

Piotr TREICHEL, Antoni WIEWIÓRA
Akademia Morska, Szczecin

PROBLEMY OCZYSZCZANIA MIESZANIN OLEISTYCH, POWSTAJĄCYCH PODCZAS EKSPLOATACJI STATKU

Słowa kluczowe

Wody zaolejone, separacja mieszanin oleistych, wielkość cząstek, metody oczyszczania.

Streszczenie

W artykule zawarto informacje o źródłach zanieczyszczeń olejami. Przedstawiono charakterystykę mieszanin wodno-olejowych, powstających w warunkach okrętowych. Opisano podstawowe zagadnienia związane z przebiegiem procesu separacji mieszanin. Przedstawiono przykładowe rozkłady wielkości cząstek oleju w wodzie. Omówiono wybrane metody separacji mieszanin wodno-olejowych.

Wprowadzenie

Zanieczyszczenie morza substancjami ropopochodnymi związane jest najczęściej ze wzrostem natężenia ruchu statków oraz rosnącą liczbą obiektów będących w eksploatacji. Uważa się również, że jest ono związane z intensyfikacją wydobycia bogactw naturalnych. Dokładna analiza źródeł zanieczyszczeń przeprowadzona podczas realizacji projektu *Ocean Planet* [1] wskazała, że na ogólną ilość 2,7 mln m³ substancji ropopochodnych przedostającego się rocznie do środowiska morskiego, około 51,4% stanowi celowy, niedozwolony zrzut odpadów olejowych z jednostek pływających oraz obiektów lądowych. Równocześnie około 19,4% zanieczyszczeń powstaje w wyniku wypompowywania za burtę wód zęzowych oraz wód odpadowych wytwarzanych podczas bieżącej eksplo-

atacji obiektów pływających poprzez sprawne okrętowe urządzenia odolejające (dozwolone stężenie oleju w wypływie nie przekracza 15 ppm [2]). Jedynie około 5,3% zanieczyszczeń powstaje w wyniku dużych rozlewów (na skutek kolizji, lub awarii). Zauważono również, że aż 8,8% zanieczyszczeń pochodzi z naturalnych wycieków oleju.

Ograniczenie zanieczyszczenia środowiska morskiego olejami będzie zatem zależało nie tylko od poprawy wykrywania sprawców zdarzeń, czy wprowadzania zmian konstrukcyjnych dla nowo budowanych statków. Sprzyjała będzie mu również poprawa funkcjonowania urządzeń wykorzystywanych podczas oczyszczania i utylizacji odpadów olejowych oraz mieszanin wodno olejowych powstających na statkach, jak również właściwy dobór użytych technologii, uwzględniający uwarunkowania występujące w konkretnej sytuacji.

1. Mieszaniny wodno-olejowe

Mieszaniny wodno-olejowe powstają podczas procesów technologicznych prowadzonych w siłowni, podczas czyszczenia lub regeneracji poszczególnych urządzeń lub materiałów eksploatacyjnych, jak również mogą być skutkiem uszkodzeń i awarii. Przykładowy, zaobserwowany przez autorów na masowcu o wyporności 74 tys. DWT, dobowy napływ wód zęzowych i odpadów olejowych wynosił od 1,0 do 3,1 m³/dobę, z czego 49,3% stanowiły wody zęzowe, 39,5% stanowiły odpady wodno-olejowe z wirówek paliwa, 6,3% odpady wodno-olejowe z wirówek oleju, a 4,9% ścieki i odwodnienia paliwa. W przypadku zbiornikowców mieszaniny wodno-olejowe powstają również podczas mycia zbiorników ładunkowych oraz w trakcie operacji balastowych. Mieszaniny te mogą zawierać od 0,5 do 1,0% przewożonego ładunku.

Wspomniane mieszaniny wodno-olejowe są najczęściej układami dwu- lub trzyfazowymi, w których fazę ciągłą stanowi woda (morska, słodka, destylat lub ich mieszanina w różnych proporcjach), a fazę rozproszoną olej¹ i różnego rodzaju wtrącenia stałe oraz niewielkie ilości detergentów. Rozpuszczalność oleju w wodzie waha się w granicach 5÷300 µg/dm³, przy czym większe wartości dotyczą surowej ropy naftowej [3].

Analizując właściwości fazy ciągłej mieszaniny, którą stanowi woda oraz fazy rozproszonej, którą stanowi olej, oraz okoliczności powstawania mieszanin wodno-olejowych [3–5] możemy stwierdzić, że mieszaniny wody i oleju, powstające w przedziale siłowni okrętowej, wykazują naturalną tendencję do rozdzielania się z biegiem czasu na trzy warstwy:

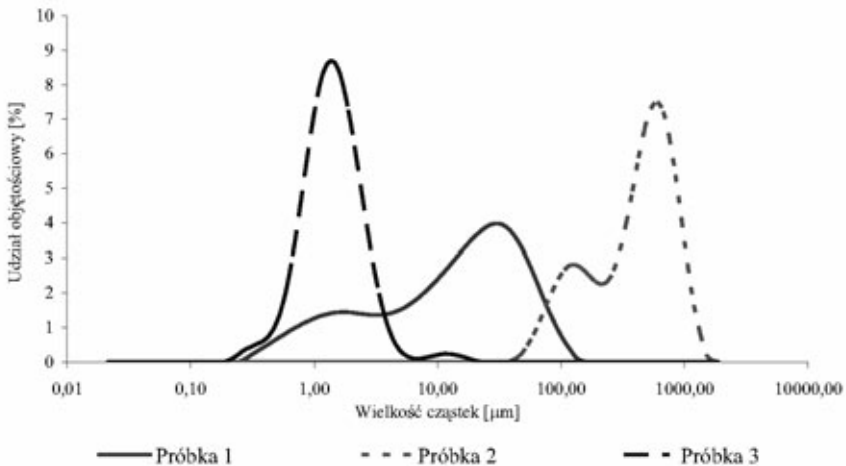
- powierzchnię o grubości od kilku µm aż do 20% wysokości słupa cieczy, zawierającą od 80 do 100% oleju i od kilku do kilku tysięcy mg/dm³ rozproszonych ciał stałych,

¹ „Olej” oznacza ropę naftową w każdej postaci, włączając w to surową ropę naftową, szlam, odpady olejowe oraz produkty rafinowane. Szczegółowy wykaz substancji zawarty jest w uzupelnieniu do I Załącznika Konwencji MARPOL [2].

- środkową o grubości od 80 do 99% wysokości słupa cieczy, zawierającą głównie wodę z rozpuszczoną w niej niewielką ilością niektórych węglowodorów aromatycznych, oraz stosunkowo niewielką ilość oleju (20 do 500 mg/dm³) w postaci małych cząstek rzędu od kilku do kilkudziesięciu μm, oraz około 20 do 100 mg/dm³ ciał stałych,
- dolną o grubości do 1% wysokości słupa cieczy, zawierającą głównie ciała stałe, oraz tzw. szlam olejowy.

Ilość oleju zawieszzonego w wodzie w postaci drobnych cząstek będzie zależęć zatem (pomijając obecność emulgatorów) od sposobu powstawania mieszaniny (ilości energii doprowadzonej do mieszaniny) oraz od czasu, jaki upłynął od momentu powstania mieszaniny.

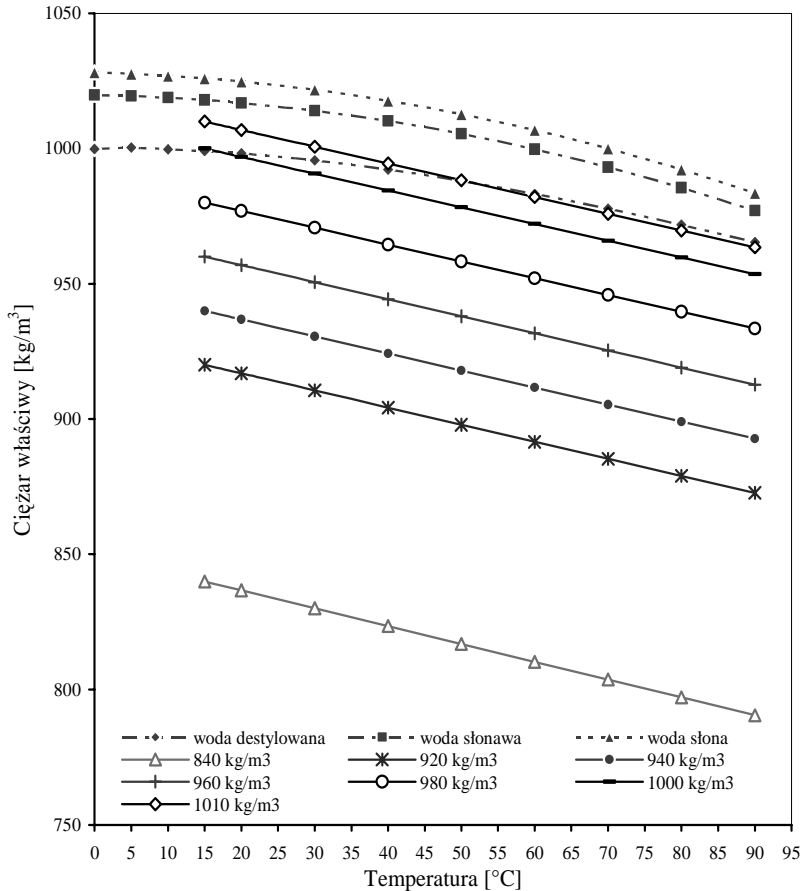
Prowadzone na statkach prace konserwacyjno remontowe związane z utrzymaniem maszyn i urządzeń siłowni okrętowej w należytym stanie, jak również prace ładunkowe oraz operacje mycia i czyszczenia powodują dostarczenie znacznych ilości energii, w wyniku czego powstają mieszaniny wody i oleju o bardzo zróżnicowanej strukturze oraz stabilności. Rozkład wielkości cząstek oleju w wodzie, utworzonej w warunkach laboratoryjnych, przy użyciu różnych typów pomp oraz różnych gatunków oleju, przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Rozkład wielkości cząstek trzech przykładowych mieszanin wodno-olejowych

Na statku dodatkowe utrudnienie stanowi zmienny stan morza, który wpływa na przebieg procesu rozdziału mieszaniny. Nie można jednak zapominać, że na szybkość rozdziału faz wpływa przede wszystkim różnica ciężarów właściwych poszczególnych składników mieszaniny. Na rys. 2 przedstawiono przebieg zmian ciężaru właściwego wody o różnym stopniu zasolenia oraz typowych olejów i paliw w funkcji temperatury. Jak można zauważyć, sedymentacja

w polu sił grawitacyjnych staje się w określonych przypadkach utrudniona, a nawet niemożliwa. Problem ten potęguje w przypadku mieszanin trójfazowych obecność cząstek stałych dobrze zwilżanych przez olej.



Rys. 2. Zależność gęstości od temperatury dla wody destylowanej, wody słonawej (24,6‰), wody słonej (35‰) oraz wybranych paliw i olejów smarowych stosowanych na statkach (o różnych ciężarach właściwych) [6]

2. Metody separacji

W zastosowaniach okrętowych rozpowszechniły się metody separacji mieszanin wodno-olejowych, wykorzystujące:

- separację w polu sił,
- zjawisko koalescencji,

- filtrację,
- zjawisko adsorpcji.

Z historycznego punktu widzenia najszersze zastosowanie znalazły metody separacji w polu sił grawitacji – flotacja i sedymentacja. Separacja ta zachodzi praktycznie od chwili powstania mieszaniny. Zatem stworzenie właściwych warunków separacji wpływa na znaczne jej przyspieszenie.

Na rys. 3 przedstawiono wpływ temperatury na prędkość sedymentacji cząstek oleju w wodzie morskiej, w funkcji średnicy cząstki oraz rodzaju oleju. Rozważania zawężono do ruchu laminarnego i przejściowego oraz cząstek o średnicy do 2000 μm , gdyż w procesie oczyszczania interesują nas głównie drobne cząstki oleju i innych zanieczyszczeń. Prowadzone badania [5, 7] potwierdziły, że cząstki większe wydzielają się podczas obróbki wstępnej lub w komorze wstępnej separatora. Wspomniane badania wykazały też, że z uwagi na dość dużą lepkość stosowanych obecnie paliw i olejów smarnych cząstki ich posiadają kształt zbliżony do kuli i deformacje oraz pulsacje wewnątrz kropli mogą być pominięte. Zatem ruch cząstek można było opisać następującymi równaniami:

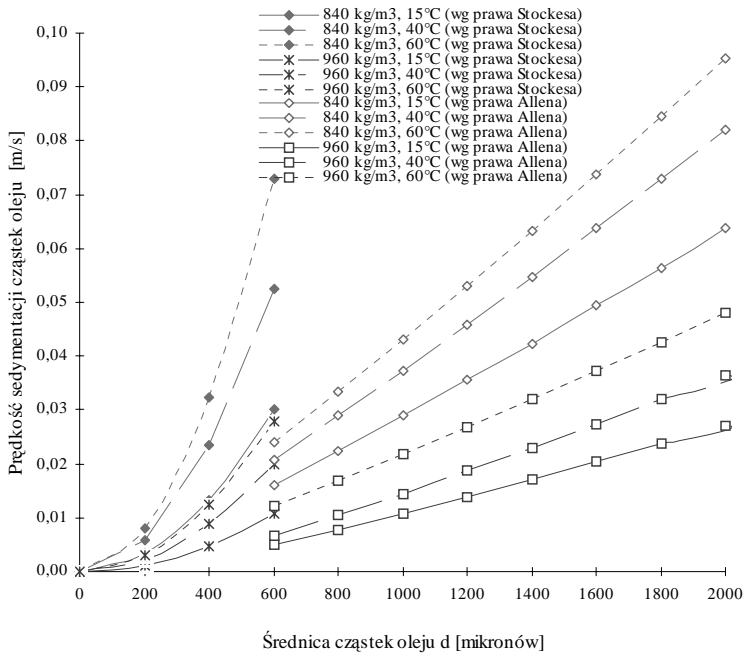
- dla ruchu laminarnego równaniem wynikającym z prawa Stokesa:

$$u = \frac{d^2(\rho_w - \rho_{cz})g}{18 \cdot \eta_w} \quad (1)$$

gdzie:

- u – prędkość ruchu cząstek fazy rozproszonej względem fazy ciągłej,
 - d – średnica cząstki,
 - ρ_w – ciężar właściwy wody,
 - ρ_{cz} – ciężar właściwy cząstki oleju,
 - g – przyspieszenie ziemskie,
 - η_w – lepkość dynamiczna fazy ciągłej.
- dla ruchu przejściowego równaniem wynikającym z prawa Allena:

$$u = \frac{0,153 \cdot (\rho_w - \rho_{cz})^{0,71} \cdot d^{1,14} \cdot g^{0,71}}{\rho_w^{0,29} \cdot \eta_w^{0,43}} \quad (2)$$



Rys. 3. Wpływ temperatury na prędkość separacji cząstki oleju w wodzie morskiej o zasoleniu 35‰

W oparciu o wyniki analizy przedstawione na rys. 3, można stwierdzić, że cząstki o średnicy powyżej 400 μm mają już znaczną prędkość sedymentacji.

Pierwsze konstrukcje odolejaczy okrętowych, wprowadzone na statki w drugiej połowie lat pięćdziesiątych dwudziestego wieku, wykorzystywały wyłącznie siły grawitacji ziemskiej. Charakteryzowała je dość duża sprawność separacji, gdyż w tym okresie do napędu statków stosowany był olej napędowy o ciężarze właściwym w granicach 840÷860 kg/m^3 .

Niestety, w miarę wprowadzania na statki paliw pozostałościowych, tj. paliw o ciężarach właściwych od 920 do 1010 kg/m^3 w temperaturze 15°C, oraz znacznych lepkościach, zaczęły pojawiać się poważne problemy eksploatacyjne. Systematyczne zbliżanie się ciężaru właściwego fazy rozproszonej do ciężaru właściwego fazy ciągłej powodowało spadek skuteczności pracy odolejaczy grawitacyjnych. Pojawiły się wówczas metody zwiększające efektywność separacji, wykorzystujące siły wywołane ruchem wirowym cieczy, w miejsce siły grawitacji (hydrocyklony i wirówki). Niestety, duże przyspieszenia dośrodkowe w hydrocyklonach, konieczne dla uzyskania odpowiednio wysokiej sprawności, prowadziło czasami do wtórnej dyspersji w wyniku ścinania cząstek (kropelek) fazy rozproszonej. Również w przypadku wirówek nie stwierdzono na tyle dużej

poprawy rozdziału faz w stosunku do odolejaczy grawitacyjnych i grawitacyjno-koalescencyjnych, a w szczególności separacji drobnych cząstek (rzędu kilku μm) i o dużych ciężarach właściwych, by znalazły one szerokie zastosowanie na statkach.

Od kilku lat ośrodki naukowo-badawcze oraz przemysł prowadzą intensywne prace nad nowymi technikami separacyjnymi, w tym wykorzystaniem technik membranowych różnych typów oraz metod chemicznych. Prowadzone badania dowodzą, że w przypadku separacji mieszanin wodno-olejowych metody mikro- i ultrafiltracyjne wykazują duży potencjał. Proces mikrofiltracji umożliwia separację cząstek emulsji i koloidów większych od $0,1\div 10\ \mu\text{m}$. Ultrafiltracja obniża tę granicę do $0,001\ \mu\text{m}$. Największą zaletą metod filtracyjnych jest znaczne zwiększenie szybkości separacji emulsji olejowo-wodnych. Natomiast głównym problemem w szerokim upowszechnieniu tych metod na statkach są znaczne kłopoty z właściwym doбором membrany (parametr *cut-off*), które mogą skutkować niską skutecznością separacji pomimo znacznych kosztów inwestycyjno-eksploatacyjnych. Konieczne jest zatem dokonanie wstępnej analizy mieszanin (głównie ocenie zakresu wielkości cząstek fazy rozproszonej), by dobór zastosowanej membrany przyniósł należyty efekt. Metody te wymagają ponadto wstępnego oczyszczenia mieszaniny z cząstek stałych. Charakteryzuje je również znaczna wrażliwość na błędy w obsłudze.

Należy wspomnieć także o próbach użycia w procesie oczyszczania złożeń biologicznych, wykorzystujących odpowiednie szczepy bakterii oraz separację poprzez odparowanie fazy ciągłej. Odparowanie jest bardzo często stosowane do zagęszczania mieszaniny olejowej.

Podsumowanie

W analizie skuteczności procesów separacji mieszanin wodno-olejowych, najistotniejszym problemem jest określenie ilości oleju odprowadzanego ze statku do środowiska (wyrażoną w mg/dm^3) w poszczególnych zakresach wielkości cząstek. Wielkość cząstek determinuje również niezbędny czas potrzebny dla separacji mieszaniny, jak i wpływa na wybór metody separacji. Każdą z przedstawionych w artykule metod charakteryzuje wysoka skuteczność dla cząstek oleju o konkretnych własnościach (średnicy, ciężarze właściwym). Należy zatem zacząć rozpatrywać urządzenia oczyszczające wody zaolejone jako zespoły modułowe, konfigurowane z uwzględnieniem potrzeb występujących na konkretnym statku. Umożliwi to uzyskanie wysokiej efektywności pracy, przy spełnieniu coraz bardziej rosnących wymagań skuteczności oczyszczania.

Bibliografia

1. Ocean Planet. Smithsonian Institution's National Museum of Natural History, 1995. NASA Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor Project. http://seawifs.gsfc.nasa.gov/OCEAN_PLANET/HTML/peril_oil_pollution.html.
2. [gsfc.nasa.gov/OCEAN_PLANET/HTML/peril_oil_pollution.html](http://seawifs.gsfc.nasa.gov/OCEAN_PLANET/HTML/peril_oil_pollution.html).
3. Międzynarodowa Konwencja o Zapobieganiu Zanieczyszczeniu Morza przez Statki MARPOL 73/78, Jednolity tekst wg stanu na 31.12.1996 r., Polski Rejestr Statków, Gdańsk 1997.
4. Gromek A.: Zanieczyszczenia ropą i produktami ropopochodnymi wód wydalanych ze statku oraz fizykochemiczne metody oczyszczania i likwidacji. CTO 450133, 1977.
5. Grudziński M.: Filtry koalescencyjne z przegrodą włókninową do odolejania wód zęzowych i balastowych na statkach. Praca doktorska. Politechnika Wroclawska, 1985.
6. Wiewióra A.: Badania modelowe procesu odolejania w odolejaczu typu grawitacyjnego. Praca doktorska. Politechnika Wroclawska, 1979.
7. Wiewióra A., Treichel P.: Oczyszczanie mieszanin wodno-olejowych w warunkach eksploatacji statku. Mat. konf. XII Sympozjum Paliw Płynnych i Produktów Smarowych w Gospodarce Morskiej, Szczyrk 1997.
8. Shackelton L.B.R., Douglas E., Walsh T.: Pollution of the sea by oil. Transaction I.M.E. col. 72P, 11, 1960.

Recenzent:
Bronisław BARTKIEWICZ

Separation problems of oily waters during ship's operation

Key words

Oily water, oily mixture separation, oil particle size distribution, methods of separation.

Summary

This paper presents the problems of sea pollution by oil. It details the main sources of pollution and gives a characterisation of oil and water mixtures that originate on ships. Basic information on oily water separation problems has been given. Examples of oil droplet size distributions in water have been given and basic rules of separation processes have been analysed. Selected oily water separation methods have been described.