



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Krav til tanke og rør til anvendelse til biobrændstoffer eller blandinger med disse

Miljøprojekt nr. 1595, 2014

Titel:

Krav til tanke og rør til anvendelse til
biobrændstoffer eller blandinger med disse

Redaktion:

Asbjørn Andersen, FORCE Technology
Martin Nielsen, Teknologisk Institut

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

År:

2014

ISBN nr.

978-87-93178-88-5

Ansvarsfraskrivelse:

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord	4
Sammenfatning	5
1. Biobrændstoffer	8
1.1 Vegetabiliske og animalske fedtstoffer.....	9
1.2 Estere.....	10
1.3 Alkoholer	11
1.4 Næste generations biodiesel, BTL	12
2. Materialer til tanke og indvendig korrosionsbeskyttelse	13
2.1 Materialer anvendt i anlæg til mineralolieprodukter	13
2.1.1 Tanke og indvendig korrosionsbeskyttelse samt tanklinere til etablering af dobbeltvæg	14
2.1.2 Rørsystemer	14
3. Materialer og deres bestandighed i kontakt med biobrændstoffer	16
3.1 Metaller i kontakt med lette alkoholer	16
3.1.1 Katodisk beskyttelse af ståltanke for opbevaring af blandinger af benzin og ethanol/methanol.....	21
3.2 Metaller i kontakt med tungere alkoholer	22
3.3 Metaller i kontakt med rapsolie	23
3.3.1 Eksempel på en leverandørspecifikation af en let bioolie	24
3.4 Metaller i kontakt med biodiesel i form af fedtsyremethylestere, FAME.....	26
3.5 Kemisk bestandighed af plast anvendt til tanke og rørsystemer	29
3.5.1 Plasttanke	32
3.5.2 Rørsystemer af plast	32
3.6 Materialer til organiske belægninger for indvendig korrosionsbeskyttelse af ståltanke	33
3.7 Pakningsmaterialer i rørsystemer og fleksible forbindelser mellem oliefyr og stive rørledninger	34
4. Biobrændstoffer i anlæg typegodkendt til mineralolieprodukter	36
4.1 Olie-tankbekendtgørelsens nuværende regulering af anlæg.....	36
4.1.1 Anlæg under 6.000 liter.....	36
4.1.2 Enkeltvæggede anlæg på 6.000 liter og derover.....	37
4.1.3 Dobbeltvæggede anlæg med overvågning på 6.000 liter og derover	37
4.2 Opbevaring af benzin med op til 15 % iblandet alkohol	37
4.3 Opbevaring af E85	39
4.4 Opbevaring af diesel med op til 30 % iblandet fedtsyremethylestere (FAME)	40
4.5 Opbevaring af biodiesel, B100, i form af fedtsyremethylestere (FAME).....	41
4.6 Opbevaring af rapsolie.....	42
5. Forslag til videre arbejde	43
Referencer	44

Forord

Olietankbekendtgørelsen (pt. BEK nr. 1321 af 21. december 2011) stiller krav til konstruktion, etablering og drift af anlæg (tanke med tilhørende rørsystemer), der anvendes til opbevaring eller transport af råolie samt alle ikke-vandopløselige mineralske olieprodukter, som eksempelvis fyringsolie, dieselolie, benzin, petroleum og smøreolie.

Biobrændstoffer er, på nær for nogle få store pipelines, ikke omfattet af olietankbekendtgørelsen. Det betyder, at de tekniske vurderinger som ligger til grund for typegodkendelse af tanke, rør og materialer, ikke tager hensyn til at den kemiske påvirkning kan være fundamentalt anderledes fra denne type af produkter.

Allerede i dag har biobrændstoffer fundet vej til de anlæg som er omfattet af olietankbekendtgørelsen. Som følge af lov om bæredygtige biobrændstoffer, der blev vedtaget af folkettingen i 2009, skal olieselskaberne have en samlet tilsætning af biobrændstoffer til motorbrændstof til vejtransport på mindst 5,75 %. Der er på denne baggrund i Danmark igennem nogle år blevet tilsat 5 % bioethanol til benzin og 7 % biodiesel (fedtsyremethylester, FAME) til dieselolie. Der er i perioder desuden blevet, og vil også fremover blive, tilsat HVO (hydrotreated vegetable oil) til dieselolie for at kravet på de 5,75 % overholdes. Hvis der tilsættes ethanol eller FAME i højere koncentrationer end førnævnte, skal brugerne informeres tydeligt om dette.

Set i lyset af den tekniske udvikling som sker indenfor alternativer til fossile brændstoffer må man forudse en stadig større anvendelse af biobrændstoffer. Den primære aftager til biobrændstoffer vil formentligt fortsat være transportsektoren; men på sigt er det ikke utænkeligt, at en større andel af biobrændstofferne vil kunne finde anvendelse på anlæg til kraft og varmeproduktion og eventuelt til bygningsopvarmning.

Der er altså et behov for, at reguleringen af de anlæg som anvendes til opbevaring af produkterne tager hensyn til denne udvikling.

Indeværende rapport er udarbejdet af Asbjørn Andersen fra FORCE Technology og Martin Nielsen, Teknologisk Institut, som har bidraget til afsnittene om polymere materialer. I tillæg har Curt Christensen, korrosionsspecialist, Daniela Bach, Polymerspecialist, og Peter Kronborg Nielsen, specialist i organiske belægninger fra FORCE Technology bidraget til rapporten med viden og kritik.

Forfatterne vil gerne takke Michael Mücke Jensen, Teknik- og miljøchef, fra energi- og olieforum for at præcisere hvilke biobrændstoffer der er relevante for branchen. Og Preben Bruun fra Miljøstyrelsen for god sparring og konstruktiv kritik undervejs.

Sammenfatning

I Danmark er det primært Olietankbekendtgørelsen (pt. BEK nr. 1321 af 21 december 2011), som stiller krav til små og mellemstore tanke med tilhørende rørsystemer, som skal anvendes til opbevaring af olieprodukter. De olieprodukter som er omfattet af bekendtgørelsen er i dag defineret som ikke vandopløselige mineralske olieprodukter, for eksempel fyringsolie og benzin.

Kravene i Olietankbekendtgørelsen skal sikre, at der ikke sker en forurening af omgivelserne fordi der trænger olie ud i det omgivende miljø. Derfor baserer en stor del af kravene i Olietankbekendtgørelsen sig på den viden vi har om anlæggenes kemiske/fysiske bestandighed overfor mineralske ikke vandopløselige olieprodukter.

Biobrændstoffer omfatter en lang række forskelligartede produkter, som udover at være egnet til brændstof har vidt forskellige kemiske og fysiske egenskaber. Egenskaber der i flere tilfælde adskiller sig væsentlig fra dem som kendes fra de mineralske olieprodukter. Derfor må krav til de anlæg som skal anvendes til opbevaring af biobrændstoffer baseres på en selvstændig vurdering af de enkelte brændstoffer eller af grupper af brændstoffer med ensartede egenskaber.

I indeværende rapport har vi afgrænset vores vurdering af biobrændstoffer til benzin iblandet op til 15 % alkoholer, benzin iblandet 85 % ethanol (E85), diesel iblandet op til 30 % fedsyremethylestere (FAME), biodiesel (B100/100 % FAME) og rapsolie.

De vurderede biobrændstoffer bliver fremstillet eller må antages at blive fremstillet i større skala under kommercielle forhold indenfor en årrække. Brændstofferne er på flydende form ved atmosfærisk tryk og omgivelsestemperaturer, så de vil kunne opbevares under driftsforhold, der i praksis forekommer i anlæg, som allerede er omfattet af Olietankbekendtgørelsen.

På baggrund af de enkelte produkters kemiske og fysiske egenskaber, samt de erfaringer vi har fra eksisterende tanke, har vi vurderet hvilke krav der må stilles til anlæg for at produkterne kan opbevares uden, at sikkerheden for det omgivende miljø ikke forringes i forhold til de krav der stilles i den pt. gældende Olietankbekendtgørelse.

Vores vurdering af de udvalgte biobrændstoffer er gengivet nedenfor i forenklet form. Et vist kendskab til Olietankbekendtgørelsen og de krav som stilles heri må anses for nødvendigt.

Benzin med op til 15% iblandet alkohol

Ståltanke og rørsystemer af stål, varmforzinket stål, rustfrit stål eller kobber som er typegodkendt i henhold til Olietankbekendtgørelsen samt rørsystemer af plast som er typegodkendt efter juni 2005 vurderes uden videre at kunne reguleres efter olietankbekendtgørelsens nuværende krav. Dog vurderer vi, at opbevaring af benzin methanol blandinger vil kunne give anledning til forøget korrosion af anoder. For tanke under 6.000 liter med indvendig korrosionsbeskyttelse i form af anoder betyder det, at den sløjfningstermin, som er fastsat i den pt. gældende bekendtgørelse ikke vil give samme sikkerhed, hvis tankene anvendes til opbevaring af benzin iblandet methanol.

Eksisterende rørsystemer af plast som er typegodkendt før juni 2005 har ikke været pålagt prøvning for bestandighed overfor alkoholer. Rørsystemernes egnethed må vurderes enkeltvist ved gennemgang af eksisterende dokumentation.

Eksisterende tanke af plast har ikke været pålagt prøvning for bestandighed overfor alkoholer. Eksisterende anlægs egnethed må vurderes enkeltvist ved gennemgang af eksisterende dokumentation. Baseret på erfaringer med eksisterende tanke er det vores vurdering, at opbevaring af benzin med op til 5 % ethanol næppe vil give anledning til pludseligt opståede skader på eksisterende plasttanke.

E85

Eksisterende anlæg kan ikke på baggrund af den nuværende viden anbefales anvendt til opbevaring af brændstoffer med høje ethanolindhold.

Ståltanke indvendigt coatede med en ethanolresistent belægning forsynet med rør og fittings af rustfrit stål vil være egnet til E85. Tanke af rustfrit stål forsynet med en udvendig korrosionsbeskyttelse for nedgravning vil ligeledes være velegnede til opbevaring af produkter med højt ethanolindhold.

Diesel med op til 30 % iblandet fedtsyremethylestere (FAME)

Ståltanke under 6.000 liter med rørsystemer af stål, varmforzinket stål, rustfrit stål eller kobber som er typegodkendt i henhold til Olietankbekendtgørelsen, samt dobbeltvæggede tanke og rørsystemer af plast som er særskilt typegodkendt, vurderes at kunne reguleres efter Olietankbekendtgørelsens nuværende krav ved opbevaring af diesel iblandet op til 10 % FAME.

For opbevaring af diesel iblandet 10-30 % FAME vil ståltanke på 6.000 liter eller derover med rør af stål, varmforzinket stål, rustfrit stål og kobber ligeledes kunne reguleres efter Olietankbekendtgørelsens nuværende krav. Bemærk dog, at kobber kan medføre katalytisk nedbrydning af FAME, hvilket kan gøre kobberrør uegnede fordi, der dannes partikler og slam, som kan give driftsproblemer for efterfølgende udstyr.

For ståltanke vil opbevaring af diesel iblandet mere end 10 % FAME potentielt medføre forøget korrosion af tanken ligesom indvendig korrosionsbeskyttelse med anoder eller organisk belægning kan have reduceret levetid. For ståltanke under 6.000 liter betyder det, at de sløjfningsterminer, som er fastsat i den pt. gældende bekendtgørelse ikke vil give samme sikkerhed som ved opbevaring af mineralske olieprodukter.

Eksisterende tanke og rør af plast har ikke været pålagt prøvning for bestandighed overfor FAME. Eksisterende anlægs egnethed må vurderes enkeltvist ved fornyet gennemgang af dokumentation.

Eksisterende enkeltvæggede tanke af polyethylen bør ikke anvendes til opbevaring af diesel iblandet FAME uden yderligere dokumentation. Erfaringer fra eksisterende tanke af polyethylen tyder dog på, at risikoen for skader forårsaget af opbevaring af diesel iblandet op til 10 % FAME er lille.

For eksisterende nedgravede tanke af glasfiberarmeret polyester vurderer vi at risikoen for pludseligt opståede skader som følge af kontakt med diesel iblandet FAME er lille. Derfor vurderer vi, at tanke af glasfiberarmeret polyester eller tanke med liner af glasfiberarmeret polyester på 6.000 liter eller derover, som anvendes til opbevaring af diesel iblandet op til 10% FAME, vil kunne reguleres efter den nuværende Olietankbekendtgørelse.

Biodiesel, B100, i form af fedtsyremethylestere (FAME) og rapsolie

Ståltanke på 6.000 l og derover samt rørsystemer, som er typegodkendt i henhold til Olietankbekendtgørelsens bilag 2, samt særskilt typegodkendte rørsystemer af rustfrit stål eller ulegeret stål vil kunne reguleres efter bekendtgørelsen. For ståltankenes vedkommende bør de nuværende inspektionsintervaller dog gøres kortere.

Eksisterende typegodkendte plasttanke og anlæg med rørsystemer af plast er ikke egnede til opbevaring af B100. Rørsystemer af kobber er uegnede til transport af ren FAME på grund af kobbers evne til katalytisk at nedbryde FAME.

1. Biobrændstoffer

Biobrændstoffer er brændstoffer af nylig biologisk oprindelse i modsætning til mineralske olieprodukter, som er af ældre oprindelse (fossile brændstoffer).

Denne rapport omhandler kun biobrændstoffer som:

1. Bliver fremstillet eller må antages at blive fremstillet i større skala under kommercielle forhold indenfor en kortere årrække.
2. Er på flydende form ved atmosfærisk tryk og omgivelsestemperaturer, så de kan opbevares under de driftsforhold, der i praksis forekommer i anlæg, som allerede er omfattet af Olie-tankbekendtgørelsen.

Ved gennemgang af litteraturen og ved kontakt med oliebranchen er vi nået frem til følgende biobrændstoffer, som indgår i vurderingen:

- **Lette alkoholer (ethanol og methanol)**
Ethanol i blandinger med benzin, såsom E15 (15 % ethanol) og E85 (85 % ethanol.)
Methanol i blandinger med benzin med op til 15 % methanol.
- **Tungere alkoholer (n-butanol)**
n-butanol i blandinger med benzin med op til 15 % n-butanol.
- **Rapsolie**
Uden iblanding af andet brændstof
- **Biodiesel, FAME (fedtsyremethylestere)**
Uden iblanding af andet brændstof og i blandinger med dieselolie med op til 30 % FAME.

I tillæg til selve stofferne vil der indgå en vurdering af eventuelle forureninger og nedbrydningsprodukters betydning i de produkter, hvor dette skønnes at være relevant. For eksempel kan indholdet af svovlforbindelser og klorider have stor betydning for korrosion ligesom nedbrydningsprodukter fra for eksempel estere kan påvirke levetiden af pakningsmaterialer i rør og fittings. Det skal bemærkes, at mange af disse parametre kan være stærkt afhængige af produktionsmetoden og råvarekvaliteten, hvorfor det selv på kommercielle produkter kan være vanskeligt, at forudsige niveauerne på forkant.

De såkaldte "næste generations biodiesel"-produkter, produceret ved katalytisk hydrogenering eller mere avancerede kemiske synteser er produkter, som har så stor kemisk lighed med mineralske olieprodukter, at de umiddelbart vil kunne omfattes af eksisterende anlæg. Lidt afhængigt af hvilke processer, som anvendes til produktion af "næste generations biodiesel"-produkter bruges betegnelserne HVO, hydrotreated vegetable oil, og BTL, biomass to liquid.

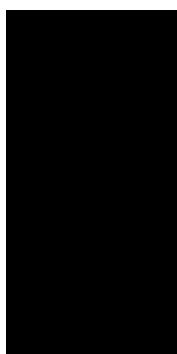
De biobrændstoffer som indgår i vurderingen falder under følgende kategorier af kemiske forbindelser:

- Vegetabiliske og animalske fedtstoffer
- Estere
- Alkoholer
- Næste generations biodiesel

Kemiske forbindelser indenfor hver kategori har en række fælles egenskaber. I nedenstående afsnit, afsnit 1.1 – 1.4, har vi i kort form beskrevet den grundlæggende kemiske opbygning af de stoffer som indgår i hver enkelt kategori samt hvordan de vil kunne anvendes til kommercielle biobrændstoffer.

1.1 Vegetabiliske og animalske fedtstoffer

Fedtstoffer er organiske molekyler, såkaldte triglycerider, bestående en glycerolgruppe hvorpå, der er bundet tre fedtsyrer, figur 1.



R^I , R^{II} og R^{III} : Alkylgrupper der kan have forskellig længde og indeholde et varierende antal dobbeltbindinger.

FIGUR 1. PRINCIPIEL OPBYGNING AF TRIGLYCERID ELLER MERE KORREKT TRIGLYCEROL (FEDTMOLEKYLE).

Vegetabiliske og animalske fedtstoffer udvindes som navnet antyder fra planter og dyr. Eksempler på vegetabiliske fedtstoffer er sojaolie, jordnøddolie, ricinus olie (castor oil), kokosolie, palmeolie, solsikkeolie og rapsolie. Animalske fedtstoffer kan for eksempel være svinefedt eller fiskeolie.

En del "rene" fedtstoffer udvundet fra planter eller dyr kan anvendes som brændstof med lille forudgående behandling. Historisk set har man i Danmark anvendt især planteolier som brændstof til både transport og opvarmningsformål. Animalske fedtstoffer har, når de er brugt, primært været anvendt til opvarmningsformål og hovedsageligt i større forbrændingsanlæg.

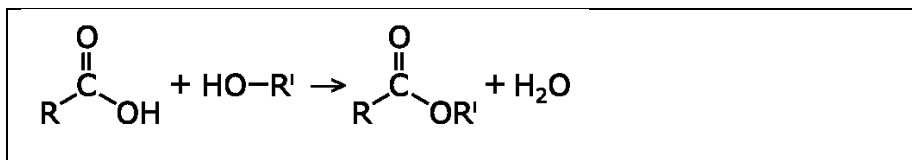
Der er flere udfordringer ved anvendelse af "rene" fedtstoffer. Én af de væsentlige udfordringer er holdbarheden. De fleste naturligt udvundne fedtstoffer og særligt vegetabiliske fedtstoffer har et højt indhold af umættede fedtsyrer. Umættede fedtsyrer er karakteriseret ved, at molekylets alkylgrupper indeholder én eller flere dobbeltbindinger. Dobbeltbindingerne er mere kemisk reaktive end enkeltbindinger og de umættede fedtstoffer er derfor mere villige til at reagere kemisk ved eksempelvis oxidation end de mættede fedtstoffer.

Hydrogenerede fedtstoffer giver bedre holdbarhed ved at omdanne umættede fedtstoffer til mættede fedtstoffer. I praksis foregår det ved en såkaldt additionsproces, hvor antallet af dobbelt- og trippelbindinger reduceres ved addering af hydrogen. Bemærk, at addering af hydrogen til fedtstoffer ikke må forveksles med de metoder som anvendes til produktion af visse typer næste generations biodieselprodukter, såkaldt katalytisk hydrogeningen. Se afsnit 1.4.

Udviklingen indenfor syntetiserede biobrændstoffer, der kan erstatte eller supplere diesellole og benzin i transportsektoren har været enorm og fremtidig anvendelse af rene fedtstoffer som brændstof vil efter vores vurdering antageligt begrænse sig til opvarmningsformål. Produkter, som er relevante i den aktuelle sammenhæng er vegetabilsk olie og hovedsageligt rapsolie.

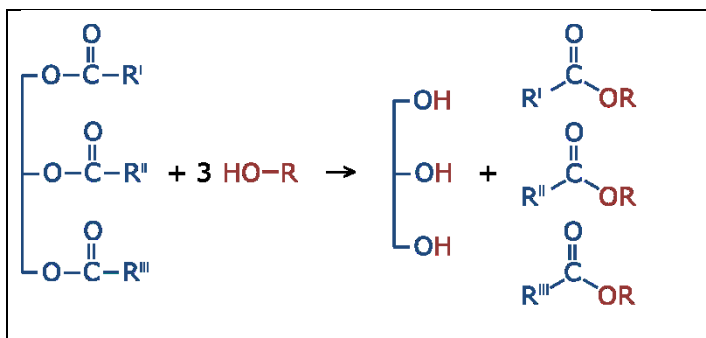
1.2 Estere

Estere er en gruppe af organiske forbindelser der typisk er dannet ved reaktion mellem en carboxylsyre og en alkohol, figur 2. Af samme årsag kaldes estere ofte for syrederivater.



FIGUR 2. PRINCIPIEL REAKTIONSLIGNING FOR DANNELSE AF ESTER VED REAKTION MELLEM EN CARBOXYLSYRE OG EN ALKOHOL.

Som biobrændstof anvendes estere i form af fedtsyreestere dannet ved en kemisk syntese, såkaldt transesterificering, mellem alkohol og fedtstof. Fedtstoffet (triglycerid) reagerer med alkoholen så der dannes estere af fedtsyrerne og glycerin (glycerol), figur 3.



FIGUR 3. PRINCIPIEL REAKTIONSLIGNING FOR PRODUKTION AF BIODIESEL.

Den alkohol der anvendes til syntesen i de fleste kommercielle anlæg er methanol, hvorfor der dannes methylestere ved syntesen. Kommercielt benævnes produktet biodiesel eller FAME (Fatty Acid Methyl Ester). I det efterfølgende vil vi anvende forkortelsen FAME.

De fedtstoffer der anvendes som råvare for produktionen af FAME, kan være vegetabiliske olier eller animalske fedtstoffer. Almindeligt anvendte vegetabiliske olier er sojaolie, ricinus olie (castor oil) kokosolie, palmeolie, solsikkeolie og rapsolie. I Europa anvendes primært rapsolie, mens man i USA fortrækker sojaolie. Animalske fedtstoffer til produktion af biodiesel udvindes typisk af slagteriaffald eller på destruktionsanstalter for selvdøde dyr. Restprodukter fra fødevarerproduktion i form af brugte stegeolier kan også bruges som råvare til FAME produktion.

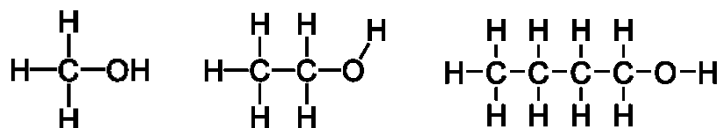
Sammensætningen af kommercielt produceret FAME afhænger primært af hvilke fedtsyrer der findes i den råvare der har været anvendt til produktionen. I praksis kan der være stor variation i de fedtsyrer, som findes i forskellige kilder. Hovedparten af fedtsyrerne i de anvendte råvarer har dog en kulstofkæde med længde på 16-18 kulstofatomer.

Krav til biodiesel i form af FAME er givet i EN 14214.

Ifølge brændstofkvalitetsbekendtgørelsen (bek. Nr. 366/2011) må der tilsættes op til 7% FAME til dieselolie. Hvis der tilsættes mere, skal dette oplyses overfor brugerne. Der må dog højst tilsættes 30% biobrændstof, hvis produktet markedsføres som dieselolie.

1.3 Alkoholer

Alkoholer er en gruppe af organiske forbindelser hvor den funktionelle del udgøres af en hydroxylgruppe, figur 4.



FIGUR 4. EKSEMPLER PÅ PRINCIPIEL OPBYGNING AF ALKOHOLER.
METHANOL, ETHANOL OG 1-BUTANOL.

En del alkoholer kan anvendes som brændstof. Alkoholer, primært i form af ethanol, må således forventes, at kunne udgøre et vigtigt supplement til benzin.

Allerede i dag udgør ethanol en ikke uvæsentlig del af markedet for brændstof til transportbranchen. Ifølge brændstofkvalitetsbekendtgørelsen (bek. Nr. 366/2011) må der i produkter, der markedsføres som benzin, maksimalt tilsættes 10% ethanol. I Danmark har der i en årrække været tilsat 5 % ethanol til benzin (E5) og i de kommende år må vi forvente, at der tilsættes op til 10 % ethanol. Ved mindre ændringer af motoren kan de fleste biler køre på blandinger med op til 85% ethanol (E85). I en række lande for eksempel i Sverige og Brasilien kan man købe E85 på tankstationerne.

Den kommercielle produktion af ethanol foregår helt traditionelt ved fermentering, hvor gærceller omdanner sukkerstoffer til alkohol (ethanol). Når der ofte tales om såkaldt 1. og 2. generations ethanol refereres der normalt til den proces man anvender til fremstilling af de sukkerstoffer som indgår i produktionen. 1. generations ethanol er fremstillet med udgangspunkt i sukkerstoffer udvundet fra stivelsesholdige råvarer, som typisk også kan anvendes til fødevareproduktion, for eksempel majs, hvede, sukkerroer og sukkerrør. Såkaldt 2. generations ethanol bliver produceret på sukkerstoffer fremstillet ved hydrolyse af cellulose og hemicellulose, der sammen med lignin er de væsentligste kemiske bestanddele af plantefibre. Det betyder at traditionelle affaldsprodukter som halm, papiraffald, træ (flis, spåner) kan anvendes som råvarer i produktionen. Der foregår en rivende kommerciel udvikling inden for ethanolproduktion og især med metoder til at nedbryde cellulosefibre til sukkerstoffer.

Methanol og 1-butanol kan ligesom ethanol fremstilles og anvendes som biobrændstof.

Methanol kan på sigt få stor betydning som brintkilde til brændselsceller; men det er nok ikke realistisk, at vi indenfor en overskuelig årrække vil se tankanlæg for ren methanol udenfor procesindustriens rammer. Methanol er dog produktionsmæssigt meget interessant, hvorfor vi alligevel har medtaget den i vores vurderinger.

1-butanol kan produceres ved fermenteringsprocesser ved en såkaldt acetone-butanol-ethanol proces kaldet ABE. Selvom 1-butanol har et lavere oktantal end ethanol har 1-butanol en række fordele frem for ethanol. Det samme forhold gælder for 2-butanol, isobutanol og tertbutanol. Det er

ikke urealistisk, at vi vil se en stigende anvendelse af butanol som tilsætningsstof til benzin indenfor en overskuelig årrække.

1.4 Næste generations biodiesel, BTL.

Næste generations biodiesel adskiller sig fra FAME ved at have en molekylesammensætning der mere ligner egentlig dieselolie. Kommercielt anvendes såkaldt HVO, hydrotreated vegetable oil, allerede i Danmark. Mere avancerede processer til produktion af næste generations biodiesel, er udviklet; men er ifølge litteraturen pt. ikke modnet til kommercielt attraktiv produktion. Det er dog ikke usandsynligt, at udviklingen kommer til at gå meget hurtigt.

Det generelle princip ved produktion af næste generations biodiesel er at man ved hjælp af termokemiske processer og eventuel efterbehandling omdanner gas, biomasse eller olieaffald til kulbrinter. Der er i praksis ikke tale om en enkelt teknologi; men en række forskellige teknologier.

Processerne kan anvendes til produktion af diesellignende produkter der uden videre vil kunne blandes i dieselolie. Produkternes kemiske lighed med traditionel dieselolie gør, at de fuldt ud vil kunne omfattes af den nuværende regulering i henhold til Olie-tankbekendtgørelsen. Man bør dog overveje, hvordan denne type produkter indskrives i bekendtgørelsens definitioner.

2. Materialer til tanke og indvendig korrosionsbeskyttelse

Hvis man skal kunne bruge olietankbekendtgørelsen til regulering af anlæg for opbevaring af biobrændstoffer er det naturligvis helt essentielt, at de anlæg som er omfattet af bekendtgørelsen er opbygget af materialer som er tilstrækkeligt bestandige overfor den kemiske påvirkning som produkterne vil påføre anlægget.

Vi har foretaget vurderingen med to delvist overlappende indfaldsvinkler:

1. Kan eksisterende anlæg anvendes til opbevaring af biobrændstoffer?
2. Hvilke materialer vurderes at være egnede til opbevaring af biobrændstoffer?

Ovenstående spørgsmål forsøges besvaret for de stoffer og blandingsforhold der er anført i foranstående afsnit om biobrændstoffer.

Besvarelsen udarbejdes, så den kan danne grundlag for forslag til praktisk anvendelige krav til tanke og rør, der skal kunne anvendes til biobrændstoffer eller blandinger med disse. Eventuelle krav vil blive opstillet så de i videst muligt omfang tager hensyn til de krav og vilkår som findes i olietankbekendtgørelsen.

2.1 Materialer anvendt i anlæg til mineralolieprodukter

Nedenfor er der lavet en oversigt over materialer, som har været anvendt i anlæg omfattet af olietankbekendtgørelsen. Oversigten er grupperet i følgende grupper:

- Tanke og indvendig korrosionsbeskyttelse samt tanklinere til etablering af dobbeltvæg
- Rørsystemer
- Samlinger og pakning af samlinger til rørsystemer

I oversigten har vi valgt også at skelne mellem om materialerne har været anvendt i anlæg op til 6000 liter og i anlæg på 6000 liter og derover. Størrelsen på tanken har naturligvis ingen betydning for materialernes bestandighed; men fordi Olietankbekendtgørelsen stiller forskellige krav til kontrol af anlæggene baseret på deres størrelse kan størrelsen af anlægget få betydning for om opbevaring af biobrændstoffer kan reguleres efter Olietankbekendtgørelsen.

2.1.1 Tanke og indvendig korrosionsbeskyttelse samt tanklinere til etablering af dobbeltvæg

	Tanke under 6000 liter		Tanke på 6000 liter eller derover	
	Overjordisk	Nedgravet	Overjordisk	Nedgravet
Tanke				
Ulegeret stål	X	X	X	X
Glasfiberarmeret umættet polyester, GUP		X		
Polyethylen (blæseformet)	X			
Polyethylen (rotationsstøbt)	X			
Nylon		X		
Indvendig korrosionsbeskyttelse				
Magnesiumanoder	X	X	X	X
Zinkanoder	X	X	X	X
Zinkstøvmaling			X	X
Polyester (glasfiberarmeret)			X	X
Zink ethyl silikat coatings	X	X	X	X
Epoxy (generelt)	X	X	X	X
Fenol modificerede epoxy coatings	X	X	X	X
Vinyl Ester coatings	X	X	X	X
Etablering af dobbeltvæg (reovering)				
Epoxy				X
PVC				X

TABEL 1. OVERSIGT OVER MATERIALER SOM KAN ELLER HAR VÆRET ANVENDT TIL KONSTRUKTION AF TANKE OG TIL INDVENDIG KORROSIONSBESKYTTELSE AF TANKE I HENHOLD TIL OLIETANKBEKENDTGØRELSEN.

2.1.2 Rørsystemer

	Overjordisk	Nedgravet	Bemærkning
Ulegeret stål	X	X	
Rustfrit stål AISI 304		X	Dobbeltvæg
Rustfrit stål AISI 316	X	X	
Varmforzinket stål	X	X	
Kobber	X	X	
Polyamid		X	Dobbeltvæg
PVDF (polyvinylidenfluorid)		X	
Polyketon		X	Kun til påfyldning / dobbeltvæg
Polypropylen		X	I tomrør
Polyphenylene sulfide (PPS)		X	Dobbeltvæg

TABEL 2. OVERSIGT OVER MATERIALER TIL RØRSYSTEMER, DER HAR VÆRET TYPEGODKENDT I HENHOLD TIL OLIETANKBEKENDTGØRELSEN.

2.1.2.1 Samlinger og pakning af samlinger til rørsystemer

	Bemærkning
Gvindfittings - med brug af olieresistente pakningsmaterialer	Varmforzinkede stålrør samt særskilt typegodkendte rør
Fuldsvejsning	Rør af ulegeret stål, rustfrit stål og særskilt typegodkendte rør
Loddemetal, der indeholder mindst 45 pct. Sølv	Kobberrør
Påsvejste flanger, unioner og koblinger af rustfrit stål	Rustfrie stålrør og særskilt typegodkendte rør
Messingfittings	Særskilt typegodkendte rør
Olieresistente pakninger af typen o-ring og fladepakning	Til fleksible slanger og særskilt typegodkendte rør

TABEL 3. OVERSIGT OVER MATERIALER OG SAMLINGSMETODER, DER HAR VÆRET ANVENDT I OVERENSSTEMMELSE MED OLJETANKBEKENDTGØRELSEN KRAV ELLER SOM HAR VÆRET ANVENDT TIL SAMLING AF SÆRSKILT TYPEGODKENDTE RØRSYSTEMER.

3. Materialer og deres bestandighed i kontakt med biobrændstoffer

Bestandigheden af de materialer, der anvendes til anlæg for opbevaring af olieprodukter, afhænger af de enkelte materials kemiske og fysiske egenskaber. De kemiske og fysiske egenskaber påvirkes af det miljø, som materialerne er i kontakt med, og i praksis kan et materiale have fundamentalt forskellige egenskaber i forskellige miljøer.

Miljøet der påvirker materialerne er et samspil af mange faktorer:

Den kemiske sammensætning af miljøet, forstået som hvilke stoffer materialerne er i kontakt med, har stor betydning. Men også temperatur, mekaniske påvirkninger, trækspændinger og kontakt med andre materialer kan have stor betydning.

Parametrene er tæt knyttet til anlæggenes fysiske opbygning og drift. Anlæg omfattende olietankbenedtgørelsen, forstået som tanke med tilhørende rørsystemer, er opbygget relativt ensartet og driftsforholdene er sammenlignelige. Det vil sige, at en forståelse af anlæggenes principielle opbygning og drift kan anvendes generelt i forhold til vurdering af bestandigheden af de materialer, som indgår i anlæggene.

Væsentlige driftsmæssige fællestræk er, at anlæggene er trykløse, uopvarmede og har produkt i direkte kontakt med atmosfærisk luft.

Vurdering af metalleres bestandighed er foretaget i afsnit 3.1-3.4 opdelt efter hvilket brændstof eller brændstofblanding metallerne er i kontakt med.

Vurdering af organiske materialer er foretaget i afsnit 3.5-3.7 opdelt efter materialets anvendelse:

- Kemisk bestandighed af plast anvendt til tanke og rørsystemer.
- Materialer til organiske belægninger for indvendig korrosionsbeskyttelse af ståltanke.
- Samlinger, pakningsmaterialer og fleksible forbindelser mellem oliefyr og stive rørledninger.

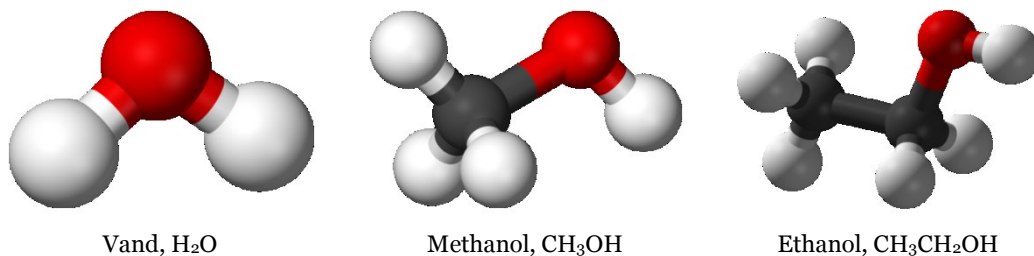
3.1 Metaller i kontakt med lette alkoholer

Ethanol og methanol i blandinger med benzin

Bestandigheden af metaller er bestemt af de korrosionsmæssige forhold. I nedenstående afsnit gennemgås de korrosionsmæssige forhold, som kan forekomme ved opbevaring af ethanol og methanol i kontakt med metaller. Ethanol og methanols egenskaber i forhold til korrosion af metaller er på en række måder sammenlignelige, hvorfor det til en vis grad er rimeligt, at anvende

data fra begge stoffer i forhold til en generel vurdering af de korrosionsmæssige forhold. Bemærk, at for tungere alkoholer er der ikke samme grad af sammenlignelighed.

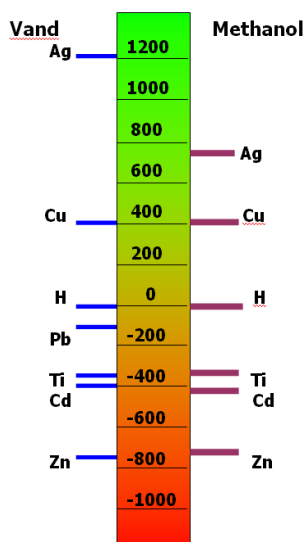
De lette alkoholer som methanol og ethanol er polære molekyler der termodynamisk har stor lighed med vand, figur 5. På grund af molekylernes polaritet opfører de sig på mange måde som vand, når de kommer i kontakt med metalliske materialer.



FIGUR 5. MOLEKYLEMODELLER AF VAND, METHANOL OG ETHANOL. DE RØDE ATOMER, ILT, UDGØR DEN POSITIVE POL MENS DE SAMMENKLUMPEDE BRINTATOMER UDGØR DEN NEGATIVE POL.

Den termodynamiske lighed mellem vand og de lette alkoholer (methanol og ethanol) kan illustreres ved at kigge på de elektromotoriske potentialer for forskellige materialer i kontakt med henholdsvis vand og alkohol.

I figur 6, der viser potentialer for en række metaller i kontakt med henholdsvis vand og methanol, kan man se, at potentialer for de enkelte metaller fordeler sig ens, og at de målte potentialer er sammenlignelige. For de mere "ædle" metaller, sølv og kobber, må man dog påregne større forskelle. Potentialerne for metaller i kontakt med ethanol vil være i samme størrelsesorden, som for metaller i kontakt med methanol.

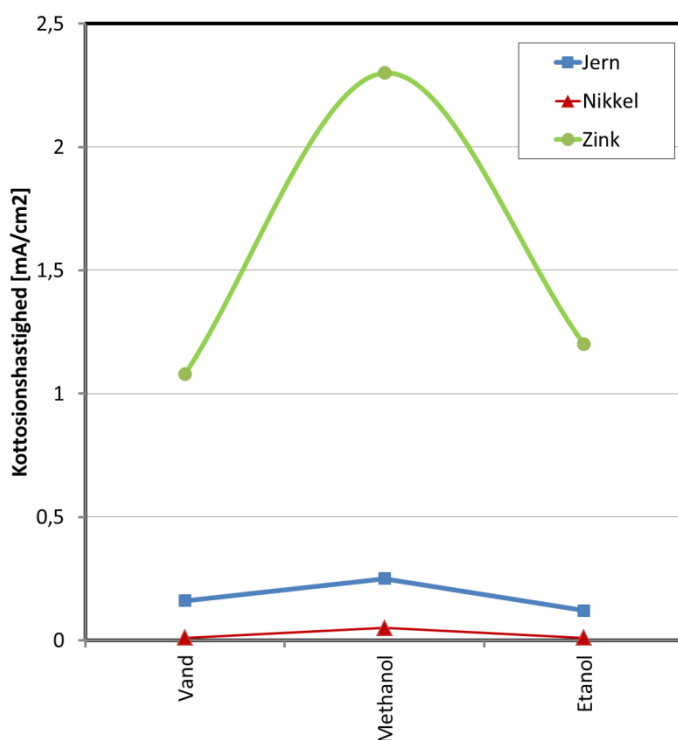


FIGUR 6. SAMMENLIGNELIGE POTENTIALER MÅLT I mV FOR FORSKELLIGE METALLER. POTENTIALERNE ER MÅLT MOD EN STANDARD BRINTELEKTRODE I VAND OG I METHANOL. FIGUREN ER BASERET PÅ OMREGNEDE DATA FRA [1]

Opstilling af metaller i rangorden efter potentiale, som vist i figur 6, omtales normalt som en såkaldt galvanisk spændingsrække. Spændingsrækker giver information om, hvor villige metaller er til at afgive elektroner i et givent miljø (aktuelt vand og methanol), og dermed også noget om hvor nemt metallerne kan korrodere. Populært sagt siger man, at metaller med højt potentiale er mere ædle end metaller med et lavere potentiale. Spændingsrækker kan i nogen grad bruges til at forudsige om et metal vil korrodere, men de giver ingen information om, hvordan eller hvor hurtigt korrosionen vil forløbe. I tillæg kan spændingsrækker anvendes til at vurdere risikoen for såkaldt bimetallisk korrosion (ofte kaldet galvanisk korrosion). Når to metaller af forskellig ædelhed sidder i kontakt med hindanden vil eventuel korrosion af den mindst ædle del forløbe hurtigere end hvis metallet ikke var i kontakt med et mere ædelt metal. Arealforholdet mellem det mest ædle metal (katoden) og det mindst ædle metal (anoden) har sammen med mediets elektriske ledningsevne stor betydning for, hvor stor effekten af bimetallisk korrosion bliver. Generelt tilskynder man at arealforholdet mellem det mindst ædle materiale og det mere ædle materiale er så stort som muligt.

Større information om hastigheden af korrosion fås ved at måle korrosionshastigheden når materialet er kontakt med det miljø, hvor man ønsker, at kende korrosionshastigheden. Korrosionshastigheder måles typisk som strøm pr. arealenhed, for eksempel mA/cm². Strøm er et mål for hvor mange elektroner der afgives og dermed et mål for hvor mange metalatomer, der går i opløsning.

I figur 7 er vist målinger af korrosionshastigheder for en række metaller i kontakt med vand og i kontakt med methanol og ethanol. Af figuren fremgår det, at korrosionshastigheden i methanol er højere end i vand, mens den for ethanol har samme størrelsesorden som for vand.



FIGUR 7. KORROSIONSHASTIGHED, I_{CORR} (MA/CM²) FOR NIKKEL, JERN (ULEGERET STÅL) OG ZINK I HENHOLDSVIS VAND, METHANOL OG ETHANOL. FIGUREN ER BASERET PÅ DATA FRA [1].

Man kan i nogen grad sammenligne de kemiske forhold, som har betydning for korrosion af metaller og dermed også ulegeret stål i kontakt med ren ethanol/methanol med de kemiske forhold som har betydning for korrosion af metaller i vand.

Vigtige parametre for de drivende kræfter for korrosion er ledningsevne, iltindhold og surhedsgrad. Endvidere kan indholdet af opløste salte og metaller have stor betydning. I kommercielt produceret ethanol for anvendelse i brændstoffer vil indholdet af salte og opløste metaller normalt være meget lavt. Laboratorieforsøg med et kommercielt ethanolprodukt fra Brasilien (fuel grade) og kemisk rent ethanol har dog vist at det kommercielle produkt gav anledning til korrosion ved grubetæring mens korrosion i kemisk ren ethanol blev registreret som generel (jævn) korrosion [1].

Ledningsevnen i rent vand og methanol er i samme størrelsesorden, mens den er noget lavere for ren ethanol. Opløseligheden af ilt i methanol og ethanol er op til 10 gange højere end i vand.

Både vand, ethanol og methanol er såkaldte amfolytter. Det vil sige, at de er i stand til at optræde både som syre og base. Korrosionshastigheden af mange metaller, herunder ulegeret stål, vil være stigende med stigende surhedsgrad. Derfor vil kommercielt fremstillede brændstoffer også normalt være tilsat surhedsregulerende additiver der reducerer risikoen for at surhedsgraden ændres under transport og oplag af produktet.

For vand bruger man pH som mål for surhedsgraden eller mere korrekt syrestyrken. pH værdien er lig med minus logaritmen til koncentrationen af hydrogen-ioner, H^+ , og neutralitetspunktet, hvor syrestyrken er lig med basestyrken, ligger på værdien 7. Man siger populært at vand med en pH-værdi på 7 er neutralt. I ethanol og i ethanolblandinger med et ethanolindhold på 70 vol% eller højere anvender man en lignende parameter med benævnelsen pHe [2] men her ligger neutralitetspunktet på 9,55.

For ulegeret stål gælder, at korrosiviteten af ethanol falder ved et vandindhold $>0,2\%$ for så atter at stige når vandindholdet overstiger 3-5% [1]. I det mellemliggende område foregår der populært sagt en kamp mellem passivitet og aktiv korrosion på ståloverfladen, hvilket i praksis giver sig udslag i en tilbøjelighed til lokal korrosion i form af grubetæring. Hvis der samtidig er store mekanisk spændinger tilstede i stålet, for eksempel fremstillingsbetingede egen-spændinger, svejse-spændinger eller pålagte driftsspændinger, så kan der på ulegeret stål udvikles spændingskorrosionsrevner i dette interval. Spændingskorrosion er en meget hurtigt forløbende revneformet korrosionsform der kan give anledning til store og pludseligt opståede skader. Ved vandindhold over 3-5% er det generel korrosion, der vil være den dominerende korrosionsform.

Der sker ikke spændingskorrosion i afiltet ethanol. Ved oplag af ethanol og ethanolblandinger i anlæg omfattet af olietankbekendtgørelsen vil der dog altid være kontakt til atmosfærisk luft, så produktet vil som udgangspunkt altid kunne opfattes som iltmættet.

Spændingskorrosion kendes også fra oplag af methanol; men der er yderst sparsomme kilder vedrørende oplag, som kan sammenlignes med de forhold, som er til stede i de anlæg der er omfattet af Olietankbekendtgørelsen. Der er dog god grund til at antage, at risikoen vil være sammenlignelig eller større.

På grund af ethanol og methanols hygroskopiske egenskaber, hvor det let optager vand fra kontakt med fugtig luft, så kan der uforvarende opstå situationer, hvor de mest uheldige konstellationer (vand alkohol forhold) er til stede. I brændstof med mere end 0,5 % vand forstærkes denne tendens yderligere af, at der kan ske en faseadskillelse over tid, så der dannes en vandholdig alkoholfase og dermed en vandfattig brændstoffase. Den vandholdige fase kan give anledning til generel korrosion i bunden af tanke.

Med relation til generel korrosion viser erfaringerne, at man bør udelukke brugen af zink, magnesium, bly, ren-aluminium, cadmiumfrie messinger samt bly plating og blyholdige loddemetaller. Med hensyn til bimetallisk korrosion gælder de samme forholdsregler som i vand,

det vil sige undgå brugen af forskellige materialer i elektrisk kontakt, og hvor det ikke kan undgås må man benytte sig af en bestandig coating (som minimum af det ædle materiale) eller sørge for, at der er et favorabelt anode katode forhold (den ædle del bør udgøre et lille areal i forhold til den uædle del).

Det forhold, at ethanol og methanol i sig selv er korrosive overfor en række metaller udgør en meget væsentlig korrosionsmæssig forskel i forhold til de olieprodukter, som i dag er omfattet af Olietankbekendtgørelsen. For anlæg til opbevaring af ren ethanol eller ethanol benzin blandinger med højt ethanolindhold, for eksempel E85, vil der således kunne foregå korrosion på alle flader, hvor der er metalliske materialer i kontakt med brændstoffet.

For benzin ethanol blandinger og benzin methanol blandinger med et mindre indhold af alkohol, vil der næppe være væsentlig risiko for korrosion af ståledele i brændstoffasen. I anlæg for opbevaring af sådanne blandinger, for eksempel 15 %, vil korrosion primært forekomme i tankens bundzone, hvor der i praksis typisk vil være udskilt en vand/alkohol fase.

Korrosion og herunder spændingskorrosion er som det fremgår ovenfor en reel risiko i anlæg for ethanol og ethanolholdigt brandstof. Erfaringer med oplag af ethanolholdigt brandstof fra 1970 og frem til i dag har dog medført, at mange af de korrosionsmæssige udfordringer er blevet opdaget, undersøgt og løst i takt med efterspørgslen og produktionen af bioethanol er vokset. En række af problemerne kan og bliver i praksis løst eller imødegået ved at tilsætte additiver, for eksempel surhedsregulerende midler, korrosionsinhibitorer, tilsætninger der reducerer optagelse/udskillelse af vand, biocider og kemikalier der forhindrer udskillelser og slamdannelse.

I forhold til risikoen for spændingskorrosion af ulegeret stål er det værd at bemærke, at The American Petroleum Institute (API) refining committee i 2007 har udgivet en teknisk rapport [3], hvori de redegør for at man har konstateret 24 tilfælde af spændingskorrosion i udstyr til oplag af ethanol, inklusiv tanke og rør. Men, at der ikke har været konstateret spændingskorrosion i anlæg for brændstoffblandinger med henholdsvis 10 % og 85 % ethanol. API anfører dog, at risikoen for spændingskorrosion af ståledele i anlæg for ethanolholdige brændstoffblandinger fortsat bør tages alvorligt, og at vidensniveauet fortsat bør højnes. I skrivende stund anbefaler API krav til stål kvalitet og svejsemetoder, der ligger udover de krav som stilles i Olietankbekendtgørelsen; men kravene retter sig primært mod procesindustrien.

Ethanol er relativt nemt at omsætte for mikroorganismer, og der vil der være risiko for mikrobiel vækst i vandfasen under en benzin ethanol blanding. Mikroorganismer kan fremme korrosion indirekte ved forøget dannelse af slam og fastsiddende belægninger (biofilm), eller direkte ved at producere kemiske stoffer som fremmer korrosionsprocesserne.

Sammenfatning

Korrosionsforholdene for metaller i blandinger af benzin med op til 15 % lette alkoholer (ethanol / methanol) vil på de fleste områder være sammenlignelig med korrosionsforholdene i en vandfase under benzin. Eventuel korrosion vil foregå i en udskilt vandfase og korrosionshastighederne vil for de fleste metaller være sammenlignelige med dem, der kendes for vandfaser udskilt under benzin. For blandinger med methanol vil der dog være risiko for forhøjede korrosionshastigheder på zink og magnesium. Relaterede problemer i forhold til anvendelse af anoder er behandlet særskilt i afsnit 3.1.1.

En udskilt vandfase under benzin/alkohol blandinger, vil have en tendens til at få et stigende alkoholindhold fordi de lette alkoholer har affinitet til vandfasen. I blandinger med op til 15 % lette alkoholer er det dog næppe realistisk, at forholdet mellem vand og alkohol, kan komme indenfor det interval, hvor der kan være risiko for spændingskorrosion i ulegeret stål.

I blandinger med høje ethanolindhold, E85, vil korrosionsforholdene i tanke adskille sig fra korrosionsforholdene i benzin og benzin/alkohol blandinger op til 15 % ved, at der kan foregå jævn korrosion på hele tankfladen. Korrosionshastighederne i tanke med E85 vil være sammenlignelige eller lidt lavere end korrosionshastighederne i en vandfase under E15.

Ud over den ovennævnte korrosion vil der være en teoretisk risiko for spændingskorrosion i tanke af ulegeret stål, hvor der opbevares E85; men rapporterede erfaringer har ikke dokumenteret, at der er tale om et reelt problem. Fordi spændingskorrosion er en meget hurtigt forløbende revneformet korrosionsform, der kan give anledning til store og pludseligt opståede skader bør konstruktionskrav til tanke og rørsystemer dog alligevel tage hensyn til risikoen, hvilket ikke er tilfældet i dag.

3.1.1 Katodisk beskyttelse af ståltanke for opbevaring af blandinger af benzin og ethanol/methanol

Man kan i princippet benytte sig af anoder som indvendig korrosionsbeskyttelse af tanke for opbevaring af benzinblandinger med ethanol eller methanol. I praksis vil der dog være visse begrænsning for under hvilke forhold anoderne kan betragtes som tilstrækkeligt effektive i forhold til de krav som stilles i Olietankbekendtgørelsen.

Olietankbekendtgørelsen giver lempeligere vilkår med hensyn til inspektionsintervaller for tanke på 6.000 liter eller derover og i forhold til sløjfningsterminer for tanke under 6.000 liter, når tankene har indvendig korrosionsbeskyttelse i form af anoder. Grundlaget for mængden af anodemetal, som skal monteres i en tank, for at give tilstrækkelig beskyttelse, er en beregning af det areal som vædes ved 5 cm vandstand. Jo større areal der skal beskyttes jo større forbrug vil der være på anoderne. Som forudsætning for beregningen indgår endvidere en antagelse af korrosionshastigheden baseret på at der er tale om en ren vandfase.

I tanke, hvor der opbevares blandinger af benzin og methanol, skal man være opmærksom på, at zink- og magnesiumanoder korroderer meget hurtigere i en eventuel vandfase end det er tilfældet i en vandfase udskilt i en almindelig benzintank eller i en vandfase udskilt i en tank for opbevaring af en benzin ethanol blanding (E15). En vurdering af de data, som er til rådighed indikerer, at korrosionshastigheden af magnesium og zinkanoder vil være en faktor 2-3 højere i på grund af methanolindholdet i vandfasen. Det betyder, at anodernes levetid bliver væsentligt reduceret.

I tanke, hvor der opbevares brændstof med et højt indhold af ethanol, E85/E100, vil der som nævnt ovenfor kunne foregå korrosion på alle metalliske flader i kontakt med brændstoffet. I praksis betyder det, at det areal, som anoderne skal beskytte bliver mange gang større end hvis de udelukkende skulle beskytte overflader eksponeret for en vandfase i tankens bundzone. Konsekvensen er også her, at anodernes levetid bliver væsentligt reduceret. Det er desuden ikke sandsynligt, at anoder placeret i tankbunden efter Olietankbekendtgørelsens anvisninger vil give fuld beskyttelse i hele tanken.

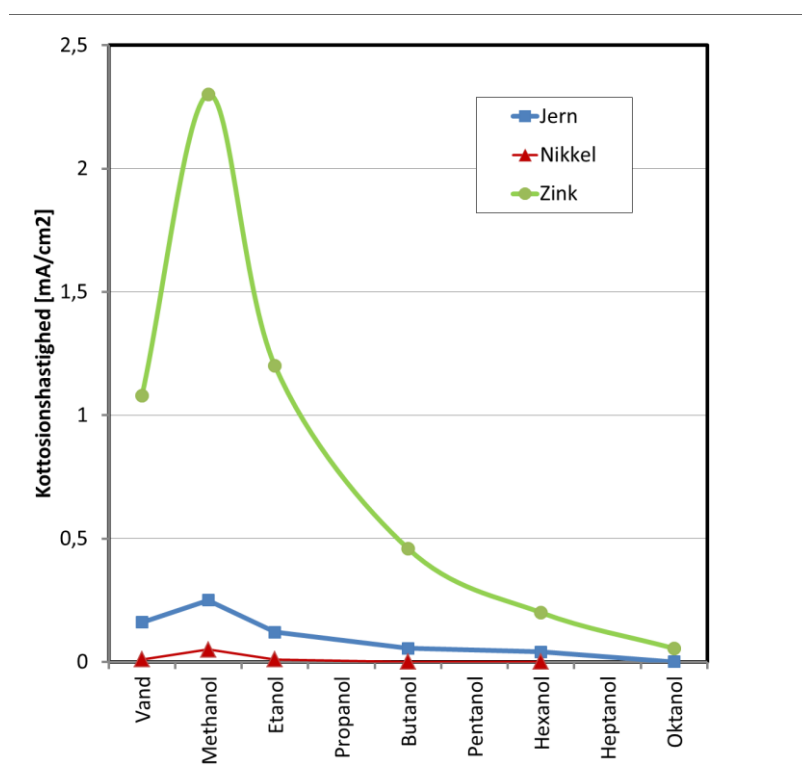
Det eksisterer et antal ældre tanke på 6.000 liter og derover, som er indvendigt korrosionsbeskyttet med zinkstøvmaling. Der er meget få tilbagemeldinger på, hvor effektiv denne form for korrosionsbeskyttelse har været i praksis; men i forhold til opbevaring af brændstoffer, som kan udskille methanolholdig vandfase eller brændstoffer med højt indhold af ethanol må korrosionsbeskyttelse med zinkstøvmaling anses for uegnet.

3.2 Metaller i kontakt med tungere alkoholer

n-butanol og andre tungere alkoholer i blandinger med benzin

Som nævnt i foregående afsnit, afsnit 3.1, så kan man ikke umiddelbart overføre de korrosionsmæssige risici fra de lette alkoholer til de tungere alkoholer. I praksis falder korrosiviteten af alkoholerne i takt med molekylestørrelsen og øget kompleksitet af molekylerne. Blandt andet falder den polaritet, som giver de lette alkoholer egenskaber der kan sammenlignes med vand, når molekylestørrelsen forøges. Faktisk har man konstateret direkte korrosionsbeskyttende virkninger fra heptanol og til dodekanol på grund af disse molekylers tiltrækning til metaloverflader og deres evne til at danne en barriere for adgang af vand.

I figur 8 er vist målinger af korrosionshastigheder for en række metaller i kontakt med vand og i kontakt med primære alkoholer op til oktanol. Af figuren fremgår det, at korrosionshastigheden i alkoholerne aftager med molekylvægten, og at korrosionshastigheden for alkoholer med mere end to kulstofatomer er lavere end i vand.



FIGUR 8. KORROSIONSHASTIGHED, I_{CORR} (mA/cm²) FOR NIKKEL, JERN (ULEGERET STÅL) OG ZINK I HENHOLDSVIS VAND OG PRIMÆRE ALKOHOLER ORDNET EFTER STIGENDE ANTAL KULSTOFATOMER. FIGUREN ER BASERET PÅ DATA FRA [1].

I praksis vil iblanding af op til 15% n-butanol i benzin give lidt lavere korrosionshastigheder på ulegeret stål end ved iblanding af 15% ethanol i benzin. Eventuel korrosion vil i begge tilfælde forekomme som generel korrosion tankens bundzone i de tilfælde, hvor der udskilles en vandfase bunden af tanken. For blandinger af benzin og n-butanol vil der næppe være nogen risiko for spændingskorrosion af ulegeret stål.

3.3 Metaller i kontakt med rapsolie

Der er mange lighedspunkter mellem korrosion i anlæg for opbevaring af rapsolier og korrosion i anlæg for opbevaring af dieselolie. Og selvom kemien ikke er den samme har det stor betydning, at rapsolie ligesom dieselolie ikke er blandbart med vand. Det vil sige, at eventuelt overskud af vand, for eksempel kondensvand, vil udskilles som en vandfase i bunden af tanken og at korrosion dermed vil kunne forløbe i tankens bundzone.

Selvom olier ikke er vandblandbare, så kan de alligevel optage en vis mængde vand. Rapsolie kan optage en betydeligt højere vandmængde end dieselolie og derfor vil der være en større kapacitet for udskillelse af vand fra rapsolie end det er tilfældet i mineralisk dieselolie. Jf. eventuelt afsnit 3.4 om metaller i kontakt med fedtsyremethylestere, FAME.

Kemien i den vandfase, som kan udskilles i bunden af tanke med rapsolie, vil også adskille sig fra kemien i en vandfase udskilt i en tank med oplag af dieselolie.

Rapsolie vil ligesom andre planteolier nedbrydes ved hydrolyse, oxidation eller ved mikrobiel omsætning. Processerne giver udfordringer i forhold til holdbarheden af rapsolie og nedbrydningsprodukterne kan medføre en svag forsurening af vandfasen. Nedbrydningsprocesserne medfører primært dannelse af fedtsyrer og fedtsyrederivater samt øget slamdannelse i bunden af tanken. Nogle af nedbrydningsprocesserne foregår i flere trin, hvor der for eksempel kan indgå peroxider, der kan reagere videre til aldehyder eller svage organiske syrer. Tilstedeværelsen af peroxider, der er et kraftigt oxidationsmiddel, kan være problematisk for elastomerer (elastiske plastmaterialer) og organiske coatings; men de er ikke til stede i en koncentration, der giver anledning til væsentlige problemer for de metalliske materialer.

Fedtsyrer dannet ved naturlig nedbrydning af rapsolie er meget svage syrer; men selv en svag forsurening af vandfasen vil kunne medføre en ikke uvæsentlig forøgelse af korrosionshastigheden på metaller som zink og magnesium. På ulegeret stål vil en svagt sur vandfase også øge den gennemsnitlige korrosionshastighed; men i væsentlig mindre grad end det er tilfældet for zink og magnesium.

Forøget korrosion af zink og magnesium kan få betydning for levetiden af anoder og dermed den forudsætning, som indgår i de lempeligere vilkår Olietankbekendtgørelsen giver for tanke med indvendig korrosionsbeskyttelse af anoder.

Messing, der er en legering af kobber og zink, vil også kunne have højere korrosionshastigheder i en vandfase under rapsolie, end i en vandfase udskilt fra mineralisk dieselolie.

Korrosion fremmet af mikrobiel vækst kan forekomme i de fleste typer af olier, og problemet forekommer også, om end sjældent, i tanke med traditionelle mineralske olieprodukter omfattet af Olietankbekendtgørelsen. Men for rapsolies vedkommende (og andre vegetabiliske/animalske olier) er risikoen potentielt større fordi rapsolie er relativt nem at omsætte for mikroorganismer. Mikroorganismer kan fremme korrosion indirekte ved forøget dannelse af slam og fastsiddende belægninger (biofilm), eller direkte ved at producere stoffer som fremmer korrosionsprocesserne. Det kan således ikke udelukkes, at mikrobielt fremmet korrosion kan forekomme på metaller i kontakt med rapsolie udenfor en eventuel vandfase.

Nedbrydningsprocesserne af rapsolie kan reduceres eller helt forhindres ved tilsætning af additiver, som hæmmer mikrobiel vækst ligesom en reduktion af oliens indhold af dobbeltbindinger, som er kemisk reaktive, for eksempel ved hydrogenering, kan øge holdbarheden.

Selvom der tilsættes additiver til rapsolie vil det næppe være muligt opnå en levetid af rapsolien som kan sammenlignes med levetiden af mineralisk dieselolie. Det er dog fuldt ud muligt at

sammensætte et rapsolieprodukt (forstået som behandlet rapsolie med tilsatte additiver), der har tilstrækkelig lagerstabilitet til at kunne opbevares i ståltanke, fremstillet og typegodkendt i henhold til Olietankbekendtgørelsen, under de vilkår, som Olietankbekendtgørelsen p.t. stiller for anlæg til opbevaring af mineralske olieprodukter.

I praksis er problemet, hvordan man skal regulere et sådan produkt. Produktionen af rapsolie giver anledning til en hel række forskellige kvaliteter både hvad angår vandindhold, kemisk stabilitet og forureninger med korrosionsfremmende stoffer som svovlforbindelser, klorider og tungmetaller. Større anlæg, for eksempel affaldsforbrændingsanlæg der i visse tilfælde bruger rapsolie som supplerende brændsel, har mulighed for at sætte krav til oliens sammensætning, og de vil typisk også have en meget kort lagertid. Private anlæg til bygningsopvarmning har ikke de samme muligheder for, at specificere oliens sammensætning, og der vil som oftest være tale om længere tids opbevaring.

For at rapsolie kan kunne omfattes af Olietankbekendtgørelsen, som den foreligger på nuværende tidspunkt, vil der efter vor vurdering være behov at definere kvaliteten af rapsolie som brændsel.

Nedenfor i afsnit 3.3.1 er der vist et eksempel på, hvordan en let bioolie solgt som olie til erstatning for fyringsolie kan være specificeret fra leverandøren.

3.3.1 Eksempel på en leverandørspecification af en let bioolie

I figur 9 er der givet et eksempel på specification af en let bioolie. Bemærk, at teksten af hensyn til anonymitet er renset for oplysninger om det aktuelle firma.

Det skal understreges, at specificationen er meget bred og at den som sådan ikke kun er repræsentativ for rapsolie men for vegetabiliske og animalske olier generelt. Det er dog ikke unormalt, at rapsolie solgt som fyringsolie, sælges under tilsvarende produktspecificationer, blot med den tilføjelse, at der skal være tale om rapsolie.

Det skal endvidere understreges, at den pågældende leverandør som udgangspunkt leverer til varmekærker. Der er altså som udgangspunkt ikke tale om leverancer til små anlæg og private. Leverandøren specificerer dog ikke et sådan forbehold i forhold til produktet.

Den konkrete leverandør karakteriserer sit produkt som flydende biobrændsel med følgende generelle beskrivelse:

"<<leverandørnavn>> <<produktnavn>>. Anvendes typisk som en erstatning for let fyringsolie i situationer, hvor tanken ikke er isoleret eller når der er særligt høje krav til lav viskositet. <<leverandørnavn>> <<produktnavn>>. kan leveres med et askeindhold helt ned til maksimum 0,01%. Kan leveres i vegetabilisk eller blandet oprindelse."

Nedenstående specification stammer fra en konkret leverance til et dansk varmekærke. Leverancen blev leveret i flere omgange, hvor der blev konstateret store forskelle i kvaliteten fra gang til gang. Endvidere kunne varmekærket konstatere, at organiske coatings (epoxy) på ventiler m.v. blev opløst af produktet indenfor en meget kort periode (uger).

Det bemærkes, at specificationen ikke indeholder en egentlig analyse men blot en angivelse af typiske værdier samt minimum og maksimumværdier.

Det konkrete produkt vil ikke kunne opbevares i de anlæg, som på nuværende tidspunkt er reguleret efter Olietankbekendtgørelsen i det de korrosionsmæssige forhold potentielt vil være væsentligt værre end det er tilfældet for opbevaring af de mineralske olieprodukter, som p.t. er omfattet af Olietankbekendtgørelsen. Korrosionsforholdene i en vandfase vil helt konkret blive

forværret af produktets potentielle indhold af svovl, klor og tungmetaller samt for nogen metaller vedkommende af nitrogenindholdet. Det skal bemærkes, at specifikationen angiver indholdet af de nævnte stoffer bestemt ved elementar analyser. Det er altså ikke muligt, ud fra specifikationen, at vurdere på hvilken kemisk form stofferne forekommer.

Produktet har helt sikkert en kommerciel værdi i forhold til varmeproduktion; men det er et godt eksempel på, at såkaldte bioolier, dækket over meget store kemiske forskelle, som vil give anledning til vidt forskellige krav til de anlæg som skal anvendes til oplagring forud for anvendelse.

Leverandør specifikation:

Description:	Produced biofuel from oils of vegetable, animal or fish origin
Supplier:	<<leverandørnavn>>
Category:	Taxed in EU according to tariff no: 3826009019 or 3826009030
Composition:	Biofuel blend based on oils of vegetable, animal or fish origin, contains methyl esters (FAME) and/or ethyl esters (FAEE) that function as stabilisers and performance enhancing additives.

Specification, Analysis:

	Typical value	Max value	Min value	Unit	Method
Heat of Comb GROSS	40,000	-	38,000	kJ/kg	ASTM D 240
Heat of Comb NETT	37,000	-	36,000	kJ/kg	ASTM D 240
Water (Karl Fischer)	0.2	1	-	% (m/m)	ASTM D 1744
Ash (20 g)	0.035	0.05	-	% (m/m)	ASTM D 482
Pour point	3	8	-	°C	ASTM D 97
Flash point	180	-	70	°C	ASTM D 93
Density (20°C)	900	-	850	kg/m ³	EN ISO 12185
Viscosity (40°C)	8	15	-	mm ² /s	EN ISO 3104
C-content	75	-	-	% (m/m)	ASTM E.A
H-content	11,5	-	-	% (m/m)	ASTM E.A
S-content	150	600	-	ppm	ASTM D 4294
N-content	300	-	-	ppm	ASTM E.A
CL-content	100	-	-	ppm	X-ray
Heavy Metals	1	80	-	ppm	AAS
Glycerol content	0,5	1	1	% (m/m)	BS 5711-3

Physical Characteristics:

Colour: Brown.
Smell: Mild smell depending on origin, fish, animal or vegetable.
Appearance: Homogenous and liquid, but slight separation may occur if stored cold.

Application: This product may only be used for electricity and heat generation. It may not be used for human consumption. It may not be used for animal feed. It may not be used in neither stationary or mobile engines.

Product Origin: EU or EEA.

Delivery: 25-30 t in tank trucks or shiploads.

Storage: Between -50°C and 80°C.

Durability: Up to 24 months from delivery. Some precipitation of water and glycerol should be expected in connection with storage. Thus tank bottoms are likely to gradually decrease in quality and annual removal of low quality tank bottoms should be considered normal procedure.

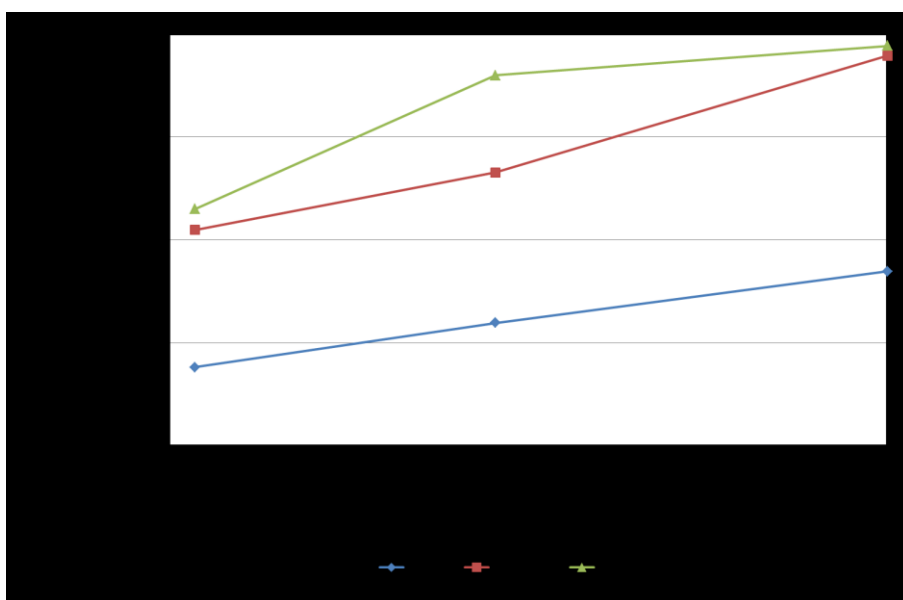
FIGUR 9. EKSEMPEL PÅ SPECIFIKATION AF EN LET BIOOLIE. BEMÆRK, AT TEKSTEN AF HENSYN TIL ANONYMITET ER RENSSET FOR OPLYSNINGER OM DET AKTUELLE FIRMA.

3.4 Metaller i kontakt med biodiesel i form af fedtsyremethylestere, FAME

Uden iblanding af andet brændstof og i blandinger med dieselolie med op til 30 % FAME

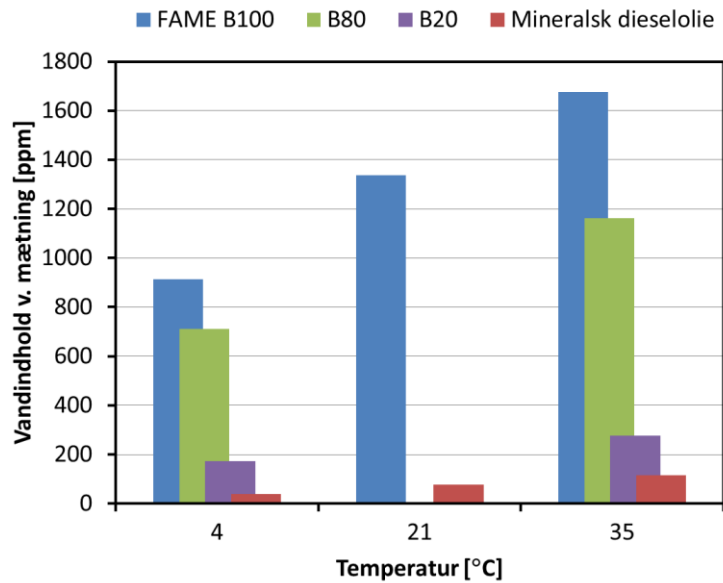
Ligesom for rapsolie er der mange lighedspunkter mellem korrosion i anlæg for opbevaring af fedtsyremethylestere, FAME, og den korrosion vi kender fra anlæg for opbevaring af dieselolie. Også her har det stor betydning, at FAME ligesom dieselolie ikke er blandbart med vand. Det vil sige, at eventuelt overskud af vand, for eksempel kondensvand, vil udskilles som en vandfase i bunden af tanken og korrosionsprocesser vil dermed kunne forløbe i tankens bundzone.

Der er i litteraturen rapporteret målbar korrosion i brændstoffasen for både mineralisk dieselolie og FAME, figur 10. Målinger ved neddypningsforsøg indikerer lidt højere korrosionshastigheder i FAME end i diesel, men de målte korrosionshastigheder vil i praksis ikke have betydning for tanke og rørs levetid, og den målte korrosion er antageligt mere relevant for holdbarheden af forbrændingsmotorer. Prøvestykker i form af såkaldte korrosionskuponer eksponeret 1200 døgn i beholdere med en blanding af 5 % FAME og 95 % dieselolie, B5, har vist korrosionshastigheder $<0,02$ mm pr. år [7].



FIGUR 10. KORROSIONSHASTIGHED AF ULEGERET STÅL MÅLT I DIESELolie OG BIODIESEL (FEDTSYREMETHYLESTERE PRODUCERET AF PALMEolie). KORROSIONSHASTIGHEDEN ER BEREGNET VED VÆGTtABSBEStEMMELSE EFTER 1200 TIMERS EKSPONERING AF AFRENSEDE PRøVESTYKKER. FIGUREN ER KONSTRUERET UD FRA DATA HENTET FRA [4].

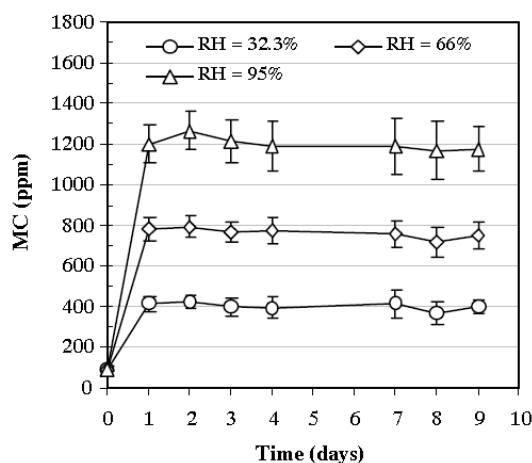
Ligesom det var tilfældet for rapsolie har FAME en væsentlig højere opløselighed af vand end dieselolie. Opløseligheden af vand i FAME fremstillet af planteolier angives ofte til ca. 1500 ppm, mens den i blandinger med dieselolie er noget mindre. Opløseligheden af vand i både dieselolie og FAME er kraftigt temperaturafhængig, figur 11, og jo højere temperatur jo større mængder vand kan produkterne indeholde.



FIGUR 11. GENNEMSNITLIG MÆTNINGSKONCENTRATION AF VAND I FAME FREMSTILLET AF SOYAOLIE (B100, B80 OG B20) OG I EN KOMMERCIEL DIESELolie VED FORSKELLIGE TEMPERATURER. FIGUREN ER KONSTRUERET UD FRA DATA HENTET FRA [6]. BEMÆRK, AT DER IKKE ER DATA FOR B80 OG B20 VED 21 °C.

Som det fremgår af figur 11 er forskellen på den absolutte vandmængde der kan opløses ved forskellige temperaturer større for FAME end for dieselolie. Det vil i praksis sige, at kapaciteten for udskillelse af vand i bundzonen er større for FAME end for diesel. Udskillelse af vand på grund af variationer i omgivelsernes temperatur vil naturligvis have størst betydning for overjordiske uisolerede tanke; men vil også forekomme i nedgravede tanke, hvor omgivelsestemperaturen normalt er mere konstant (I Danmark typisk ca. 8 °C).

Den Europæiske standard EN 14212, Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, giver forslag til relevante krav for sammensætningen af biodiesel i form af fedtsyremethylestere. Heri foreslås et maksimalt vandindhold i FAME på 500 ppm. Det er da også muligt at levere et produkt ud fra den specifikations. I praksis vil FAME dog optage vand fra den luft som står over produktet i tanken. Figur 12 viser data for hvor meget vand en specifik FAME blanding optager som funktion af tid og luftfugtighed.



(b) Average MC of biodiesel at different RH.

FIGUR 12. VANDINDHOLD (MC) I FAME SOM FUNKTION AF TID I KONTAKT MED LUFT MED FORSKELIGE RELATIVE FUGTINDHOLD (RH). TEMPERATUREN ER ANGIVET TIL RUMTEMPERATUR (TYPISK 20-25 °C). FIGUR FRA [6].

Ved opbevaring af FAME i virkelige tanke vil forholdene være mere komplicerede end forholdene under de forsøg, som har ført til resultaterne vist i figur 11 og 12; men man må påregne, at vandindholdet i FAME vil stige i forhold til specifikationen under opbevaring, og at vandoptagelsen foregår relativt hurtigt i kontakt med atmosfærisk luft. Som det fremgår af figur 12 når vandindholdet op på sit maksimum allerede efter 24 timer. Mekanismen øger kapaciteten for udskillelse af en fri vandfase i bunden af tanken. Kapaciteten vil være væsentligt større end i tanke, hvor der opbevares dieselolie. I blandinger med mineralsk dieselolie og op til 30 % FAME vil den samme effekt være til stede; men i mindre grad på grund det lavere vandindhold, figur 11.

Kemien i en udskilt vandfase under FAME vil principielt ligne vandfasen udskilt under rapsolie. For korrosion af metaller vil den væsentligste parameter være risikoen for en vandfase, der fremstår svagt sur sammenlignet med vandfasen under en ren mineralsk dieselolie.

Forsuring af vandfasen skyldes, ligesom det er beskrevet i afsnittet om metalliske materialer i kontakt med rapsolie, afsnit 3.3, nedbrydning af fedtsyremethylesterne ved hydrolyse, oxidation eller mikrobiel omsætning. Nedbrydningsprodukterne kan for eksempel være svage syrer og aldehyder.

Hydrolysering af fedtsyremethylestere kan fremmes katalytisk af kontakt med visse metaller, der er i stand til at fremme hydrolysering af esterne. Metaller, som er kendt for at kunne øge hydrolysering af fedtsyremethylestere er kobber, kobberlegeringer, zink samt bly og blyholdige loddemetaller.

Zink anvendes i dag, som anodemateriale til indvendig korrosionsbeskyttelse af ståltanke; men da anoderne er placeret i tankbunden, og da man må påregne, at der altid vil udskilles en vandfase i bunden af tanke, der indeholder FAME eller blandinger af FAME og dieselolie, vil zinkanoderne påvirkning i forhold til nedbrydning af FAME antageligt ikke have praktisk betydning. Simplethen fordi anoderne i praksis ikke vil være i direkte kontakt med produktet. I tanke indvendigt korrosionsbeskyttet med zinkstøvmaling vil produktet derimod være i kontakt med en meget stor zinkoverflade. Tanke med zinkstøvmaling er uegnede til opbevaring af FAME og FAME-holdige produkter.

Varmforzinkede stålrør anvendes til rørforbindelser i større anlæg og materialet er ofte anvendt på tankstationer med ældre anlæg. Zinken på de varmforzinkede stålrør vil katalytisk fremme

hydrolyse af FAME. Korrosion af zinklaget og selve stålrøret vil næppe påvirke levetiden af rørsystemet væsentligt. Først og fremmest vil der normalt ikke kunne forekomme vandfase i rørsystemet, da rørene typisk vil være forlagt med fald, og fordi opholdstiden af produktet typisk er så lille at en eventuel vandfase kontinuert vil blive transporteret videre. Eventuel forøget korrosion af zinklaget vil bevirke, at zinklaget bortkorroderer og røret vil derefter fremstå indvendigt, som et rør af ubehandlet ulegeret stål. Hvorvidt slamdannelse på grund af korrosion af zinklaget kan give anledning til problemer for efterfølgende udstyr er ikke blevet vurderet i indeværende skrivelse.

Kobber anvendes i dag til rør i mindre anlæg, antageligt primært anlæg for oliefyr i private husstande. Forøget nedbrydning af FAME på grund kobbers katalytiske virkning vil potentielt kunne give anledning til lidt forøget korrosion af kobberrør på mediesiden. Det er dog vores vurdering, at nedbrydning af FAME i kontakt med kobber ikke vil nedsætte levetiden af kobberørene i en sådan grad at det må opfattes som problematisk. Nedbrydning af FAME i kontakt med kobber kan have teknisk betydning for efterfølgende udstyr som for eksempel brændere i oliefyr.

Visse kobberlegeringer, særligt ikke afzinkningsbestandige messinger, vil være udsat for væsentlige forøgede korrosionshastigheder i kontakt med en svagt sur vandfase. Messinger anvendes i praksis som fittings i overjordiske rørsystemer og i nedgravede rørsystemer forlagt i tørre brønde. Men fordi man, som tidligere nævnt, næppe har fri vandfase i rørsystemerne vil der ikke opstå væsentlige problemer.

Som kommercielt produkt adskiller FAME sig fra planteolier ved generelt at være et højt forædlet produkt og dermed ved typisk at være omfattet af relativt ensartede krav til sammensætningen. Færdige kommercielle produkter er i høj grad udviklet som supplement eller erstatning for dieselolie til transportsektoren. Det vil sige, at de er beregnet for anvendelse i forbrændingsmotorer. Automobilbranchen og oliebranchen har en lang tradition for, at sætte meget høje krav til brændstoffer og deres egenskaber, herunder også til deres korrosionsmæssige egenskaber. Det er væsentligt nemmere, at stille de nødvendige krav til anlæg som skal opbevare et ensartet produkt, fordi man på forhånd kender den kemiske påvirkning af anlægget.

I blandinger med ca. 7 % FAME viser vores erfaringer fra tankinspektioner, at forøget forsurening af vandfasen ikke foregår i en sådan grad, at den giver anledning til væsentlig forøget korrosion på ulegeret stål. Erfaringerne stammer dog primært fra tankstationer, hvor der sker en relativt høj udskiftning af produkt. I litteraturen [5] fremgår det endvidere, at FAMES effekt på materialer i tankanlæg er meget begrænset i blandinger med 10 % eller mindre FAME.

3.5 Kemisk bestandighed af plast anvendt til tanke og rørsystemer

Plast er opbygget af monomerer, som er linket sammen til lange kæder. Et simpelt eksempel er ethylen, som består af fire hydrogenatomer omkring to kulstofatomer. Forlænges dette molekyle, så det bliver en kæde af kulstofatomer med hydrogenatomer på siderne, går det fra gas til væske til faststof for til sidst at ende som polyethylen (PE).

De plasttyper, der er fokuseret på i dette afsnit, har alle en tilsvarende opbygning. Nogle har mere komplekse sidekæder, eller andre atomer bygget ind i hovedkæden, men princippet er det samme.

For de termoplastiske polymerer gælder, at de kan varmes op og formes, mens de termohærdende ikke kan pga. krydsbindinger imellem kæderne.

Forskellige polymertyper har forskellige kemiske bestandigheder, som afhænger af deres kemi og det kemikalie, som de udsættes for. Derudover er der en række andre faktorer, som spiller ind. Øget

temperatur og koncentration har stor indflydelse på resistensen. Mekanisk påvirkning kan også spille ind, så et emne i ubelastet tilstand ikke påvirkes af kemikaliet, mens et belastet gør.

Fremstillingen af emnet har også betydning; Termisk nedbrydning, sammenflydninger og indre spændinger som følge af forkerte termiske forhold, har indflydelse på termoplastiske emner, samtidig med at den termiske historik har indflydelse på graden af krystallinitet for de delkrystalinske polymerer.

Graden af krystallinitet har også indflydelse på kemikaliebestandigheden. Udhærdningsforhold har indflydelse på egenskaberne for termohærdende emner. For de termohærdende polymerer er antallet af krydsbindinger afgørende, og en ufuldstændig eller forfejlet udhærdning kan resultere i et reduceret antal af disse.

Ovenstående faktorer har indflydelse på egenskaberne for de rene polymerer, men i virkeligheden er langt de fleste plastmaterialer tilsat forskellige hjælpestoffer, fyldstoffer, farvestoffer, stabilisatorer mv. Disse stoffer har også indflydelse på plastens kemikaliebestandighed. Nogle af dem vil bibringe en forringelse af egenskaberne, men der kan også være tilsat stoffer, som forbedrer egenskaberne. Nogle af de sidstnævnte har dog den ulempe, at de kun er i stand til at forhindre angreb i en periode.

Oftest er kemikaliebestandigheden i litteraturen angivet for rene kemikalier og ikke kombinationer. Endelig er kemikaliebestandigheden bestemt af polymerens tilstand efter ældning som følge af nedbrydning fra UV, hydrolyse, oxidation osv.

Et kemisk angreb kan komme til udtryk ved

- a) kvældning, opløsning, revnedannelser eller misfarvninger
- b) kemisk angreb på polymerkæderne (kemisk nedbrydning, oxidation, krydsbindinger etc.)

Organiske substanser indvirker normalt i henhold til a), mens uorganiske stærke syrer og baser ofte medfører en irreversibel kemisk nedbrydning af plasten.

For at give et overordnet overblik er det normalt at angive kemikaliebestandigheden i en tabel, hvor der benyttes en form for rating. Dette princip er benyttet i Tabel 8, som er sammenfattet fra forskellige kilder med data for plasttypernes resistens overfor kemikalier. De anvendte kilder benytter sig af forskellige skalaer, forskellige eksponeringsforhold, forskellige eksponeringstider og forskellige kriterier for, hvor grænserne er imellem acceptabelt og ikke, men dette er af forfatteren til dette kapitel forsøgt homogeniseret i tabellen. I Tabel 4 er karakteren A det bedste og refererer til et materiale som stort set ikke påvirkes, B er rimelig egnet, C er mindre egnet, mens D er uegnet. N/A refererer til ukendte egenskaber.

Det har ikke været muligt at finde konkrete oplysninger på blandingers effekt. Dog står det klart, at billedet her bliver om end endnu mere komplekst. F.eks. kan en lille mængde vand i en benzin-ethanol blanding ændre de kemiske forhold, så der forekommer angreb på et materiale, som var upåvirket i den oprindelige blanding.

I kraft af ovenstående materiale- og test variationer, samt af at oplysningerne kommer fra forskellige kilder, skal tabellens værdier ses som pejlemærker. Et eksempel på begrænsningerne ved anvendelse af resistenstabeller er anvendelsen af polyethylentanke for opbevaring af dieselolie (typisk i form af fyringsolie). Dette frarådes i tabellen, selv om der er fabrikanter, som ved udførte tests har dokumenteret en god holdbarhed.

Bemærk, at der heller ikke er lavet en evaluering af de forskellige kilders vurderinger af de samme materialers kompatibilitet overfor kemiske stoffer. For at skabe et fuldstændigt billede af

materialernes opførsel ved en eksponering, vil det kræve grundig test af konkrete produkter, som især tager højde for den meget lange eksponeringstid, der kan forekomme i disse applikationer.

	Rapsolie (diesel)		Ethanol (benzin)			Methanol (benzin)		n-butanol (benzin)		Fedtsyre- methylestre (diesel)	
	100%	30%	E100	E85	E15	100%	15%	100%	15%	B100	B30
Polyphenylene sulfide, PPS	A ¹	N/A	A ¹	N/A	N/A	A ¹	N/A	A ¹	N/A	N/A	N/A
PPS er yderst bestandig overfor kemikalier. Det gælder også benzin ¹ og diesel ¹ .											
Polyethylen	D ³	N/A	A ¹	N/A	N/A	A ¹	N/A	A ¹	N/A	D ⁵	N/A
Den kemiske bestandighed af PE er i en vis grad bestemt af densiteten, som er højere ved højmolekylære typer. PE er anbefalet til benzin (blyfri) ² , men ikke til diesel. ²											
Polypropylen	D ³	N/A	A ³	N/A	N/A	A ³	N/A	A ³	N/A	D ⁵	N/A
I forhold til benzin (blyfri) har PP en C ³ rating, og A ³ overfor diesel											
PVC	N/A	N/A	C ⁴	N/A	N/A	A ⁴	N/A	C ⁴	N/A	D ⁵	N/A
I forhold til benzin (blyfri) har PVC en C ⁴ rating, og B ⁴ overfor diesel											
Polyamid	B ⁶	N/A	A ⁶	N/A	N/A	A ⁶	N/A	A ⁶	N/A	A ⁷	N/A
Polyamid klarer sig også godt i forhold til både ren diesel ⁶ og ren benzin (blyfri) ⁸											
PVDF, Polyvinylidenfluorid	A ³	N/A	A ¹	N/A	N/A	A ¹	N/A	A ¹	N/A	N/A	N/A
PVDF klarer sig også godt i forhold til både ren diesel ³ og ren benzin (blyfri) ³											
Polyketon	N/A										
Det har ikke været muligt at finde specifikke ratings for polyketon, som tilsyneladende har været benyttet i stærkt begrænset omfang. Den bliver dog lovprist for sin generelle kemiske bestandighed.											
Glasfiberarmeret umættet polyester	N/A	N/A	D ⁹	N/A	N/A	D ⁹	N/A	C ⁹	N/A	N/A	N/A
Det er svært at give entydige ratings i forhold til GUP, fordi der findes flere forskellige typer med forskellige kemiske bestandigheder.											

TABEL 4. TABELLEN ER BASERET PÅ OPSLAG I RESISTENSTABELLER. DER ER IKKE TALE OM PRØVNINGSRESULTATER FOR TYPEGODKENDTE PRODUKTER.

¹ <http://www.quadrantplastics.com/en/support/chemical-resistance-information/index/F.html>

² <http://www.sunwestcontainer.com/pdf/PolyChemCompatibility.pdf>

³ <http://www.coleparmer.com/Chemical-Resistance>

⁴ <http://www.kelco.co.nz/pdf/PVC.pdf>

⁵ <http://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/doc/2011/wp29grpe/ECE-TRANS-WP29-GRPE-61-inf27e.pdf>

⁶ <http://www.gatespowerpro.com/resources/doclib/ChemicalResistanceRatingsforGatesHose.pdf>

⁷ http://www.biodiesel.org/docs/ffs-performace_usage/materials-compatibility.pdf

⁸ <http://www.amindustries.com/Chemical%20Compatibility%20Chart.pdf>

⁹ http://www.dsm.com/content/dam/dsm/cworld/en_US/documents/dsm-composite-resins-guide-chemical-resistance-durability-protection.pdf

Som det fremgår af tabel 4 angiver én resistenstabel til vurdering af polyethylen, at polyethylen er mindre egnet til dieselolie. I praksis anvendes polyethylen i stor stil til mindre tanke for opbevaring af dieselolie. Med de rette forudsætninger for råmaterialer, tilsætsstoffer og produktionsmetode kan tanke af polyethylen godt fremstilles, så de kan opfattes som tilstrækkeligt resistente overfor dieselolie.

Ovenstående eksempel viser tydeligt de begrænsninger, som ligger i at anvende generelle resistenstabeller til at vurdere plastprodukters egnethed overfor kemikalier, herunder brændstoffer. Da det ikke kun er råvarerne, men også selve produktionsprocessen af det færdige produkt, der har betydning for bestandigheden, vil det i praksis ofte være nødvendigt, at få foretaget egentlige resistenstest på prøver udtaget fra det konkrete produkt. Tabellen kan dog stadig benyttes til at begrænse testarbejdet til polymerer med potentielt tvivlsomme egenskaber.

3.5.1 Plasttanke

Typegodkendte overjordiske tanke af plast er i praksis fremstillet af polyethylen, og findes kun i størrelse under 6.000 liter. Tankene kan være fremstillet ved blæseformning eller ved rotationsstøbning. Blæseformede polyethylentanke findes kun typegodkendt som tank i tank løsninger, hvor ydervæggen er fremstillet af stålplade.

Termoplastiske plasttanke kan typegodkendes i henhold til Olietankbekendtgørelsen såfremt de overholder de forskrifter, som er givet i Olietankbekendtgørelsens bilag 7, Plasttanke for overjordisk opstilling. Termoplastiske tanke skal grundlæggende leve op til kravene i DS EN 13341, der er en harmoniseret standard under det europæiske byggevaredirektiv, med et tillægskrav om en vægtykkelse på 4,5 mm. I tillæg til DS/EN 13341 skal prøver fra selve tanken prøves for tendens til miljøinduceret spændingsrevnedannelse. Testen er en 1000 timers dypptest, hvor prøver med påførte mekaniske spændinger eksponeres i dieselolie ved 50 °C.

I forhold til typegodkendelse af tanke fremstillet af polyethylen foregår der altså en prøvning af det konkrete produkts kemiske resistens overfor dieselolie. Prøvningen giver ikke dokumentation for bestandighed overfor de biobrændstoffer, som er omfattet af indeværende vurdering.

I forhold til alkoholer er der god sandsynlighed for at tanke af polyethylen vil være bestandige; men det er ikke dokumenteret i forhold til den prøvning, som p.t. ligger til grund for typegodkendelse.

Man kan antage, at den primære anvendelse af små plasttanke, vil være til opbevaring af dieselolie (fyringsolie og diesel til køretøjer hos firmaer med eget tankanlæg). Derfor vil opbevaring af FAME og til en vis grad vegetabiliske rapsolier nok være særligt relevant i forhold til de krav man bør stille til prøvning forud for typegodkendelse af plasttanke. Generelt har polyethylen dårlig resistens overfor fedtsyrer og rene vegetabiliske olier. Den prøvning, som p.t. ligger til grund for typegodkendelse giver ikke tilstrækkelige informationer vedrørende tankenes egnethed, og en helt generel vurdering af polyethylens kemiske resistens overfor vegetabiliske olier og/eller fedtsyremethylestere giver ikke den fornødne sikkerhed.

3.5.2 Rørsystemer af plast

Rørsystemer af plast for nedgravning skal ifølge bilag 7, Plastrør til nedgravning, i Olietankbekendtgørelsen leve op til kravene i DS/EN 14125, Termoplastiske og fleksible jordlagte rørinstallationer til installation på tankstationer. I DS/EN 14125 indgår en prøvning af produktets kemiske resistens overfor to laboratoriefremstillede brændstoffer med henholdsvis 15 % ethanol og 17 % MTBE. Plastrør typegodkendt med krav om opfyldelse af DS/EN 14125 er altså prøvet i forhold til resistens overfor benzin og benzin ethanolblandinger med op til 15% ethanol.

Prøvningen af plastrørssystemer efter DS/EN 14125 blev første gang en integreret del af Olietankbekendtgørelsen i 2005, BEK nr 633 af 27. juni 2005. I tidligere bekendtgørelser, BEK nr 829 af 24 oktober 1999 og bagud er kravene til prøvning mindre veldefineret.

I praksis må plastrørssystemer som er typegodkendt efter juni 2005 vurderes som egnet til ethanol benzin blandinger med op til 15 % ethanol. For blandinger med mere end 15 % ethanol for eksempel E85 giver godkendelsesgrundlaget ingen dokumentation for holdbarheden.

For rørssystemer installeret før juni 2005 samt i en overgangsperiode; mens typegodkendelserne fortsat har været gældende, er der som udgangspunkt ikke dokumentation for bestandighed overfor ethanol. En del af rørssystemerne vil antageligt have tilsvarende bestandighed, som de belægninger der er typegodkendt efter 2005.

I forhold til transport af biodiesel, FAME, og rapsolie giver tidligere og nuværende grundlag for typegodkendelse af plastrørssystemer ikke nogen dokumentation for rørens bestandighed.

3.6 Materialer til organiske belægninger for indvendig korrosionsbeskyttelse af ståltanke

Olietankbekendtgørelsen stiller særlige krav til typegodkendelse af organiske belægninger til indvendig korrosionsbeskyttelse af ståltanke i bekendtgørelsens bilag 6, Retningslinjer for typegodkendelse af materialer til indvendig belægning af ståltanke.

En meget væsentlig del af kravene udgøres af en prøvning af den færdige coatings kemiske bestandighed overfor mineralolieprodukter. Prøvningen er baseret på de metoder, som anvendes i den amerikanske standard NACE TM0174-2002. Princippet er en såkaldt neddykningstest, hvor standardiserede prøveplader påføres coating efter leverandørens påføringsanvisning, der betragtes som en integreret del af coatingens typegodkendelse. Til forskel fra NACE TM0174-2002, der udelukkende anviser metoden, angiver Olietankbekendtgørelsen, hvilke væsker der skal anvendes til prøvningen.

I praksis er der tale om følgende væsker:

- 1) 250 ml dest. vand + 450 ml af en blanding af 60 pct. isooktan, 5 pct. benzen, 20 pct. toluen, 15 pct. xylen (volumenprocent).
- 2) 225 ml dest. vand + 25 ml isopropylalkohol + 450 ml af den ovennævnte blanding.

Prøvning af belægninger i sin nu værende form har siden 1. oktober 1980 (BEK nr. 386 af 21. august 1980) været krævet som grundlag for typegodkendelse af belægninger.

Kravene til prøvningsmiljø har faktisk allerede taget højde for at brændstofferne har et vist indhold alkohol, fordi de væsker belægningen testes i indeholder isopropylalkohol. Isopropylalkohol udgør dog kun ca. 3,5 vol% af testopløsningen.

I praksis må belægninger som er typegodkendt efter 1. oktober 1980 antages at have en rimelig bestandighed i benzin iblandet op til 10 % ethanol, og belægningerne vil i mange tilfælde kunne anvendes i tanke med blandinger af benzin og ethanol med op til 15 % ethanol. For blandinger med 85 % ethanol og for 100 % ethanol er den prøvning som har været grundlag for hidtidige godkendelser ikke tilstrækkelig.

For belægninger påført som korrosionsbeskyttelse i tanke før 1. oktober 1980 er der som udgangspunkt ikke dokumentation for bestandighed overfor alkoholer herunder ethanol. En del af belægningerne vil antageligt have tilsvarende bestandighed, som de belægninger der er typegodkendt efter 1. oktober 1980.

I branchen er der en opfattelse af (mundtlige tilkendegivelser), at epoxybelægninger har haft problemer med de ændringer, der er sket i forhold til sammensætningen af især benzin. Hvorvidt dette er tilfældet og hvorvidt eventuelle problemer skyldes manglende resistens eller dårlig håndværksmæssig udførelse er dog ikke dokumenteret.

I forhold til opbevaring i tanke med biodiesel, FAME, og rapsolie giver tidligere og nuværende grundlag for typegodkendelser ikke nogen dokumentation for belægningernes bestandighed.

I forhold til, at opnå dokumentation for blandinger mellem benzin og ethanol med høje ethanolkoncentrationer kunne man forstille sig, at gennemføre testen i ren ethanol/vand blanding (90/10) - eller benzin/ethanol/vand (40/40/20). Analoge testopløsninger med FAME i diesel for eksempel (30/70) og (100).

Inden man fastlægger nye prøvningsbetingelse må det anbefales, at kigge på hvilke blandingsforhold branchen anvender som standard i forhold til NACE TM0174-2002. I det omfang man kan anvende standardiserede prøvningsbetingelser åbner man for et større udvalg af anvendelige belægninger. Det forudsætter naturligvis, at prøvningsbetingelserne kan dokumentere tilstrækkelig sikkerhed i forhold til belægningernes resistens. Af samme årsag bør man holde øje med, hvordan branchen kommer til at anvende ASTM C868, der er en forholdsvist ny standard til prøvning af belægninger.

Kommercielt findes der tre kemiske grupper af malinger, som vil kunne benyttes i forhold til blandinger med høje koncentrationer af ethanol og FAME:

1. Zink ethyl silikat coatings
De er billige men vanskelige at påføre og udhærde. De kan kun benyttes ved pH intervallet 6-9.
2. Fenol modificerede epoxy coatings også kendt som Novolac Epoxy
De er mest hyppigt brugt. De er relativt dyre men er meget anvendelige til mange kemikalier. Skal dog påføres i minimum 3 lag, så påføringsomkostningerne kan være relativt høje.
3. Vinyl Ester
Vinylestre er de mest resistente - de kan også tåle høje temperaturer (op til 80-90 C). Men de er dyre. Skal påføres med specialudstyr men hærder hurtigt, så tanken kan benyttes 2-3 dage efter påføring (de øvrige kræver mindst en uge ved 20C).

Alle 3 typer af belægninger er allerede repræsenteret i de belægninger, som er typegodkendt til indvendig korrosionsbeskyttelse af olietanke.

3.7 Pakningsmaterialer i rørsystemer og fleksible forbindelser mellem oliefyr og stive rørledninger

Pakningsmaterialer i rørsystemer omtales ganske kort i Olietankbekendtgørelsens bilag 2, Rørsystemer. Heri angives for pakningsmaterialer, at de skal være olieresistente. I praksis er der for de systemer, som på forkant kan opfattes som typegodkendte tale om pakningsmaterialer til gevindrør af varmforzinket stål eller ulegerede stålrør. Anvendte pakningsmaterialer til gevindrør består normalt af enten teflontape, PVDF, eller pakgarn med paksalve. Pakgarn er normalt blår (hør eller hampfibre). Både PVDF og blår må betragtes som olieresistente.

I forhold til opbevaring af brændstoffer med indhold af alkoholer, vegetabiliske olier og fedtsyremethylestere (FAME) må ovenstående pakningsmaterialer formodes, at være resistente. I blandinger med helt ned til 10% FAME har nitril-gummi vist sig, at være problematisk [5].

For særskilt typegodkendte rørsystemer er anvendte pakninger omfattet af de prøvninger som rørsystemet er typegodkendt efter. For særskilt typegodkendte rørsystemer er pakninger oftest udført af såkaldte elastomerer (populært kaldet gummi). Almindeligt anvendte elastomerer til pakningsmaterialer er EPDM, nitril gummi og Viton.

Fordi pakningsmaterialer anvendt i særskilt typegodkendte skal prøves sammen med selve rørene svarer deres dokumenterede bestandighed til de anvendte prøvningsbetingelser for rørsystemer. Se afsnit 3.5.2.

4. Biobrændstoffer i anlæg typegodkendt til mineralolieprodukter

Nedenstående afsnit indeholder vores samlede vurdering af hvordan biobrændstoffer vil påvirke eksisterende anlæg omfattet af Olie-tankbekendtgørelsen. Vi har ligeledes vurderet hvilke kombinationer af anlæg og biobrændstoffer/blandinger der umiddelbart vil kunne reguleres efter Olie-tankbekendtgørelsen i sin nuværende form.

For de biobrændstoffer, som indgår i vurderingen, er kemisk set meget forskellige, har vi særskilt vurderet de enkelte anlægstyper for hver type af biobrændstof og i nogen grad for hvert blandingsforhold, afsnit 4.2 til 4.6.

4.1 Olie-tankbekendtgørelsens nuværende regulering af anlæg

Olie-tankbekendtgørelsen opdeler anlæg, forstået som tank med tilhørende rørsystem, i to grupper:

1. Anlæg med tanke under 6.000 liter.
2. Anlæg med tanke på 6.000 liter eller derover. For overjordiske anlæg op til 200.000 liter og for nedgravede anlæg op til 100.000 liter.
 - a. Enkeltvæggede anlæg
 - b. Dobbeltvæggede anlæg

I forhold til hvordan Olie-tankbekendtgørelsen regulerer anlæggets levetid og tilstand er der grundlæggende forskel på hvilken gruppe anlægget falder ind under.

4.1.1 Anlæg under 6.000 liter

For anlæg med tanke under 6.000 liter opererer Olie-tankbekendtgørelsen, BEK nr. 1321 af 21. december 2011, med absolutte levetider på tankene. I praksis gøres dette ved at fastsætte sløjfningsterminer på tanke.

Sløjfningsterminerne for ståltanke er fastlagt på baggrund af betragtninger over hastigheden af den indvendige tæring når tanken udsættes for en udsilt vandfase.

Sløjfningsterminerne tager for ståltanke hensyn til om tankene er forsynet med indvendig korrosionsbeskyttelse. Indvendig korrosionsbeskyttelse i form af anoder eller i form af organisk belægning udvider sløjfningsterminen med 10 år. Det forudsættes altså, at den indvendige korrosionsbeskyttelse er effektiv i mindst 10 år.

For tanke af plast er de fastsatte sløjfningsterminer ligeledes fastlagt ud fra en anslået tidsperiode, indenfor hvilken tankene kan forventes at bevare deres styrke ved anvendelse til opbevaring af mineralolieprodukter.

At der for de små tanke er fastsat absolutte levetider i stedet for krav om periodisk inspektion skyldes, at der normalt aldrig er mandehul i tankene, hvorfor indvendig visuel inspektion ikke er mulig.

Anlæg på under 6.000 liter er normalt altid enkeltvæggede. Der findes dog tanke, som er udført med en yder- og indertank, således at ydertanken kan indeholde hele voluminet af indertanken. Konstruktionen, som kan benævnes en tank i tank løsning, giver forøget sikkerhed. Men løsningen giver ikke mulighed for, at konstatere en utæthed i henholdsvis ydertank og indertank uafhængigt af hinanden.

4.1.2 Enkeltvæggede anlæg på 6.000 liter og derover

For anlæg på 6.000 liter og derover opererer olietankbekendtgørelsen med løbende vurdering af anlæggets tilstand ved inspektion og tæthedsprøvning. For rørsystemer foregår vurdering af tilstanden udelukkende ved tæthedsprøvning.

Som udgangspunkt skal der foretages inspektion og tæthedsprøvning hvert 5. år; men for tanke med korrosionsbeskyttelse i form af anoder eller indvendig korrosionsbeskyttelse i form af organisk/uorganisk belægning stilles der lempeligere vilkår, hvorfor tæthedsprøvning og inspektion kun skal udføres hvert 10. år.

Ved den periodiske inspektion af tankene har man løbende mulighed for, at konstatere begyndende skader og dermed agere på disse. Tanke med dårlig tilstand kan herved enten tages ud af drift eller renoveres. Den periodiske inspektion betyder også, at man har mulighed for at imødegå uforudsete problemer, som kan opstå ved ændrede driftsforhold, herunder ændret kemisk sammensætning af de produkter man opbevarer. For små tanke, hvor der ikke foretages inspektion har man ikke samme muligheder.

Fordi enkeltvæggede rørsystemer kun kan tilstandsvurderes ved tæthedsprøvning har man ikke samme mulighed for at imødegå uforudsete korrosionsproblemer, som det er tilfældet i tankene. Forøget korrosivitet, på grund af den kemiske sammensætning af en eventuelt udskilt vandfase vil normalt ikke have betydning for rørsystemets levetid, fordi rørsystemerne som tidligere beskrevet typisk vil være forlagt med fald, og fordi opholdstiden af produktet typisk er så lille at en eventuel vandfase kontinuert vil blive transporteret videre. Forøget korrosivitet forårsaget af selve produktet vil derimod øge sandsynligheden for skader på rør.

4.1.3 Dobbeltvæggede anlæg med overvågning på 6.000 liter og derover

For dobbeltvæggede tanke og rørsystemer med overvågning af rummet mellem de dobbelte vægge stilles der ikke krav om inspektion af tankene, fordi overvågning af mellemrummet mellem yder- og indervæg betragtes som kontinuerlig tæthedsprøvning. Olietankbekendtgørelsens krav til hvordan overvågningen skal foretages betyder, at man vil kunne konstatere en utæthed i henholdsvis ydervæggen og indervæggen uafhængigt af hinanden.

Overvågningen af de dobbeltvæggede anlæg betyder, at man i mange tilfælde vil kunne acceptere forøget korrosivitet af de produkter, som opbevares i anlægget. Dobbelte vægge i kombination med overvågning gør at forøget risiko for gennemtæring ikke medfører forøget risiko for udsivning.

4.2 Opbevaring af benzin med op til 15 % iblandet alkohol

Man vil som udgangspunkt kunne anvende eksisterende anlæg med ståltanke for opbevaring af benzin iblandet op til 15 % alkohol. For plasttanke er dokumentationen for den kemiske bestandighed overfor alkoholer ikke i alle tilfælde tilstrækkelig god til, at tankene vil kunne anvendes uden yderligere dokumentation.

Rørsystemer, som er typegodkendt i henhold til Olietankbekendtgørelsens bilag 2, og særskilt typegodkendte rørsystemer af rustfrit stål eller ulegeret stål vil være egnede. Endvidere vil særskilt typegodkendte rørsystemer af plast godkendt efter juni 2005 uden videre kunne anvendes i anlæg for opbevaring af benzin med op til 15 % alkohol.

For ståltanke under 6.000 liter har vi følgende forbehold og uddybende kommentarer:

Indvendig korrosionsbeskyttelse med anoder vil ikke give samme sikkerhed i anlæg, hvor benzin er iblandet methanol. Effekten af forøget korrosion på anoder i en methanolholdig vandfase er ikke fuldstændigt undersøgt; men det er vores vurdering at grundlaget for de fastlagte sløjfningsterminer ikke kan anvendes. For benzin ethanol blandinger vil forøget korrosion på anoder ikke have en størrelsesorden, der giver anledning til at grundlaget for vurdering af levetiden skal ændres.

Organiske coatings til indvendig korrosionsbeskyttelse af tanke, som er installeret før 1. oktober 1980, har ikke været pålagt prøvning for bestandighed overfor alkoholer. For nedgravede tanke, som er typegodkendt før 1980, med indvendig korrosionsbeskyttelse i form af indvendig organisk belægning, vil det nuværende grundlag for de fastlagte sløjfningsterminer ikke kunne anvendes. Det skal bemærkes, at antallet af nedgravede tanke under 6.000 liter med indvendig korrosionsbeskyttelse i form af en organisk belægning, må formodes at være relativt lille. Endvidere skal det tages i betragtning, at sløjfningsterminen for nedgravede typegodkendte ståltanke med indvendig korrosionsbeskyttelse er 50 år. Det vil sige, at de sidste tanke med eventuel indvendig organisk belægning fra før 1980 skal være sløjfet år 2030. Det betyder i praksis, at den periode, hvor de kan være påvirket af benzin iblandet op til 15 % alkohol er begrænset til maksimalt 15 år. Nedbrydning af belægningen forårsaget af kontakt med benzin iblandet op til 15 % alkohol vil næppe kunne føre til gennemtæring i løbet af 15 år.

For enkeltvæggede ståltanke på 6.000 liter eller derover har vi følgende forbehold og uddybende kommentarer:

I princippet kan man anføre samme forbehold som for tanke under 6.000 liter. Men vi vurderer, at eventuel forøget korrosion af anoder eller uhensigtsmæssig nedbrydning af organiske coatings ikke vil kunne føre til gennemtæring af tanken indenfor en 10-årig periode. Eventuel forøget korrosion på tanken vil opdages ved den periodiske inspektion af tanken.

For dobbeltvæggede ståltanke på 6.000 liter eller derover har vi ingen forbehold.

For plasttanke af polyethylen under 6.000 liter har vi følgende forbehold og uddybende kommentarer:

Plastmaterialer anvendt til tanke er ikke pålagt prøvning for bestandighed overfor alkoholer i forbindelse med typegodkendelse. En generel vurdering af polyethylens bestandighed giver efter vores vurdering ikke tilstrækkeligt grundlag. Polyethylen, har dog normalt god bestandighed overfor alkoholer, så det er sandsynligt, at tankene i fremtiden vil kunne godkendes for anvendelse til mineralske olieprodukter iblandet op til 15% alkohol. Antallet af polyethylentanke (rotationsstøbte og blæseformede), som har været typegodkendt er relativt begrænset (<10 produkter). Derfor kan en eventuel gennemgang af den tekniske dokumentation, som har været fremlagt i forbindelse med den oprindelige typegodkendelse eventuelt afklare, om de aktuelle tanke i anden sammenhæng har været prøvet for bestandighed overfor lette alkoholer. Baseret på erfaringer med eksisterende tanke er det vores vurdering, at opbevaring af benzin med op til 5 % ethanol næppe vil give anledning til pludseligt opståede skader på eksisterende plasttanke.

For nedgravede plasttanke af glasfiber umættet polyester (GUP) under 6.000 liter har vi følgende forbehold og uddybende kommentarer:

Materialerne til eksisterende nedgravede plasttanke af glasfiber umættet polyester har været prøvet ved ældningstest under kemisk belastning; men vi mener ikke, at bestandigheden overfor alkoholer er tilstrækkeligt dokumenteret.

Fordi tankenes tilstand ikke kan følges ved inspektion, er det vores vurdering, at tankene ikke uden yderligere dokumentation bør anvendes til mineralske olieprodukter iblandet op til 15 % alkohol. Baseret på erfaringer med eksisterende tanke er det vores vurdering, at opbevaring af benzin med op til 5 % ethanol næppe vil give anledning til pludseligt opståede skader på eksisterende plasttanke.

For nedgravede plasttanke af polyamid (nylon) under 6.000 liter har vi følgende forbehold og uddybende kommentarer:

Materialerne til eksisterende nedgravede plasttanke af polyamid har været prøvet for kemisk bestandighed; men vi mener ikke, at bestandigheden overfor alkoholer er tilstrækkeligt dokumenteret. Fordi tankenes tilstand ikke kan følges ved inspektion, er det vores vurdering, at tankene ikke uden yderligere dokumentation bør anvendes til mineralske olieprodukter iblandet op til 15 % alkohol. Erfaringer fra eksisterende tanke af polyamid er ikke tilstrækkelige til, at det kan sandsynliggøres, at benzin iblandet mindre mængder ethanol, for eksempel 5 %, vil kunne opbevares i tanke af polyamid.

For nedgravede plasttanke af glasfiber umættet polyester (GUP) over 6.000 liter og tanke med indvendig liner af GUP, har vi følgende forbehold og uddybende kommentarer:

Materialerne til eksisterende nedgravede plasttanke af glasfiber umættet polyester har været prøvet ved ældningstest under kemisk belastning; men vi mener ikke, at bestandigheden overfor alkoholer er tilstrækkeligt dokumenteret. Fordi tankenes tilstand kan følges ved inspektion, er det dog vores vurdering, at tankene vil kunne anvendes til mineralske olieprodukter iblandet op til 15 % alkohol uden væsentlig forøget risiko.

Grundmaterialerne til indvendige linere af glasfiber umættet polyester er, så vidt vi har kunnet finde dokumentation på i tidligere typegodkendelser, testet og vurderet for kemisk bestandighed svarende til de krav, som har været til indvendige organiske belægninger siden 1980. Det er derfor vores vurdering, at tanke med indvendig liner af glasfiber umættet polyester vil kunne anvendes til mineralske olieprodukter iblandet op til 15 % alkohol. Man bør dog tage i betragtning, at linere af glasfiber umættet polyester oftest er anvendt i tanke med udvendig bitumenbelægninger eller til renovering af tanke i "dårlig" tilstand.

For rørsystemer har vi følgende forbehold og uddybende kommentarer:

Rørsystemer af plast for nedgravning, som er installeret før juni 2005 samt i en overgangsperiode; mens typegodkendelserne fortsat har været gældende, er ikke nødvendigvis prøvet for bestandighed overfor alkoholer. I praksis kan den tekniske dokumentation for det enkelte rørsystems kemiske bestandig godt indeholde prøvningsresultater, som dokumenterer bestandigheden overfor alkoholer. Rørsystemernes egnethed må vurderes enkeltvist ved gennemgang af eksisterende dokumentation.

4.3 Opbevaring af E85

Eksisterende anlæg kan ikke på baggrund af den nuværende viden anbefales anvendt til opbevaring af brændstoffer med høje ethanolindhold. Korrosionsforholdene og den kemiske påvirkning af organiske materialer adskiller sig væsentligt fra de brændstoffer, som i dag reguleres igennem Olietankbekendtgørelsen. Det er vores vurdering, at der vil være uacceptabel risiko for skader på organiske materialer.

Ståltanke indvendigt coatede med en ethanolresistent belægning forsynet med rør og fittings af rustfrit stål vil være egnet til E85. Tanke af rustfrit stål forsynet med en udvendig korrosionsbeskyttelse for nedgravning vil ligeledes være velegnede til opbevaring af produkter med højt ethanolindhold.

4.4 Opbevaring af diesel med op til 30 % iblandet fedtsyremethylestere (FAME)

Man vil som udgangspunkt kunne anvende de fleste eksisterende anlæg med ståltanke for opbevaring af dieselolie iblandet op til 10 % FAME. For dieselolie iblandet op til 30 % FAME kan anlæg med ståltanke på 6.000 liter eller derover som udgangspunkt anvendes.

For plasttanke er dokumentationen for den kemiske bestandighed overfor FAME ikke i alle tilfælde tilstrækkelig god til, at tankene vil kunne anvendes uden yderligere dokumentation.

Rørsystemer, som er typegodkendt i henhold til Olietankbekendtgørelsens bilag 2, og særskilt typegodkendte rørsystemer af rustfrit stål eller ulegeret stål vil være egnede. Særskilt typegodkendte rørsystemer af plast med dobbeltvæg og overvågning eller ført i tomrør af rustfrit stål vil kunne anvendes til dieselolie iblandet op til 10 % FAME.

For ståltanke under 6.000 liter har vi følgende forbehold og uddybende kommentarer:

For anlæg med ståltanke under 6.000 liter er det en reel mulighed, at opbevaring af FAME-holdig diesel med over 10 % FAME vil påvirke levetiden i en sådan grad, at der vil være forøget risiko for skader indenfor de fastsatte sløjfningsterminer. Ved opbevaring af blandinger med mere end 10 % FAME kan forsuring af vandfasen betyde at korrosion foregår med højere hastighed end ved opbevaring af mineralsk dieselolie eller af blandinger med lavere indhold af FAME. Vi skal understrege, at vi har anlagt en konservativ vurdering i forhold til opbevaring af diesel med over 10 % iblandet fedtsyremethylestere.

Indvendig korrosionsbeskyttelse med anoder kan potentielt give mindre sikkerhed på grund af risikoen for en svagt sur vandfase og dermed hurtigere forbrug af anodemetal. For diesel med op til 10 % FAME vurderer vi dog effekten til at være så lille at det ikke har praktisk betydning.

Organiske coatings for indvendig korrosionsbeskyttelse af tanke bliver ikke prøvet for bestandighed overfor FAME. Ved FAME-indhold over 10 % er der ikke dokumentation for belægningsernes bestandighed.

For enkeltvæggede ståltanke på 6.000 liter eller derover har vi følgende forbehold og uddybende kommentarer:

I princippet kan man anføre samme forbehold som for tanke under 6.000 liter. Men vi vurderer, at eventuel forøget korrosion af anoder eller uhensigtsmæssig nedbrydning af organiske coatings ikke vil kunne føre til gennemtæring af tanken indenfor en 10-årig periode. Eventuel forøget korrosion på tanken vil opdages ved den periodiske inspektion af tanken.

Anlæg med indvendig korrosionsbeskyttelse i form af zinkstøvmaling er ikke egnet til opbevaring af FAME-holdige produkter.

I tanke der bundsuges med jævne mellemrum, så der ikke etableres en stationær vandfase i bunden af tanken kan zinkanoder føre til katalytisk nedbrydning af FAME. Katalytisk nedbrydning kan føre til øget forsuring; men er i tanke over 6.000 liter primært et teknisk problem, fordi der kan dannes partikler og slam, som kan give anledning til problemer for efterfølgende udstyr.

For dobbeltvæggede ståltanke på 6.000 liter eller derover har vi ingen forbehold.

For plasttanke af polyethylen under 6.000 liter har vi følgende forbehold og uddybende kommentarer:

For polyethylentanke er den dokumentation som hidtil har været krævet for typegodkendelse ikke tilstrækkelig til at den kemiske bestandighed overfor FAME er dokumenteret. En generel vurdering af polyethylens bestandighed giver efter vores vurdering ikke tilstrækkeligt grundlag. Polyethylen

har normalt relativt dårlig bestandighed overfor fedtsyrer og vegetabiliske olier; men konkrete produkter kan være bestandige overfor diesel iblandet op til 10 eller 30 % FAME. Antallet af polyethylentanke (rotationsstøbte og blæseformede), som har været typegodkendt er relativt begrænset (<10 produkter). Derfor kan en eventuel gennemgang af den tekniske dokumentation, som har været fremlagt i forbindelse med den oprindelige typegodkendelse eventuelt afklare, om de aktuelle tanke i anden sammenhæng har været prøvet for bestandighed overfor FAME.

For polyethylentanke udført med dobbeltvæg i form af en tank i tank løsning vil opbevaring af dieselolie iblandet op til 10 % FAME ikke udgøre en væsentlig risiko for lækage fordi skader på indertanken vil kunne konstateres inden der sker et udslip til omgivelserne. Erfaringer fra eksisterende polyethylentanke tyder endvidere på, at risikoen for skader forårsaget af opbevaring af diesel iblandet op til 10 % FAME er lille.

For nedgravede plasttanke af glasfiber umættet polyester (GUP) under 6.000 liter har vi følgende forbehold og uddybende kommentarer:

Materialerne til eksisterende nedgravede plasttanke af glasfiber umættet polyester har været prøvet ved ældningstest under kemisk belastning; men vi mener ikke, at bestandigheden overfor FAME er tilstrækkeligt dokumenteret.

Fordi tankenes tilstand ikke kan følges ved inspektion, er det vores vurdering, at tankene ikke uden yderligere dokumentation bør anvendes til diesel iblandet op til 30 % FAME.

For nedgravede plasttanke af glasfiber umættet polyester (GUP) over 6.000 liter herunder tanke med indvendig liner af GUP, har vi følgende forbehold og uddybende kommentarer:

Materialerne til eksisterende nedgravede plasttanke af glasfiber umættet polyester har været prøvet ved ældningstest under kemisk belastning; men vi mener ikke, at bestandigheden overfor FAME er tilstrækkeligt dokumenteret. Fordi tankenes tilstand kan følges ved inspektion, er det dog vores vurdering, at tankene vil kunne anvendes til mineralske olieprodukter iblandet op til 10 % FAME uden væsentlig forøget risiko.

Grundmaterialerne til indvendige linere af glasfiber umættet polyester er, så vidt vi har kunnet finde dokumentation på i tidligere typegodkendelser, testet og vurderet for kemisk bestandighed svarende til de krav, som har været til indvendige organiske belægninger siden 1980. Det er derfor vores vurdering at linerne ikke har dokumenteret bestandighed overfor FAME. Vi mener dog, at tanke med indvendig liner af glasfiber umættet polyester vil kunne anvendes til mineralske olieprodukter iblandet op til 10 % FAME, fordi tankenes tilstand følges ved inspektion. Man bør dog tage i betragtning, at linere af glasfiber umættet polyester oftest er anvendt i tanke med udvendig bitumenbelægninger eller til renovering af tanke i ”dårlig” tilstand.

For rørsystemer har vi følgende forbehold og uddybende kommentarer:

Rørsystemer af plast er ikke prøvet for bestandighed overfor FAME. I praksis kan den tekniske dokumentation for det enkelte rørsystems kemiske bestandig godt indeholde prøvningsresultater, som dokumenterer bestandigheden overfor FAME.

4.5 Opbevaring af biodiesel, B100, i form af fedtsyremethylestere (FAME)

Man vil som udgangspunkt kunne anvende ståltanke til opbevaring af B100; men fordi der er forøget risiko for udskillelse af en sur vandfase og dermed forøget korrosion, vil regulering efter olietankbekendtgørelsens nuværende krav ikke give anledning til samme sikkerhed, som ved opbevaring af mineralske olieprodukter. Ståltanke over 6.000 l vil dog kunne reguleres efter bekendtgørelsen, hvis inspektionsintervallerne gøres kortere.

For typegodkendte plasttanke er den nuværende dokumentationen for den kemiske bestandighed overfor ren FAME ikke tilstrækkelig god til, at tankene vil kunne anvendes uden yderligere dokumentation. Umiddelbart vurderes det, at eksisterende typegodkendte plasttanke og anlæg med rørsystemer af plast ikke er egnede til opbevaring af B100.

Rørsystemer, som er typegodkendt i henhold til Olie-tankbekendtgørelsens bilag 2, og særskilt typegodkendte rørsystemer af rustfrit stål eller ulegeret stål vil være egnede. Rørsystemer af kobber er uegnede til transport af ren FAME på grund af kobbers evne til katalytisk at nedbryde FAME.

4.6 Opbevaring af rapsolie

Man vil som udgangspunkt [se 4.4 og 4.5] kunne anvende en del eksisterende anlæg for opbevaring af rapsolie. Dog kan der fremsættes forbehold svarende til forbeholdene for opbevaring af FAME. Det skal ligeledes bemærkes, at sammensætningen af kommercielt tilgængelige vegetabiliske olier, herunder rapsolie, er væsentligt mindre ensartet end FAME, og at det ikke kan antages, at produktet er tilsat additiver der reducerer de effekter, som potentielt er problematiske for anlæg til opbevaring

5. Forslag til videre arbejde

I de foregående afsnit, kapitel 3 og 4, har vi primært beskæftiget os med de materialer og konstruktioner, som allerede anvendes i anlæg for opbevaring af mineralolier reguleret under Olie-tankbekendtgørelsen. Som det fremgår, vil anlæg konstrueret af traditionelle materialer i mange tilfælde uden videre kunne anvendes til opbevaring af de biobrændstoffer, som indeværende rapport omfatter. Og det er vores vurdering, at det for de fleste øvrige scenarier er muligt at opretholde samme sikkerhedsniveau ved at tilpasse kravene i Olie-tankbekendtgørelsen, så eventuelle risici imødegås.

Nedenfor har vi angivet eksempler på aktiviteter vi mener, vil kunne bidrage til at få fremtidige anlæg gjort egnet til opbevaring af de biobrændstoffer som er omfattet af indeværende rapport.

- Fastlægnings af prøvningsbetingelser for organiske materialer til indvendig belægning af ståltanke.
- Dokumentation af bestandigheden af tanke overfor FAME med henblik på opbevaring af FAME (B100) og diesel iblandet FAME i små tanke af stål og plast. Dokumentation kan for eksempel omfatte indsamling af data fra anlæg i drift. For ståltankes vedkommende kan dette eventuelt opnås ved eksponering af prøveplader i bunde af tanke, hvor de konkrete produkter opbevares og hvor driftsforholdene kan registreres.
- Revision af bekendtgørelsen med henblik på at implementere nye prøvningsbetingelser, og eventuelt justere sløjfningssterminer for tanke under 6.000 liter. I forbindelse med en eventuel revision af bekendtgørelsen kan det overvejes om det skal være muligt, at give typegodkendelser til særskilte biobrændstoffer.

Referencer

- [1] *Stress corrosion cracking in fuel ethanol a newly recognized phenomenon* - R.D. Kane, Corrosion 2004 - Paper No. 04543 - 2004.
- [2] *ASTM D6423 - Test Method for Determination of pH of Ethanol, Denatured Fuel Ethanol, and Fuel Ethanol (Ed75-Ed85)*
- [3] *Technical report 939D, Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Fuel Grade Ethanol: Review, Experience Survey, Field Monitoring, and Laboratory Testing* - American Petroleum Institute (API) refining committee – 2007
- [4] *Effect of Temperature on the Corrosion Behaviour of Mild Steel upon Exposure to Palm Biodiesel* - M. A. Fazal, A. S. M. A. Haseeb, H. H. Masjuki - Department of Mechanical Engineering, University of Malaya – Januar 2011.
- [5] *Guidelines for handling and blending FAME* – CONCAWE report no.9/09 – Brussels - November 2009
- [6] *Moisture absorption in biodiesel and its petro-diesel blends* - B. B. He, J. C. Thompson, D. W. Røtt, J. H. Van Gerpen - American Society of Agricultural and Biological Engineers ISSN 0883-8542 - 2007.
- [7] *Corrosion behavior of carbon and stainless steels in biodiesel, B5 blend and S500 diesel under storage conditions* - E. H. S. Cavalcanti, H. G. J. Pacheco - Instituto Nacional de Tecnologia, Brazil - EuroCorr 2013.

Olietankbekendtgørelsen

BEK nr 1321 af 21/12/2011 - *Bekendtgørelse om indretning, etablering og drift af olietanke, rørsystemer og pipelines* - Olietankbekendtgørelsen

I tillæg til den gældende Olietankbekendtgørelse, BEK nr 1321 af 21/12/2011, har vi anvendt historiske udgaver af Olietankbekendtgørelsen

Anden litteratur

Cracking Stress Corrosion of Carbon Steel in Fuel Grade Ethanol: Review, Experience Survey, Field Monitoring, and Laboratory Testing, Technical report 939D - The American Petroleum Institute (API) – 2007 *Impact of the use of biofuels on oil refining and fuels specifications* – Wood Mackenzie - European Commission – oktober 2010

Effects of Fuel Chemistry on the Stress Corrosion Cracking and Passivation of Pipeline Steel – Lindsey Goodman, Preet M. Singh – School of Material Science and Engineering, Georgia Institute of Technology

Aqueous solubility, dispersibility and toxicity of biodiesels – B.P. Hollebone, B. Fieldhouse, M. Landrioult – Environmental Science and Technology Centre, Environment Canada, Ottawa, Ontario – International Oil Spill Conference – 2008

Prediction of Water Solubility in Biodiesel with the CPA Equation of State – M. B. Oliveira, F. R. Varanda, I. M. Marrucho, A. J. Queimada, J. A. P. Coutinho - CICECO, Chemistry Department, University of Aveiro, Portugal, and LSRE Laboratory of Separation and Reaction Engineering, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal - Ind. Eng. Chem. Res. - 2008

A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition – B. Singh, John Korstad, Y.C. Sharma – Department of Applied Chemistry, Institute of Technology, Banaras Hindu University, India, and Department of Biology and Renewable Energy, Oral Roberts University, United states – Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 - 2012

Impact of Biodiesel on Lubricant Corrosion Performance – Katherine M. Richard, Stuart McTavish – Infinium USA, L.P., and Infinium UK, Ltd. - 2009

Comparing exhaust emissions from heavy duty diesel engines using EN 590 vs. MK1 diesel fuel, literature study, AVL MTC 0015 – Daniel Danielsson; Lennart Erlandsson - The Swedish Transport Administration - 2010/10/29

Strategi for forskning og udvikling vedr. Fremstilling af flydende biobrændstoffer – Energistyrelsen – juni 2005

Biofuels, Properties and Experiences with their Use, update – DGMK, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. – Research Report 611-1 – januar 2005

Standarder

EN 14214, *Automotive fuels. Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines. Requirements and test methods*

EN 590, *Automotive fuels. Diesel. Requirements and test methods*

EN 228, *Automotive fuels. Unleaded petrol. Requirements and test methods*

EN 14212, *Automotive fuels. Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines. Requirements and test methods*

DS/EN 13341, *Temoplastiske tanke til overjordisk opbevaring af fyringsolie, petroleum og dieselolie til boliger – Tanke fremstillet af blæsestøbt polyethylen, rotationsstøbt polyethylen og anionsk polymerisering af polyamid 6 – Krav og prøvningsmetoder.*

DS/EN 14125, *Termoplastiske og fleksible jordlagte rørinstallationer til installation på tankstationer*

NACE TM0174-2002, *Standard Test Method - Laboratory Methods for the Evaluation of Protective Coatings and Lining Materials on Metallic Substrates in Immersion Service*

ASTM C868, *Standard Test Method for Chemical Resistance of Protective Linings*

Krav til tanke og rør til anvendelse til bibrændstoffer eller blandinger med disse

Der er foretaget en vurdering af, om kravene til tanke og rør i olietankbekendtgørelsen er tilstrækkelige til også at gælde for bibrændstoffer og blandinger med mineralolieprodukter.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29
1401 København K
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

www.mst.dk