

Andrzej KRASIŃSKI, Patrycja WIERZBA

e-mail: a.krasinski@ichip.pw.edu.pl

Katedra Inżynierii Procesów Zintegrowanych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Odwadnianie oleju napędowego z wykorzystaniem hydrofobizowanych spieków polimerowych

### Wstęp

Odwadnianie paliw jest niezwykle ważnym procesem. Zawartość wody wpływa na ogół niekorzystnie na przebieg i efektywność energetyczną procesu spalania. Jej obecność w paliwach może być pozostałością po procesach rafinacji paliw poprzez ekstrakcję zanieczyszczeń wodnymi roztworami kaustycznymi, bądź destylacji z parą wodną. Powszechnie zdarzają się również wtórne zanieczyszczenia paliw wodą podczas ich transportu lub magazynowania.

Zwiększona zawartość wody w paliwie może być przyczyną przyspieszonej korozji urządzeń, nieprawidłowości pracy i spadku mocy silników spalinowych, a w skrajnych przypadkach prowadzić do poważnych awarii lub zagrożeń (przykładowo paliwa lotnicze).

Celem pracy było badanie odwadniania oleju napędowego metodą filtracyjną z wykorzystaniem hydrofobowej porowatej przegrody filtracyjnej, będącej spiekami różnych granulatów polietylenowych. Skupiono się więc na procesie realizowanym jednostopniowo (tj. bez wstępnej koalescencji), który obejmuje głównie filtry w zastosowaniach mobilnych (montowane w układach paliwowych pojazdów wyposażonych w silniki z zapłonem samoczynnym).

### Metody odwadniania paliw

Istnieje duża różnorodność metod odwadniania paliw w zależności od właściwości dyspersji, strumienia i stężenia wody na wlocie. W dużych zbiornikach magazynowych odwadnianie prowadzone jest grawitacyjnie przez sedymentację kropeł wody w warunkach braku przepływu i jej okresowe odprowadzenie (drenaż) z dna zbiorników. Na drugim krańcu są metody adsorpcyjne, skuteczne bez względu na rozmiar kropeł dyspersji W/O, a ponadto w przypadku właściwie dobranego złoża i warunków umożliwia usunięcie nie tylko kropeł, ale także wody rozpuszczonej. Pośród nich mieszczą się metody filtracyjne, będące przedmiotem badań w tej pracy.

#### Elementy koalescencyjne

Zadaniem elementów koalescencyjnych jest stworzenie warunków, w których wzrasta prawdopodobieństwo kontaktu i łączenia się kropeł dyspersji między sobą lub ich depozycji i zlewania się na elementach wypełnienia porowatego (tzw. koalescencja wgłębna). Odpowiednio zaprojektowana struktura, w tym gradient porowatości, średnich rozmiarów włókien oraz ich właściwości powierzchniowe gwarantują odpowiednie nasycenie struktury cieczą fazy rozproszonej i jej efektywne działanie, tj. wychwytywanie drobnych kropeł dyspersji dopływającej i odłączanie się dużych kropeł na wylocie, które są następnie usuwane w wyniku działania siły grawitacji.

#### Elementy separacyjne

Elementy separacyjne odpowiadają za efektywne rozdzielanie kropeł wody z ciągłej fazy wodorowęglanowej. Są to struktury hydrofobowe o odpowiednim rozmiarze porów, które poniżej określonej prędkości przepływu stanowią nieprzepuszczalną barierę dla kropeł wody, a jednocześnie są przepuszczalne dla ciągłej fazy olejowej. Kryterium zatrzymania jest wielkość porów mniejsza od rozmiarów kropeł oraz spełnienie nierówności:

$$-\sigma \cos(\theta) Y_z > \Delta P \quad (1)$$

gdzie:

- $\sigma$  – napięcie międzyfazowe [N/m],
- $\theta$  – kąt zwilżania [rad],
- $Y_z$  – obwód zwilżany [m],
- $\Delta P$  – spadek ciśnienia [Pa].

Krople wody gromadząc się na powierzchni łączą się ze sobą i po osiągnięciu odpowiednich rozmiarów opadają grawitacyjnie do komory zbiorczej po zewnętrznej stronie przegrody filtracyjnej, tj. po stronie wlotu (w odróżnieniu od elementów koalescencyjnych). W tym wypadku występuje tzw. koalescencja powierzchniowa. Elementy separacyjne cylindryczne o przepływie od zewnątrz do środka są stosowane jako drugi stopień przy odwadnianiu paliwa lotniczego i oleju napędowego. Jednakże w zastosowaniach mobilnych, których dotyczy praca, ze względu na ograniczenie rozmiarów, filtry odwadniające są konstrukcją jednostopniową, w której nie występuje struktura koalescencyjna poprzedzająca przegrodę hydrofobową. Zatem, aby zapewnić odpowiednią skuteczność, musi ona stanowić barierę separacyjną dla bardzo małych kropeł wody.

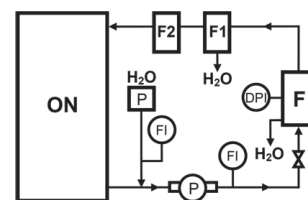
### Metody testowania filtrów oleju napędowego

Istnieje kilka standardowych metod testowych filtrów oleju napędowego. Planując sposób testowania filtrów i projektując instalację badawczą kierowano się normą [SAE J1488, 2004]. Norma ta określa sposób wytworzenia dyspersji poprzez jednokrotny przepływ przez pompę odśrodkową o częstości obrotów wirnika wynoszącej 3500 obr/min, czas testu 150 minut oraz stężenie wlotowe wody na poziomie 2500 ppm obj. Zmiany w składzie i właściwościach oleju napędowego oferowanego na rynku paliw powodują, że jego odwadnianie stało się w ostatnich latach trudniejsze – domieszki biokomponentów powodują obniżenie napięcia międzyfazowego, przez co rozmiary kropeł wody są znacznie mniejsze [Yang i in., 2007]. Ponadto składniki wprowadzane do niskosiarkowego oleju napędowego w celu poprawy smarowności działają stabilizująco na dyspersję W/O [Stone i in., 2009]. Konieczność spełnienia norm określających dopuszczalną zawartość wody w oleju napędowym (która wynosi 200 ppm obj.) spowodowała, że prace badawcze skierowały się w stronę poszukiwania nowych materiałów filtracyjnych, które zapewnią skuteczne odwodnienie oferowanych paliw.

### Badania doświadczalne

#### Instalacja badawcza

W pracy skupiono się na odwadnianiu komercyjnie dostępnego niskosiarkowego oleju napędowego. Opracowując konstrukcję instalacji i procedurę testowania filtrów odwadniających wzorowano się na normie [SAE J1488, 2004] zgodnie z którą dyspersja wytwarzana jest podczas jednokrotnego przepływu dozowanej wody przez pompę odśrodkową (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat układu testowego

Za pompą odśrodkową emulsja dopływa do obudowy testowej – F, w której w dolnej części gromadzi się woda zatrzymana na filtrze. Pozostała ilość wody jest usuwana ze strumienia oleju napędowego przed powrotem do beczki – ON w dwustopniowym układzie filtracji: F1 to separator wody, natomiast F2 jest filtrem adsorpcyjnym.

Zawartość wody w oleju określano metodą Karla Fischera z wykorzystaniem urządzenia Titrand 851 firmy Metrohm.

#### Spieki granulatów polimerowych

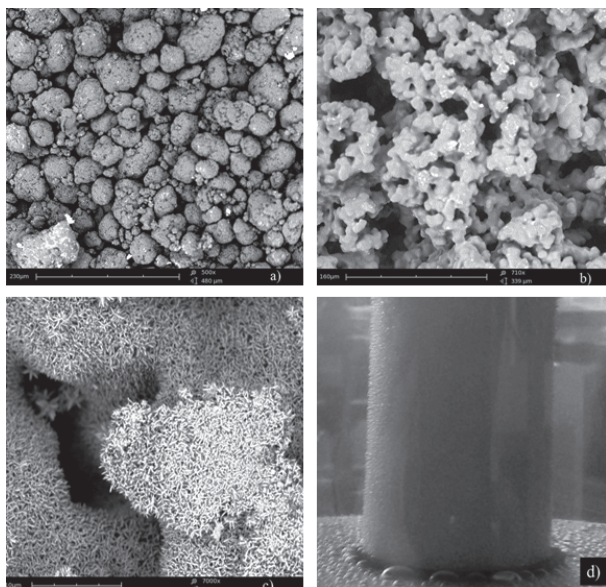
Badania odwadniania przeprowadzono dla struktur porowatych, które otrzymano w wyniku termicznego połączenia granulatu polietylenu poprzez nadtopienie powierzchni.

**Testowany element filtracyjny** był w postaci wydrążonego cylindra o średnicy zewnętrznej 35 mm, grubości ścianki 4 mm i wysokości 150 mm, a kierunek przepływu od zewnątrz do środka. Polietylen wykazuje właściwości hydrofobowe – równowagowy kąt zwilżania z wodą wynosi około  $95^\circ$  [Accu Dyne Test<sup>TM</sup>, 2009], co sprawia, że separacja wody z wykorzystaniem jego czystego spieku jest możliwa. Testy potwierdziły, że uzyskanie wysokiej sprawności separacji przy niezbyt dużej hydrofobowości testowanego medium wymusza stosowanie dostatecznie niskich prędkości pozornych przepływu.

**Próby modyfikacji spieku.** W I etapie podjęto próby modyfikacji powierzchni spieku pod względem zwiększenia kąta zwilżania wodą. Badając kąty zwilżania powierzchni spieku wodą nie stwierdzono wpływu czasu spiekania na chropowatość powierzchni, która zgodnie z równaniem *Wenzela* wpływa na wzrost kąta zwilżania dla materiałów hydrofobowych. W II etapie zastosowano domieszki polimeru fluoroowego oraz talku. Trzecia część badań dotyczyła modyfikacji powierzchni spieków poprzez pokrywanie jej kryształkami ZnO z roztworu met. CBD (*Chemical Bath Deposition*) [Kokotov i Hodes, 2009].

### Opis badań

W badaniach użyto komercyjnie dostępnego niskosiarkowego oleju napędowego, do którego przed pompą dozowano kontrolowaną ilość wody destylowanej utrzymując przy różnych przepływach oczyszczanego paliwa stężenie wody na poziomie równym około 4000 ppm objętościowo we wszystkich eksperymentach.



Rys. 2. Zdjęcia SEM spieków polietylenowych: a) granulat 1, b) granulat 2, c) granulat 2 z pokryciem nanostrukturalnym kryształkami ZnO, d) obraz elementu w trakcie pracy (widać krople zatrzymane na powierzchni)

### Wyniki i dyskusja

**Napięcie międzyfazowe.** Zmierzone napięcie międzyfazowe wynosiło 26,4 mN/m dla metody z płytką *Wilhelmiego* i 29,1 mN/m z wykorzystaniem pierścienia *du Nouy*'a.

**Kąt zwilżania powierzchni.** Przed właściwymi eksperymentami odwadniania przeprowadzono pomiary statycznego kąta zwilżania powierzchni spieków wodą, co jest miarą pozwalającą ilościowo oszacować hydrofobowość powierzchni i jakościowo przewidzieć skuteczność pracy (Tab. 1).

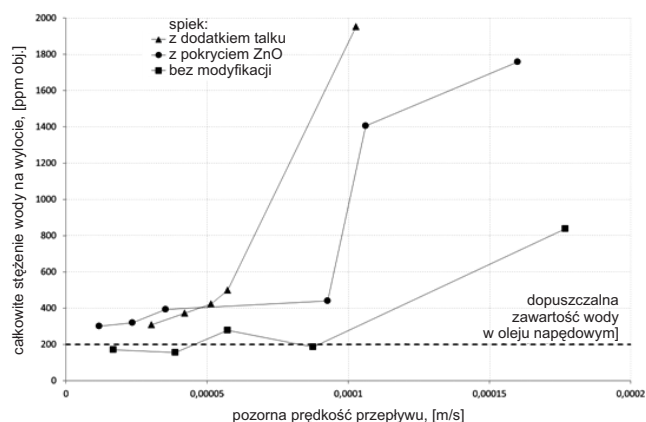
Tab. 1. Pomiary kąta zwilżania powierzchni z wodą

Lp.	Rodzaj spieku i modyfikacji powierzchni	Kąt zwilżania
1	spiek polietylenowy, granulat 2, bez modyfikacji	$140,3 \pm 5,5^\circ$
2	spiek polietylenowy, granulat 2, z dodatkiem talku	$113,2 \pm 10,0^\circ$
3	spiek polietylenowy, granulat 2, z pokryciem ZnO	$130,9 \pm 3,5^\circ$

Warto zauważyć, że wartość literaturowa dla czystego polietylenu różni się znacząco od pomiaru dla spieku. Prawdopodobnie wynika to z mikrochropowatości powierzchni otrzymanej struktury.

Otrzymane wartości kąta zwilżania sugerują, iż pierwsze z przeprowadzonych działań mających na celu modyfikację powierzchni nie przyniosły zamierzonego efektu.

**Owadnianie oleju.** Wyniki eksperymentalne odwadniania oleju napędowego z wody zdyspergowanej (tj. nierozpuszczonej) potwierdziły tendencje uzyskane w pomiarach kąta zwilżania (Rys. 3).



Rys. 3. Końcowe stężenie wody po czasie testu wynoszącym 150 minut w funkcji pozornej prędkości przepływu emulsji na wlocie do elementu

Jednakże struktura filtra oprócz odpowiednich właściwości powierzchni powinna się charakteryzować takimi rozmiarami porów, które uniemożliwiałyby przepływ najdrobniejszych kropelek bez kontaktu z medium filtracyjnym. Jest to niewątpliwie drugi parametr, który należy zoptymalizować pod kątem efektywności i spadku ciśnienia. Z pewnością zbyt duże pory były przyczyną penetracji najdrobniejszych kropelek wody.

Rozkład rozmiarów kropelek na wlocie był dość szeroki i zawierał się w granicach od 2,2 do 42,4  $\mu\text{m}$  ze średnią rozkładu liczbowego wynoszącą 12,8  $\mu\text{m}$ . Na wlocie przy małych prędkościach przepływu, gdy filtr pracował efektywnie obserwowane były jedynie krople dużo mniejsze od rozmiaru średniego na wlocie.

### Wnioski

Opracowano procedurę testowania filtrów odwadniających w oparciu o istniejące metody standardowe.

Owadnianie paliwa z wykorzystaniem spieków granulatów polimerowych opisanych w pracy jest możliwe, jednak wymaga dalszych działań pod kątem optymalizacji ich struktury i właściwej modyfikacji powierzchni.

Duże nadzieje na przyszłość związane są jednak z metodą CBD, w której zmieniając parametry operacyjne można wpłynąć na otrzymaną strukturę charakterystycznych kolumnowych kryształków dających powierzchniową mikrochropowatość.

Równolegle prowadzone są badania nad modyfikacją powierzchni spieków z wykorzystaniem plazmy – pierwsze wyniki są obiecujące.

### LITERATURA

- Accu Dyne Test<sup>TM</sup>, 2009. *Critical surface tension, surface free energy, contact angles with water, and Hansen solubility parameters for various polymers* (12.2013): [http://www.accudynetest.com/polytable\\_01.html](http://www.accudynetest.com/polytable_01.html)
- Kokotov M., Hodes G., 2009. Reliable chemical bath deposition of ZnO films with controllable morphology from ethanolamine-based solutions using  $\text{KMnO}_4$  substrate activation. *J. Mater. Chem.*, **19**, 3847-3854. DOI: 10.1039/b821242b
- SAE J1488, 2004. *Emulsified Water/Fuel Separation Test Procedure*
- Stone W., Bessee G., Stanfel C., 2009. Diesel fuel/water separation test methods – where are we and where are we going. *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, **2**, nr 1, 317-323. DOI: 10.4271/2009-01-0875
- Yang C., Larsen S., Wagner S., 2007. *Understanding emulsified water filtration from diesel fuels* [in:] Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Filtration Conference, San Antonio, USA, 1-5

**Praca była finansowana przez Narodowe Centrum Nauki z grantu nr N N209 029340: Koalescencja kropelek w porowatych strukturach włóknistych.**