Scientific Journals
Maritime University of Szczecin

Zeszyty Naukowe
Akademia Morska w Szczecinie

2008, 14(86) pp. 14-18

2008, 14(86) s. 14-18

Odolejanie wód zęzowych na statkach z wykorzystaniem membranowych technik filtracyjnych

Deoiling of ships bilge waters with membrane filtration techniques

Jerzy Marek Gutteter-Grudziński

Akademia Morska w Szczecinie, Instytut Technicznej Eksploatacji Siłowni Okrętowych
70-500 Szczecin, ul. Wały Chrobrego 1–2, tel. 091 48 09 410, e-mail: grud@am.szczecin.pl

Słowa kluczowe: separacja, emulsja olejowa, ceramiczne moduły UF

Abstrakt
W artykule omówiono zagadnienie separacji emulsji olejowej na modułach ultrafiltracyjnych UF. Na podstawie wstępnych badań przeprowadzonych w Akademii Morskiej w Szczecinie zaproponowano 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.

Key words: separation, oil emulsion, ceramic ultrafiltration (UF) modules

Abstract
The issue of separation of oil emulsion using the ultrafiltration (UF) modules has been discussed in this paper. On the basis of preliminary studies performed in Maritime University of Szczecin, ultrafiltration modules have been suggested that comply a 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 has been presented.

Wstęp

Wody zęzowe maszynowni to mieszaniny wody morskiej, wody 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]. Wpływ transportu morskiego na ochronę środowiska morskiego jest praktycznie niewielki, według różnych źródeł [1, 2, 3] nie przekracza 4% w stosunku do wszystkich zanieczyszczeń emitowanych do mórz. Większość zanieczyszczeń dostających się do mórz pochodzi z lądu, spływając rzekami i z atmosfery w postaci aerozoli. Pocieszającym jest fakt, że ilość wycieków powodowanych na statkach i platformach wiertniczych systematycznie spada, co przedstawiono na rysunku 1 (Zielona księga). Na uwagę zasługuje spadek ponad 50% wycieku do poziomu 3,7 wycieku na rok przy wzroście przewozu ropy.

Liczba wycieków ropy naftowej spada (rys. 1), mimo że wielkość przewozów znacznie wzrosła – z niespełna 20 000 miliardów tonomil w 1994 roku do 27 500 miliardów tonomil w 2004 roku, z czego 45% stanowi ropa naftowa.

Istotnym czynnikiem zmniejszającym ten trend jest działanie Konwencji Marpol 73/78, która w bardzo rygorystyczny sposób wymusza na armatorach budowę coraz lepszych i bezpieczniejszych statków oraz ich odpowiednią eksploatację przez lepiej wyszkolone załogi – nowe wymogi konwen-

cji SCTW (Międzynarodowej konwencji o wymaganiach w zakresie wyszkolenia marynarzy, wydawaniu im świadectw oraz pełnienia wacht, Art. VI 1978).

Nowe przepisy [1], obowiązujące od 2005 r., wymagają wyposażenia statków w coraz sprawniejsze instalacje zabezpieczające przed niekontrolowanym wyciekiem wody zanieczyszczonej olejem za burtę, którego stężenie nie powinno przekroczyć poziomu 15 ppm.

W wyniku 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 na skutek zastosowania membran ultrafiltracyjnych do obróbki tych wód jako drugiego stopnia oczyszczania po separacji grawitacyjnej i koalescencji [2].

Propozycje membran

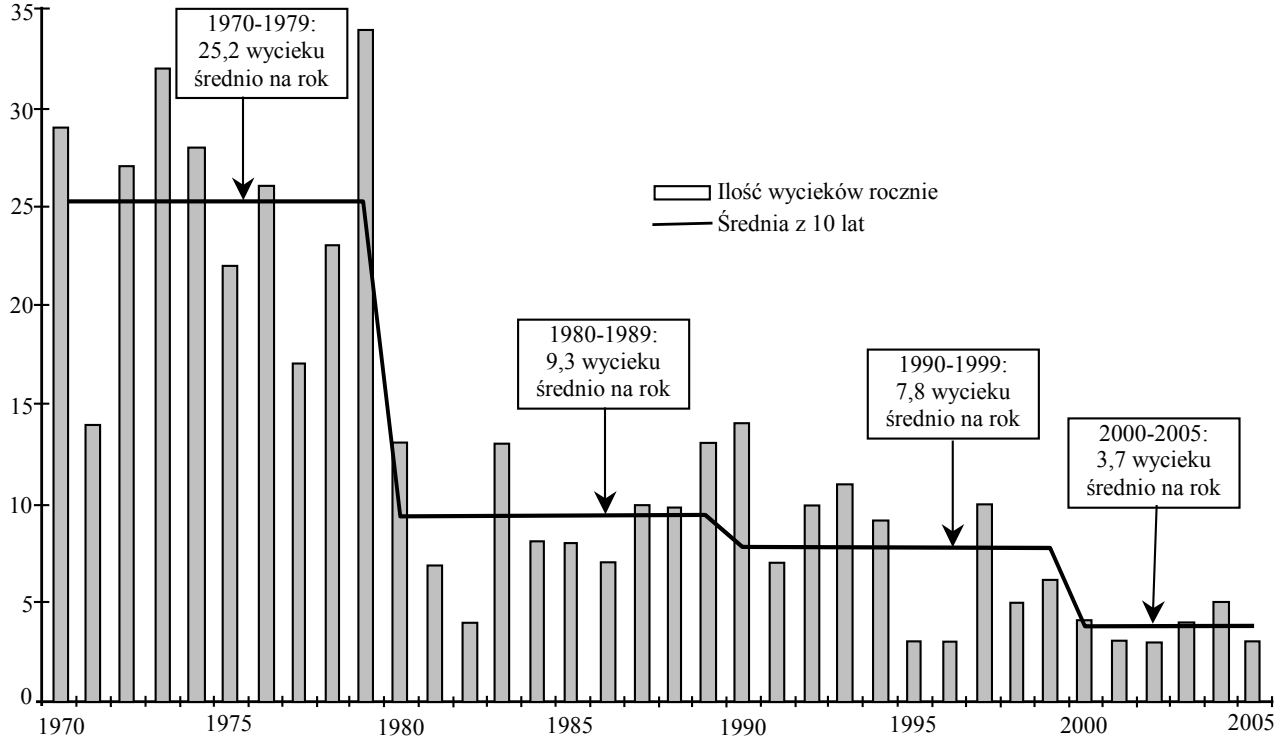
Wybór materiału i sposobu wykonania membrany zależy od jej przeznaczenia, a także od warunków, w jakich ma pracować membrana (głównie pH, temperatura, obecność niektórych substancji degradujących powierzchnie membrany, etc.). Każda membrana jest swoistym rodzajem filtru i jak w normalnej filtracji, co 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 rysunku 2 przedstawiono za publikacją [3] rozmiary cząstek w μm, Å, masa cząsteczkowa w Daltonach, rozmiar (długość) różnych materiałów (substancji) w wodzie i procesy separacji.

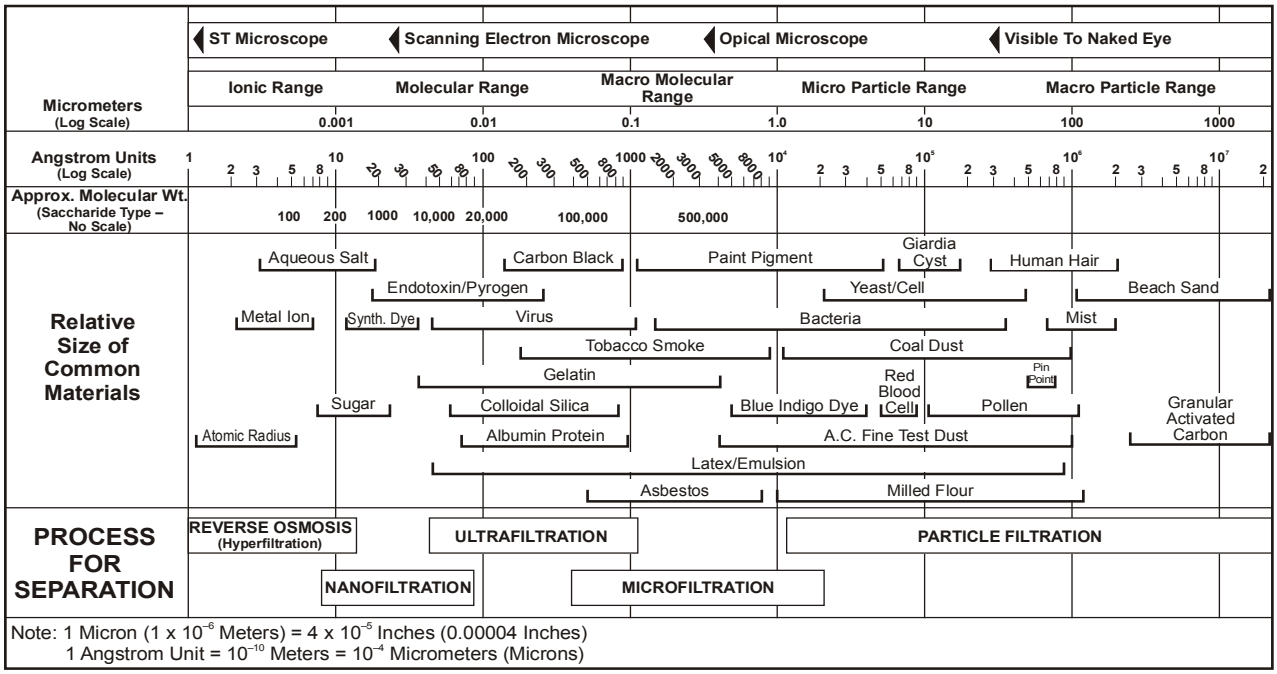
Parametry membran ceramicznych CeRAM Inside® (tab. 1) zastosowano do prób pilotowych mikrofiltracji w odolejaniu wody zaolejonej według Rez. MEPC 107/66 konwencji Marpol 73/78.

Zalety membran ceramicznych [3, 4]:

- 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 jako rezultat optymalnej konstrukcji modułów.



Rys. 1. Zmiany liczby wycieków ropy naftowej [5]
Fig. 1. Changes of the number of the crude oil spillages [5]



Rys. 2. Różne techniki separacji stosowane na membranach [3]
Fig. 2. Various separation techniques used on membranes [3]

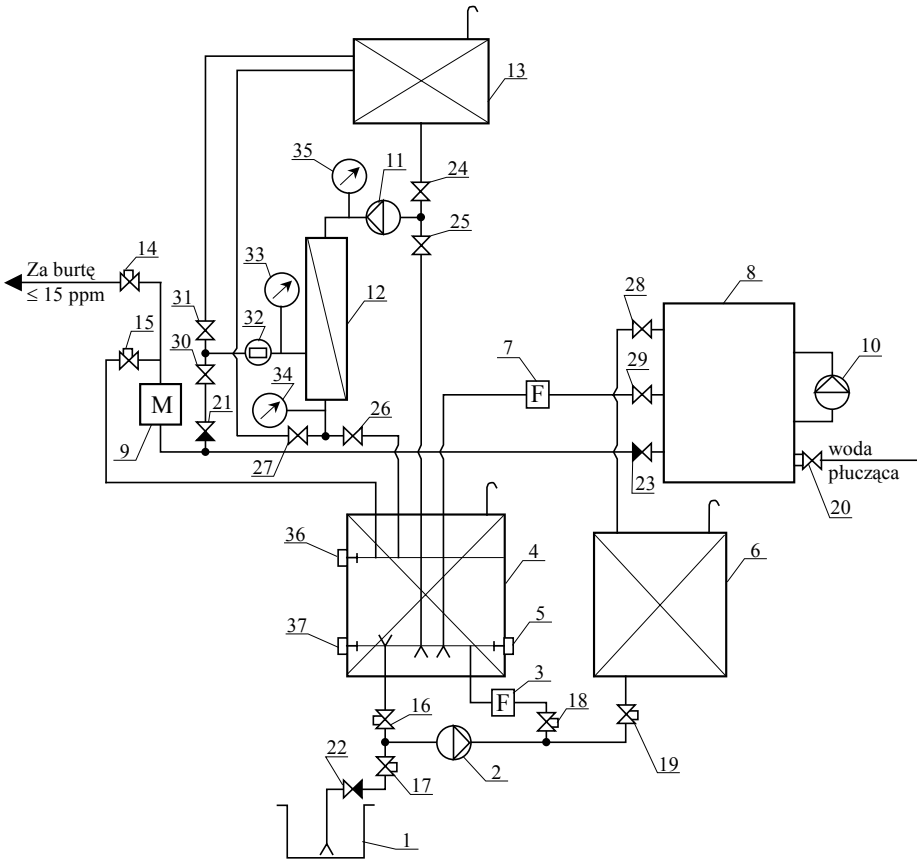
Tabela 1. Parametry membran ceramicznych CeRAM
Table 1. Parameters of the ceramic membranes CeRAM

Granica rozdziału membrany	300 kD
Geometria przekroju membrany	membrana 23-kanałowa
Średnica zewnętrzna membrany (w mm)	25
Średnica hydrauliczna kanału membrany (w mm)	3,5
Powierzchnia filtracyjna membrany (w m^2)	0,35
Długość membrany (w mm)	1178
Objętość strumienia cieczy przy prędkości przepływu 1 m/s (wl/h/ m^2)	860
Wydajność filtracji dla wody[1] (w l/h /m^2,1 bar)	400-500
Tworzywo nośnika (obudowy)	Al_2O_3 /TiO_2/ZrO_2
Materiał membrany	TiO_2
Wytrzymałość mechaniczna	> 90 barów
Wytrzymałość chemiczna	pH 0–14
Odporność na działanie rozpuszczalników	tak
Możliwość płukania zwrotnego (back-flush)	tak
Temperatura maksymalna	350°C
Sterylizacja	para wodna 121°C

[1] Pomiar laboratoryjny zgodnie z normą AFNOR X45C101; do prób użyto wody zdejonizowanej, po UF na membranie o granicy rozdziału 150 kD, o temp. 25°C

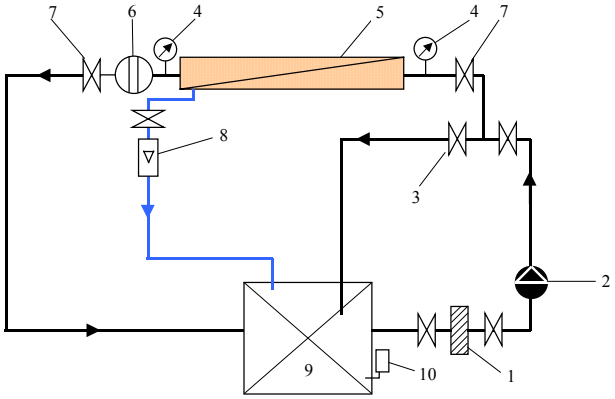
Propozycje rozwiązania instalacji odolejacza z modułem UF

Na rysunku 3 przedstawiono schemat zalecanego rozwiązania instalacji automatycznej oczyszczania wód zęzowych dla odolejaczy typu Neptun firmy WARMA Grudziądz [6]. 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 odolejaczu następuje dalsze jej oczyszczanie. W komorze pierwszej zachodzi separacja grawitacyjna, w komorze drugiej natomiast końcowe oczyszczanie wody odbywa się w włókninowych filtrach koalescencyjnych [7]. Olej gromadzi się w górnej części odolejacza i okresowo jest spuszczany 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 świetlno-akustycznej alarmującej o przekroczeniu dopuszczalnego poziomu zaolejenia wody na wylocie z odolejacza.



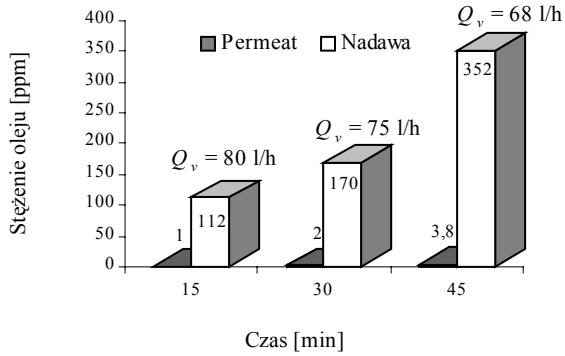
Rys. 3. Schemat instalacji automatycznego oczyszczania wód zęzowych z zastosowaniem odolejacza i modułu membranowego [2]: *1* – studzienka zęzowa, *2* – wolnoobrotowa pompa śrubowa, *3* – filtr zgrubny siatkowy, *4* – zbiornik retencyjny, *5* – sonda (detektor oleju), *6* – zbiornik odseparowanego oleju,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

Fig. 3. Diagram of an installation of the automatic cleaning of the bilge waters with the use of the oil separator and membrane module [2]: *1* – bilge well, *2* – slow-rotation screw pump, *3* – net coarse filter, *4* – retention tank, *5* – sounder (oil detector), *6* – separated oil tank, *7* – filter, *8* – oil separator with a walled-off pump, *9* – oiling gauge, *10* – oil separator pump, *11* – feed pump feeding and rinsing the module, *12* – membrane module, *13* – tank with water for cleansing the module, *14–19* – remote controlled valves, *20*, *24–31* – straight-through valve, *32* – flow meter, *33–35* – manometers, *36–37* – level detectors



Rys. 4. Schemat instalacji używanej podczas badań: *1* – filtr cząstek stałych 250 µm, *2* – pompa wirowa, *3* i *7* – zawory kulowe, *4* – manometry, *5* – ceramiczny moduł membranowy, *6* – licznik przepływu, *8* – rotametr, *9* – zbiornik, *10* – termometr [2]

Fig. 4. Diagram of an installation used during research: *1* – filter of solid particles 250 µm, *2* – impeller pump, *3* and *7* – ball valves, *4* – manometers, *5* – ceramic membrane module, *6* – flow meter, *8* – retometer, *9* – tank, *10* – thermometer [2]



Rys. 5. Stężenie oleju przed i za membraną, gdzie: Q_v – strumień permeatu l/h, ciśnienie transmembranowe p_t = 2 bar, wydajność Q_p = 2 m^3/h, przewodność średnia χ = 590 µS/cm, zawartość soli średnio TDS = 400 ppm

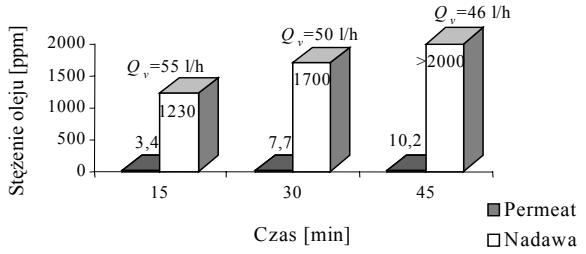
Fig. 5. Oil concentration in front of and behind the membrane, where: Q_v – permeation wake 1/h, transmembrane pressure p_t = 2 bar, capacity Q_p = 2 m^3/h, mean conductivity χ = 590 µS/cm, salt content on average TDS = 400 ppm

Zmiany w instalacji (rys. 3) dotyczą wprowadzenia modułu UF do istniejącej instalacji odolejacza Neptun ($Q_v = 0{,}25 \div 5$ m^3/h) [6]. Instalację odolejacza opisaną w publikacji [8] wyposażono w moduł membranowy ceramiczny (*12*), pompę zasilającą (*11*), zbiornik wody płuczącej (*13*). Instalację wyposażono w niezbędną armaturę oraz sygnalizacje poziomów w zbiornikach.

Pomiary zaolejenia na membranach ceramicznych

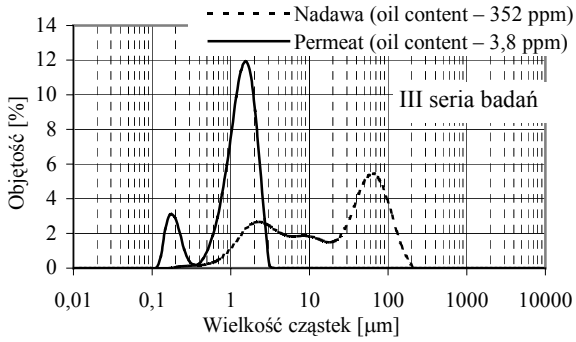
Schemat ideowy urządzenia pilotowego z modułem filtracyjnym firmy TAMI Industries FM 1–23–25 przedstawiono na rysunku 4.

Na podstawie wykonanych badań opisanych w [2] zaprezentowano na rysunkach 5 i 6, wyniki stężenia oleju w czasie uzyskane na membranie ceramicznej, przy $Q_p = 2$ m^3/h i ciśnieniu transmembranowym $p_t = 2$ bar, stężenie oleju przed i za membraną określano na mierniku Horiba OCMA 310.



Rys. 6. Wielkość strumienia permeatu Q_v dla procesu ultrafiltracji w zależności od ciśnienia transmembranowego $p_t = 2$ bar dla charakterystyki wody zaolejonej wraz z SPC, wydajność pompy $Q_p = 2$ m^3/h, przewodność średnia χ = 590 μS/cm, zawartość soli średnio TDS = 400 ppm

Fig. 6. The size of the permeation wave Q_v for the ultrafiltration process depending on transmembrane pressure $p_t = 2$ bar for the characterization of the oiled water together with SPC, pump output $Q_p = 2$ m³/h, mean conductivity $\chi = 590$ μS/cm, salt content on average TDS = 400 ppm



Rys. 7. Porównanie rozkładu cząstek oleju w trzeciej serii pomiaru z olejem DMA ISO 8217

Fig. 7. Comparison of the distribution of the oil particles in the third series of the measurement with the oil DMA ISO 8217

Na rysunku 7 przedstawiono rozkłady objętościowe kropel oleju przed i za membraną określone na mierniku Malvern 2000 zgodnie z normą ISO 13320/01.

Wnioski końcowe

Należy zaznaczyć, że badania opisane w artykule są badaniami wstępnymi. Ich celem była odpowiedź na pytanie, w jakim stopniu membrany ceramiczne są zdolne do separacji emulsji olejowej i emulsji z SPC wytworzonej według wymagań Rez. MEPC 107/49 i konwencji Marpol dotyczącej testu „C" cieczy zasilającej odolejacz oraz określenie objętościowego rozkładu kropel oleju przed i za modułem UF. Opierając się na wstępnych rezultatach, można stwierdzić, że zastosowana membrana jest zdolna oczyścić wodę zęzową zanieczyszczoną olejem i SPC zgodnie z wymaganiami konwencji Marpol poniżej zawartości 15 ppm.

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 zawartością 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 Publing Company, Lancaster, 1998.
4. SKRZYPEK M.: Podręcznik użytkowania ceramicznych membran rurowych. Intermasz Dokument BRU TAMI, rev. 23, 2004.
5. http://ec.europa.eu/maritimeaffairs/pdf/greenpaper_brochure_pl.pdf. W kierunku przyszłej unijnej polityki morskiej: europejska wizja oceanów i mórz KL-75-06-679-pl-C.
6. Patent PL 140417. Urządzenie do odolejania mieszanin wodno-olejowych.
7. Patent PL 140038. Wkład koalescencyjny do rozdzielania mieszanin wodno-olejowych.
8. Patent RP P-382007. Urządzenie do odolejania wód zęzowych zwłaszcza na statku.

Recenzent:
dr hab. inż. Jerzy Listewnik, prof. AM
Akademia Morska w Szczecinie