



UNICHEM 

Dyzelino galiojimo laikas

- ▶ Jei pažvelgsite į techninius žinynus ar degalų specifikacijas, pateiktas prieš 15-20 metų, jie visi kalba apie kuro laikymo trukmę nuo 1,5 iki 2 metų. Visa tai buvo prieš esminius rinkos pokyčius ir prieš pradėdant naudoti mažą sieros kiekį turintį dyzeliną. Palyginus su praėjusio amžiaus devintojo dešimtmečio pradžia šiandien naftos perdirbimo įmonės iš to paties žaliavinės naftos kiekio išgauna 85% daugiau naftos produktų. Gauti naftos produktai turi daugiau nestabilių komponentų, gautų krekingo procesų pagalba, kuriuos naftos perdirbimo gamyklos naudoja siekdamos padidinti pelningumą. Papildomai dyzeline naudojami biopriedai biodyzelinas (riebiųjų rūgščių metilo esteris). Visa tai sąlygoja, kad dyzelino saugojimo/galiojimo laikas šiuo metu yra daug trumpesnis nei anksčiau. Dabar jau maždaug po 28 dienų priklausomai nuo saugojimo sąlygų kartais ir anksčiau galima pastebėti dyzelinio kuro sudėties pokyčius. Jeigu dyzelinas sunaudojamas pakankamai greitai: apklausos rodo, kad vidutinis dyzelino sunaudojimo laikas yra 14-24 dienos po jo išvežimo iš naftos perdirbimo įmonės tai nesudaro didesnių problemų. Tačiau, kai saugojimo laikas viršija keturias savaites (pvz., valstybės rezervo dyzelino atsargos), saugomas dyzelinas gali neatitikti specifikacijų reikalavimų.

Ypač mažai sieros turintis dyzelinas bei biopriedų naudojimas

- ▶ Ypač mažai sieros turintys dyzeliniai degalai su RRME (riebiųjų rūgščių metilo esterio) biopriedais (biodyzelinu) turi žymiai trumpesnę saugojimo trukmę, nes yra labiau linkę į mikrobiologinį užterštumą. Sieros kiekio sumažinimas dyzeline bei biopriedų naudojimas sumažina kuro atsparumą bakterijų dauginimuisi ir grybelių augimui. Savo ruožtu mikrobai greičiau nei bet kas kitas pablogina kuro kokybę. Todėl svarbu, kad dyzelinas būtų apsaugotas nuo mikrobiologinio užterštumo taip pat rekomenduojama reguliariai naudoti biocidus, tam išvengti dėl bakterijų ir grybelių užterštumo sukeltos korozijos bei filtrų užsikimšimų.

Situacija iki 2007

- jokių mišinių su RRME
- RRME = Biodyzelinas (jokių problemų su užterštumu)
- spot sandoriai
- bakterinis užterštumas vandens fazėje (prie vandens/RRME fazės)
- labai reti bioplėvelės susidarymo atvejai
- ribotas problemų skaičius degalų fazėje

*RRME = Riebiųjų Rugščių Metilo Esteris

Situacija nuo 2007

- B5 (B7) degalų kokybės įdiegimas
- padidėjęs užterštumų skaičius
- pasikeitęs mikrobų spektras (bakterijos + grybeliai)
- problemos net ir degalų fazėje
- nepakankama sedimentacija
- padidėjęs bioplėvelės susidarymo atvejų skaičius saugojimo talpose ir filtravimo elementuose

Situacija iki 2007

- jokių mišinių su RRME
- RRME = Biodyzelinas (jokių problemų su užterštumu)
- spot sandoriai
- bakterinis užterštumas vandens fazėje (prie vandens/RRME fazės)
- labai reti bioplėvelės susidarymo atvejai
- ribotas problemų skaičius degalų fazėje

Situacija nuo 2007

- B5 (B7) degalų kokybės įdiegimas (tikslas: B10*)
- padidėjęs užterštumo skaičius
- mikroemulsijų susidarymas (V/A)
- pasikeitęs mikrobų spektras (bakterijos + grybeliai)
- problemos net ir degalų fazėje
- padidėjęs bioplėvelės susidarymo atvejų skaičius saugojimo talpose ir filtravimo elementuose.
- nepakankama sedimentacija

Dyzelino emisijų standartai (1993- 2009)

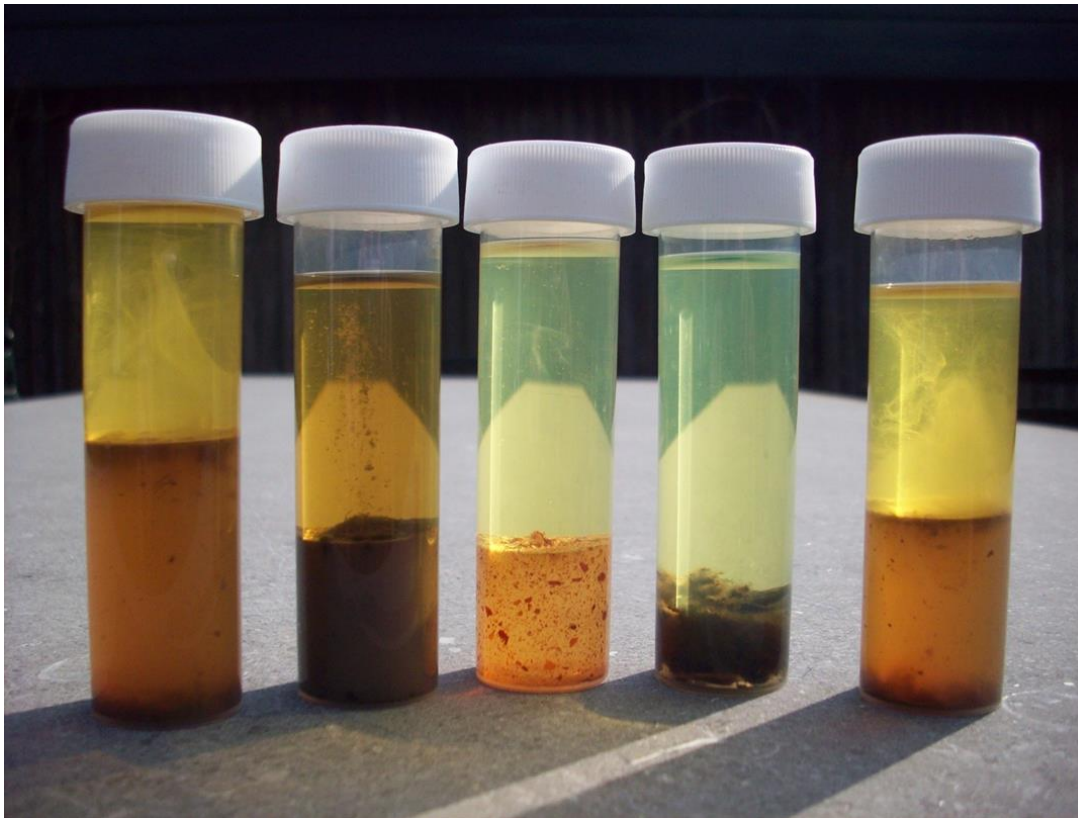
| Emisijos standartas | Galioja nuo | Sieros kiekis |
|---------------------|------------------|---------------|
| Euro 1 | 1993 sausio 1 d. | maks. 0,200% |
| Euro 2 | 1996 sausio 1 d. | maks. 0,050% |
| Euro 3 | 2001 sausio 1 d. | maks. 0,035% |
| Euro 4 | 2006 sausio 1 d. | maks. 0,005% |
| Euro 5 | 2009 sausio 1 d. | maks. 0,001% |

- Ypač mažai sieros turintis dyzelinas turi ženkliai trumpesnį galiojimo laiką, nes yra labiau linkęs į mikrobiologinį užterštumą. Papildomai naudojamas RRME (biodyzelino) priedas dar labiau sutrumpina dyzelino galiojimo laiką.

RRME (šiuo metu Lietuvoje vasarinio dyzelino gamyboje naudojamas 7% RRME (rapso metilo esterio) biopriedas:

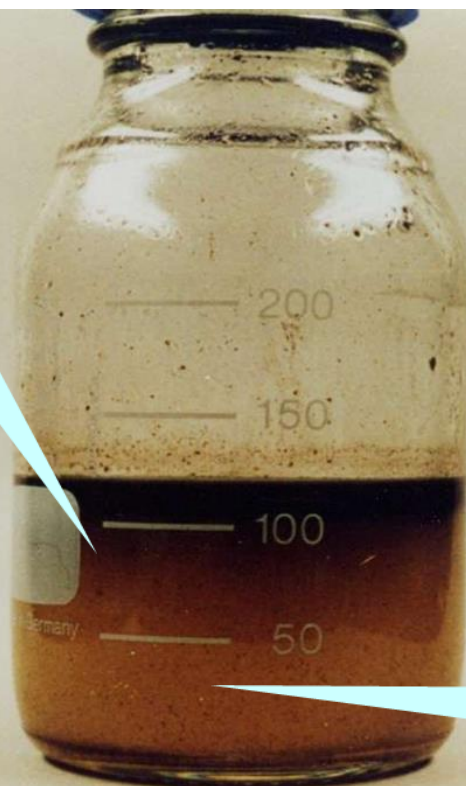
- ▶ RRME yra hidroskopiška (vandens kiekis maks.: 500 ppm;
- ▶ vandens tirpumas > 5000 ppm)
- ▶ dyzelinas (vandens kiekis maks.: 200 ppm; vandens tirpumas 60-80 ppm!)
- ▶ RRME veikia kaip emulgatorius
- ▶ Vandens lašelių pasiskirstymas po visą sistemą!
- ▶ Bioplėvelės susidarymas visose kuro talpos sistemos dalyse (ant talpos sienelių, vamzdyne, filtruose ir t.t.)
- ▶ RRME yra labai jautri oksidacijai
- ▶ RRME biologinis skaidomumas yra dvigubai greitesnis nei dyzelino

Mikroorganizmai dyzeline



Užterštas dyzelinas

dyzelinas



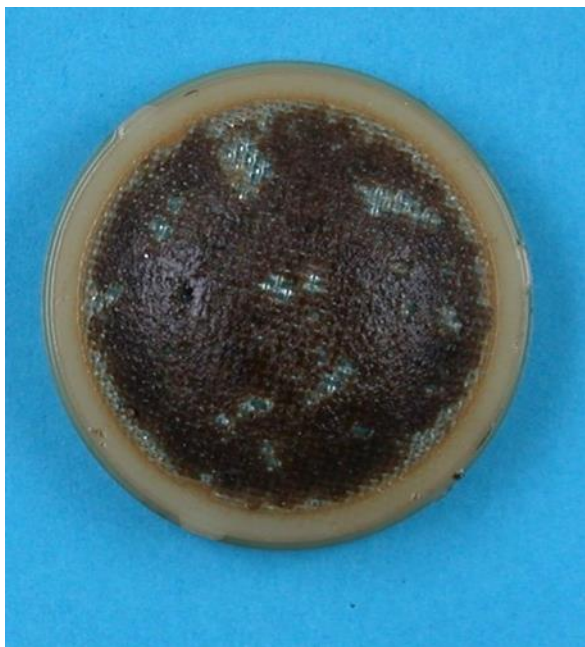
Vanduo yra gyvybes šaltinis. Net dyzeline esant 60 ppm* vandens koncentracijai yra įmanomas mikrobiologinis užterštumas. Pagal EN ISO 12937 specifikacija vandens kiekis turi būti <200ppm

*maks. vandens tirpumas dyzeline

**emulsija (vanduo/dyzeline)
sudaryta
mikroorganizmų**

Problemos, kurias sukelia mikroorganizmai

Pagrindiniai sistemos gedimai t.y. greitesnis sistemos komponentų bei variklio susidėvėjimas



Užkimštas filtras sąlygoja variklio darbo sutrikimus

Problemos, kurias sukelia mikroorganizmai

degalų talpų užsiteršimas

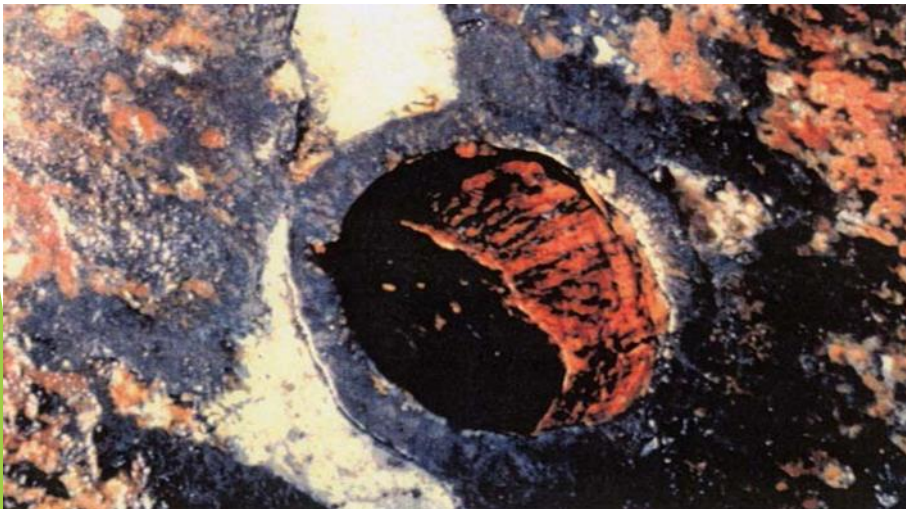


bioplėvelės susidarymas talpoje



Problemos, kurias sukelia mikroorganizmai

Mikrobiologinė korozija vidutiniškai
legiruoto plieno talpoje (židininė korozija)



Mikrobiologinė korozija laivo talpoje
pagamintoje iš aliuminio



Problemos, kurias sukelia mikroorganizmai

Bioplėvelės sluoksnis vamzdyje, sudarytas mikroorganizmų

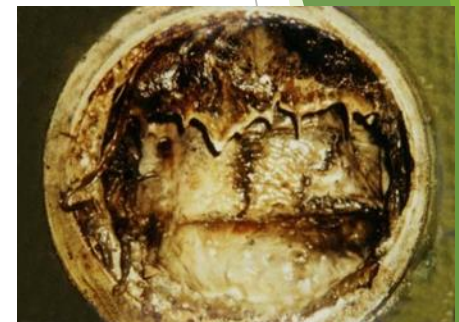


Bioplėvelės gali visiškai užkimšti vamzdyną

Problemos, kurias sukelia mikroorganizmai

Kaip mikroorganizmai prisitaiko dyzelino talpose?

- **vandens fazėje**
 - $<10^5$ cfu/ml vandens fazėje kaip pavienės kolonijos (bakterijos)
 - $>10^6$ cfu/ml sudarant bioplėveles (dumbliai)
- **degalu fazėje**
 - V/A emulsijose
 - mikroemulsijose
- **bioplėvelėje**
 - kietų dalelių-skysčio riboje = talpos sienelė-talpos apatinė dalis
 - skysčio-skysčio riboje = vanduo-dyzeline
 - skysčio-dujų riboje



Sprendimas!

biocidas naudojamas degalams nuo 1976

- ▶ veiklioji medžiaga 99% 3,3'-metilenebis[5-metiloksazolidinas]
- ▶ veiklioji medžiaga tirpi vandenyje ir dyzeline
- ▶ Veiksmingas prieš bakterijas, mielių ir pelėsinio tipo grybelius
- ▶ sudėtyje neturi sunkiųjų metalų
- ▶ sudėtyje neturi sieros
- ▶ be halogenų (Vokietija: federalinis įstatymas dėl teršalų emisijos saugos) nesikristalizuoja, iki - 43° C skaidrus skystis (lengvai pumpuojamas) patvirtintas BPR (Europos Sąjungos biocidinių produktų reglamento) Aprobuetas daugelio automobilių/variklių gamintojų

Biocidinio priedo panaudojimas

- Smūginė dozė, sanitarijai: 500ppm
- 1000 ppm (50ml-100 ml
biocido 100 litrų dyzelino)
- Nuolatinis dozavimas, profilaktikai: 50ppm - 200 ppm (20 ml
biocido 100 litrų dyzelino)
- Alternatyva: naudoti 500 ppm kiekviena 2 - 3 mėnesi
(veiksminga biocido koncentracija išlieka talpoje keleta
mėnesių)

Saugojimo talpų valymas

- Dumblo pašalinimas
- Bioplėvelės pašalinimas
 - Mechaninis valymas kartu su šarminiu, biocidiniu sistemos valymu
- Talpos užpildymas (apytiksliai 25% tūrio)
- Biocido dozavimas (geriausia prieš tai praskiesti biocidą dyzelinu)
- Talpos užpildymas iki 100%

- Pagrindinis sėkmingo biocido panaudojimo veiksnys yra tolygus produkto pasiskirstymas talpoje!!

Kaip veikia biocidinis priedas?

Poveikio greitis degaluose priklauso nuo biocidinio priedo koncentracijos:

- 1000 ppm: 12 val.
- 500 ppm: 12-18 val.
- 200 ppm: 24-30 val.
- 50 ppm: 48 val.

Biocidinio priedo privalumai

Ekologiniai

- be halogenų
- sudėtyje neturi sieros
- sudėtyje neturi sunkiųjų metalų
- Biocidinis priedas sudega nesudarydams pelenų

Stabilumas saugojimo metu

- nesikristalizuoja, iki - 43°C skaidrus skystis (lengvai pumpuojamas)
- galimas sandeliavimas išorinėse talpyklose

Biocidinio priedo privalumai

Puikios techninės savybės

- Neturi įtakos dyzelino tepumo savybėms pagal DIN ISO 12156-1 testą
- Geras korozijos inhibitorius
- Neturi įtakos degalų eksploatacinėms savybėms bei išvaizdai
- Geras tirpumas dyzeline ir vandenyje
- Neturi įtakos degalų priedams

Korozijos Testas

Sąlygos

- Temperatura: 35 °C • 60 % padengta
- Panardinimo trukmė: 24 val. • Testavimo medžiaga: minkštasis plienas

| Tirpalas: | dejonizuotas vanduo | užterštas vanduo | biocidas (0.5 % konc.) užterštame vandenyje |
|-------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|---|
| pH reikšmė | 6.0 | 4.7 | 9.4 |
| redukcija [g/m ²] | - 2.686 | - 6.007 | 0 |
| tirpalo išvaizda | geltona, drumzlinas sluoksnis: rūdys | geltona, skaidrus sluoksnis: rūdys | bespalvė, skaidri |



Biocidinis priedas yra gera antikorozinė priemonė

Biocidinio priedo privalumai

Biocidinis priedas yra registruotas naudoti Lietuvoje ir aprobuotas:

Mercedes Benz AG:

MAN AG (sunkvežimių gamintojas)

DAF: rekomenduojamas naudoti esant užterštiems degalams

Volvo: rekomenduojamas naudoti esant užterštiems degalams

MTU

Dutch Army: 685017-9179543

German Army: 6840-12-333 4709

Swiss Army

South African Army

Royal Navy (UK): 6840-12-370-029

Shell

BP

Exxon (Europa)

Total

PKN Orlen

HOCNS (CEFAS) = aprobuota kaip cheminė medžiaga naudoti atviroje jūroje
veikiančiose naftos platformuose

ir t.t.