

Jerzy GUTTETER-GRUDZIŃSKI

Akademia Morska, Szczecin

ZASTOSOWANIE MEMBRANOWYCH TECHNIK FILTRACYJNYCH DO ODOLEJANIA WÓD ZĘZOWYCH NA STATKACH

Słowa kluczowe

Techniki membranowe, wody zaolejone, statki.

Streszczenie

W artykule omówiono zagadnienie separacji emulsji olejowej na modułach ultrafiltracyjnych UF. Na podstawie wstępnych badań, przeprowadzonych w Akademii Morskiej w Szczecinie, zaproponowano nowe moduły ultrafiltracyjne, które spełniają test zaolejenia zawarty w Konwencji MARPOL, Rez. IMO MEPC 107/49. Opracowano nowe rozwiązanie systemu odolejacza Neptun z opatentowanym ceramicznym modułem UF.

Wprowadzenie

Wody zęzowe maszynowni to mieszaniny wody morskiej, słodkiej, wody z układów chłodzenia, przecieków paliwa i oleju smarnego. Często zawierają one różne środki powierzchniowo czynne (SPC) stosowane przy myciu urządzeń w maszynowni, środki antykorozyjne dodawane do układów chłodzenia, różnego rodzaju dodatki do uzdatniania wody kotłowej oraz ścieki z umywalni mieszczących się w pomieszczeniach maszynowni. Typowe odolejacze okrętowe (wykorzystujące zwykle separację grawitacyjną i koalescencyjną), w przypadku występowania w wodach zęzowych oleju w postaci emulsji, nie są w stanie oczyścić tych wód do obowiązującego standardu 15 ppm zawartości oleju [1].

Wobec tego firmy zajmujące się produkcją odolejaczy statkowych proponują nowe typy odolejaczy, które sprawdzają się również przy wodach zęzowych zawierających SPC i zapewniają spełnienie standardu nawet poniżej 5 ppm oleju w wodach zrzutowych [2]. Stało się to możliwe dzięki zastosowaniu membran ultrafiltracyjnych do obróbki tych wód jako drugiego stopnia oczyszczania po separacji grawitacyjnej i koalescencji [2].

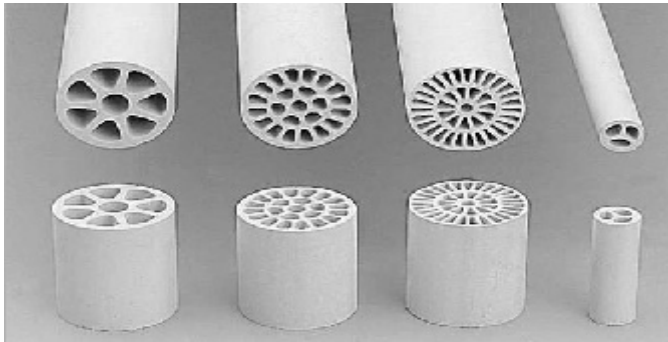
1. Ultrafiltracja w procesach membranowych

Ultrafiltracja (UF) – jest jedną z ciśnieniowych technik filtracji membranowej, pozwalającej na wydzielanie z mieszaniny lub z roztworu różnego rodzaju makrocząstek lub koloidów, jak również na zateżanie i frakcjonowanie różnych cieczy. W większości na membranie zatrzymywane są substancje niejonowe. Separacja polega na fizycznym odsiewaniu, a sprawność procesu zależy od porowatości membran i wielkości cząstek substancji rozpuszczonej. Metodą tą są separowane cząstki o średnicy 0,0001–0,02 μm lub masie cząsteczkowej od 1 do 100 kD. Polisulfon jest jednym z najbardziej odpowiednich polimerów stosowanych do wytwarzania membran ultrafiltracyjnych. O selektywności membran sitowych decydują wielkość i rozkład wielkości porów w warstwie powierzchniowej porów. Podobnie jak w odwróconej osmozie w skład instalacji ultrafiltracji muszą wchodzić elementy umożliwiające czyszczenie i przemywanie membran. W ostatnim okresie coraz częściej pojawiają się membrany ceramiczne wykonane specjalną techniką jako rury lub płyty z przestrzenią wielokanałową z tlenkiem aluminium, tytanu i cyrkonu. Membrany te charakteryzują się wysoką odpornością chemiczną pH = 0–14, temperaturą procesu < 350°C, ciśnieniem rozrywającym > 90 bar, średnicą zewnętrzną $D = 25\text{--}40$ mm o dowolnej długości.

Ceramiczne membrany rurowe do mikro-, ultra- i nanofiltracji cieczy, przeznaczone do stosowania w technikach filtracji membranowej metodą ‘Cross-flow’. Szeroka gama produktów firmy TAMI umożliwia łatwy dobór typu i wielkości membran w zależności od potrzeb użytkownika, począwszy od badań laboratoryjnych po zastosowania na skalę przemysłową [3]. Standardowe średnice zewnętrzne membran ceramicznych wynoszą 10 i 25 mm przy długości 1178 mm. Dostępne są również membrany o innej średnicy i długości, względnie o innej średnicy zewnętrznej (rys. 1).

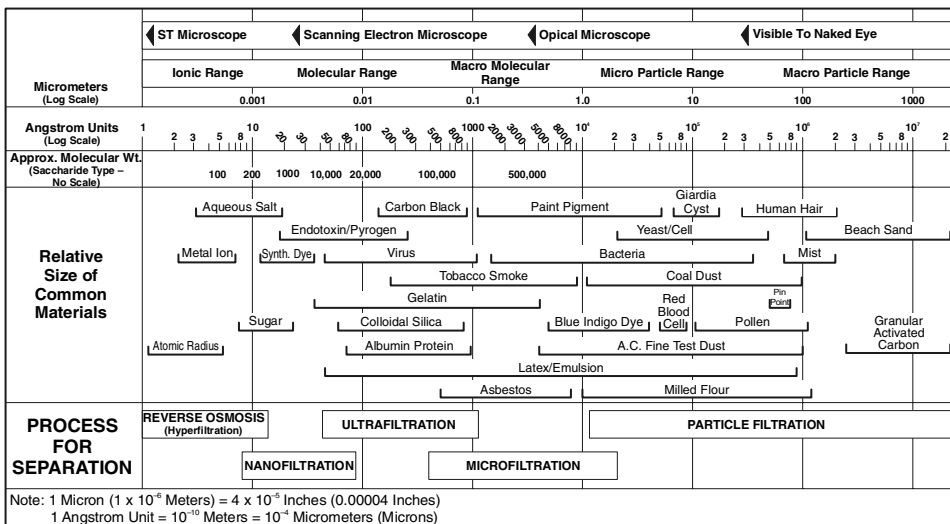
Nie kołowe przekroje kanałów hydraulicznych membran umożliwiają osiągnięcie zwiększonej powierzchni filtracyjnej membran. Pozwalają jednocześnie na uzyskanie optymalnej relacji pomiędzy powierzchnią filtracyjną i wielkością instalacji.

W trakcie procesu produkcyjnego na porowaty nośnik membrany (tzw. support), wykonany z mieszaniny tlenków aluminium, tytanu i cyrkonu nanoszona jest aktywna warstwa filtrująca, która w zależności od pożądanej granicy rozdziału membrany (tzw. *cut-off*) wykonana jest z tlenku tytanu lub cyrkonu.



Rys. 1. Przekroje kanałów hydraulicznych membran [3, 4]

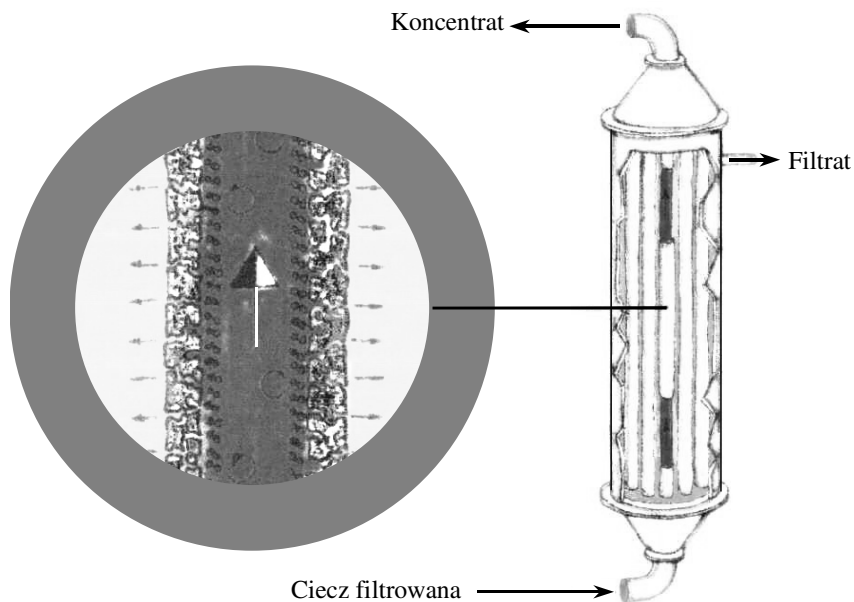
Wybór materiału i sposobu wykonania membrany zależy od jej przeznaczenia, a także od warunków, w jakich ma pracować membrana (głównie pH, temperatura, obecność niektórych substancji degradujących powierzchnie membrany etc.). Każda membrana jest swoistym rodzajem filtru i jak w normalnej filtracji, co najmniej jeden ze składników rozdzielanych mieszanin może bez przeszkód przechodzić przez membranę, podczas gdy inne w mniejszym lub większym stopniu są przez nią zatrzymywane. Jednak różnice pomiędzy tradycyjnym filtrem polegają na tym, że za pomocą membran można rozdzielać związki aż do zakresu molekularnego. Na rys. 2 przedstawiono za [3] rozmiary cząstek, w μm , Å , masa cząsteczkowa w Daltonach, rozmiary różnych materiałów (substancji) w wodzie i procesy separacji.



Rys. 2. Różne techniki separacji stosowane na membranach [3]

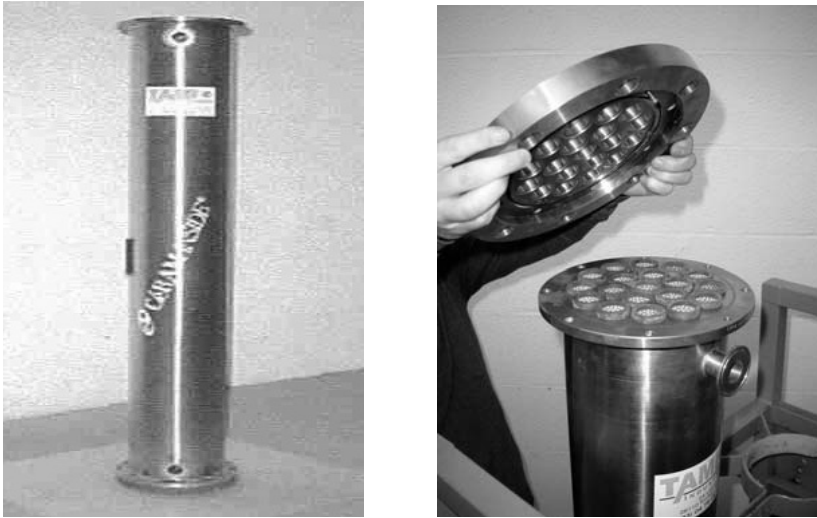
2. Zasada działania membrany

Membrany przeznaczone są do filtracji metodą ‘Cross-flow’ (filtracji krzyżowej) przedstawione są na rys. 3. Filtrowana ciecz przepływa równoległe do aktywnej warstwy filtrującej, znajdującej się wewnątrz kanałów membrany.



Rys. 3. Przepływ krzyżowy (cross flow) w module UF [4]

Podczas procesu filtracji, dzięki różnicy ciśnień występujących po wewnętrznej i zewnętrznej stronie kanałów membrany, filtrowana ciecz ulega rozdzieleniu na dwie frakcje – filtrat (tzw. permeat), który przenika na zewnątrz membrany oraz koncentrat (tzw. retentat), który pozostaje wewnątrz kanałów membrany. Rozdział cieczy wynika z właściwości separacyjnych membrany. Częsteczki cieczy, których wymiary są mniejsze od średnicy porów aktywnej warstwy filtracyjnej membrany, przenikają na zewnątrz membrany, większe natomiast ulegają retencji. Jednocześnie, dzięki stosunkowo wysokiej prędkości przepływu (do $w = 4$ m/s), powodującej powstawanie w kanałach membrany sił ścinających, zdecydowanemu zahamowaniu ulega zjawisko powstawania tzw. placka filtracyjnego. Oznacza to, iż membrany poddawane zostają ciągłemu procesowi samooczyszczania, znakomicie wydłużając efektywny czas pracy instalacji. Membrany ceramiczne montowane są w modułach ze stali nierdzewnej pokazanej na rys. 4. Specjalnie opracowany system uszczelnień gwarantuje pewność i stabilność procesu technologicznego, zapewniając jednocześnie optymalną ochronę membran.



Rys. 4. Moduł 19 kanałowy ze stali nierdzewnej z membranami ceramicznymi firmy TAMI [4]

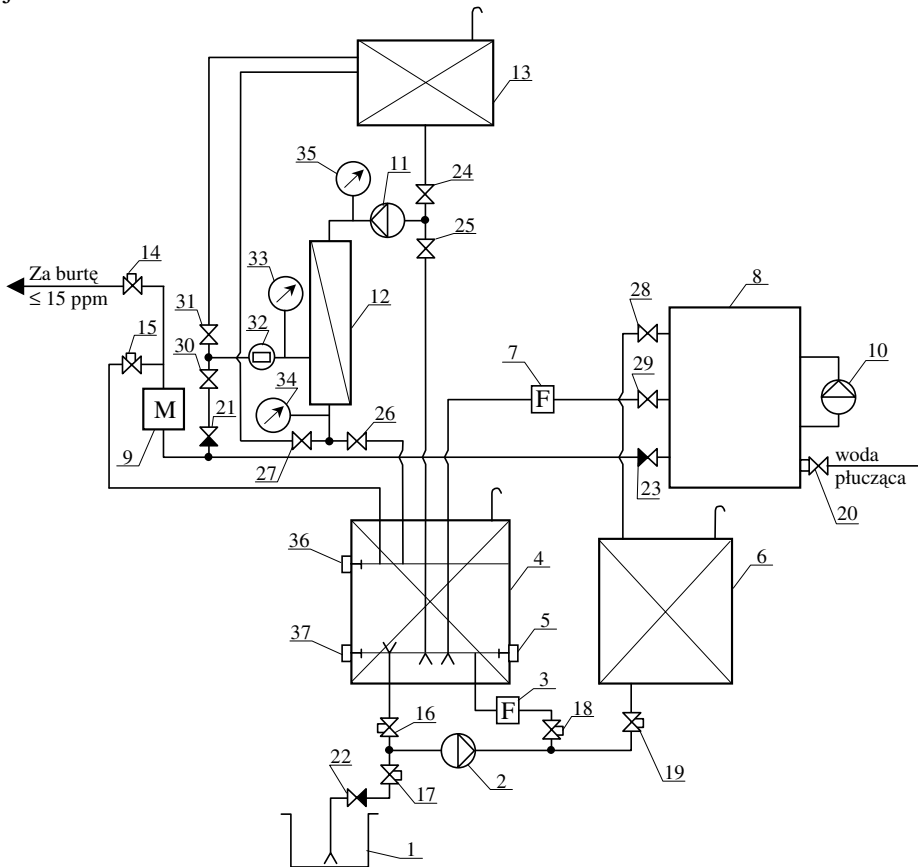
Zalety membran ceramicznych:

- wysoka efektywność usuwania emulsji olejowych z wody i możliwość spełnienia nawet bardzo rygorystycznych wymogów zrzutu ścieków;
- możliwość sterylizacji wysoką temperaturą, parą wodną i środkami utleniającymi;
- długa żywotność;
- poważne, bo 10÷20-krotnie i większe ograniczenie wód zrzutowych, a tym samym oszczędność wydatków ponoszonych na ich składowanie, transport i utylizację;
- możliwość regeneracji środkami chemicznymi;
- mała „objętość martwa” koncentratu dzięki optymalnej konstrukcji modułów.

3. Propozycje rozwiązania instalacji odolejacza z modułem UF

Na rys. 5 przedstawiono schemat zalecanego rozwiązania instalacji automatycznej oczyszczania wód zęzowych dla odolejaczy typu Neptun firmy WARMA Grudziądz [5]. Zaolejona woda zęzowa zgromadzona w studzienkach zęzowych (1) trafia do zbiornika retencyjnego (4) za pomocą pompy (2). W zbiorniku tym następuje separacja grawitacyjna wody i oleju. Odseparowany olej przepompowywany jest okresowo do zbiornika (6). Woda natomiast przepompowywana jest do bloku odolejacza (8). W odolejaczach następuje dalsze jej oczyszczanie. W komorze pierwszej następuje separacja grawitacyjna, w komorze drugiej natomiast końcowe oczyszczanie wody odbywa się we włóknino-

wych filtrach koalescencyjnych [6]. Olej gromadzi się w górnej części odolejacza i okresowo jest spuszcany grawitacyjnie do zbiornika oleju (6). Oczyszczona woda natomiast opuszcza odolejacz i przepływa przez miernik zaolejenia (9). Miernik współpracuje z układem automatyki, który dokonuje przesterowania stosownych zaworów. Jeżeli spełnione jest kryterium czystości wody (zawartość oleju w wodzie nie przekracza 15 ppm) – woda kierowana jest za burtę, w przeciwnym wypadku kierowana jest z powrotem do zbiornika retencyjnego. Ponadto następuje włączenie sygnalizacji świetlnno-akustycznej alarmującej o przekroczeniu dopuszczalnego poziomu zaolejenia wody na wylocie z odolejacza.

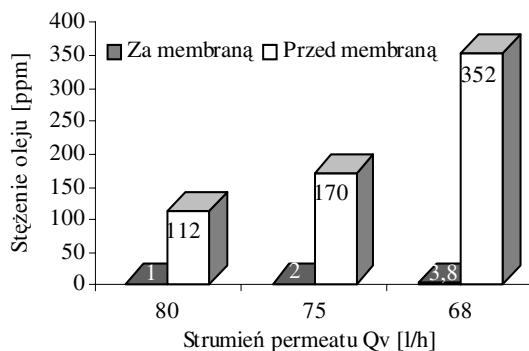


Rys. 5. Schemat instalacji automatycznego oczyszczania wód zęzowych z zastosowaniem odolejacza i modułu membranowego [2]: 1 – studzienka zęzowa, 2 – wolnoobrotowa pompa śrubowa, 3 – filtr zgrubny siatkowy, 4 – zbiornik retencyjny, 5 – sonda (detektor oleju), 6 – zbiornik odseparowanego oleju, 7 – filtr, 8 – odolejacz z zabudowaną pompą, 9 – miernik zaolejenia, 10 – pompa odolejacza, 11 – pompa zasilająca i płuczająca moduł, 12 – moduł membranowy, 13 – zbiornik z wodą do płukania modułu, 14, 15, 16, 17, 18, 19 – zawory zdalnie sterowane, 20, 24–31 – zawory przelotowe, 21–23 – zawory zwrotne, 32 – przepływomierz, 33–35 – manometry, 36, 37 – czujniki poziomu

Zmiany w instalacji (rys. 5) dotyczą wprowadzenia modułu UF do istniejącej instalacji odolejacza Neptun ($Q_v = 0,25 \div 5 \text{ m}^3/\text{h}$) [5]. Instalację odolejacza, opisaną w [7], wyposażono w moduł membranowy ceramiczny (12), pompę zasilającą (11), zbiornik wody płuczącej (13). Instalację wyposażono w niezbędną armaturę oraz sygnalizację poziomów w zbiornikach.

4. Pomiary zaolejenia na membranach ceramicznych

Na podstawie wykonanych badań opisanych w [2] zaprezentowano na rys. 6 wyniki stężenia oleju uzyskane na membranie ceramicznej przy $Q_v = 2 \text{ m}^3/\text{h}$ i ciśnieniu transmembranowym $p = 2 \text{ bar}$, stężenie oleju określano na mierniku Horiba OCMA 310.



Rys. 6. Redukcja stężenia oleju na membranie ceramicznej [2]

Podsumowanie

Należy sądzić, że w niedługiej przyszłości wobec wzrastających wymogów w zakresie ochrony środowiska morskiego zawartych w konwencji Marpol [1], większość Armatorów zmuszona będzie do wyposażania swoich statków w nowe separatory, umożliwiające odolejanie zaolejonych wód zęzowych do poziomu zawartości oleju poniżej 15 ppm. Konkludując, należy stwierdzić, że zastosowanie modułów UF z membranami ceramicznymi TAMI pozwoli spełnić wymaganie konwencji Marpol 73/78 przy odolejaniu wód zęzowych na statkach.

Bibliografia

1. Rezolucja IMO MEPC 107/49 konwencja Marpol 73/78 PRS 2005.
2. Andraszewicz D.: Badania pilotowe skuteczności odolejania wód zęzowych według wymagań konwencji Marpol na membranach ceramicznych firmy

„TAMI”. Praca inżynierska, promotor dr inż. J. Gutteter-Grudziński, AM, Szczecin 2005.

3. Cheryan M.: Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. Technomic Publishing Company, Lancaster, 1998.
4. Skrzypek M.: Podręcznik Użytkowania Ceramicznych Membran Rurowych. Intermasz Dokument BRU TAMI, rev. 23, 2004.
5. Patent PL 140417. Urządzenie do odolejania mieszanin wodno-olejowych.
6. Patent PL 140038. Wkład koalescencyjny do rozdzielania mieszanin wodno-olejowych.
7. Patent RP P-382007 Urządzenie do odolejania wód zęzowych zwłaszcza na statku.

Recenzent:
Lidia ZANDER

The application of the membrane techniques for oil separation from ship's bilge water

Key words

Membrane techniques, bilge water, ships.

Summary

The issue of the separation of oil emulsions using the ultrafiltration (UF) modules has been discussed in this paper. On the basis of preliminary studies performed at the Maritime Academy in Szczecin, new ultrafiltration modules were used that complies to the control test of Marpol Res. IMO MEPC 107/49. A new solution of the Neptun oil separation system with the use of patented ceramic UF modules was presented.