

Morska voda u kontaktu s uljem

Pajković, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Maritime Studies, Rijeka / Sveučilište u Rijeci, Pomorski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:187:619576>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-12**



Sveučilište u Rijeci, Pomorski fakultet
University of Rijeka, Faculty of Maritime Studies

Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Maritime Studies - FMSRI Repository](#)



uniri DIGITALNA
KNJIŽNICA

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**SVEUČILIŠTE U RIJECI
POMORSKI FAKULTET U RIJECI**

IVAN PAJKOVIĆ

MORSKA VODA U KONTAKTU S ULJEM

ZAVRŠNI RAD

Rijeka, 2021.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
POMORSKI FAKULTET U RIJECI

MORSKA VODA U KONTAKTU S ULJEM
SEAWATER IN CONTACT WITH OIL

ZAVRŠNI RAD

Kolegij: Tehnologija materijala i obrade

Mentor: izv. prof. Nikola Tomac

Student/studentica: Ivan Pajković

Studijski smjer: Brodostrojarstvo

JMBAG: 0112072860

Rijeka, srpanj 20

SVEUČILIŠTE U RIJECI
POMORSKI FAKULTET
51000 Rijeka, Studentska 2

Student/studentica: IVAN PAJKOVIĆ

Studijski program: BRODOSTROJARSTVO

JMBAG: 0112072860

IZJAVA O SAMOSTALNOJ IZRADI ZAVRŠNOG RADA

Kojom izjavljujem da sam završni rad s naslovom

MOLEKULARNA VODA U KONTAKTU S UČEM
(naslov završnog rada)

izradio/la samostalno pod mentorstvom

prof. NIKOLE TOMCA
(prof. dr. sc. / izv. prof. dr. sc. / doc dr. sc. Ime i Prezime)

te komentorstvom _____

stručnjaka/stručjakinje iz tvrtke _____
(naziv tvrtke).

U radu sam primijenio/la metodologiju izrade stručnog/znanstvenog rada i koristio/la literaturu koja je navedena na kraju završnog rada. Tuđe spoznaje, stavove, zaključke, teorije i zakonitosti koje sam izravno ili parafrazirajući naveo/la u završnom radu na uobičajen, standardan način citirao/la sam i povezao/la s fusnotama i korištenim bibliografskim jedinicama, te nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Rad je pisan u duhu hrvatskoga jezika.

Suglasan/na sam s trajnom pohranom završnog rada u cjelovitom tekstu u mrežnom digitalnom repozitoriju Pomorskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci te Nacionalnom repozitoriju Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

Za navedeni rad dozvoljavam sljedeće pravo i razinu pristupa mrežnog objavljivanja:
(zaokružiti jedan ponuđeni odgovor)

- a) rad u otvorenom pristupu
 b) pristup svim korisnicima sustava znanosti i visokog obrazovanja RH
 c) pristup korisnicima matične ustanove
 d) rad nije dostupan

Student/studentica

Ivan
(potpis)

Ime i prezime studenta/studentice

IVAN PAJKOVIĆ

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
1. UVOD	1
2. ULJE U MORU	2
2.1. UGLJIKOVODICI	4
2.2. VRSTE ULJA U KONTAKTU S VODOM	9
2.2.1. <i>Otopljeno ulje</i>	9
2.2.2. <i>Emulgirano ulje</i>	9
2.2.3. <i>Slobodno ulje</i>	9
2.3. RAZGRADNJA.....	Error! Bookmark not defined.
3. FIZIKALNA SVOJSTVA NAFTE	10
3.1. GUSTOĆA	10
3.2. VISKOZNOST	11
3.3. TOPLINSKA SVOJSTVA	12
4. NADZIRANJE ULJA U VODI	12
4.1. REGULATORNA TIJELA	13
4.2. STANDARDI I SMJERNICE	13
4.3. NEZAVISNE ORGANIZACIJE	14
4.4. TEHNIKE ZA ANALIZU ULJA U VODI	15
3.2.1. <i>Provjera opasnih područja</i>	20
3.2.1.1. Zona 0.....	21
3.2.1.2. Zona 1.....	22
3.2.1.3. Zona 2.....	22
5. PROBLEMATIKA ONEČIŠĆENJA MORA ULJIMA	22
6. PRIMJER IZ PRAKSE – IZLJEV NAFTE U MEKSIČKOM ZALJEVU	26
7. ZAKLJUČAK	30
LITERATURA	31

1. UVOD

Tema ovog završnog rada je morska voda u kontaktu s uljem. S obzirom na to da je more značajna prometnica kojom se prevozi roba i opasan teret vrlo lako može doći do onečišćenja mora. Pomorski promet smatra se najvažnijim na Zemlji te se njime vrši čak 90 posto svjetske trgovine. S obzirom na taj podatak pomorski promet trebao bi biti što više reguliran i ispoštovan zakonima. Prijevoz dobara morskom prometnicom vrši se najčešće teretnim brodovima. Osim za prijevoz dobara morem prometuju turistički brodovi, jahte, vojni brodovi, ledolomci i ostali. Rad će se konkretno baviti uljem u morskoj vodi. Cilj je detaljno objasniti kako onečišćenje mora uljem utječe na morski ekosustav.

Kroz ovaj rad trebalo bi se detaljno prikazati kemijski sastav nafte te njezina svojstva. U cilju je također i navesti primjere iz prakse u kojima je došlo do onečišćenja mora uzorkovanih uljem. Primjer koji će se koristiti u ovom radu je izljev nafte u meksički zaljev, koji je proizveo brojne posljedice i čijom se problematikom bavilo dugo vremena. Kroz navedeni primjer skrenut će se pažnja na onečišćenje mora ugljikovodičnim spojevima te trajne uzrokovane posljedice za cijeli eko sustav.

U završnom radu valja prvo objasniti što su ugljikovodici kako bi se teorijski dio kasnije mogao nadovezati na primjere iz prakse.

Rad će se također baviti i fizikalnim svojstvima nafte. Fizikalna svojstva su važna kako bi se moglo shvatiti djelovanje morske vode u kontaktu s uljem. Regulatorna tijela bave se analiziranjem i praćenjem ulja u vodi kako bi štete i posljedice na morski eko sustav bile što manje. Upravo iz tog razloga će se ovaj završni rad baviti i nadziranjem ulja u vodi. Nadziranje ulja u vodi provodi se na razne načine od strana više regulatornih tijela koji će kroz poglavlja biti opisana. Regulatorna tijela izrazito su bitna kada se govori o sprječavanju katastrofa te o smanjivanju onečišćenja svih voda.

Svrha ovog završnog rada je primijeniti sva dosadašnja znanja naučena kroz fakultetsko obrazovanje na temu morske vode u kontaktu s uljem. U radu će se koristiti stručna literatura svjetskih i domaćih autora vezana uz zadanu temu ovog rada. Za rad je korištena literatura veće količine autora kako bi se na ovu temu mogao imati uvid u više stajališta znanstvenika te stručnjaka u raznim područjima koje obuhvaća tema ovog završnog rada.

2. ULJE U MORU

Najprije će se objasniti na koji način ulje dospijeva u morsku vodu te u kojoj količini kako bi se kasnije pozabavili detaljnom obradom ove teme.

Ulje može doprijeti i onečistiti more iz raznih izvora, neki od kojih su: netretirane otpadne vode iz tvornica i industrijskih objekata, zračnim putem iz kopnenih izvora te brodskim prometom. Izazov je sprječavanje, otkrivanje i uklanjanje izlivanja ulja u morsku vodu [22].

Ulja koja se prevoze morem u razlivenom stanju predstavljaju veliku opasnost za plovību i očuvanje morskog okoliša. Uslijed raznih havarija može doći do ispuštanja značajne količine opasnog tereta u more, što uzrokuje manje ili više lokalizirano onečišćenje velikih razmjera [1].

Takva vrsta onečišćenja uglavnom se ne može predvidjeti i kontrolirati, ali se odgovarajućom konstrukcijom broda može znatno povećati sigurnost njegove plovibe i otpornost prema oštećivanju do kojeg može doći pri nasukavanju ili sudaru. Morski ekosustav je izbalansiran i osjetljiv sustav te onečišćenje može dovesti do narušavanja njegove stabilnosti. Cilj je zadržati ekosustav stabilnim, a to znači pratiti i strogo kontrolirati unos raznih zagađivaća u njega [1].

Ulja mogu biti na životinjskoj, biljnoj, sintetičkoj ili naftnoj bazi. Ugljikovodici (naftna ulja) su česta pojava u okolišu i različite koncentracije u oborinskim i otpadnim vodama mogu biti prisutne. Ugljikovodici u vodi mogu se naći kao slobodno plutajući, emulgirani, otopljeni ili apsorbirani na suspendirane čvrste tvari. [2]

Ugljikovodik je jedan od skupine kemijskih spojeva koji se sastoje samo od vodika i ugljika. Tipično se ugljikovodici dijele na alifatske, aliciklične i aromatske. Također se mogu definirati daljnji podrazredi. Alifatski ugljikovodici su organski spojevi sastavljeni od atoma ugljika i vodika. Oni su raspoređeni u ravne lance i razgranate ili nearomatske prstenaste strukture. Aliciklični ugljikovodici su međusobno povezani i tvore jedan ili više prstenova. Oni imaju svojstva alifatskih i svojstva cikličkih tvari. Aromatski ugljikovodici su raspoređeni u prstenaste strukture s delokaliziranim π elektronima. Mikrobi u tlu i vodi imaju prirodnu sposobnost razgradnje mnogih ugljikovodičnih spojeva. Njihova razgradnja teče veoma sporo jer su to vrlo inertni spojevi u pogledu razgradnje. Malo bakterija postoji u tlu koje se bave njihovom razgradnjom i često one bivaju prezasićene količinama. Reakcije poput fotokemije mogu transformirati ugljikovodik i pojačati razgradnju ugljikovodika.

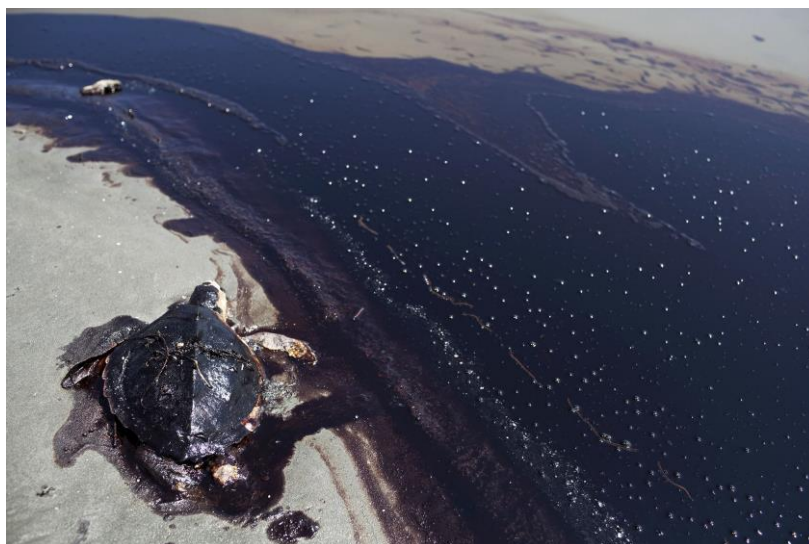
Industrijski procesi i čovjekove aktivnosti često rezultiraju povećanim sadržajem ugljikovodika u vodi. Prirodne sposobnosti vode za razgradnju ugljikovodika često bivaju preopterećene te dolazi do devastirajućih posljedica na okoliš:

- ulja mogu utjecati: na disanje ribe (škrge)



Slika 1. Efekt ulja na ribe [5]

- ulja se lijepe i uništavaju alge i planktone,
- na hranjenje i razmnožavanje vodenog života (biljaka, insekata i riba),
- na estetiku



Slika 2. More poprima crnu boju na površini [19]

- mikroorganizmi potrebni za ishranu biljaka preusmjeravaju se na razgradnju ulja [2].

2.1. UGLJIKOVODICI

Ugljikovodici su čest uzrok onečišćenja okoliša pa na naftnoj i petrokemijskoj industriji leži velika odgovornost za sprječavanje i rješavanje problema onečišćenja okoliša. Industrije razvijenih zemalja su već šezdesetih godina prošlog stoljeća pokrenule istraživanja u cilju rješavanja problema onečišćenja okoliša naftnim ugljikovodicima [3].

Prosječni kemijski sastav nafte u masenim udjelima kemijskih elemenata iznosi: 83 do 87% ugljika, 11 do 14% vodika, 0.5 do 6% sumpora, 0,1 do 2% dušika i najmanje je prisutan kisik, od 0,05 do 1,5%.

C	83 - 87	ugljikovodici $\left\{ \begin{array}{l} \text{parafini: n-, izo-, granati} \\ \text{cikloparafini (= nafteni)} \\ \text{aromati} \rightarrow \text{derivati benzena} \end{array} \right.$
H	11 - 14	
S	0.5 - 6	
N	0.1 - 2.0	
O	0.05 - 1.5	

Slika 3. Kemijski sastav nafte [4]

Tipični izvori ugljikovodika uključuju proizvodnju i preradu sirove nafte u benzin, maziva, kerozin i ostale produkte. Rezultirajući komercijalni proizvodi na ugljikovodičnoj bazi pronalaze svoj put u okoliš otjecanjem oborinskih voda i izlivanjem s cestovnih asfalta, skladišta za gorivo i sličnih izvora [2].

Postoje mnogi akronimi koji se koriste u vezi s onečišćenjem ugljikovodicima u moru: [2]

- **PAH** (policiklični aromatski ugljikovodici), Aromati koji se lako otapaju u vodi i teško ih je mehanički odvojiti.
- **BTEX** (benzen, etilbenzen, toluen, ksilen): To su niskougljični lančani ugljikovodici koji su lako hlapljivi. Kao takvi, često ih se ne nadzire ili izvještava zbog njihove hlapljivosti i niskih koncentracija. Laboratorijski testovi će ih tipično prijaviti kao zasebne spojeve.
- **TPH** (ukupni naftni ugljikovodici): Obično se odnose za ispitivanje uzoraka samo naftnih ulja, a ne masti i ulja životinjskog i biljnog podrijetla.
- **FOG** (masti i ulja): Sva ulja; životinjska, biljna i petrolejska. Tipično se koristi za mjerenje u komunalnoj industriji otpadnih voda, ali može se primijeniti na sve industrije.
- **TOG** (ukupno ulje i mast): Isto kao i FOG, ali više se koristi u industrijskom svijetu, a ne komunalnom.
- **Ppm** (dijelovi na milijun): Služi za mjerenje omjera onečišćenja, poput 5 dijelova ulja na milijun dijelova vode. Vezano za ekološka onečišćenja mora uljem, mjerenja su uobičajeno u rasponu od 0-100 ppm s granicom propuštanja odstupanja od 15 do 30 ppm.
- **mg / l** (miligrami po litri): Mg / l je mjerenje težine po volumenu tekućine kao što je 30 mg ulja po litri vode (30 mg / l). Mogu se dobiti dva uzorka ulja od 30 ppm u vodi, ali ako su gustoće ulja u njima različite, shodno tome i mjerenje mg / l će se razlikovati.
- **API gravitacija**. API je uobičajeni pojam koji definira težinu ulja u odnosu na vodu. API se koristi u cijelom svijetu za ocjenjivanje razreda ulja. Ulja API gradacije veće od 10, plutaju na vodi dok manje gradacije od 10 tonu.

S obzirom na njenu gustoću razlikuju se:

- lagana nafta (gustoća manja od 854,1 kg/m³),

- srednje teška nafta (854,1 do 933,1 kg/m³),
- teška nafta (gustoća veća od 933,1 kg/m³).

Podjela se temelji na tradicijskom označavanju gustoće sa stupnjevima API prema kojima lagana nafta ima gustoću >34°API, srednje teška 34 do 20°API i teška < 20°API. Budući da je gustoća nafte funkcija njezina sastava, ta klasifikacija razlikuje tri osnovne skupine: nafta parafinske baze (30 do > 40°API), nafta miješane baze (20 do 40°API) i nafta naftenske baze (33 do < 20°API).

Prema sastavu, nafta može biti:

- parafinska,
- parafinsko-naftenska,
- naftenska,
- aromatsko-prijelazna,
- aromatsko-naftenska i
- aromatsko-asfaltna.

Hrvatska nafta ubraja se u skupinu laganih i srednje teških nafti [9].

$^{\circ}\text{API} < 10$ za naftu i naftne derivate *veće* gustoće od vode

$^{\circ}\text{API} > 10$ za naftu i naftne derivate *manje* gustoće od vode

Nafta u pravilu ima API-gradaciju od 20°API do 45°API i ovisi o strukturi ugljikovodika

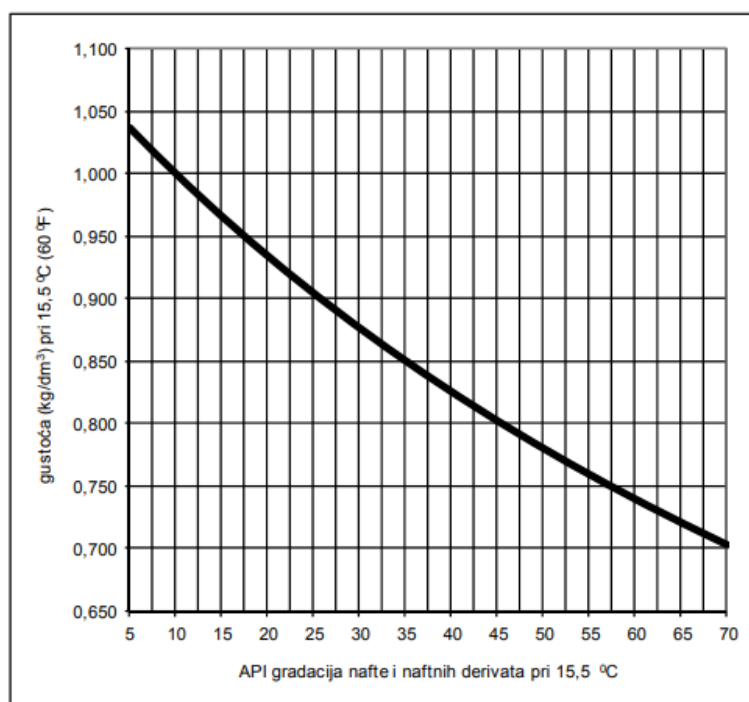
API- gradacije iznose za: teška brodska goriva $^{\circ}\text{API} = 5$ do 29

dizelska brodska goriva $^{\circ}\text{API} = 23$ do 48

avionska goriva (kerozin) $^{\circ}\text{API} = 38$ do 56

motorni benzin $^{\circ}\text{API} = 48$ do 66

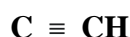
Gorivo s $^{\circ}\text{API} < 10$ ($1,037$ do $1,050 \text{ kg/dm}^3$) ima gustoću veću od gustoće vode



Slika 4. Grafički prikaz API gradacije nafte

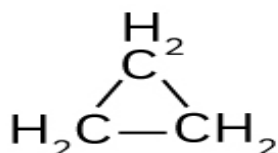
Koncentracija ugljikovodika u vodi od $30 \text{ mg} / 1$ može sadržavati bilo koji broj različitih spojeva koji čine 30 miligrama, uključujući spojeve koji se nalaze u mlaznim gorivima, dizelima, mazivima, i slično. Otkrivanje izvora ugljikovodika i njihovih određenih spojeva nije cilj ove vrste mjerenja, već ukupna količina ugljikovodika. Postoje mnogi pristupi klasificiranju ugljikovodika. Glavni razredi ugljikovodika na temelju fizičke strukture su: [2]

- **Alifati** su spojevi otvorenog lanca, povezani linearno, te mogu biti zasićeni ili nezasićen. Zasićeni alifati se često nazivaju parafinima ili alkanima. Nezasićeni alifatski proizvodi poznati su kao olefini ili alkeni (dvostruka veza), acetileni ili alkini (trostruka veza). Tipični alifati uključuju etan, aktelen i 1,2-butadien i metan.



Acetilen je klasični primjer lančanog spoja s trostrukom vezom i otvorenim krajevima

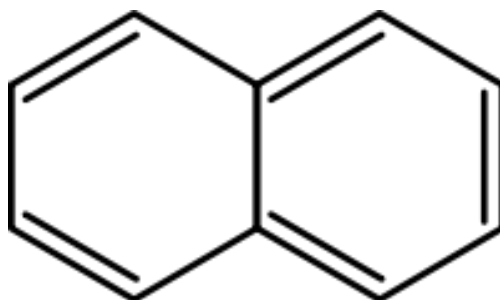
- **Aliciklički**, kako je naznačeno imenom, u svojoj strukturi sadrže prstenove ugljikovih atoma. Veličina i broj prstena mogu se razlikovati što povećava broj i klase. Višestruki prstenasti spojevi nazivaju se policikličkim alicikličkim spojevima. Primjeri aliciklika uključuju ciklopropan i ciklopentan alicikličkog spoja



ciklopropan

Slika 5. Ciklopropan i njegova prstenasta struktura

- **Aromati** sadrže najmanje jedan šesteročlani benzenski prsten u svom sastavu. Poliaromatski ugljikovodici (PAH) sadrže više benzenskih prstenova. Iz naziva se da zaključiti da ti spojevi tipično imaju miris. Primjeri aromata su: etilbenzen, vinilbenzen (stiren), toluen, ksilen. Najosnovniji spoj PAH označava dva benzenska prstena nazvana naftalen. Većina nerafinirane sirove nafte ne sadrži visoke koncentracije aromatskih ugljikovodika. Aromatski ugljikovodici obično su rezultat postupka rafiniranja. Aromatici su stoga povezani s benzinom, mlaznim gorivima, dizelom, kerozinom i uljem za podmazivanje. Često se također koriste kao sredstva za mjerenje efektivnosti procesa destilacije, separacije i filtracije.



Slika 6. Naftalen [21]

2.2. VRSTE ULJA U KONTAKTU S VODOM

2.2.1. Otopljeno ulje

Ulje i voda se teško miješaju, iz razloga što je voda polarna tekućina, dok je ulje nepolarna. Međutim, u naftnoj industriji prerađene kemikalije mogu uvući male molekule ugljikovodika u vodu te se ulje počinje ponašati kao da je topljivo. Takvi spojevi nazivaju se otopljenim uljima. Lagani aromati su tome skloniji, iako se bilo koja ulja mogu „otopiti“. To će se obično dogoditi samo u vrlo niskim koncentracijama. Naime, otopljeni uljni spojevi su obično vrlo mali (<2 mikrona) i iz tog razloga, teško se odvajaju od vode [2].

2.2.2. Emulgirano ulje

To su ulja koja se u vodi suspendiraju kemijskim ili mehaničkim sredstvima poput tenzida ili sapuna. Obično ih je teško razdvojiti bez dodatnih kemikalija poput dispergatora, tehnika flotacije otopljenog zraka, filtracije ili topline [2].

Industrijski procesi često koriste emulgirano ulje u svojim kemijskim i mehaničkim procesima što omogućuje njegovo raspršivanje u vodi. Takvo ulje ne pluta po površini vode pa se mora ukloniti intenzivnijim tehnikama obrade [3].



Slika 7. Emulgirano ulje u moru

2.2.3. Slobodno ulje

Ulja koja su dovoljno plutajuća da se slobodno odvajaju od vode bez kemijskih ili mehanička sredstva nazivaju se slobodnima. Separatori u prvom stupnju obično će omogućiti

da se slobodna ulja odvoje, dok je za drugi stupanj separiranja potrebno koristiti kemijska ili mehanička sredstva. Slobodnim uljima smatraju se ulja veličine 2 mikrona ili većima. [2]

3. FIZIKALNA SVOJSTVA NAFTE

Važno je spomenuti fizikalna svojstva nafte, kako bi se u ovom završnom radu što bolje prikazao uvid u sastav. Uz pomoć fizikalnih svojstva moći će se jasnije objasniti razlozi onečišćenja mora uljem.

3.1. GUSTOĆA

Gustoća se definiše sa omjerom mase i volumena kod određene temperature. Mjerna jedinica za nju kilogram po litri, a u naftnoj industriji se najčešće koristi g/ml: [15]

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{1}$$

U formuli (1) ρ označava gustoću, m masu, a V volumen.

Gustoća te relativna gustoća ugljikovodičnih naftnih frakcija su svojstva koja imaju široku primjenu. Gustoća se može izraziti i u stupnjevima °API (eng. *American Petroleum Institute*), a izračunava se slijedećim izrazom: [15]

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{\text{relativna gustoća } \left(\frac{15.56}{15.56^{\circ}C}\right)} - 131.5 \tag{2}$$

U formuli (2) prikazan je izračun za gustoću. API je uobičajeno korišten indeks gustoće sirove nafte ili rafiniranih proizvoda. API označava industrijsku organizaciju koja je stvorila ovu mjeru.

Relativne gustoće naftnih frakcija najčešće imaju vrijednosti od 0.8 (45.3 °API) za lakše frakcije i 1.0 (10 °API) za teške frakcije. Kemijski sastav utječe na gustoću naftnih frakcija. Naime, što je više sadržaja aromatskih spojeva to će gustoća biti veća, a povećanje sadržaja zasićenih spojeva uzrokuje smanjenje gustoće naftne frakcije. [15]

Gustoća i °API mogu se izmjeriti pomoću areometra ili pomoću piknometra. Zavisnost gustoće o temperaturi, odnosno koeficijent širenja vrlo je važno tehnološko svojstvo jer se većina naftnih proizvoda prodaje s obzirom na volumen te se relativna gustoća najčešće određuje pri temperaturi (21 °C), a ne na standardnoj temperaturi (15.56 °C). [15]



Slika 8. Piknometar s termometrom [16]

3.2. VISKOZNOST

“Viskoznost uzrokuju međumolekulske kohezijske sile u fluidu i adhezijske sile između fluida i krutoga tijela kroz koje se ili oko kojeg se strujanje odvija. Slojevi fluida uz stijenke posude (cijevi, korita rijeke itd.) usporavaju brže slojeve.” [17]

Viskoznost je mjera unutarnjeg otpora gibanju kapljevine kojeg uzrokuju kohezivne sile među molekulama ili molekulskim nakupinama. To je svojstvo kapljevina koje utječe na tečnost nafte te naftnih proizvoda. Relativna viskoznost je zapravo omjer viskoznosti tekućina i viskoznosti vode kod 20°C. Kinematička viskoznost je mjera za otpor tečenju pod utjecajem gravitacije. Određuje se mjerenjem vremena protoka tekućine kroz kapilaru poznate dimenzije. [15]

Viskoznost ulja odnosi se na to kako se lako ulijeva ulje pri određenoj temperaturi. Tanki ulja imaju nižu viskoznost i lakše se ulijevaju na niskim temperaturama od gušćih ulja koja imaju veću viskoznost. Tanki ulja smanjuju trenje u motorima i pomažu motorima da se brzo pokrenu tijekom hladnog vremena.

3.3. TOPLINSKA SVOJSTVA

Neka od toplinskih svojstva ulja su:

- **Točka tečenja** je zapravo najniža temperatura kod koje ulje u određenim uvjetima teče, tzv. stinište
- **Točka smrzavanja** je temperatura pri kojoj ugljikovodični spojevi prelaze iz kapljevito stanje u čvrsto stanje. Za naftne frakcije koje su pri sobnoj temperaturi u čvrstom stanju ova temperatura naziva se **točka taljenja**.
- **Filtrabilnost** je svojstvo dizelskog goriva koje se definira kao donja temperaturna granica do koje se odvija nesmetan protok unutar sustava za dovod goriva, a utvrđuje se kao temperatura pri kojoj dolazi do taloženja kristala voska koji začepljuju pore filtra propisane aparature.
- **Točka magljenja** je temperatura pri kojoj se u naftnim frakcijama prisutni parafinski ili drugi spojevi, koji prelaze u čvrsto stanje, pojavljuju u obliku magle ako se uzorak hladi u točno propisanim uvjetima.
- **Isparljivost** označava težnju kapljevine da prijeđe u plinovito agregatno stanje.
- **Destilacija** označava postupak kojim se u tikvici isparava kapljevita naftna frakcija na atmosferskom ili smanjenom tlaku. Pri tome se dobivaju podaci o temperaturnom području vrenja ispitivanog uzorka
- **Anilinska točka** je temperatura pri kojoj se dvije jednake količine ispitivane ugljikovodične kapljevine i anilina miješaju.
- **Točka gorenja** označava temperaturu na koju se u definiranim uvjetima treba zagrijati uzorak kako bi on mogao kontinuirano gorjeti zapaljen propisanim plamenom [15].

4. NADZIRANJE ULJA U VODI

Uništavanje morskog ekosustava uljima dešava se prilikom eksploatacije kao i slučajnim onečišćenjima sa brodova, pogotovo s tankera. Međunarodnim konvencijama i

raznim propisima regulira se količina zauljene vode koja dospije u more. Raznim regulacijama pokušava se smanjiti količina onečišćenja mora uljem te se osigurava separacijska oprema i uređaji za mjerenje koncentracije ulja u vodama koje se ispuštaju u morsku vodu. Regulatorna tijela služe za provjeru da li se provode preventivne mjere u praksi.

4.1. REGULATORNA TIJELA

Skupine ekološkog interesa, državna tijela, regulatorne agencije, privatna industrija i naravno šira javnost imaju opravdan razlog biti zabrinuti po pitanju ispuštanja ulja u vodu. Regulacija je jedan od prvih načina praćenja ispusta ulja u more u raznim industrijama. Regulacija se konstantno mijenja jer prati napretke industrije i razvoj instrumenata, no i znanje o samoj zaštiti okoliša se također proširuje. Ekosustavi diljem svijeta se razlikuju, sve više se istražuju i nove regije, i u zavisnosti od tog, uvode se nove tehnike vađenja ulja pa se i regulacije shodno tome mijenjaju. Razne zemlje ili skupine zemalja u cijelom svijetu imaju vlastitu regulativnu vlast. Ta su tijela izvori regulacija ograničenja ispuštanja kao i izvori za analitičke metode testiranja.

Sjedinjene Države imaju ovlast USEPA-e da provodi propise putem različitih ovlaštenih tijela kao što su Zakon o čistim vodama i njegovi NPDES (Nacionalni Sustav za uklanjanje ispuštanja onečišćujućih tvari).

Kanadski Nacionalni odbor za energetiku donosi savezne propise za davanje regulacijskih ovlasti tijelima poput Canada-Newfoundland Labrador Oil Petroleum Board, skraćeno C-NLOPB. Naime, na području Sjevernog mora, za poticanje odgovorne ekološke aktivnosti, odgovorna je Komisija OSPAR koja određuje standarde i smjernice za svoje zemlje članice koje uključuju: Norvešku, UK i Nizozemsku. Te aktivnosti uključuju pitanja koja se odnose na koncentraciju ispuštanja ulja u proizvedenoj vodi. Propisi o ispuštanju mogu se provoditi na saveznoj, regionalnoj, državnoj ili općinskoj razini [2].

4.2. STANDARDI I SMJERNICE

Kao pomoć u provođenju smjernica koriste se standardne metode mjerenja da bi raznovrsne industrije bile na istoj razini regulacije. Na taj način slične industrije koje su dužne podnositi izvještaje vlastima, imaju iste uvjete. Raznim organizacijama širom svijeta može se pristupiti da napišu standard. Uobičajeno, nepristrana organizacija koja je prepoznata s visokim

stupnjem integriteta i iskustva zastupa zainteresirani odbor, ali u stvarnosti svatko može napisati standarde iako trebaju godine da se ti standardi usvoje jer su prisutni financijski troškovi te je često i prisutan otpor za njihovo uvođenje.

Praksa praćenja ulja u vodi u Sjevernom moru slijedi dosadašnje standarde, razvijene kroz Međunarodnu organizaciju za standarde, ISO 9377-2 koji je usvojen. U drugim regijama svijeta mogu se koristiti i drugi standardi. U SAD-u USEPA upućuje na ASTM D7066 za TPH u otpadnim vodama i EPA 1664 Rev A za ulja i maziva. ASTM (američko društvo za testiranje i materijale), to je organizacija koja je usmjerena na provjeru i pisanje standarda. Stavovi i potrebe svake zemlje su jedinstveni, stoga čak i ako se prihvati osnovni standard, svaka država ili regija će dodatno promijeniti taj standard na svoju ruku. Postoji pomak prema međunarodnoj harmonizaciji standarda, no on se odvija nažalost veoma sporo [2].

4.3.NEZAVISNE ORGANIZACIJE

U bilo kojoj industriji mogu postojati mnogo privatnih i javnih interesnih skupina koje pružaju neovisnu provjeru i certifikaciju za standarde, prakse i proizvode. Ovo su neke na koje možete naići u industriji praćenja ulja u vodi. Većina ih ima uglavnom i više funkcija od dolje navedenih.

ISO je internacionalna standardna organizacija čiji se napisani standardi mogu primijeniti na gotovo sve industrije u pogledu kvalitete, međusobne povezanosti i metodologije. Međunarodni dobavljači oprema za nadgledavanja ulja certificiraju se u skladu sa standardima kvalitete ISO 9001. Ta oznaka potvrđuje krajnjem korisniku da proizvod zadovoljava visoke standarde kvalitete projektiranja, izrade i sigurnosti.

SCC je standardni Kanadski odbor, centralno tijelo Kanade koje prepoznaje i ovlašćuje laboratorije za testiranje, obavještanje i certificiranje standarda.

ASTM je Američko društvo za testiranje materijala, agencija koja istražuje, provodi i piše standarde. Ovo društvo također vrši laboratorijska testiranja za prisutnost ulja u vodi kao i tlačna testiranja brodskih prirubnica.

NACE je nacionalno udruženje inženjera korozije, agencija koja istražuje, obavlja i piše standarde. MR1075 je njihov standard koji se bavi korozijskim pitanjima kiselih plinova u uljnoj industriji.

IMO je međunarodna pomorska organizacija koja istražuje i piše standarde s naglaskom na pomorske industrije kao što su brodarstvo i FPSO. Standard MEPC.107(49) regulira čistoću ispuštanja brodske industrijske vode na 15ppm. Ostale regulacije se odnose na udio štetnih tvari u ulju i gorivu poput sumpora.



Slika 9 : logo IMO-a

4.4. TEHNIKE ZA ANALIZU ULJA U VODI

Za određivanje razine ugljikovodika u vodi, dostupno je nekoliko različitih tehnika. Više proizvođača nude takve proizvode. Većina nadležnih tijela zahtijevat će provođenje nezavisnih laboratorijskih testiranja uzoraka na razinu ppm-a i mg/l ulja u vodi ako su ta testiranja svakodnevno obvezna. Postrojenja za proizvodnju ulja ili mjesta koja šalju otpadne vode očišćene od ulja u more ili ocean često, prema zakonu, moraju prijavljivati koncentracije ulja u vodi. Ovisno o razini opasnosti od zagađenja ta se testiranja moraju vršiti dnevno, tjedno ili mjesečno. Mogu se izreći stroge novčane kazne, pa čak i zatvorske sankcije ukoliko dođe do prekršaja [2].

Zbog tisuća vrsta ulja i složenih struktura koje se oslobađaju iz raznovrsnih izvora, nadležnim agencijama je vrlo teško točno definirati koja ulja se trebaju prijaviti, stoga definicije mjerenja ulja u vodi ovise o metodi. To znači da prema donesenoj analitičkoj metodi mjerenja, što god se nalazi u prikazanim uzorcima, a da zahtijeva prijavu, mora se prijaviti [2].

Prevladavaju dvije analitičke metode za ispitivanje ulja u vodi; infracrvena apsorpcija i gravimetrijska. Oboje su koristili freonska otapala za ekstrakciju ulja iz vode prije analize koja bi osiguravala učestaluu metodu prekvalifikacije ulja koja će se mjeriti [2].

Gravimetrijski pristup zagrijava uzorak ekstrahiran otapalom iz razloga da ispari otapalo te važe preostalo ulje. Infracrveni pristup razgrađuje ulje pomoću otapala i mjeri količinu infracrvene apsorpcije ulja nakon isparavanja otapala ciljane valne duljine i korelira to s unaprijed kalibriranom krivuljom apsorpcije naspram njezine ppm (mg / l) skale. Zbog ograničenja Montrealskog protokola na proizvodnju freona, u kasnim 90-tim godinama, uvedena su alternativna otapala za infracrvene metode i uvedene su nove metode, a druge su zamijenjene.

USEPA je eliminirao Freon metodu ekstrakcije 413.1 u korist Metode 1664 koja koristi heksan kao ekstrakcijsko otapalo.

Oko 2003. Godine, na području Sjevernog mora, OSPAR komisija usvojila je GC-FID tehniku koja koristi plinski kromatograf i ionizaciju plamena za ispitivanja. Standarde za ovu metodu ispitivanja izdao je ISO pod nazivom ISO 9377-2. Dotična metoda koristi ekstrakciju pentanskog otapala za preliminarna određivanja uzoraka. OSPAR-ove smjernice su naime, blago izmjenile ovu normu kako bi se zanemarili vrlo lagani aromati. U SAD-u je gravimetrijski pristup najpopularniji u naftnoj industriji pod USEPA 1664 Rev A metodom, koja koristi ekstrakciju heksanskog otapala.



Slika 10. Gravimetrijski pristup [11]

U mnogim zemljama svijeta, ISO 9377-2 metoda postaje glavni izbor za primjenu testiranja primjesa na bazi nafte. Infracrveni pristup i dalje je prihvaćen kao izvještajna metoda u nekim zemljama. Industrijsko okruženje, precizna analitička mjerenja i opasna uporaba otapala ograničavaju gravimetrijske i GC-FID metode na kontroliranu laboratorijsku uporabu.

Navedene metode mogu pružiti podatke kojima se izvješćuju vlasti, ali nisu pogodne na terensku uporabu. Kada su poželjne brze odluke o kontroli procesa radi optimizacije proizvodnje, tada se na terenu često koriste korelacijski instrumenti. Ovi terenski instrumenti su kalibrirani u odnosu na laboratorijski analizirani uzorak koji ih korelira s odobrenom analitičkom metodom. Ti se instrumenti obično ne mogu koristiti za potrebe regulatornog izvještavanja. Oni pružaju dragocjene podatke na licu mjesta, ali uzorci će se i dalje rutinski slati u laboratorij za regulatorno izvještavanje. Instrumenti na terenu s kojima se ne može izvještavati omogućuju korisnicima da odaberu instrument koji je prikladniji mjestu mjerenja i stručnoj spremi osoblja. To, pak, rezultira većom prihvatljivošću mjernih instrumenata. Tehnike mjerenja mogu se kategorizirati kao diskretni uzorak ili kao on-line instrumenti. [2]

Tipične tehnike praćenja uključuju: [2]

- Gravimetrijska
- Kolorimetrijska
- Infracrvena
- UV apsorpcija
- Raspršivanje svjetlosti
- Fluorescencija
- Fluidno snimanje

Gravimetrijska metoda: Ova je tehnika određivanja ugljikovodika prvi put opisana kao EPA metoda 413.1 koja koristi ekstrakcijski aditiv. Freon-113 je dodan u uzorak vode. Voda kasnije ispari, a freon ostavlja ulje i mast koja se zatim može izvagati. EPA metoda 1664 zamijenila je 413.1 metodu i koristi n- heksan za ekstrakciju ulja i masti koje treba vagati. Ova metoda omogućuje da se ulje i masti mjere u mg/l. Iz procesa se mora uzeti uzorak i odnijeti u laboratorij za izvođenje mjerenja. Nije pogodno za uporabu na terenu zbog vrlo osjetljive

potrebne opreme. Gravimetrijske metode analize zasnivaju se na mjerenju mase tvari koja se tokom analize izdvaja u obliku teško topljivog taloga poznatog kemijskog sastava. Iz mase dobivenog taloga, uz poznavanje stehiometrije kemijske reakcije, izračuna se količina tražene komponente [11].

Kolorimetrijska metoda: Uzorku ekstrahiranim otapalom dodaje se katalizator koji inicira boju transformacije. Rezultirajuća boja može se usporediti s tablicom boja ili analizirati pomoću spektrofotometra. Ova metoda pruža jednostavniji pristup od vaganja (gravimetrijskog) što ga čini praktičnijim na terenu. Međutim, baza podataka o standardima boja mora biti prikupljena za svaki različiti ugljikovodik. Većina kolorimetara su bazirani na kvalitativnim graničnim vrijednostima, što znači da će rezultirajuće očitavanje biti određeno gore ili ispod tih vrijednosti. Apsolutna vrijednost očitavanja ne može biti pouzdana ili povezana na stvarnu ppm vrijednost [2].

Infracrvena metoda: Povijesno gledano, ovo je bila široko korištena metoda mjerenja ugljikovodika u vodi. Ova tehnika mjeri apsorpciju energije kao funkciju od ukupnog broja vodikovih i ugljikovih veza i putem unaprijed predodređenih kalibracijskih vrijednosti, daje ppm indikaciju ukupnih ugljikovodika. Infracrvene mjerne jedinice su prenosive i zahtijevaju diskretan unos uzorka. On-line uređaji su također u praksi koji će pružiti gotovo kontinuiranu indikaciju ugljikovodika. Infracrvena tehnologija koristi apsorpciju energije. Ugljikovodici apsorbiraju energiju pri specifičnoj valnoj duljini (3,4 mikrometara) i količina apsorbirane energije je proporcionalna količini ugljikovodika. Budući da i drugi materijali apsorbiraju energiju ovog opsega (uključujući vodu), ulje se prvo mora ukloniti od interferencija. Ekstrakcija otapalom obično se koristi za diskretne uzorke. On-line uređaji mogu automatizirati funkciju ekstrakcije ili mogu sadržavati potopljeni i posebno presvučeni vlaknasti kabel koji crpi ugljikovodike iz vode na vlakno za analizu. Vlakno se zatim mehanički očisti prije sljedećeg očitavanja.

UV apsorpcija: Ona je slična pristupu infracrvenog zračenja, no ugljikovodike nije potrebno vaditi iz vode. To čini ovu mjernu metodu primjenjivu na laboratorijske i on-line prijave rezultata. Različiti spojevi apsorbiraju UV svjetlost na različitim valnim duljinama. Emitirajući UV svjetlost na određenim valnim duljinama u vodi, razina ugljikovodika može se odrediti mjerenjem količine apsorbirane svjetlosti (invertirana količina prijenosa). Iako je ova tehnika usmjerena na ugljikovodike, postoje organski dijelovi koji su prisutni, poput bakterija i alga, kao i suspendirane čestice, koje će ometati prienos svjetlosti i u konačnici samo

mjerenje. Kompenzacija, filtriranje ili kalibriranje na nulu je potrebno u mnogim prijavama rezultata [2].

Nefelometrija: Ova tehnika koristi se za mjerenje intenziteta svjetlosti kroz vodu, kako bi pokazala razinu ppm ulja u vodi. Naime, ulje u vodi može uzrokovati da se svjetlost rasprši na predvidljiv način koji se može promatrati. Povećanje sadržaja ulja uzrokuje smanjenje intenziteta svjetlosti. Izravno preko emitera i u točki raspršenja može se izmjeriti porast svjetlosti. Mjerenja se mogu obaviti u bilo kojem trenutku. Uzorak mora biti stabilan u odnosu na bilo koje druge izvore smetnji na svjetlosnom putu. Oni mogu uključivati obustavljene krutine, druge kemijske spojeve i obojane aditive koji uzrokuju rasipanje svjetlosti i rezultiraju lažnim očitanjem razine ugljikovodika. Kompenzacija i tehnike filtriranja često se koriste za uklanjanje smetnji [2].

Slikanje fluida: U osnovi, to je mikroskopska kamera velike brzine koja fotografira prolazni tok i uspoređuje oblike i veličine čestica i kapljica ulja na fotografiji u odnosu na kolekciju prethodno identificiranih komponenti. Procesor onda broji razne komponente u snimci kako bi se osigurala raščlamba koncentracije. Ova tehnika može identificirati više od samog ulja, poput čestica veličine pijeska i distribuciju. Promjene u sastavu ulja ili komponenti bez ulja sa sličnim svojstvima mogu iskriviti očitavanja iz fotografija i utjecati na točnost mjerenja [2].

Fluorescencija: ova tehnika koristi UV izvor svjetlosti. Stvarna apsorpcija nije mjerena već su mjerene fluorescentne karakteristike pojedinih spojeva. Fluorescencija je fenomen u kojoj dio apsorbirane valne duljine u ciljanom spoju se ponovno emitira na višoj valnoj duljini. Kada se voda pobudi na određenoj valnoj duljini UV svjetla, određeni spojevi, uključujući ugljikovodike, apsorbirat će energiju. Sve manje spojeva će ponovno emitirati ovu svjetlost na većoj valnoj duljini. Ugljikovodični spojevi će se ponovno emitirati u rasponu njima jedinstvenih valnih duljina. Mjerenjem intenziteta fluorescencije na ovoj valnoj duljini može se odrediti koncentracija ugljikovodika. Ovaj pristup čini mjerni instrument vrlo selektivnim prema ugljikovodicima. Mogu se umetnuti i čisti uzorci vode, što čini ovu tehniku idealnim načinom za provjeru prisutnosti ugljikovodika. Fluorescencija se oslanja na arome u ugljikovodicima za davanje rezultata. Omjer aromata naspram ukupnog ulja mora biti konstantan da bi se dobili konstantni rezultati mjerenja [2].



Slika 11: fluorescentne otopine pod UV osvjetljenjem

3.2.1. Provjera opasnih područja

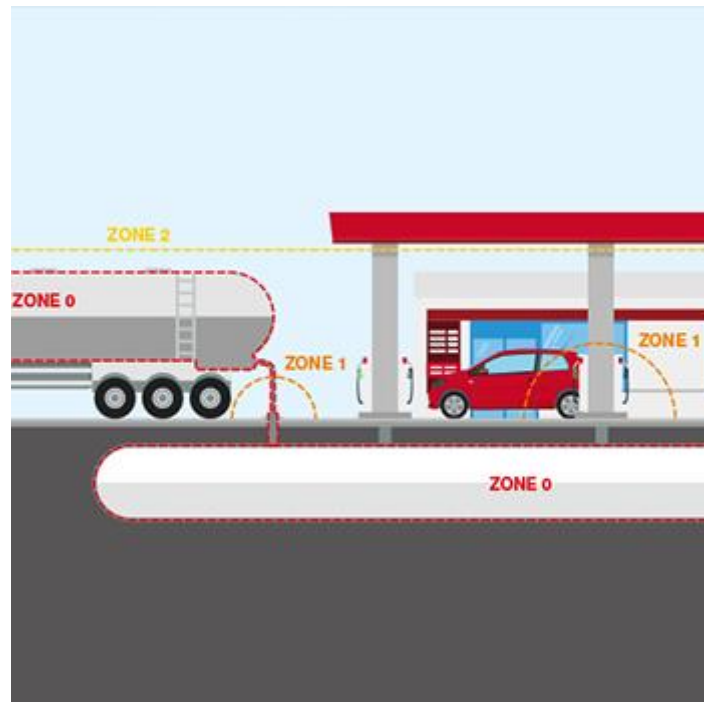
Većina umreženih monitora za mjerenje ulja u vodi očitava vodu svakih nekoliko sekundi, 24 sati dnevno. Za svaki monitor potreban je određeni stupanj održavanja. Ako je instrument na teško pristupačnom mjestu, zanemarivat će se. Ovakav pristup će dovesti do problema s održavanjem te će uslijediti eventualni kvarovi. Svakako, pri ugradnji instrumenata ovo razmatranje se uzima u obzir. Klizni protočni instrumenti mogu se ugraditi u pristupačna i zaštićena mjesta, idealno u prostoriji ili skladištu s grijanjem i hlađenjem po potrebi [2].

Stolni instrumenti obično se koriste na neopasnim mjestima u kontroliranim uvjetima okoline poput laboratorija ili prostorija zaštićenih od vremenskih uvjetima. Mrežni instrumenti nemaju pristup takvim uvjetima i bit će instalirani na ili u blizini mjesta uzorka procesa. Na lokacijama gdje nema nafte i plina, poput elektrana i vodnih postrojenja, mjesto postavljanja instrumenta obično će biti u neopasnom području opće namjene.

Tamo gdje postoji stalna ili povremena prisutnost opasnih goriva, kao što je naftna platforma, rafinerija ili skladište goriva, vjerojatno će postojati opasno područje koje određuje Klasifikacija. Postoje dva glavna pristupa koja se širom svijeta koriste za opisivanje i određivanje opasnog mjesta; Podjele i zone. Obje se trenutno koriste, iako dolazi do globalnog pomaka prema Zonskom sustavu. Europa i nekoliko drugih zemalja koriste isključivo zonski pristup [2].

Opasno područje može se definirati bilo kojim mjestom na kojem postoji opasnost od eksplozije. Svako je opasno područje različito i svako ima specifične zahtjeve, ovisno o prirodi atmosfere i elementima koji su prisutni [12].

Sljedeća slika prikazuje primjer rasporeda lokacija opasnih zona. Iako je prikazana benzinska postaja, isto to se može primijeniti i u moru.



Slika 12. Grafički prikaz opasnih zona [12]

Zone klasificiraju lokacije na temelju sljedećih uvjeta:

3.2.1.1.Zona 0

- eksplozivne pare su konstantno prisutne

Zona zapravo označava mjesto u kojem je eksplozivna atmosfera plina neprekidno prisutna ili prisutna dulje vrijeme. Tipično za kontinuirani izvor uzimamo da su eksplozivne pare prisutne više od 1000 sati godišnje [13].



Slika 13. Nastanak eksplozije

3.2.1.2.Zona 1

- eksplozivna para je povremeno prisutna

Primjer: Područje neposredno izvan spremnika gdje se koncentracije plina mogu redovito pojavljivati kada se puni spremnik goriva [2].

Zona u kojoj će se vjerojatno pojaviti eksplozivna atmosfera plina u normalnom radu, između 10 i 1000 sati godišnje [13].

3.2.1.3.Zona 2

- Eksplozivna para obično nije prisutna

Zona u kojoj se vjerojatno neće dogoditi eksplozivna atmosfera plina u normalnom radu i ako se dogodi, vjerojatno će to učiniti rijetko i postojat će samo kratko vrijeme [13].

5. PROBLEMATIKA ONEČIŠĆENJA MORA ULJIMA

Nafta i slični proizvodi oduvijek su predstavljali ozbiljan rizik zagađenja svjetskih mora te zahtijevaju brzu i jednostavnu metodu otkrivanja onečišćenja.

Jedan od uobičajenih pristupa za otkrivanje ulje je uzbudno-emisijska spektroskopija morske vode izložene ulju za analizu fluorometrijskog indeksa (FI o/w) kao potencijalnog pokazatelja prisutnosti ulja u morskoj vodi [7].

„Problematika prijevoza tereta brodovima morem, kao i druge aktivnosti vezane uz taj medij i tehnološke cjeline s time u vezi, prema znanstvenoj razini ulaze u Inženjerstvo morske tehnologije. Interakcija svih tehničkih sredstava s morskim ekosustavom kao i sve uključujuće ekološke implikacije, također su njegove sastavnice. Ovime su u tu problematiku uključeni i oni objekti morske tehnologije koji s okolišem integriraju manje te i oni čija je interakcija s okolišem velika.“ [7]

Tanker je zapravo svaki brod za prevoženje naftnih derivata u razlivenom stanju kojemu je prostor za teret posebno podijeljen uzdužnim te poprečnim pregradama na nepropusne tankove. Tanker za ulje je brod građen sve za potrebe prijevoza ulja u razlivenom stanju [7].

Za ukrcavanje i iskrcavanje tankeri imaju poseban sustav cjevovoda i crpki čije su karakteristike, također, propisane s ciljem sprječavanja curenja ili izlivanja tekućeg tereta tijekom manipulacije teretom u lukama. Prema svojim konstrukcijskim karakteristikama, dimenzijama i opremi za manipulaciju teretom te vrsti tereta kojeg prevoze, tankeri se dijele na one za prijevoz tekućeg neškodljivog tereta, sirove nafte, naftnih derivata te tankere za prijevoz kemikalija. Radi sigurnosti plovidbe u gradnji tankera treba se riješiti mnogo problema. Neki od njih su poznavanje promjene obujma tereta kod promjene temperature, kontrola opasnosti od istjecanja ulja, stvaranja zapaljivih plinova i stalna opasnost od eksplozije i požara. Radi postizanja veće sigurnosti plovidbe i osiguranja zaštite mora i priobalja od onečišćenja uljem, prema IMO propisima nalaže se gradnja tankera s dvostrukim trupom. To je tip konstrukcije takav da su teretni tankovi odvojeni od vanjske oplata broda prostorom, koji ih zapravo štiti od oštećenja te izlivanja tereta u more u slučaju oštećenja ili probijanja vanjske oplata.

Predložena je izvedba tankera sa središnjom palubnom konstrukcijom, ondje tankeri imaju i bočne balastne tankove radi zaštite od sudara. U slučaju probijanja dna broda, tijekom nešto većeg tlaka na dnu teretnih tankova, dolazi do prelijevanja tereta u bočne tankove i na taj način se sprječava njegovo izlivanje u more. Posebnu pažnju je potrebno posvetiti sprječavanju onečišćenja od ispuštanja tekućeg tereta prilikom operacija manipuliranja s tekućim teretom [7].



Slika 14. Tanker za prijevoz ulja

Najveće količine tekućina koje su zauljene u more se ispuštaju tijekom iskrcaja balasta te tokom pranja teretnih tankova. Balast kod tankera mora biti strogo odvojen od njihova uljnog tereta. Za svrhu balastiranja koriste se odvojeni balastni tankovi. Oni su predviđeni za prijevoz balasta i potpuno su odvojeni od sustava tereta i goriva. Tankeri koji imaju namjenske tankove za balast moraju imati uređaje za mjerenje sadržaja ulja u svrhu nadziranja sadržaja ulja u ispuštenoj balastnoj vodi. Pranje tankova i pripremu za sljedeći ukrcaj moguće je obaviti ugrijanom morskom vodom ili samim tekućim toplim teretom, ako tanker prevozi sirovo ulje. Kod pranja tankova morskom vodom problem predstavlja ispuštanje emulzije ulja i vode koja nastaje nakon pranja tankova [7].

„Da bi se spriječilo onečišćenje mora ispuštanjem takve zauljene tekućine, primjenjuje se tzv. postupak krcanja na vrh, kojim se zauljena tekućina prekrca u taložne tankove gdje, zbog različite gustoće tekućina, dolazi do odjeljivanja - separacije ulja od vode, te se tako odijeljena voda može ispustiti u okoliš, a na ostatak ulja se krca novi teret ulja. Na taj način se, osim smanjenja onečišćenja, postiže i smanjenje gubitaka ulja.“[7] U cilju sprječavanja operacijskih ili slučajnih onečišćenja, u cilju smanjenja posljedica takvog onečišćenja date su smjernice na međunarodnoj razini. Za sprječavanje operacijskih onečišćenja i smanjenje njegovih eventualnih posljedica uvode se operacije kontrole ispuštanja medija, a pritom su dani kriteriji pri ispuštanju tekućina, određena su specijalna područja i propisani obalni prihvatni uređaji. U vezi s tim su prije spomenuti konstrukcijski zahvati kao odvojeni balastni tankovi, namjenski

tankovi za čist balast i sistem za pranje sirovog ulja, a od uređaja za kontrolu separatori za zauljene tekućine te odgovarajući uređaji za kontrolu koncentracije i samoga ispuštanja.

Sve radnje pri suzbijanju onečišćenja trebaju imati i pravno točno utvrđenu proceduru. Tome doprinose regionalni ugovori. Oni se temelje na pravu obalnih zemalja na intervenciju, što sve treba biti obrazloženo u priručnicima za sprječavanje onečišćenja. Za svaki pojedini slučaj definira se pravna odgovornost i određuje modalitet naknade štete. „Iako je cilj Međunarodne konvencije za sprječavanje onečišćenja s brodova potpuna zabrana svakog ispuštanja ulja ili zauljenih tekućina u more, tankerima su dozvoljena ispuštanja ulja ne veća od jednog trideset tisućitog dijela ukupne količine tereta, uz uvjet da tanker nije unutar posebnog područja, da je udaljen više od 50 morskih milja od najbliže obale, da se nalazi u vožnji i da brzina ispuštanja ne prelazi 30 litara na jednu nautičku milju.“ [7] Da bi se ostvarili traženi zahtjevi, mora se obavljati kontinuirana kontrola zauljenosti tekućine prilikom njenog ispuštanja, a u slučaju da sadržaj štetnih tvari prijeđe dozvoljenu granicu, ispuštanje tekućine mora biti moguće automatski prekinuti. Prije svakog ispuštanja tekućine koja je bila u kontaktu s teretom, obavlja se po potrebi njezino pročišćavanje odjeljivanjem (separacijom) i filtriranjem.

Oprema sustava za odjeljivanje (separaciju) ulja od vode mora osigurati za svaku zauljenu tekućinu nakon prolaska kroz taj sustav, smanjenje sadržaja ulja na manje od 100 ppm, a uređaj za filtriranje mora dodatno smanjiti sadržaj ulja na 15 ppm. Sustav za nadziranje i kontrolu ispuštanja ulja, ODME, je konstruiran za mjerenje sadržaja ugljikovodika u ispustu zauljenih tekućina s tankera prema IMO rezolucijama. Sustav čine uređaji i njihovi pripadni cjevovodi, s funkcijom kontrole sadržaja i sastava tekućine koju je potrebno ispustiti s broda i upravljanje ispustom ovisno o određenom sastavu tekućine. Sustav se sastoji od sljedećih dijelova [5]:

- računalne jedinice
- mjerač sadržaja ulja
- crpke i priključka za uzimanje uzorka zauljene tekućine
- mjerača protoka
- daljinski upravljanih ventila cjevovoda

Ovisno o registriranoj količini ulja u tekućini, a u slučaju prekoračenja dopuštene količine, u sklopu sustava mora postojati mogućnost prekida ispuštanja tekućine u more i uključivanje alarma upozorenja. Princip određivanja količine ulja u uzorku zasniva se na analizi kemijskog sastava tekućine, odnosno na analizi fizikalnog odziva uzorka zauljene tekućine [1].

Nakon velikog izlivanja nafte u Zaljevu u Meksiku 2010. godine testirani su različiti svemirski daljinski senzori kao mogući za zagađenje uljem otkrivanje i praćenje naftnih mrlja [7].



Slika 15. Izljev nafte u Meksičkom zaljevu

U sljedećem poglavlju detaljnije će se objasniti izljev nafte u Meksičkom zaljevu. Cilj ovog primjera iz prakse je skrenuti pažnju na onečišćenje okoliša ukoliko se ne pridržava svih mjera sigurnosti.

6. PRIMJER IZ PRAKSE – IZLJEV NAFTE U MEKSIČKOM ZALJEVU

Izlijevanje nafte koje je nastalo eksplozijom Deepwater Horizon platforme poduzeća Macondo u Meksički zaljev bila je razorna katastrofa. Eksplozija je zapravo nastala na bušilici za bušenje nafte na dnu zaljeva.

Navedeno izlijevanje nafte započelo je 20.4 2010. Gotovo tri mjeseca je curila nafta na dnu mora u Meksičkom zaljevu. Iscurilo je više od 4.5 milijuna litara sirove nafte i onečistilo more te sedam tisuća kilometara obale. Dim i nepovoljni vremenski uvjeti su onemogućili obalnoj straži evakuaciju posade i traganje za nestalim osobama.

„Raspadom platforme započelo je masovno izlijevanje nafte po zaljevu. Nekoliko dana nakon eksplozije, obalna straža je zabilježila novo curenje nafte pri čemu je za manje od dva tjedna mrlja dosegla obalu nekoliko američkih saveznih država, pri čemu je izlijevanje u more bilo

oko 5 tisuća barela nafte na dan te se taj broj kasnije iz dana u dan povećavao. Eksplozija uzrokovana slučajnim paljenjem plina metana pod visokim pritiskom, rezultiralo je nizom događaja koji su na kraju uzrokovali potonuće naftnih instalacija i uzrokovalo istjecanje nafte iz cijevi otprilike 5 000 metara ispod vodene površine. Ova katastrofa je pogodila najbližu saveznu državu Louisianu pri čemu se havarija meksičkog zaljeva proglasila najvećom ekološkom katastrofom američke povijesti.“ [14]

Došlo je do strašnih posljedica koje uključuju onečišćenje vode, zraka pa čak i životinjskog svijeta te je stvorilo najveći problem za lokalno gospodarstvo. Implikacije ovog izlivanja bile su šire od pukog utjecaja na okoliš. Izlivanje je također pridonijelo zdravstvenim, ekonomskim i političkim posljedicama. Posljedice po zdravlje bile su kratkoročne i dugoročne posljedice u kojima su kratkoročni učinci uzrokovali preko 143 zdravstvenih slučajeva povezanih s izlivanjem, a dugoročni učinci izlaganja mogu se javiti i nakon 5 godina na pogođenim područjima. Procjenjuje se da je oko 300 000 tona nafte ispušteno u meksički zaljev[14].

Radi velike otpornosti tereta, izlivena nafta se zapravo zadržavala na površini mora dulje vrijeme. Prvo je zahvatila i onečistila obalu Galicije te se širila prema Biskajskom zaljevu pa potom zahvatila Španjolsku sjevernu obalu. Kada se protok konačno zaustavio 15. srpnja 2010., procijenjeno je da je oko 171 milijuna litara nafte iscurilo u Meksički zaljev. Od navedene katastrofe provedena je velika količina istraživanja koja pokriva mnogo različitih aspekata izlivanja nafte, uključujući, učinak površinskih raspršivača, mikrobnu aktivnost u Meksičkom zaljevu, onečišćenje vode, oštećenje morske obale te transport ili raspršivanje izlivena nafte. Istraživanje različitih vrsta transporta i disperzije nafte posebno je bitno jer je to početni aspekt svakog događaja izlivanja nafte[14].

„Posljedica navedene katastrofe uključivala je tragičan gubitak života mnogih radnika te velike štete zdravlju mnogih stanovnika zaljevske obale i ekološku i ekonomsku katastrofu koja se osjeća i danas. Na površinu je postavljeno otprilike dvadeset tona disperziva kako bi razdvojili čestice nafte, olakšali bio razgradnju nafte te smanjili utjecaj na onečišćenje obale. Otprilike 17% nafte zarobljeno je u podzemlju zaljeva tijekom izlivanja.“ [14]

Otprilike 88 500 kvadratnih milja voda bilo je zatvoreno za komercijalni i rekreacijski ribolov. Vjetrovi i valovi mrlje nafte s vremenom stvaraju kuglice katrana u obliku malih, tvrdih kuglica koje mogu biti postojane u morskom okruženju i putovati na vrlo velike udaljenosti [14].



Slika 16. Izljev nafte [8]

Sljedeća fotografija prikazuje čovjeka kako drži vrećicu morske vode. Na slici se može vidjeti kolika je zapravo količina pomiješana s morskom vodom.



Slika 17. Mješavina ulja i vode [8]

7. ZAKLJUČAK

S obzirom da je more česta prometnica trebalo bi biti što više na oprezu kada je u pitanju ulje i prijevoz nafte. Izlivanje nafte u more bi trebalo svesti na minimum.

Može se zaključiti da ugljikovodični spojevi veoma loše utječu na cijeli eko sustav. Osim mora, u opasnosti su i biljke i životinje kojima je to stanište.

U radu su opisane vrste ulja kroz poglavlje koje teorijski govori o vrstama ulja te načinima kako ona dospiju u morsku vodu. Bilo je važno opisati vrste ulja kako bi se dalje kroz rad mogle promatrati kemijske reakcije s uljem i morskom vodom.

Fizikalna svojstva nafte koji su opisani u radu su bili gustoća, viskoznost te toplinska svojstva. Navedena svojstva detaljno su opisana uz načine mjerenja te instrumente kojima se mjere navedena svojstva. Svojstva se mjere od strane regulatornih tijela o kojemu je govorilo sljedeće poglavlje.

Važno poglavlje za shvaćanje djelovanja morske vode u kontaktu s uljem je nadziranje ulja u vodi. Ovo poglavlje je govorilo o regulatornim tijelima te standardima i smjernica u kontroliranju izljeva ulja u morsku vodu. Kroz ovo poglavlje može se zaključiti da je u današnje vrijeme izjev ulja u morsku vodu strogo kontrolirano kako bi se spriječile sve moguće katastrofe i zagađenja koja mogu negativno utjecati na biljni i životinjski svijet čije su stanište mora i oceani.

Kao što je navedeno u prijašnjim poglavljima, cilj ovog rada je između ostalog bilo i shvatiti problematiku izlivanja ulja u morsku vodu. Upravo iz tog razloga uzeti su primjeri iz prošlosti gdje je zbog manjka kontrole i nepažnje došlo do katastrofa koje su onečistile prirodu.

S obzirom na to da je pomorski promet zastupljen u velikoj mjeri u današnje doba valja ga i ozbiljno promatrati te ga provoditi na pravilan način, koji je reguliran raznim zakonima. Zakoni u pomorskom prometu također su spomenuti u ovom završnom radu kako bi se shvatilo na što se sve treba obratiti pažnju tijekom njegovog provođenja.

Kroz primjere u radu se dalo vidjeti kakve sve štete može napraviti ulje u moru. S obzirom da je ulje teško razgradivo u morskoj vodi trebalo bi raditi što više analiza i mjerenja kako bi se spriječilo bilo kakvo onečišćenje. Primjer izljeva nafte u meksičkom zaljevu koji je opisan kroz rad daje primjer katastrofe koja se može dogoditi prilikom reakcije miješanja ulja i morske vode.

LITERATURA

1. Dobrinić J. (2001). Onečićenje mora uljima i elementima u tragovima. Rijeka
2. Arjay Engineering Ltd. (2014). A Guide to Oil in Water Monitoring for Environmental Compliance
3. Haskić Đ. (2019). Decentralizirani sustavi odvodnje. Rijeka
4. https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/1.PREDAVANJE_-_Nafta%2C2.Sastav%2C3.Svojstva_%28ZOPN-2012-2013%29.pdf , posjećeno 25.6.2021.
5. <https://response.restoration.noaa.gov/oil-and-chemical-spills/oil-spills/how-oil-spills-affect-fish-and-whales.html> , posjećeno 25.6.2021.
6. [Watershed-Based National Pollutant Discharge Elimination System \(NPDES\) Permitting Implementation Guidance \(epa.gov\)](#) , posjećeno 27.6.2021.
7. Bezanovska E., Otremba Z. (2020). Seawater Fluorescence Near Oil Occurrence.
8. <https://hr.legaltechnique.org/articles/ekologiya/razliv-nefti-v-meksikanskom-zalive-prodolzhaetsya-bull-novosti-v-fotografijah.html> , posjećeno 29.6.2021.
9. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=42761> , posjećeno 22.6.2021.
10. <https://www.airbestpractices.com/technology/air-treatment2/lubricant-chemistry-and-oilwater-separator-performance> , posjećeno 29.6.2021.
11. https://www.periodni.com/enig/gravimetrijske_metode_analize.html , posjećeno 30.6.2021.
12. <https://www.raytecd.com/blog/identifying-zone-0-zone-1-and-zone-2-hazardous-areas/> , posjećeno 30.6.2021.
13. Offshore standards. (2017). Safety principles and arrangements
14. Liščinski K. (2020). Onečišćenje morskog ekosustava pri transportu nafte. Zagreb
15. Maršal D. (2017). Naftni procesi i proizvodi. Karlovac
16. <https://www.g2labor.com/proizvod/piknometar-sa-termometrom/> , posjećeno 1.7.2021.
17. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=64830> , posjećeno 1.7.2021.
18. <https://wiki.anton-paar.com/hr-hr/motorno-ulje/> , posjećeno 2.7.2021.
19. <https://www.pinterest.com/pin/50524827047362562/> , posjećeno 3.7.2021.
20. <http://eskola.chem.pmf.hr/odgovori/odgovor.php3?sif=1741> , posjećeno 3.7.2021.
21. Seawater Fluorescence Near Oil Occurance

22. <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/fd4e4aca-de35-49a7-9436-638df9b1c154/cikloalkani.html> , posjećeno 10.9.2021.