



## Badania osadu z wody dennej ze zbiorników z magazynowanym olejem napędowym

WIOLETTA GÓRSKA-WŁODARCZYK, ZDZISŁAW BOGDANOWICZ

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

**Streszczenie.** W pracy zbadano wodę denną pozyskaną ze zbiorników z magazynowym olejem napędowym w czasie krótko- i długotrwałego przechowywania, w celu określenia substancji świadczących o oddziaływaniu wody ze składnikami paliwa. Do badań zastosowano rzeczywiste fazy wodne pozyskane ze zbiorników ze standardowym olejem napędowym oraz o polepszonych właściwościach niskotemperaturowych, z aktualnym poziomem biokomponentu i dodatków uszlachetniających. Osady powstałe wskutek odparowania wody poddano badaniom jakościowym i ilościowym, a otrzymane wyniki porównano ze składem dostępnych handlowo dodatków uszlachetniających oraz biokomponentu. Wyniki badań wskazały na obecność węglowodorów, dodatków, mikroorganizmów, a także związków niezidentyfikowanych w przeprowadzonych badaniach, co potwierdziło oddziaływanie składników paliwa z fazą wodną w zbiornikach z magazynowym olejem napędowym.

**Słowa kluczowe:** rozpuszczalność węglowodorów, woda denna, zbiorniki magazynujące paliwo, dodatki paliwowe

**DOI:** 10.5604/01.3001.0016.0549

### 1. Wprowadzenie

Obecnie olej napędowy zawiera w składzie komponenty powierzchniowo czynne (np. biokomponent i dodatki uszlachetniające), sprawiające, że staje się on bardziej podatny na oddziaływanie z wodą. Ograniczona wymaganiami zawartość wody w paliwie może nie odzwierciedlać w pełni ryzyka potencjalnych zmian jego jakości — szczególnie istotna jest obecność wolnej wody na dnie zbiorników nieposiadających technicznych możliwości jej usuwania. Skutkuje to zwiększonym

czasem kontaktu wody z paliwem w trakcie jego przechowywania, prowadzącym do oddziaływania ze składnikami paliwa, do procesów korozyjnych czy też rozwoju skażenia mikrobiologicznego, a co za tym idzie, zachodzą niekorzystne zmiany w infrastrukturze łańcucha logistycznego.

Zawartość wody zarówno w oleju napędowym, jak i biokomponentie jest limitowana. Zakres dopuszczalnych zawartości tego parametru jest ujęty w wymaganiach bazujących na Światowej Karcie Paliw [1] oraz normach przedmiotowych: PN-EN 590 i PN-EN 14214 [2, 3] dotyczących wymagań jakościowych odpowiednio dla oleju napędowego i biokomponentu. Zgodnie z wymaganiami dopuszczalna zawartość wody w oleju napędowym zawierającym max. 7% V/V estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych (biokomponentu) wynosi max. 200 mg/kg. Dopuszczalna zawartość wody w biokomponentie dozowanym do oleju napędowego to 500 mg/kg.

Wskazane limity, jak można zauważyć, odnoszą się do wody obecnej w samym paliwie, natomiast nie dotyczą wody znajdującej się w układzie, w którym jest magazynowane czy też transportowane paliwo, gdzie jej wartość nie jest ustalona i może znacznie przekraczać limit dla oleju napędowego (max. 200 ppm) [4].

Obecność wolnej wody na dnie zbiorników nie pozostaje obojętna dla magazynowanego paliwa, a rodzaj tych oddziaływań jest uzależniony od tego, czy jest to długo- czy krótkotrwałe przechowywanie.

Pomimo iż uważa się, że węglowodory i woda to ciecze niemieszające się, to jednak jest obserwowana ich wzajemna rozpuszczalność. Wartości rozpuszczalności ciekłych węglowodorów i wody są dosyć niskie, zwykle rzędu części wagowych na milion. Niemniej nawet najmniejsze ilości są ważne, zwłaszcza przy długotrwałym kontakcie obydwu substancji. Dane o rozpuszczalności węglowodorów i wody, uzyskane z równoczesnych oznaczeń w różnych temperaturach, są przydatne do zrozumienia ich zachowania w czasie magazynowania. Wyznaczone doświadczalnie rozpuszczalności zestawiono w tabeli 1 wraz z niektórymi wartościami doświadczalnymi dostępnymi w literaturze dla temperatury 25°C [5].

Dane eksperymentalne podawane z różnych źródeł zwykle się różnią, a rozbieżność ta jest znacznie większa niż precyzja samego badania. Generalnie węglowodory cechują się lepszą rozpuszczalnością w temperaturze 0°C niż w temperaturze 25°C (wyjątkiem są niektóre węglowodory aromatyczne, które wykazują zmienny charakter). Warto jednak zauważyć, że w wyższych temperaturach mamy do czynienia z sytuacją odmienną, tj. większą rozpuszczalnością wody w węglowodorach. Dane literaturowe znajdujące się w tabeli 1 potwierdzają wyniki przytoczonych badań eksperymentalnych. Należy dodać, że eksperymenty te były prowadzone na czystych substancjach oraz przy użyciu chemicznie czystej wody [5].

TABELA 1

Wzajemna rozpuszczalność węglowodorów i wody w temperaturze 0°C i 25°C [5]

Składnik	Rozpuszczalność węglowodorów w wodzie (ppm)*			Rozpuszczalność wody w węglowodorach (ppm)*		
	Dane eksperymentalne		Literatura	Dane eksperymentalne		Literatura
	0°C	25°C	25°C	0°C	25°C	25°C
n-pentan	65,7	47,6	35,8; 40,4	26	101	120
n-heksan	16,5	12,4	12,3; 9,5; 18,3	28	90	140
n-Heptan	4,39	3,37	2,93; 2,66	26	82	134; 91; 151
n-oktan	1,35	0,85	0,66; 0,88	23	79	132
2-metylobutan	72,4	49,6	47,8	28	96	138; 112
2-metylopentan	19,45	15,7	14,2; 13,8	29	90	
3-metylopentan	21,5	17,9	12,8	23	94	
3-metyloheksan	5,24	4,95		25	74	
2,2-dimetylobutan	39,4	23,8	18,4	32	84	
2,3-dimetylobutan	32,9	22,5		30	90	151
2,4-dimetylopentan	6,50	5,50	4,06	31	81	
2,2,4-trimetylopentan	2,46	2,05	2,44	23	80	158
2,3,4-trimetylopentan	2,34	2,30		20	74	
2,2,5-trimetyloheksan	0,79	0,54	1,15	25	75	
benzen	1678‡	1755	1770; 1780; 1795	302§	691	666; 522; 694
toluen	724	572	515; 629	228	543	538
etylobenzen	197	177	152; 209	178	442	438
o-ksylen	142	213	175	185	456	
m-ksylen	196	162	197	188	432	469
p-ksylen	164‡	185	199	-¶	440	

\* ppm — (part per milion) część na milion, mg/kg

‡ Węglowodory były w stanie ciekłym przechłodzonym

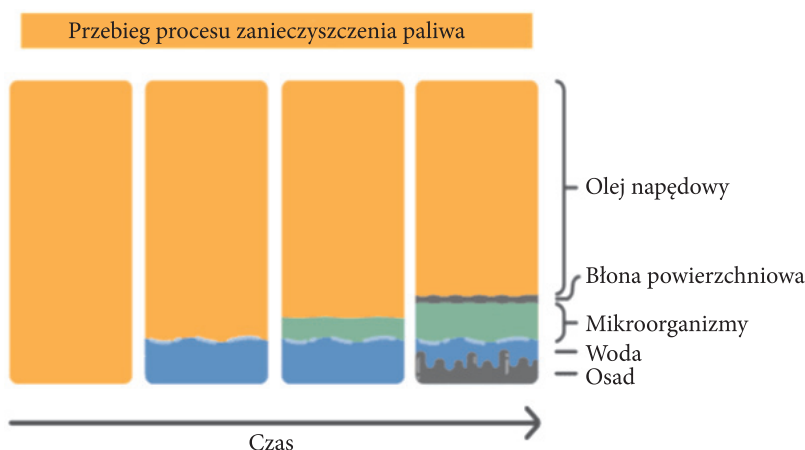
§ Rozpuszczalność w przechłodzonej cieczy

¶ Nie można określić rozpuszczalności, ponieważ przechłodzona ciecz zawsze zamarzała podczas pobierania próbki. Natomiast w korelacji zastosowano wartość 190 ppm

W rzeczywistych zbiornikach paliwowych woda nie jest chemicznie czysta, co fizycznie odzwierciedla barwa wody dennej. Są w niej rozpuszczalne ciała stałe, które mają tendencję do koncentrowania się w wodzie na dnie zbiornika. Gdy głównym źródłem wody z dna jest kondensacja, stężenie rozpuszczonych ciał stałych będzie porównywalne do wody słodkiej (zasolenie bliskie zeru). Zbiorniki zanieczyszczone deszczem lub spływami powierzchniowymi mają zazwyczaj słonawą wodę denną. Należy zaznaczyć, że woda wypadająca podczas oziębiania z samego produktu może odzwierciedlać wodę z procesów produkcyjnych, która może nieść ze sobą specyficzny ładunek substancji, co wpływa na wzajemną rozpuszczalność paliwa i wody [6, 7, 8, 9].

W aktualnym składzie oleju napędowego spełniającym wymagania jakościowe jest obecny biokomponent, a także dodatki uszlachetniające, które jako środki powierzchniowo czynne wpływają na poziom nasycenia paliwa wodą.

Obecność wody w zbiornikach z przechowywanym olejem napędowym sprzyja procesom hydrolizy składników paliwa, w tym dodatków uszlachetniających (aktywnych powierzchniowo) oraz biokomponentu (o budowie polarnej). Produkty rozpadu tych związków kumulują się w wodzie gromadzącej się na dnie zbiornika. Należy podkreślić, że woda na dnie zbiornika jest również rezerwuarem substancji mechanicznych sedimentujących w kierunku dna oraz produktów związanych z procesami korozyjnymi, utleniania/starzenia czy rozwijającym się życiem mikrobiologicznym. Osad, który opada na dno zbiornika, ma zazwyczaj bezpośredni kontakt z fazą wodną, co może przyczynić się do wtórnych oddziaływań pomiędzy nimi (rys. 1) [9÷30].



Rys. 1. Degradacja paliwa w czasie przechowywania [31]

Rodzaj substancji występujących na dnie z przechowywanym olejem napędowym, w tym kumulujących się w fazie wodnej, ma wpływ np. na stan i żywotność filtrów w dystrybutorach stacji paliw, z którymi połączony jest dany zbiornik.

W przypadku stwierdzenia obecności wody lub zanieczyszczeń w zbiorniku powinny być podjęte działania w celu ich usunięcia, zanim spowodują nasilenie problemów jakościowych i eksploatacyjnych, a w skrajnym przypadku doprowadzą do separacji faz [12]. Jeśli jest obecna osobna faza, istnieje wiele możliwych rozwiązań usuwania tego typu problemów, takich jak:

- Wielopunktowe pompowanie wody — poprzez umieszczenie rury zasysającej oraz wypompowanie wody i jednocześnie zanieczyszczeń z dna zbiornika (nawet z całej jego długości). Jest to rozwiązanie skuteczne, gdy mamy do czynienia z wyraźnym oddzieleniem paliwa od wody dennej.
- Filtracja/czyszczenie paliwa — poprzez zastosowanie różnych technik obiegu paliwa do odfiltrowania wody i zanieczyszczeń paliwa. Skuteczność i efektywność tych rozwiązań jest uzależniona przede wszystkim od rodzaju zanieczyszczeń obecnych na dnie zbiornika z paliwem.
- Czyszczenie zbiorników bez fizycznego wejścia — poprzez zastosowanie zdalnego mycia ciśnieniowego; te techniki wymagają usunięcia paliwa ze zbiornika i prawidłowej utylizacji zanieczyszczonych cieczy myjących i ciał stałych; proces ten jest monitorowany przy użyciu technik cyfrowych.
- Fizyczne czyszczenie zbiornika z wejściem — stosowane w przypadkach, gdy zostanie stwierdzone, że ilość zanieczyszczeń zbiornika lub ich stopień są skrajne; wejście załogi umożliwia fizyczne usunięcie zanieczyszczeń nie tylko z dna, lecz także ze ściany zbiornika.

Ostatnie rozwiązanie jest zazwyczaj połączone z rewizją wewnętrzną zbiorników wykonywaną przez Urząd Dozoru Technicznego, która jest przeprowadzana dla zbiorników na paliwa płynne na stacjach paliw i w bazach magazynowych, z częstotliwością określoną w obowiązujących przepisach prawnych [32].

## 2. Cel, zakres i metodyka badań

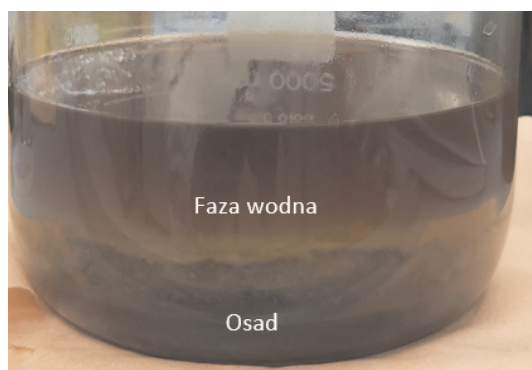
### 2.1. Cel i zakres badań

Celem pracy była identyfikacja substancji występujących w fazach wodnych w zbiornikach magazynowych z olejem napędowym, w celu potwierdzenia oddziaływania wody na składniki oleju napędowego, a następnie porównanie rodzaju zidentyfikowanych substancji do składu dodatków uszlachetniających oraz bio-komponentu, w celu określenia źródła pochodzenia tych związków.

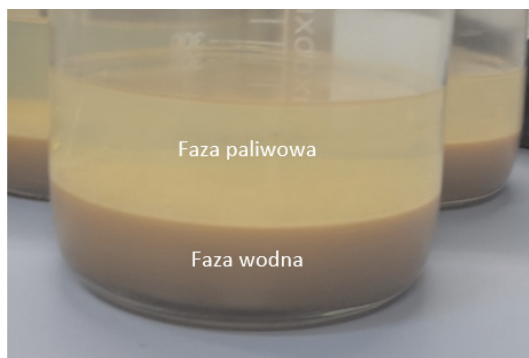
Zakres badań obejmował proces pozyskania analitów z faz wodnych oraz dobór technik badawczych do ich analizy jakościowej, tj. składu chromatograficznego, analizy pierwiastkowej, oceny mikroskopowej.

## 2.2. Obiekty badań

Obiektem badań były dwie próbki rzeczywistych faz wodnych z dna zbiorników magazynowych paliw. Jedną próbkę fazy wodnej (próbka 1) została pozyskana ze zbiornika z handlowym olejem napędowym zawierającym biokomponent (max. 7% V/V), nieodwadnianym, a drugą próbkę (próbka 2) stanowiła faza wodna ze zbiornika z olejem napędowym o polepszonych właściwościach niskotemperaturowych, niezawierającym biokomponentu, przy czym w tym przypadku zbiornik posiadał możliwości techniczne do usuwania wody z dna zbiornika (systematycznie wykonywane). Wygląd próbek został przedstawiony na rysunkach 2 i 3.

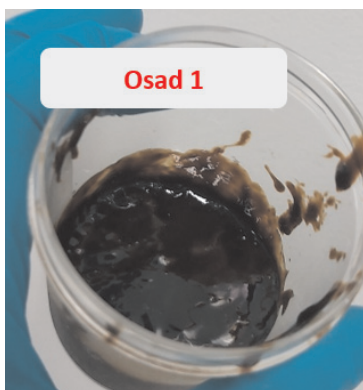


Rys. 2. Próbkę 1 — faza wodna wraz z osadem z dna zbiornika z handlowym olejem napędowym zawierającym max. 7% (V/V) biokomponentu

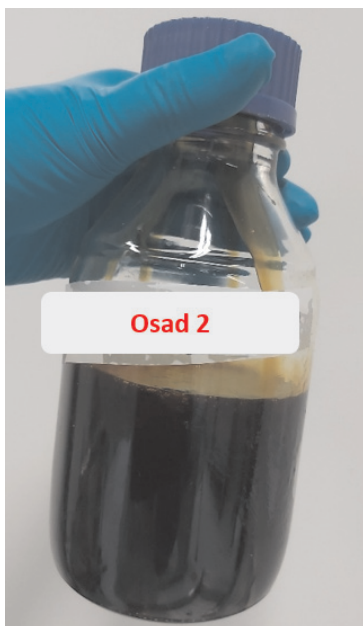


Rys. 3. Próbkę 2 — faza paliwowa i wodna z dna zbiornika z olejem napędowym o polepszonych właściwościach niskotemperaturowych

Fazy wodne z próbki 1 i próbki 2 zostały wydzielone do osobnych krystalizatorów, z zachowaniem ostrożności, aby została pobrana tylko faza wodna bez osadów oraz fazy paliwowej, które są obecne w próbkach. Następnie próbki poddano suszeniu w temperaturze około 40°C przez około dwa miesiące do czasu maksymalnego odparowania wody i uzyskania analitu do dalszych badań (monitorowanie jakościowe zawartości wody za pomocą analizy spektroskopii osłabionego całkowitego odbicia wewnętrznego — Attenuated Internal Reflection Spectroscopy, ATR, FT-IR Alpha Bruker). Wygląd próbek do dalszych badań przedstawiono poniżej, na rysunkach 4 i 5.



Rys. 4. Osad 1 uzyskany z próbki 1



Rys. 5. Osad 2 uzyskany z próbki 2

Próbki osadów stanowiły gęste, lepkie, oleiste substancje barwy ciemnobrązowej. Tak przygotowane próbki zostały poddane badaniom w celu identyfikacji ich składu chemicznego.

### 2.3. Metodyka badawcza

Badane osady, rynkowe dodatki uszlachetniające oraz biokomponent zostały poddane ciśnieniowej ekstrakcji cieczowej (ASE 200 firmy DIONEX), a następnie otrzymane ekstrakty poddano analizie z użyciem chromatografii gazowej z detekcją mas (GC-MS, GC6890/ MS5973 firmy Agilent Technologies). Wskazana procedura postępowania była zastosowana do oznaczenia składu chemicznego próbek — jakościowego (identyfikacja związków pojedynczych i grup związków z wykorzystaniem biblioteki widm NIST MS Search) wraz z określeniem przybliżonego składu procentowego poszczególnych składników próbek. Próbki ekstrahowano metodą ciecz–ciało stałe. Jedną ekstrakcję przeprowadzono z użyciem rozpuszczalnika polarnego (dichlorometan), drugą ekstrakcję wykonano z wykorzystaniem rozpuszczalnika niepolarnego (heksan). Otrzymane ekstrakty zatężono, dodano właściwe rozpuszczalniki i tak przygotowane próbki chromatograficzne poddano analizie z wykorzystaniem chromatografu gazowego wyposażonego w detektor masowy.

Osady zostały ocenione pod kątem analizy pierwiastkowej, wykonanej przy użyciu techniki spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS, aparat EDAX Ametek), oraz analizy mikroskopowej do określenia ryzyka skażenia mikrobiologicznego (Mikroskop BX53M, Olympus).

Analizę pierwiastkową wykonano zarówno pod kątem jakościowym, jak i ilościowym. Dla osadów zrobiono zdjęcia i badania dla całego obrazu próbki oraz dla numerowanych elementów cząstek, którym przypisano odpowiedni skład chemiczny.

Na potrzeby analizy mikroskopowej wykonano nieutrwalane preparaty niebarwione i analizowano, stosując mikroskop BX53M, Olympus w świetle przechodzącym w technice jasnego pola z wykorzystaniem obiektywów o powiększeniu 10×, 20× i 40×.

## 3. Wyniki badań oraz ich analiza

### 3.1. Wyniki badań składu chromatograficznego osadów z fazy wodnej

Jak wspomniano, ekstrakty uzyskane podczas ciśnieniowej ekstrakcji cieczowej badanych osadów przy użyciu rozpuszczalnika polarnego (dichlorometan) i niepolarnego (heksan) poddano analizie z użyciem chromatografii gazowej z detekcją mas (GC-MS).



Wydajność procesu ekstrakcji z użyciem ww. rozpuszczalników została przedstawiona w tabeli 2. Przybliżone i szczegółowe składy ekstraktów uzyskanych z osadów znajdują się w tabelach 3-6. Celem tych badań była analiza związków wchodzących w skład osadów potwierdzająca ich oddziaływanie z wodą i/lub rozpuszczalnych w fazie wodnej, jak również scharakteryzowanie substancji, które kumulują się w tej fazie podczas magazynowania paliwa.

TABELA 2

Wydajność procesu ekstrakcji dla osadów przy użyciu rozpuszczalnika polarnego i niepolarnego

Badana próbka	Wydajność ekstrakcji	
	Rozpuszczalnikiem polarnym dichlorometanem [% m/m]	Rozpuszczalnikiem niepolarnym heksanem [% m/m]
Osad 1	<b>20,0</b>	<b>1,1</b>
Osad 2	<b>58,5</b>	<b>13,5</b>

TABELA 3

Przybliżony skład ekstraktów z podziałem na grupy związków — ekstrakcja rozpuszczalnikiem niepolarnym (heksan)

Badana próbka	Skład próbek	
	Osad 1 [% m/m]	Osad 2 [% m/m]
alkany, cykloalkany	42,1	64,5
metylowe pochodne alkanów	—	35,5
ftalany	10,8	—
estry metylowe kwasów, np. linolowego lub oleinowego	47,1	—

TABELA 4

Przybliżony skład ekstraktów z podziałem na grupy związków — ekstrakcja rozpuszczalnikiem polarnym (dichlorometan)

Badana próbka	Skład próbek	
	Osad 1 [% m/m]	Osad 2 [% m/m]
alkany, cykloalkany	13,7	2,6
metylowe pochodne alkanów	2,4	1,1
ftalany	0,8	0,4
estry metylowe kwasów, np. linolowego lub oleinowego	33,5	—
inne związki	49,6	95,9

TABELA 5

Szczegółowy skład ekstraktów z podziałem na grupy związków — ekstrakcja rozpuszczalnikiem niepolarnym (heksan)

Zidentyfikowany związek	Skład próbek	
	Osad 1 [% m/m]	Osad 2 [% m/m]
pentadekan	—	9,4
heksadekan	—	18,8
2,6,10-trimetylopentadekan	—	13,5
heptadekan	8,5	24,2
2,6,10,14-tetranetylopentaden lub 2,6-dimetyloheptadekan	—	12,6
oktadekan	10,7	12,1
2,6,10,14-tetrametyloheksadekan	—	9,4
nonadekan	7,5	—
ftalan dibutyli lub ftalan butyloizobutyliowy	10,8	—
eikosan	15,4	—
ester metylowy kwasu linolowego: <i>trans</i> -9,12-octadecadienoic acid methyl ester lub <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-octadecadienoic acid methyl ester	6,3	—
ester metylowy kwasu: 9-octadecadienoic acid methyl ester ( <i>E</i> ) lub 8-octadecadienoic acid methyl ester, lub 9-octadecadienoic ( <i>Z</i> )-acid methyl ester (ester kwasu oleinowego)	40,8	—

TABELA 6

Szczegółowy skład ekstraktów z podziałem na grupy związków — ekstrakcja rozpuszczalnikiem polarnym (dichlorometan)

Zidentyfikowany związek	Skład próbek	
	Osad 1 [% m/m]	Osad 2 [%m/m]
metenamina	—	3,6
pentadekan	—	0,3
heksadekan	1,1	0,8
heptadekan	2,0	0,9
7,9-imetyloheksadekan	—	0,4
2,6,10,14-tetrametylopentadekan	0,9	0,4
oktadekan	3,8	0,4
2,6,10,14-tetrametyloheksadekan	1,5	0,3
nonadekan	2,2	—
ftalan dibutyli	0,8	0,4

cd tab. 6

eikosan	2,1	0,2
ester metylowy kwasu linolowego: <i>trans-9,12-octadecadienoic acid methyl ester</i> lub <i>8,11-octadecadienoic acid methyl ester</i>	1,6	—
ester metylowy kwasu: <i>9-octadecadienoic acid methyl ester (E)</i> lub <i>9-octadecadienoic (Z)-acid methyl ester (ester kwasu oleinowego)</i>	8,2	—
kwas 9,12-oktadekadienowy	1,7	—
kwas <i>trans-9</i> -oktadecenowy lub 14-pentadecenowy	16,2	—
trikosan	2,5	—
inne związki	55,4	92,3

W celu określenia źródła pochodzenia poszczególnych związków/ grup związków przeprowadzono analizę porównawczą dotyczącą handlowych dodatków i komponentów oleju napędowego.

### 3.2. Wyniki badań składu chromatograficznego dodatków uszlachetniających i biokomponentu

Oznaczenie składu chromatograficznego (GC-MS) wykonano dla dostępnych na rynku próbek biokomponentu oraz dodatków uszlachetniających stosowanych do oleju napędowego, jak wskazano poniżej:

- Próbka „BIO” — biokomponent
- Próbka „P” — pakiet dodatków uszlachetniających
- Próbka „D” — dodatek polepszający właściwości niskotemperaturowe
- Próbka „C” — dodatek zwiększający liczbę cetanową
- Próbka „B” — biocyd.

Przybliżone i szczegółowe składy ekstraktów uzyskanych z dodatków i biokomponentu przedstawiono w tabelach 7-8.

TABELA 7

Przybliżony skład ekstraktów z podziałem na grupy związków – ekstrakcja rozpuszczalnikiem niepolarnym (heksan)

Badana próbka	Skład próbek				
	„BIO” [% m/m]	„P” [% m/m]	„D” [% m/m]	„C” [% m/m]	„B” [% m/m]
związki alifatyczne łańcuchowe i cykliczne	0,34	0,24	14,37	48,95	—
estry kwasów tłuszczowych	97,52	0,23	0,84	10,12	—
po pochodne fenolu	—	16,57	—	0,29	—

cd tab. 7

ketony	—	—	—	0,22	—
alkohole	—	—	0,02	3,25	—
wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	—	5,35	5,40	13,85	—
pochodne furanów	—	0,20	—	—	—
benzen i pochodne	—	58,48	57,25	—	—
aminy i amidy i pochodne	—	7,20	21,91	—	—
pochodne imidazolu	—	—	—	—	64,70
pochodne morfoliny	—	—	—	—	20,36
inne związki	2,14	11,73	0,21	23,32	14,94

TABELA 8

Przybliżony skład ekstraktów z podziałem na grupy związków – ekstrakcja rozpuszczalnikiem polarnym (dichlorometan)

Badana próbka	Skład próbek				
	„BIO” [% m/m]	„P” [% m/m]	„D” [% m/m]	„C” [% m/m]	„B” [% m/m]
związki alifatyczne łańcuchowe i cykliczne	0,35	0,25	5,5	46,66	—
estry kwasów tłuszczowych	98,71	2,84	1,81	17,15	—
pochodne fenolu	0,15	5,82	—	—	—
ketony	—	—	—	0,22	—
alkohole	—	—	0,69	1,91	—
wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	—	6,79	5,35	—	—
pochodne furanów	—	—	0,07	0,78	—
benzen i pochodne	—	70,68	63,57	—	—
aminy i amidy i pochodne	—	0,31	15,98	0,73	—
pochodne imidazolu	—	—	—	—	62,22
pochodne morfoliny	—	—	—	—	22,33
inne związki	—	13,31	7,03	32,55	15,45

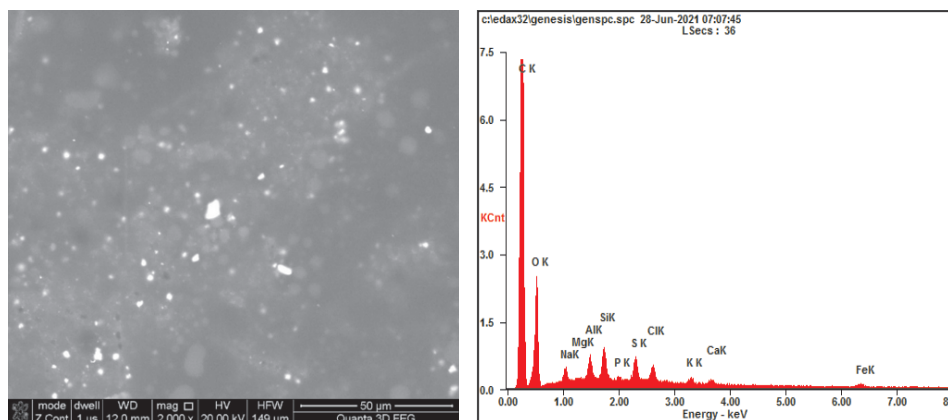
W osadzie 1 z fazy wodnej pochodzącej ze zbiornika z przechowywanym handlowym olejem napędowym zawierającym biokomponent zidentyfikowano związki typowe dla paliwa i dodatków uszlachetniających (alkany, cykloalkany, metylowe pochodne alkanów). Obecność estrów metylowych i kwasów tłuszczowych może sugerować degradację biokomponentu i/lub dodatków je zawierających. W osadzie zidentyfikowano ftalany, których pochodzenie jest nieznane. Niektóre badania [33] wskazują na ich użycie jako dyspergatorów wspomagających działanie dodatków polepszających właściwości niskotemperaturowe/ przepływowo.

W osadzie 2, uzyskanym z fazy wodnej pobranej z dna zbiornika z olejem napędowym o polepszonych właściwościach niskotemperaturowych, stwierdzono obecność związków alifatycznych i ich metylowych pochodnych, związków cyklicznych oraz ftalanów, co sugeruje reakcje zachodzące w paliwie i możliwość degradacji składników do form rozpuszczalnych w wodzie.

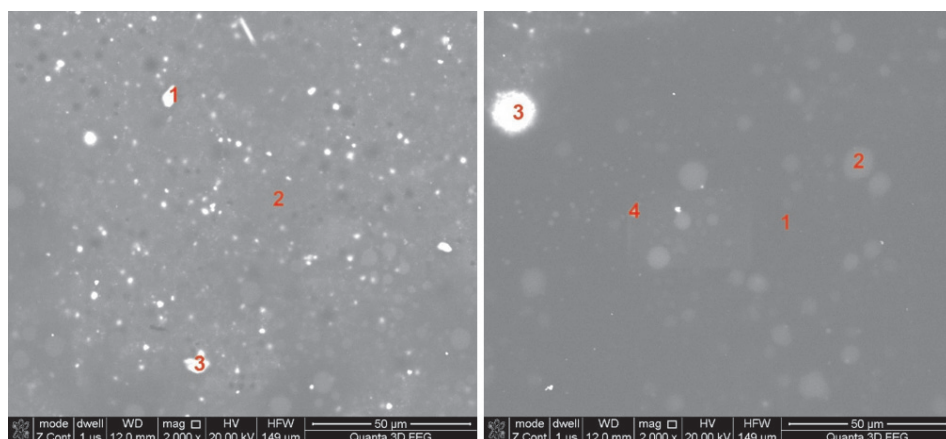
Pozostałe związki w obu osadach nie uległy rozpuszczeniu zarówno w rozpuszczalniku polarnym, jak i niepolarnym, co uniemożliwiło ich zidentyfikowanie z użyciem wspomnianej techniki analitycznej.

### 3.3. Wyniki badań składu pierwiastkowego

Rezultaty badań dla osadu 1 przedstawiono na rysunkach 6 i 7 oraz w tabeli 9.



Rys. 6. Badania składu pierwiastkowego dla osadu 1 (obraz dla całej próbki)



Rys. 7. Badania składu osadu 1 w różnych punktach — po lewej próbka 1A i po prawej próbka 1B

TABELA 9

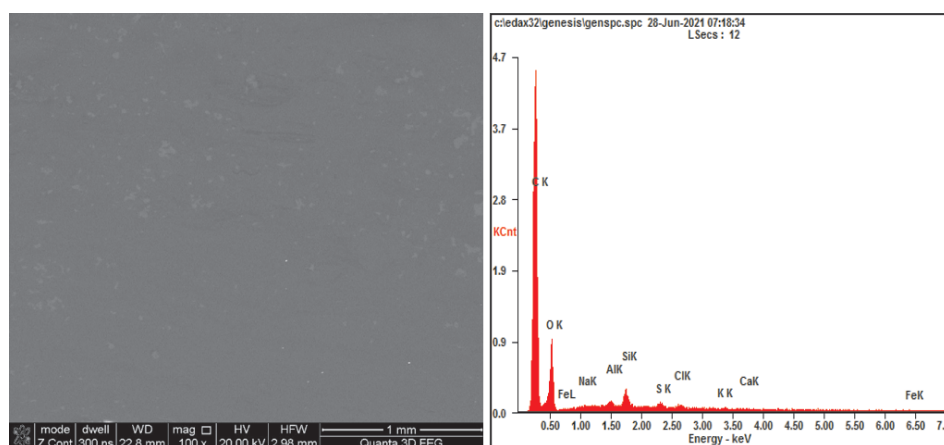
Wyniki badań dla osadu 1 w wybranych punktach wskazanych na rysunku 8

Próbka 1	Cała próbka	1 — 1B	2 — 1B	3 — 1B	4 — 1B	1 — 1A	2 — 1A	3 — 1A
Pierwiastek	[% m/m]	[% m/m]	[% m/m]	[% m/m]	[% m/m]	[% m/m]	[% m/m]	[% m/m]
C	70,11	73,44	64,10	61,38	66,92	38,99	71,06	41,60
O	21,85	16,86	19,82	14,55	20,73	30,20	20,58	25,69
Na	0,91	0,82	0,39	5,80	0,43	4,56	0,93	0,79
Mg	0,07	—	—	—	0,31	—	—	—
Al	1,06	1,17	1,14	0,52	1,58	6,03	1,61	1,87
Si	1,67	3,03	10,35	0,82	5,80	18,36	1,17	28,33
P	0,16	—	—	—	0,10	—	—	—
S	1,40	1,54	1,37	13,41	0,57	0,64	1,29	0,45
Cl	1,06	0,94	1,24	0,47	0,71	0,32	1,17	0,32
K	0,45	1,10	—	1,20	0,39	0,27	0,42	0,22
Ca	0,41	0,37	0,43	1,06	0,20	0,19	0,57	0,33
Fe	0,85	0,73	1,15	0,79	2,24	0,45	1,21	0,39

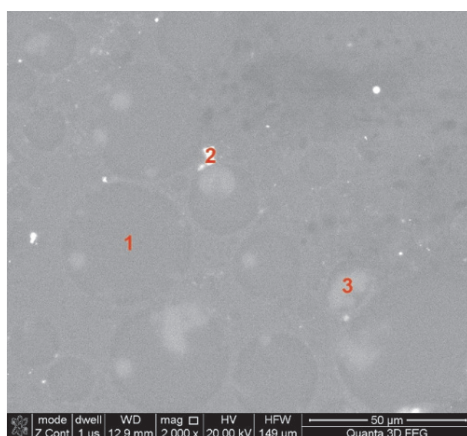
Wyniki badań dla osadu 1 potwierdzają występowanie materii organicznej pochodzącej z degradacji paliwa oraz biokomponentu (węgiel, tlen). Istotną informacją jest obecność pierwiastków wskazujących na procesy korozyjne zachodzące w zbiorniku, tj. glinu oraz żelaza, co było spowodowane brakiem możliwości odwadniania fazy wodnej z dna. Można też przypuszczać, że wolna woda była nośnikiem wielu związków zawierających oznaczane pierwiastki, co przyspieszało zarówno

reakcje korozyjne przy kontakcie wody z powierzchnią metalową zbiornika, jak i reakcje zmydlania przy hydrolizie estrów kwasów tłuszczowych. Obecność krzemu wskazuje nie tylko na pochodzenie z zanieczyszczeń mechanicznych, ale przypuszczalnie z dodatku antypiennego, zawierającego w swojej budowie ten pierwiastek. Stężenie siarki w osadzie również przekracza zawartość dopuszczalną w oleju napędowym (obecnie max. 10 mg/kg, wg PN EN 590), co sugeruje jej kumulację w związkach sedymentujących z fazy paliwowej powstających np. z utleniania paliwa do fazy wodnej lub na granicy faz (woda/paliwo) [34]. Obecność wielu pierwiastków w fazie wodnej zmienia jej właściwości, co prowadzi do wtórnych reakcji.

Badania dla osadu 2 przedstawiono na rysunkach 8 i 9 oraz w tabeli 10. W osadzie tym potwierdzono podobny zestaw pierwiastków co w osadzie 1, pomimo tego, że faza wodna była systematycznie usuwana z dna zbiornika.



Rys. 8. Badania składu pierwiastkowego dla osadu 2 (całość)



Rys. 9. Badania składu próbki w różnych punktach – próbka 2A

TABELA 10

Wyniki badań dla osadu 2 w wybranych punktach wskazanych na rysunku 10

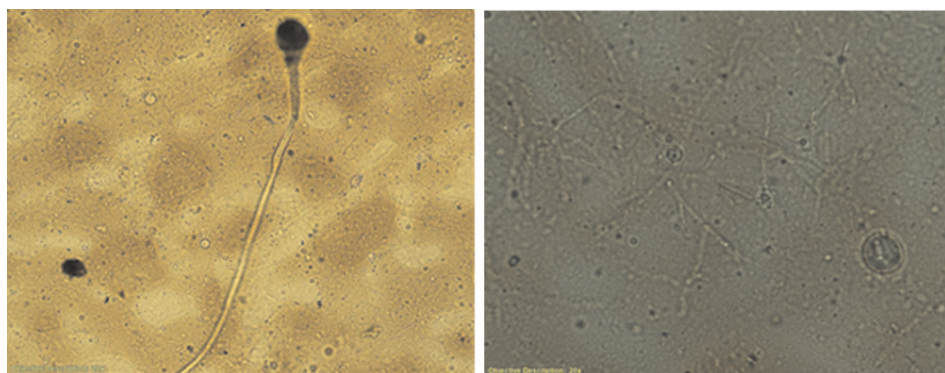
Próbka 2	Całość	1 – 2A	2 – 2A	3 – 2A
Pierwiastek	[% m/m]	[% m/m]	[% m/m]	[% m/m]
<i>C</i>	72,19	72,92	68,71	64,40
<i>O</i>	24,14	22,22	19,65	20,11
<i>Na</i>	0,26	—	1,71	0,08
<i>Mg</i>	—	—	—	—
<i>Al</i>	0,47	0,55	0,64	0,62
<i>Si</i>	1,57	3,96	1,36	13,93
<i>P</i>	—	—	—	—
<i>S</i>	0,53	—	3,70	0,40
<i>Cl</i>	0,39	0,35	0,45	0,35
<i>K</i>	0,08	—	3,77	0,11
<i>Ca</i>	0,09	—	—	—
<i>Fe</i>	0,29	—	—	—

Wyniki badań dla osadu 2 również potwierdzają występowanie materii organicznej pochodzącej z rozkładu paliwa (węgiel, tlen). Pomimo że zbiornik miał techniczne możliwości odwodnienia, zdiagnozowano obecność pierwiastków pochodzących z procesów korozyjnych, tj. glinu oraz żelaza. Obecność krzemu wskazuje na obecność zanieczyszczeń mechanicznych oraz degradację/sedymentację dodatku antypiennego. Stężenie siarki w osadzie również przekracza dopuszczalną zawartość w oleju napędowym, co sugeruje jej kumulację w związkach pochodzących z fazy paliwowej. Obecność wielu pierwiastków w badanej fazie wodnej wskazuje na występowanie wtórnych reakcji, nawet w krótszych czasach kontaktu z paliwem, gdzie jest techniczna możliwość usuwania wody ze zbiornika.

### 3.4. Wyniki badań mikroskopowych

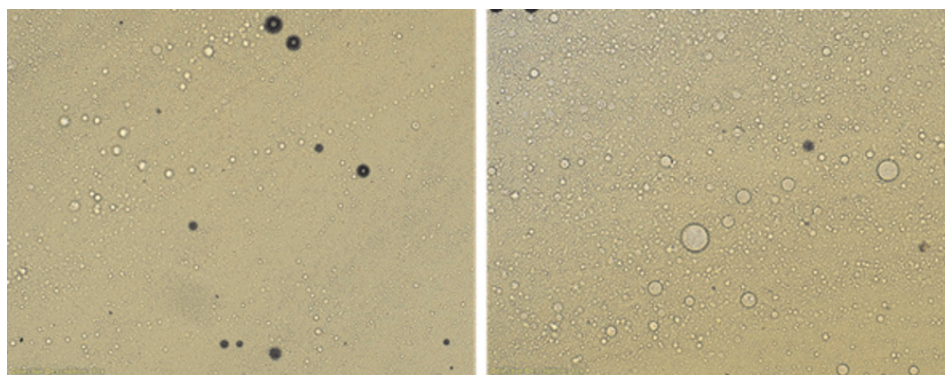
Przeprowadzone obserwacje mikroskopowe dla osadu 1 wskazywały na obecność w preparatach znacznych ilości nitkowatych struktur widocznych w całym polu widzenia. Struktury te mogły być pofragmentowanymi strzępkami grzybów i pleśni i/lub ogólnie pofragmentowanymi częściami biofilmu, świadczącego o bytności mikroorganizmów (rys. 10).





Rys. 10. Zdjęcia mikroskopowe osadu 1 (powiększenie 20×)

Przeprowadzone obserwacje mikroskopowe dla osadu 2 wskazywały na obecność w preparatach wody w postaci rozproszonych kropeł — trwałej emulsji (rys. 11).



Rys. 11. Zdjęcia mikroskopowe osadu 2 (powiększenie 20×)

Różny czas przechowywania, odmienny charakter paliwa w zbiornikach, jak również częstotliwości ich odwadniania mają wpływ na rozwój mikroorganizmów obecnych w fazach wodnych.

#### 4. Podsumowanie i wnioski końcowe

W przeprowadzonych badaniach faz wodnych pozyskanych z warstw dennych zbiorników z magazynowanym olejem napędowym o różnej zawartości biokomponentu oraz dodatków uszlachetniających potwierdzono oddziaływanie wolnej wody obecnej na dnie zbiorników ze składnikami paliwa, zarówno w procesach krótko-, jak i długotrwałego przechowywania.

Wyniki uzyskanych badań wskazują, że:

- a) Obecność wody jako osobnej fazy sprzyja procesom wzajemnego rozpuszczania węglowodorów i wody w warunkach temperaturowych panujących w zbiornikach magazynowych oleju napędowego;
- b) W badanych osadach uzyskanych z dennej fazy wodnej obecne są związki świadczące o degradacji biokomponentu i/lub dodatków uszlachetniających zawierających w swojej budowie kwasy tłuszczowe w obecności wody jako osobnej fazy;
- c) W uzyskanych osadach występują związki, które nie uległy rozpuszczeniu zarówno w rozpuszczalniku polarnym, jak i niepolarnym; ich identyfikacja wymaga dalszych badań; dodatkowo stwierdzono przekroczone zawartości siarki (powyżej 10 mg/kg dopuszczalne w oleju napędowym), które świadczą o kumulacji tych związków w badanych próbkach;
- d) W osadach występują substancje, które świadczą o degradacji innych dodatków uszlachetniających, np. antykorozyjnych, antypieniowych czy też poprawiających właściwości niskotemperaturowe;
- e) Woda sedymentująca na dno zbiornika z magazynowanym olejem napędowym może zawierać rozpuszczalne sole pochodzące z procesów produkcyjnych, kondensacji wody z paliwa (w wyniku zmian temperatury) czy też procesów korozyjnych, co wpływa na zwiększoną podatność składników paliwa na oddziaływanie wody.
- f) Obecność mikroorganizmów została stwierdzona w fazie wodnej pochodzącej ze zbiornika z olejem napędowym zawierającym biokomponent, o wyższym poziomie dodatków uszlachetniających i dłuższym czasie przechowywania w porównaniu do oleju napędowego o polepszonych właściwościach niskotemperaturowych, co wskazuje na realne zagrożenie rozwoju skażenia mikrobiologicznego przy obecności wolnej wody.

Biorąc pod uwagę wyniki badań, woda obecna w zbiornikach magazynujących olej napędowy powinna być bezwzględnie eliminowana do jak najniższego poziomu, co pozwoli na ograniczenie wzajemnego oddziaływania szczególnie w obecności wody jako osobnej fazy. Ograniczenie to umożliwi skuteczne i efektywne działanie dodatków uszlachetniających oraz zapobiegnie rozkładowi komponentów paliwa.

Źródło finansowania pracy — środki własne autorów.

Artykuł wpłynął do redakcji 26.04.2022. Zatwierdzono do publikacji 5.08.2022.

Wioletta Górską-Włodarczyk  
Zdzisław Bogdanowicz

<https://orcid.org/0000-0002-4308-1539>  
<https://orcid.org/0000-0002-4514-8610>

## LITERATURA

- [1] *Worldwide Fuel Charter 2019 – Gasoline and diesel fuel*, sixth edition, 28 October 2019.
- [2] EN 590:2013 + A1:2017 *Automotive fuels. Diesel. Requirements and test methods*.
- [3] BS EN 14214:2012 + A2:2019 *Liquid petroleum products. Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications. Requirements and test methods*.
- [4] KAŁDOŃSKI T., BACZEWSKI K.: *Paliwa do silników o zapłonie samoczynnym*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności WKŁ, 2008.
- [5] POLAK J., LU C.-Y. BENJAMIN: *Mutual Solubilities of Hydrocarbons at 0 and 25°C*, Can. J. Chem., 51, 24, 1973.
- [6] WERNER J., *Diesel Digest: Water can be the worst enemy for diesel fuel contamination*, The Triton, vol. 13, no. 1, 2016.
- [7] Donaldson Company, Inc., *Water is the Enemy of Diesel Engines*, 2022.
- [8] PKN-CEN/TR 15367-1:2016-04, *Przetwory naftowe. Poradnik prawidłowego postępowania. Część 1: Oleje napędowe do pojazdów samochodowych*, 2016.
- [9] PASSMAN F.J., *Fuel and Fuel System Microbiology – Fundamentals, Diagnosis, and Contamination Control*, Passman F. J. [ed.], ASTM Manual Series: Mnl 47, 2003.
- [10] SRIVASTAVA S.P., HANCSÓK J., *Fuels and Fuel-additives*, Wiley, 2014.
- [11] SMYTH P., *Keep Generators and Storage Tanks Alive in the Wake of the Corrosion Crisis*, Mission Critical Magazine, 2019 September/October.
- [12] Steel Tank Institute, a division of STI/SPFA, *Steel Tank Institute recommended practice for storage tank maintenance R111 revision*, 2nd Edition, March 2016.
- [13] KARONIS D., THANASOULAS F., KOMIOTOU M., ZANNIKOS F., LOIS E., STOURNAS S., *Foaming Characteristics of Diesel Fuels*, Conference: Fuels 2003, 4th International Colloquium At: Stuttgart, 213-223.
- [14] ATC, *Technical Committee of Petroleum Additive Manufacturers in Europe*, Fuel Additives Use and Benefits, ATM Document 113, September 2013.
- [15] FARN R.J., *Chemistry and Technology of Surfactants*, Blackwell Publishing Ltd, 2006.
- [16] European patent specification EP 0 891 406 B1 *Diesel fuel with antifoam additives and methods of use*, European Patent Office, Date of publication and mention of the grant of the patent: 25.08.2004 Bulletin 2004/35.
- [17] LAUBIE B., BONNAFOUS E., DESJARDIN V., GERMAIN P., FLEURY E., *Silicone-based surfactant degradation in aqueous media*, Science of The Total Environment Volumes, 1 June 2013, 454–455: 199-205.
- [18] DUCOM G., LAUBIE B., OHANNESSIAN A., CHOTTIER C., GERMAIN P., CHATAIN V., *Hydrolysis of polydimethylsiloxane fluids in controlled aqueous solutions*, Water Science & Technology, 68, 4, 2013, 813-820.
- [19] MUTHUKUMAR N., MARUTHAMUTHU S., PALANISWAMY N., *Water-soluble inhibitor on micro-biologically influenced corrosion in diesel pipeline*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 53, 2, 2006, 260-270.
- [20] GUERRA P. M., FPPF, *Diesel Soap Tech Bulletin*, April 2012.
- [21] Afton Chemical, *Monoacid Lubricity Improvers Technical Brochure, The Next Generation of Lubricity Improvers*, 2015.
- [22] BARKER J., COOK S., RICHARDS P., *Sodium Contamination of Diesel Fuel, its interaction with Fuel Additives and the Resultant Effects on Filter Plugging and Injector Fouling*, SAE International Journal of Fuels and Lubricants, vol. 6, no. 3, 2013, 826-838.

- [23] CHAPMAN R.L., BP Global Fuels Technology, *Diesel Soap – Formation and Related Problems*, National Tanks Conference Boston, MA September 21, 2010.
- [24] VERDEGAN B., BURBRINK C., JOHNSON D., AMIRKHANIAN H., ABOU-RAYAN S., BADDI A., Case Study–Impact of Poor Diesel Fuel Quality on an Urban Fleet, Cummins Inc, AFS 2013 Spring Conference Minneapolis, MN May 6-9, 2013.
- [25] ZIMMER A., CAZAROLLI J., TEIXEIRA R.M., VISCARDI S.L.C., CAVALCANTI E.S.H., GERBASE A.E., FERRÃO M.F., PIATNICKI C.M.S., BENTO F.M., *Monitoring of efficacy of antimicrobial products during 60 days storage simulation of diesel (B0), biodiesel (B100) and blends (B7 and B10)*, Fuel, vol. 112, October 2013, 153-162.
- [26] Donaldson Company, Inc., *The Damages of Diesel in Cold Weather*, 2022.
- [27] U.S. Environmental Protection Agency, *Investigation of Corrosion-Influencing Factors in Underground Storage Tanks with Diesel Service*, EPA 510-R-16-001, July 2016.
- [28] CHING SHENG OOI, KENG NGUI WAI, KAR HOOU HUI, MENG HEE LIM, LEONG MOHD. SALMAN, *Review of Underground Storage Tank Condition Monitoring Techniques*, EAAI Conference 2018, Matec Web of Conferences vol. 255, 02009 (2019).
- [29] Coordinating Research Council Inc., *Identification of Potential Parameters Causing Corrosion of Metallic Components in Diesel Fuel Underground Storage Tanks*, CRC Report No. DP-07-16-1, Final Report, July 2021.
- [30] Battelle Memorial Institute, *Corrosion in Systems Storing and Dispensing Ultra Low Sulfur Diesel (ULSD), Hypotheses Investigation*, Contract No. CON00008697 Study No 10001550 Final Report, September 5, 2012.
- [31] MOORE T., *The Effects of Diesel Fuel Contamination*, AXI University, September 9, 2021.
- [32] Obwieszczenie Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia 2014 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Gospodarki w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać bazy i stacje paliw płynnych, rurociągi przesyłowe dalekosiężne służące do transportu ropy naftowej i produktów naftowych i ich usytuowanie (z późn. zmianami), Dz.U. 2014 poz. 1853.
- [33] SU BAOTING, WANG LULU, XUE YUAN, YAN JINCAN, DONG ZHENBIAO, LIN HUALIN, HAN SHENG, *Effect of Pour Point Depressants Combined with Dispersants on the Cold Flow Properties of Biodiesel-Diesel Blends*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 2021, vol. 98, issue 2, 163-172.
- [34] STP1005, *Distillate Fuel: Contamination, Storage, and Handling*, 1988.

## WIOLETTA GÓRSKA-WŁODARCZYK, ZDZISŁAW BOGDANOWICZ

### Analysis of sediment from bottom water in tanks with stored diesel oil

**Abstract.** In this study, the bottom water obtained from short- and long-term storage diesel oil tanks was examined in order to determine the substances that indicate the interaction of water with fuel components. The actual water phases obtained from tanks with standard diesel oil and with improved low-temperature properties, with the current level of biocomponent and fuel additives were used for the research. The sediments formed as a result of water evaporation were subjected to qualitative and quantitative tests, and the obtained results were compared with the composition of commercially available additives and a biocomponent. The test results indicated the presence of hydrocarbons, additives, microorganisms and compounds unidentified in the conducted tests, which confirmed the interaction of fuel components with the water phase in tanks with stored diesel oil.

**Keywords:** Solubility of hydrocarbons, bottom water, fuel storage tanks, fuel additive

**DOI:** 10.5604/01.3001.0016.0549