na statkach marynarki rzecznej [4]. Jednak wadami tego złoża filtrującego jest nierównomierność porowatej struktury oraz konieczność częstej i skomplikowanej regeneracji.

W ostatnich latach autorzy opracowali nowe złożę filtrujące, które charakteryzuje się wysoką równomiernością porowatej struktury, możliwością formowania z niego wkładów filtrujących o dowolnym kształcie i rozmiarach. Na etapie wytworzenia wkładów możliwe jest optymalizowanie wartości wskaźników, takich jak: wodochłonność, wielkość porów, ogólna porowatość, wytrzymałość, sprężystość itp. [5].

W procesie dalszych badań otrzymano materiał „APRISORB”, który nie tylko zapewnia efektywne pochłanianie z paliwa wody i cząstek stałych, a również posiada zdolność ciągłego samooczyszczania się z wody w procesie pracy (rysunek 1) [6].

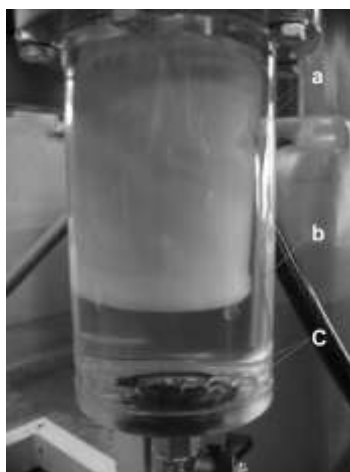
W miarę pochłaniania wody wewnątrz porowatej struktury powstają grube krople wody, które są wypychane na zewnątrz złoża, pod własnym ciężarem ślizgają się w dół i spływają do odstojnika. Ten proces widać na zdjęciu stanowiska badawczego (rysunek 2), gdzie:

- a – kropla wytrąconej wody ślizgająca się po powierzchni złoża,
- b – kropla wytrąconej wody, oddzielająca się od złoża filtrującego,
- c – krople wody zgromadzone w odstojnikowej części filtru.



**Rys. 1.** Filtr z wkładem filtracyjnym z materiału „APRISORB”

**Fig. 1.** The filter with a filtering bed made of “APRISORB” material



**Rys. 2.** Wydzielanie się wody w złożu przy wysokiej wilgotności paliwa

**Fig. 2.** Separation of water on bed at high moisture content in fuel

Taki mechanizm działania filtrów zapewnia wysoką sprawność oczyszczania nawet w przypadku bardzo drobno emulgowanej wody. Przy tym nie jest wymagane zainstalowanie siatki hydrofobowej w celu zatrzymania grubych kropli [7].

Poza wodą złoża z materiału „APRISORB” dobrze wyłapują zanieczyszczenia stałe, dzięki swojej strukturze porowatej, mimo, że rozmiar porów

jest znacznie większy od grubości zatrzymywanych cząstek. Efektywne oczyszczanie zapewnia objętościowy charakter filtrowania i duże rozwinięcie kanałów porowych, czyli efekt labiryntu.

W procesie filtracji dość duża część stałych cząstek nie zatrzymuje się na powierzchni, lecz trafia w głąb złoża, skąd w znacznej mierze wymywana jest przez spływające w dół krople wody. Otóż można wnioskować, iż występowanie pewnej ilości wody w paliwie i wilgotność samego złoża pozytywnie wpływa na jakość oczyszczania paliwa z zanieczyszczeń stałych. Zachodzi przy tym częściowa regeneracja złoża od pochłanianych podczas filtracji zanieczyszczeń mechanicznych. Całkowitą regenerację wykonuje się przez płukanie złoża zwykłym gospodarczym mydłem i następnie odsączenie przez wyciskanie (bez suszenia), co pozwala na wielokrotną regenerację wkładów.

Technologia oczyszczania paliw silnikowych oparta o filtry z materiału „APRISORB” pozwala kompleksowo i z wysoką jakością oczyszczać paliwo z wody, rozpuszczalnych w wodzie kwasów i alkaliów, zanieczyszczeń stałych i biologicznych, przy czym oczyszczanie z wody odbywa się w trybie ciągłym, co jest szczególnie ważne dla paliw o wysokiej wilgotności. Ilość separowanej wody ograniczona jest wyłącznie poprzez trwałość materiału wynikającą z akumulacji w złożu cząstek ciała stałego, których nie da się wypłukać.

### 3. Warunki i wyniki badań

Wytrzymałościowe próby wkładów filtrujących wykonano dla oleju napędowego według metodyki zgodnej ze standardem międzynarodowym ISO 4548/1/3. Badania wykazały, iż różnica ciśnień nie powodująca destrukcji złoża odpowiada kategorii 4 według GOST 14146-88, czyli  $\Delta P_d > 400$  kPa.

W zależności od konkretnej odmiany badanych wkładów filtrujących różnica ciśnień, przy nominalnym natężeniu przepływu, wynosiła od 10,6 do 17,6 kPa, natomiast skuteczność zatrzymania fazy stałej wyniosła  $77,0 \div 99,8$  %.

Badając zdolności złoża do pochłaniania zanieczyszczeń stałych wykorzystano sztuczne zanieczyszczenie - pył kwarcowy o powierzchni jednostkowej  $10500 \text{ cm}^2/\text{g}$  [8]. Ustalona skuteczność zatrzymywania w stosunku do własnej masy wyniosła 380%. Przecięte po tych badaniach złoże pokazano na rysunku 3.

W celu sprawdzania zdolności złoża do oddzielania mikroorganizmów od zanieczyszczonego biologicznie paliwa przygotowywano mieszaninę standardowego oleju napędowego i próbek tegoż paliwa zakażonego przez specjalnie dobrane mikroorganizmy. Na rysunku 4 pokazano zdjęcia zakażonego paliwa, z których wyraźnie widać, że zanieczyszczenia biologiczne zajmują miejsce na granicy faz paliwo-woda. Otóż można stwierdzić, iż mikroorganizmy rozwijają się tylko w zawilgoconych paliwach nie odpowiadających ich wymaganiom jakościowym.

Zdolność wkładów filtrujących do usuwania zanieczyszczeń biologicznych określano metodą liczenia komórek *Pseudomonas aeruginosa*, *Cladosporium reinae* i *Candida* w paliwie przed filtracją i po jej zakończeniu.



**Rys. 3.** Sztuczne zanieczyszczenia zatrzymane przez wkład filtrujący

**Fig. 3.** Artificial pollutants detained by a filtering bed

Charakterystyka testowanego oleju napędowego była następująca:

- olej napędowy – 96,05%,
- mikroorganizmy – 1,95%,
- woda – 2,0%.



Olej napędowy zakażony przez drożdże *Candida* i grzyby *Cladosporium reinae*



Olej napędowy zakażony przez mikroorganizmy *Pseudomonas aeruginosa*

**Rys. 4.** Próbkki paliwa zakażone przez różne kultury mikroorganizmów

**Fig. 4.** Samples of fuel infected by various microorganisms

Zakażone paliwo zawiera kultury bakterii ( $4 \cdot 10^4$  KOE/ml) i grzybów micelarnych ( $2,5 \cdot 10^4$  KOE/ml). Poza żywymi komórkami mikrobów w próbkach zanieczyszczonego paliwa, przez metodę bezpośredniej mikroskopii ( $\times 1250$ ), ujawniono dużą ilość martwych komórek bakterii i grzybów. Osad po filtrowaniu i suszeniu przy  $25^\circ\text{C}$  wyniósł 16 mg/l.

Ilość mikroorganizmów (bakterii i grzybów) określono metodą posiewu Kocha na następujących pożywkach:

- mięsny agar (MPA),
- suchy agar (SPA) zawierający 2% mas. glukozy,
- substancja Capeka zawierająca 2% mas. glukozy,
- substancja Saburo.

W miarę filtracji paliwa i wody przez wkład filtrujący woda gromadziła się w dolnej jego części, odrywała się od powierzchni w postaci grubych kropli i osadzała się na dnie korpusu filtru. Paliwo po filtracji było czyste i przezroczyste. Unoszenia wody wraz z paliwem nie obserwowano. Zawartość wody w oczyszczonym paliwie wynosi 0,0035%.

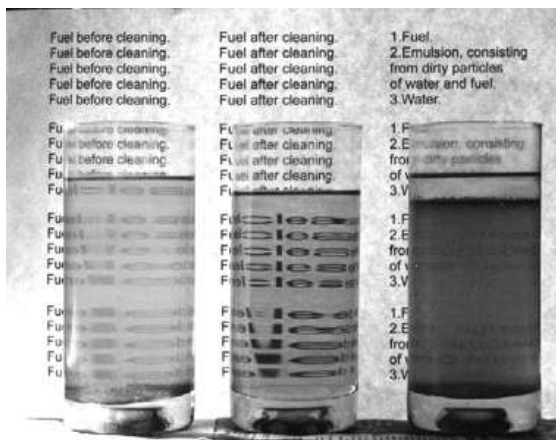
Próbka paliwa po filtracji jest przezroczysta, ilość zanieczyszczeń mikrobiologicznych zmalała: do 12 KOE/ml (bakterie) i do 25 KOE/ml (grzyby micelarne). Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, iż filtrowanie zanieczyszczonego paliwa przez filtry „APRIS” zapewnia usunięcie mikroorganizmów z efektywnością  $99,97 \div 99,99\%$ .

Oddzielona w filtrze woda ma wysoką zawartość komórek bakterii –  $12 \cdot 10^5$  KOE/ml, jednak micelarnych grzybów w próbce nie obserwowano. Na powierzchni próbki występuje warstwa w kolorze białym. Przy jej badaniu pod mikroskopem stwierdzono występowanie cząstek bezpostaciowych o naturze nie biologicznej i zespołów komórek bakterii. Z tego wynika, że oddzielana w filtrze woda częściowo wymywa mikroorganizmy i zawiesiny. Posiew cząsteczek warstwy na podłożu organicznym wykazał, że zawiera ona kultury bakterii, natomiast grzyby w nim nie występują. Zależność ta koreluje z rozmiarami bakterii ( $0,5 \div 10 \mu\text{m}$ ), drożdży (długość od 2 do  $50 \mu\text{m}$ , szerokość  $1,5 \div 10 \mu\text{m}$ ) i grzybów ( $5 \div 30 \mu\text{m}$ ). Rozmiar porów w filtrze jest taki, aby zatrzymywały się stosunkowo duże grzyby i drożdże, ale częściowo przepuszczane były małe bakterie [9].

Sprawność usuwania z produktów naftowych zanieczyszczeń biologicznych została potwierdzona doświadczalną eksploatacją urządzenia serii „APRIS-800” ze specjalnie dobranymi wkładami filtrującymi. Oczyszczaniu ulegało gazo-kondensatowe paliwo spirytusowe do silników gaźnikowych, zawierające do 20% wody i mające na granicy faz dwucentymetrową ciemną warstwę z zanieczyszczeniami bakteryjnymi. W procesie filtracji nastąpiło rozdzielanie paliwa i wody, przy czym na wewnętrznej powierzchni filtra powstał

ciemny osad, który łatwo się usuwał podczas regeneracji wkładu filtrującego.

Na rysunku 5 przedstawiono zdjęcia towarowego oleju napędowego pobranego podczas tankowania statków morskich, przed i po filtracji w filtrach „APRIS”. Zasluguje na uwagę to, że wraz z usunięciem zanieczyszczeń i podwyższeniem jakości paliwa polepsza się również jego współczynnik filtrowania [7].



**Rys. 5.** Wyniki obróbki oleju napędowego: po lewej – pierwotne paliwo; w środku – paliwo po filtracji; po prawej – odfiltrowana woda i warstwa biozanieczyszczeń  
**Fig. 5.** Results of diesel fuel processing: left – initial fuel; center – cleaned fuel; right – separated water and a layer of biopollution

Zdaniem autorów optymalne jest wielostopniowe wykorzystanie filtrów „APRIS” w bazach paliwowych i w stacjach benzynowych: najpierw podczas przyjęcia paliwa z cystern kolejowych, samochodowych i tankowców do zbiorników do jego przechowywania, następnie – na drodze do pomp dystrybucyjnych i po dystrybutorach.

Filtry na linii przepompowania paliwa do zbiorników będą zapobiegać przedostaniu się do nich wody i zanieczyszczeń z cystern transportowych, zwłaszcza w przypadku dostawy tankowcami. Podwójne zastosowanie filtrów przed dystrybutorami i po nich pozwoli zwiększyć jakość paliwa, wydłużyć trwałość i okresy międzyremontowe pomp, liczników i innych urządzeń.

Bardzo perspektywicznym wydaje się być także zastosowanie filtrów na linii wypustu popłuczyn ze zbiorników paliwowych. Bardzo niski opór hydrauliczny materiału „APRISORB” pozwala instalować filtr przed pompą i wykonywać wypust popłuczyn grawitacyjnie pod ciśnieniem warstwy cieczy w zbiorniku.

Przy tym woda będzie separowana od paliwa i odprowadzana do kanalizacji deszczowej, domieszki mechaniczne i zanieczyszczenia biologiczne zostaną w filtrze, natomiast do pompy paliwowej trafi czyste paliwo. Trwałość pompy zo-

stanie wydłużona, a praca filtru w ciągu kilku godzin dziennie pozwoli utrzymywać zbiornik zapasu paliwa czystym i znacznie wydłuży okres między kolejnymi czyszczeniami – praktycznie od remontu do remontu.

Rysunek 6 ilustruje wyniki oczyszczania popłuczyn ze zbiornika paliwego z benzyną. Wyraźnie widać, że bezpośrednia jednorazowa filtracja przez filtr z materiału „APRISORB” zapewnia jednocześnie oczyszczanie paliwa i odseparowanej wody z zanieczyszczeń mechanicznych. Oczyszczone paliwo może być od razu wykorzystane. Na rysunku 7 pokazano pocięty filtr z zatrzymanymi zanieczyszczeniami. Należy zauważyć, iż oddzielone za pomocą filtru zanieczyszczenia stałe są głównie produktami korozji (tlenkami żelaza).

Efektywnym środkiem zapobiegawczym jest także sezonowe oczyszczanie zbiorników paliwowych bezpośrednio w samochodach [10]. Płukanie zbiorników w bazach samochodowych należy wykonywać dwa razy w roku. Zagadnienie kompleksowego oczyszczania takich popłuczyn z odzyskaniem paliwa rozwiązuje szereg urządzeń wykorzystujących porowate kompozyty polimerowe „APRISORB”, o wydajności  $0,5\div 5\text{ m}^3/\text{h}$ .



**Rys. 6.** Wyniki oczyszczania popłuczyn ze zbiornika paliwego: 1 – popłuczyny; 2 – popłuczyny po 3 dobach klarowania w temperaturze pokojowej; 3 – benzyna po filtracji; 4 – odseparowana woda

**Fig. 6.** Results of slops from fuel tank treatment: 1 – slops; 2 – slops after 3 day sedimentation at a room temperature; 3 – fuel after filtration; 4 – separated water



**Rys. 7.** Zanieczyszczenia stałe zatrzymane podczas oczyszczania popłuczyn ze zbiornika paliwego

**Fig. 7.** Solid impurities retained during slops from fuel tank treatment

Urządzenie „APRIS-814” o wydajności  $4\text{ m}^3/\text{h}$  pokazane na rysunku 8 stosuje się do oczyszczania zbiorników paliwowych autobusów Zakładu Komunikacji Miejskiej w Sankt-Petersburgu od ponad 3 lat.



Opracowano również urządzenia do filtracji paliwa podczas tankowania maszyn budowlanych i drogowych bezpośrednio na placu budowy (żeby wykluczyć pogorszenie jakości paliwa w ciężkich warunkach jego dostawy). Takie urządzenia produkowane są w obudowach ochronnych, które zabezpieczają filtry przed uszkodzeniami w trakcie tankowania w warunkach trwających prac budowlanych i drogowych.



**Rys. 8.** Urządzenie „APRIS-814”  
**Fig. 8.** “APRIS-814” device

Podobny szereg urządzeń filtrujących produkowany jest również do oczyszczania zbiorników paliwowych statków morskich (rysunek 9).



**Rys. 9.** Filtr statkowy FNT 40/10  
**Fig. 9.** Ship filter FNT 40/10

Innym kierunkiem efektywnego zastosowania filtrów „APRIS” są technologiczne schematy produkcji paliwa w rafineriach. Przy badaniach na urządzeniu dosuszania paliwa w dolnej części zbiornika obserwowano krople wody.

Wilgotność paliwa wynosiła 0,011%. Filtracja odbywała się w temperaturze 27°C przez suche i wilgotne złoża z materiału „APRISORB”. Wilgotność próbek po filtracji wyniosła odpowiednio 0,007 i 0,008%.

Po schłodzeniu filtrowanych próbek w lodówce do +2°C, paliwo pozostawało czyste i przezroczyste, natomiast na dnie próbowki z paliwem pierwotnym wyraźnie obserwuje się krople wody.

Wykonano także badania procesu usuwania wody z emulsji, powstających podczas oczyszczania oleju napędowego z siarki metodą siarkowo-kwasową. Zawartość wody w kwasowej emulsji wynosiła 0,2%, a w alkalicznej emulsji 0,5%. Po filtracji otrzymano czyste i przezroczyste paliwo o wilgotności nie więcej niż 0,01% [11].

Specjalną odmianę filtrów opracowano do zastosowania na wylocie oleju napędowego z kolumny rektyfikacyjnej do zbiorników. Wydajność filtrów wynosiła 60 m<sup>3</sup>/h, natomiast spadek ciśnienia 0,03MPa. Zawartość wody w paliwie wahała się od 360 do 3300 ppm na dopływie, natomiast po filtracji - od 90 do 1800 ppm. Otóż stopień osuszania wynosił 35÷93% (średnio 70%) w zależności od zawartości w pierwotnym paliwie powierzchniowo aktywnych substancji, różnego rodzaju dodatków i innych związków chemicznych z biegunowymi grupami funkcyjnymi, które były zawarte w pierwotnej ropie i nie uległy rozkładowi podczas przeróbki. Takie związki mogą sprzyjać utrzymywaniu swobodnej i rozpuszczonej wody w objętości ropopochodnych produktów.

Filtry eksploatowano bez przerwy, nie dokonując regeneracji i konserwacji ponad 8 miesięcy, przy terminie gwarancyjnym 6 miesięcy (z regeneracją). Zakłóceń i problemów w pracy filtrów nie odnotowano. Próbną partia importowanych filtrów zastosowanych do takich samych celów pracowała w trybie ciągłej eksploatacji tylko 10 dni, po czym uległa zniszczeniu (rysunek 10).



**Rys. 10.** Zniszczone filtry importowane  
**Fig. 10.** Destroyed imported filters

### 3. Wnioski

Wyniki wykonanych badań i testów filtrów APRIS z kompozytu polimerowego APRISORB wskazują na możliwość ich efektywnego zastosowania do oczyszczania paliw silnikowych na różnych etapach: począwszy od produkcji paliw aż do tankowania. Zastosowanie szeregu opracowanych filtrów zapewni zakładom znaczne wydłużenie czasu pracy silników, podwyższenie sprawności i niezawodności eksploatacji sprzętu.

Cechami systemów filtracji serii „APRIS-800” wykorzystujących jako złożę filtrujące materiał „APRISORB” do oczyszczania zawilgoconych i zanieczyszczonych paliw są:

- prosta konstrukcja,
- małe gabaryty i masa,
- wielokrotna i wyjątkowo łatwa regeneracja wkładów filtrujących,
- duża chłonność wkładów filtrujących ze względu na zanieczyszczenia stałe,
- łatwa konserwacja.

Wymienione atuty sprawiają, że urządzenia serii „APRIS-800” ze złożem filtrującym wykorzystującym materiał „APRISORB” są bardzo efektywne i konkurencyjne w technologii oczyszczania paliw silnikowych na różnych etapach ich dostawy począwszy od produkcji paliwa do użytkownika.

### Literatura

1. **Klimov A.V., Panov S.B., Serdiuk V.V., Ashkinazi L.A.:** *Regeneracja olejów hydraulicznych metodą filtracji przez specjalistyczne materiały polimerowe*. Rocznik „Ochrona Środowiska”. Tom 8. Koszalin, 2006, s. 8-13.
2. **Jemeljanow W.J.:** Materiały III Międzynarodowej konferencji naukowo-praktycznej „Nowe paliwa z dodatkami”. Sankt-Petersburg, 1-3 czerwca, 2004 r. Wyd. Akademii Badań Stosowanych IARA. St.-Petersburg, 2004, s. 320-324.
3. **Klimov A.V. i inni.:** Materiały II Międzynarodowej Konferencji Naukowo-praktycznej „Nowe paliwa z dodatkami”. Sankt-Petersburg, 18-21 czerwca, 2002 r. Wyd. Akademii Badań Stosowanych IARA. St.-Petersburg, 2002.
4. **Selivestrov V.M., Braslawski M.I.:** *Oszczędzanie paliwa w marynarce rzecznej*. Moskwa. Wyd. Transport, 1983.
5. **Braslawski M.I., Ivanov I.A.:** *Perspektywiczne środki oczyszczania paliwa*. Transport rzeczny. Moskwa. 1986, nr 4.
6. Patent Nr 13539.
7. **Kartoszkin A.P. i inni.:** Wirtualne pismo „Materiały paliwowe i smarowe” Nr 4, [www.apris.ru](http://www.apris.ru).
8. Nowoczesna AZS. Nr 3 (24), 2004, s. 24-26.
9. *Wytyczne do ćwiczeń z mikrobiologii*. Moskwa. Wyd. Medycyna. 1983.
10. **Perekalow W.S. i inni.** *Assocjacja Inżynierów Samochodowych. Materiały konferencji z lat 2004-2005*. Nr 11, Dmitrov-7, 2005, s. 11-15.

11. **Klimov A.V. i inni.** Materiały Międzynarodowej konferencji naukowo-praktycznej „Perspektywy rozwoju rosyjskiej rafinerii i petrochemii”. Sankt-Petersburg, 2003, s. 189-193.