

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Одеська морська академія»
Навчально-науковий інститут інженерії
Кафедра безпеки життєдіяльності та захисту довкілля

ДИПЛОМНА РОБОТА МАГІСТРА

на тему:

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФІЛЬТРАЦІЇ СУДНОВИХ НАФТОВІСНИХ ВОД

Курсанта: Іонченко Дмитра Кириловича

Керівник: к-т техн. наук, проф. Колегаєв М.О.

Нормоконтроль

к. т. н., доц. Парменова Д.Г.

Роботу заслухано на засіданні кафедри безпеки життєдіяльності та захисту довкілля. Рекомендовано до захисту в ЕК, протокол № 9 від 15 грудня 2025 р.
Завідувач кафедри БЖтаЗД к-т техн. наук, доцент Д. Г. Парменова

Роботу заслухано на засіданні кафедри суднових енергетичних установок. Рекомендовано до захисту в ЕК, протокол № 9 від 17.12 2025 р.
Завідувач кафедри СЕУ,
д-р техн. наук, професор С.В. Сагін

(підпис)

Рецензент (зовнішній)

А. Шейбанов 19.12.25

(підпис, вчене звання, ПІБ, дата)

Рецензент (внутрішній)

М.В. Міусов
9.Т.н., проф.

(підпис, вчене звання, ПІБ, дата)

Одеса – 2025

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Одеська морська академія»
Навчально-науковий інститут інженерії
Кафедра безпеки життєдіяльності та захисту довкілля

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач випускової кафедри



д-р техн.н., проф. Сагін С.В.

«10» 09 202_ р.

ЗАВДАННЯ

на виконання дипломної роботи магістра

Курсант ННІ Іонченко Дмитро Кирилович

1. Тема дипломної роботи: Підвищення ефективності фільтрації суднових нафтовмісних вод

Затверджена наказом ректора НУ ОМА № 1414 від 24 листопада 2025 р.

2. Об'єкт дослідження: процеси очищення вод, що містять нафту

3. Предмет дослідження: способи підвищення ефективності видалення нафти із лляльних вод

4. Обсяг пояснювальної записки: не менш ніж 75 сторінок.

5. Структура пояснювальної записки дипломної роботи:

Вступ, Реферат, Зміст, Перелік скорочень, Чотири розділи основної частини:

Огляд впливу лляльних вод на навколишнє середовище,

Загальна методика наукового дослідження,

Аналіз методів підвищення ефективності видалення нафти,

Підвищення ефективності очищення нафтовмісних суднових стічних вод за допомогою використання нетканих матеріалів в коалесцентних сепараторах, Висновки, Список використаних джерел

6. Зміст основної частини пояснювальної записки (перелік питань, що підлягають розробці):

Огляд методів очищення нафтовмісних вод,

Аналіз методів підвищення ефективності видалення нафти,

Підвищення ефективності очищення нафтовмісних суднових стічних вод за допомогою використання нетканих матеріалів.

7. Перелік графічного матеріалу: Актуальність та мета, Технологічна карта, Нормативні вимоги, Екологічні наслідки, Принципова схема сепаратора та його робота, Порівняння методів очищення за залишковою концентрацією, їх позитивні та негативні сторони, Характеристика нетканих матеріалів, Використання нетканих матеріалів для покращення коалесцентного сепаратора, щоб забезпечити нормативні вимоги на судах.

РЕФЕРАТ

Дипломна робота магістра на тему «Підвищення ефективності фільтрації судових нафтовмісних вод»: 80 с., 14 рис., 3 табл., 77 джерел, 12 слайдів презентаційного матеріалу.

Наукове дослідження присвячене вирішенню актуальної проблеми – забруднення навколишнього середовища, спричиненого вмістом нафтовмісних частинок у судових лляльних водах. Це вирішується шляхом підвищення ефективності очищення лляльних вод відповідно до екологічних вимог MARPOL 73/78 та ІМО, зокрема через удосконалення коалесцентних систем фільтрації з використанням нетканих волокнистих матеріалів.

У роботі обґрунтовано необхідність модернізації існуючих систем очищення, проаналізовано механізми формування нафтових вод у лляльних водах, проведено порівняльний аналіз різних методів очищення та визначено їхні недоліки. На підставі цього сформульовано гіпотезу про те, що застосування нетканих матеріалів у коалесцентних фільтрах здатне забезпечити покращення процесу коалесценції та стабільну ефективність видалення нафтопродуктів до рівня ≤ 15 ppm.

Підтверджено наукове положення про те, що неткані матеріали є ефективною основою для модернізації коалесцентних сепараторів, оскільки ця модернізація забезпечує інтенсивне злиття нафтових крапель та їх подальше вилучення з води.

Результати дослідження мають практичну цінність для судовласників і розробників систем очищення: вони дозволяють оптимізувати роботу сепараторів, зменшити екологічні ризики та забезпечити відповідність вимогам MARPOL без значних конструктивних змін обладнання.

ЛЛЯЛЬНІ ВОДИ, НАФТОПРОДУКТИ, КОАЛЕСЦЕНЦІЯ, КОАЛЕСЦЕНТНИЙ СЕПАРАТОР, ФІЛЬТРАЦІЯ, НЕТКАНІ МАТЕРІАЛИ, ЕФЕКТИВНІСТЬ ОЧИЩЕННЯ, ЕКОЛОГІЧНІ НОРМИ MARPOL, ІМО

ABSTRACT

Master's Thesis titled: "Enhancing the Efficiency of Shipboard Oily Water Filtration" comprises 80 pages, 14 figures, 3 tables, 77 references, 12 presentation slides.

The scientific research is devoted to solving an urgent problem – environmental pollution caused by oil-containing particles in ship bilge water. This will be achieved by improving the efficiency of bilge water treatment in accordance with the environmental requirements of MARPOL 73/78 and IMO, in particular through the improvement of coalescent filtration systems using non-woven fibrous materials.

The paper substantiates the need to modernise existing treatment systems, analyses the mechanisms of oil formation in bilge water, conducts a comparative analysis of various treatment methods and identifies their shortcomings. Based on this, a hypothesis is formulated that the use of nonwoven materials in coalescent filters can improve the coalescence process and ensure stable efficiency of oil product removal to a level of ≤ 15 ppm.

The scientific position that non-woven materials are an effective basis for the modernisation of coalescent separators has been confirmed, since this modernisation ensures the intensive coalescence of oil droplets and their subsequent removal from water.

The results of the study are of practical value to ship owners and purification system developers: they allow optimising the operation of separators, reducing environmental risks and ensuring compliance with MARPOL requirements without significant design changes to the equipment.

OIL WATER, OIL PRODUCTS, COALESCENCE, COALESCENT SEPARATOR, FILTRATION, NON-WOVEN MATERIALS, CLEANING EFFICIENCY, MARPOL ENVIRONMENTAL STANDARDS, IMO

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ, АБРЕВІАТУР І ТЕРМІНІВ | 8 |
| ВСТУП..... | 10 |
| 1.1 Походження та формування нафтовмісних лляльних вод | 12 |
| 1.2 Екологічні наслідки потрапляння нафти у навколишнє середовище | 14 |
| 1.3 Нормативні вимоги до очищення лляльних вод відповідно MARPOL | 17 |
| 1.4 Необхідність удосконалення систем очищення на судах | 19 |
| 1.5 Висновки за розділом 1 | 22 |
| РОЗДІЛ 2 ЗАГАЛЬНА МЕТОДИКА НАУКОВОГО ДОСЛІДЖЕННЯ | 24 |
| 2.1 Процес наукового пізнання | 24 |
| 2.2 Методологічні принципи наукових досліджень | 25 |
| 2.3 Обґрунтування мети і завдань дослідження | 26 |
| 2.4 Висновки за розділом 2 | 26 |
| РОЗДІЛ 3 ОГЛЯД ОСНОВНИХ МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ НАФТОВМІСНИХ ВОД | 28 |
| 3.1 Основні принципи роботи сепаратора | 28 |
| 3.2 Механізм утворення нафтопродуктів в лляльних водах | 31 |
| 3.3 Методи очищення..... | 34 |
| 3.3.1 Фізичні методи..... | 35 |
| 3.3.2 Хімічні методи | 38 |
| 3.3.3 Методи деемульгування..... | 40 |
| 3.3.4 Біологічний метод..... | 43 |
| 3.3.6 Механічний метод | 51 |
| 3.4 Порівняльний аналіз існуючих технологій очищення..... | 53 |
| 3.5 Висновки до розділу 3..... | 56 |
| РОЗДІЛ 4 КОАЛЕСЦЕНТНА ФІЛЬТРАЦІЯ СУДНОВИХ ЛЛЯЛЬНИХ ВОД..... | 58 |
| 4.1 Загальна характеристика коалесцентного сепаратора/ коалесценції..... | 58 |
| 4.2 Властивості та особливості нетканих матеріалів..... | 60 |
| 4.3 Доцільність використання методу з нетканим матеріалом..... | 63 |
| 4.3.1 Визначення ефективності очищення в порівнянні з іншими..... | 64 |
| 4.3.2 Екологічні показники очищення..... | 66 |

| | |
|---|----|
| | 7 |
| 4.4 Теоретичне підтвердження отриманих результатів..... | 67 |
| 4.5 Висновки до розділу 4..... | 68 |
| ВИСНОВКИ..... | 70 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 72 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ, АБРЕВІАТУР І ТЕРМІНІВ

- ІМО (International Maritime Organization) – Міжнародна морська організація;
- MARPOL 73/78 – Міжнародна конвенція із запобігання забрудненню з суден 1973 року з Протоколом 1978 року;
- MARPOL Annex I – Додаток I Конвенції MARPOL, що регламентує запобігання забрудненню нафтою;
- МЕРС (Marine Environment Protection Committee) – Комітет із захисту морського середовища ІМО;
- МЕРС.107(49) – Резолюція ІМО «Revised Guidelines and Specifications for Pollution Prevention Equipment for Machinery Space Bilges of Ships»;
- МЕРС.60(33) – попередня редакція технічних специфікацій ІМО щодо обладнання очищення лляльних вод;
- OWS (Oily Water Separator) – судновий сепаратор нафтоводяної суміші;
- ОСМ (Oil Content Meter) – прилад безперервного контролю вмісту нафтопродуктів у воді;
- PSC (Port State Control) – портовий державний контроль;
- GT (Gross Tonnage) – валова місткість судна;
- GS (Gravity Separation) – гравітаційне розділення нафтовмісних вод;
- DAF (Dissolved Air Flotation) – флотація розчиненим повітрям;
- NB (Nanobubbles) – нанобульбашки газу у флотаційних системах;
- ЕТ (Electrochemical Technologies) – електрохімічні технології очищення води;
- ЕО (Electrochemical Oxidation) – електрохімічне окиснення;
- ЕІО (Indirect Electrochemical Oxidation) – непряме електрохімічне окиснення;
- РАС (Poly Aluminium Chloride) – полі(хлорид алюмінію), неорганічний коагулянт;
- ЕПС (Extracellular Polymeric Substances) – позаклітинні полімерні речовини;
- НВ – нафтовмісні води;
- ПАР – поверхнево-активні речовини;

ГДК – гранично допустима концентрація;

ГДС – гранично допустимий скид.

Одиниці вимірювання та символи

ppm (parts per million) – частин на мільйон;

мг/л – міліграм на літр;

г/см³ – грам на кубічний сантиметр;

мкм – мікромметр;

pH – водневий показник середовища;

≤ 15 ppm – нормативний граничний вміст нафтопродуктів.

ВСТУП

Міжнародна морська організація (ІМО) встановлює все більш жорсткі вимоги щодо запобігання забрудненню морського середовища нафтопродуктами, що регламентується положеннями Конвенції MARPOL 73/78. Одним із ключових аспектів екологічної безпеки судноплавства є контроль за скиданням лляльних вод, які містять нафту, мастила, залишки мийних засобів та інші техногенні домішки. Негативний вплив таких вод проявляється у токсичності для морських організмів, руйнуванні екосистем та накопиченні забруднювачів у ланцюгах живлення.

Вміст нафти у морському середовищі щороку збільшується як унаслідок аварійних ситуацій, так і під час звичайної експлуатації флоту. За оцінками дослідників, до Світового океану надходить близько 2 млн. т нафтопродуктів на рік, значна частина яких пов'язана з діяльністю суден. Незважаючи на те, що MARPOL обмежує допустимий рівень скидання до 15 ppm, практичні дослідження свідчать про те, що існуючі системи очищення не завжди здатні забезпечити стабільне досягнення цього показника. Це пов'язано зі складністю складу лляльних вод, у яких присутні дрібнодисперсні емульсії, стійкі до гравітаційного та механічного розділення.

Традиційні технології очищення – відстоювання, сепарація, центрифугування, фільтрація та фізико-хімічні методи – мають низку обмежень, серед яких нестабільність ефективності, залежність від умов експлуатації, чутливість до змін складу стічної суміші та низька здатність до вилучення дрібних крапель нафти розміром менше 20–30 мкм. У зв'язку з цим актуальним є пошук технологій, здатних забезпечити стабільне очищення лляльних вод до нормативних вимог в умовах мінливих експлуатаційних режимів судна.

Одним із перспективних напрямів є коалесцентна фільтрація, заснована на злитті дрібних нафтових крапель у більші агломерати, які легко відокремлюються в сепараторі. Наукові публікації підтверджують, що ефективність коалесцентного

процесу визначається насамперед властивостями фільтраційного матеріалу: його пористістю, морфологією волокон, гідрофобністю та стійкістю до агресивного морського середовища. Проте у більшості існуючих фільтрувальних елементів спостерігаються проблеми швидкого засмічення, нерівномірного розподілу потоку та недостатньої здатності до коалесценції дрібнодисперсованої фази, що обумовлює необхідність їх удосконалення.

У дослідженні приділено увагу аналізу процесів утворення нафтовмісних лляльних вод, вивченню сучасних методів їх очищення та визначенню переваг коалесцентної фільтрації. Особливий акцент зроблено на структурних характеристиках фільтраційного матеріалу, які визначають ефективність злиття та відокремлення нафтових крапель. Дослідження спрямоване на підвищення результативності коалесцентних систем та адаптацію їх до реальних умов експлуатації на судах.

Основною метою цього дипломного дослідження є підвищення ефективності очищення судових нафтовмісних лляльних вод шляхом удосконалення коалесцентної фільтрації та оптимізації властивостей фільтраційних елементів.

Для досягнення поставленої мети сформульовано такі завдання:

- Провести аналіз існуючих методів очищення судових лляльних вод та визначити недоліки;
- Дослідити властивості нетканих матеріалів, придатних для застосування у коалесцентних фільтрах;
- Обґрунтувати можливість інтеграції обраного матеріалу в конструкцію існуючих сепараторів;
- Здійснити порівняльний аналіз ефективності запропонованої технології з іншими методами очищення;
- Оцінити екологічну та експлуатаційну доцільність впровадження запропонованого технічного рішення.

РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ПРОБЛЕМИ ЗАПОБІГАННЯ НЕГАТИВНОМУ ВПЛИВУ НАФТОВОГО ЗАБРУДНЕННЯ НА НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ

1.1 Походження та формування нафтовмісних лляльних вод

Лляльні води формуються внаслідок накопичення у лляльних відсіках машинного відділення суміші різних рідин, що виникають під час експлуатації суднових технічних систем. До їх основних джерел належать протікання технологічних трубопроводів, витоки дизельного палива та мастильних матеріалів, промивання фільтрів, вода після очистки обладнання, а також забруднення, що надходять під час вбирання машинного відділення (рис 1.1). Внаслідок інтенсивної роботи механізмів, вібрацій та присутності поверхнево-активних речовин утворюється стійка емульсія, що значно ускладнює процеси її подальшого розділення та очищення.



Рисунок 1.1 – Скидання лляльних вод

Фізичні параметри емульсії «вода в нафтопродуктах» показують, що нафтовими фракціями верхнього шару лляльних вод є дизельне паливо та відпрацьовані нафтові масла. Ці нафтопродукти після їх відділення зі складу лляльних вод не можуть використовуватися за прямим призначенням внаслідок зміни своїх фізичних властивостей, але цілком можуть бути піддані раціональній утилізації, наприклад регенерації. Таким чином, лляльні води є вторинною сировиною, що ще зберігає корисні хімічні та фізичні властивості після того, як

вони послужили початковій меті, і мають підлягати раціональній утилізації. Наведені дані свідчать і про те, що концентрація забруднюючих речовин навіть у лляльних водах, що пройшли механічну обробку, перевищує ГДК. Це підтверджує вимогу щодо перегляду методів їхнього очищення як нафтовмісних та встановлення для скидання цих вод із суден затвердженого гранично допустимого скидання (ГДС) та гранично допустимих концентрацій забруднюючих речовин, що містяться в них (ГДК).[1]

На відокремлення емульсії від трюмної води впливає кілька факторів, таких як:

1. Щільність: оскільки вода має більшу щільність, ніж у тієї нафти, вона має тенденцію підвищуватися;

2. Різниця густини: морська вода має більшу щільність, ніж прісна. Таким чином, використовуючи морську воду, ми можемо збільшити швидкість відокремлення;

3. В'язкість Continues Fluid: відомо, що менш щільна рідина з меншою в'язкістю дає кращі умови для руху нафти до поверхні, ніж щільна рідина з більшою в'язкістю. Тут в'язкість прісної води менша, ніж у морської;

4. Температура: температура відіграє життєво важливу роль. Це важливий фактор, що впливає як на густину, так і на в'язкість. Коли температура низька, серед частинок рідини, що обмежують розділення, в'язкість вища;

5. Розмір частинок: відокремлення нафти від води прямо пропорційне розміру нафтових частинок.[2]

Морське середовище є складним поєднанням взаємопов'язаних живих та неживих частин. Пелагічна зона або відкритий океан і бентосна зона або дно океану є основними частинами морських екосистем.

Екологи, що досліджують функціонування Світового океану, виділяють кілька ключових механізмів, через які морські екосистеми впливають на життєдіяльність усієї планети через: [3]

1. Цикл поживних речовин, який допомагає підтримувати сталий розвиток екосистеми та підтримки існування багатьох організмів цієї екосистеми; [4]

2. Забезпечення середовища для життя океаном, що створює унікальне середовище для мільйонів видів, забезпечуючи умови, без яких існування морського біорізноманіття було б просто неможливим; [5]

3. Морські екосистеми, які виконують критичну кліматорегулюючу функцію, забезпечуючи поглинання атмосферного вуглецю та стабілізацію глобального температурного режиму й гідродинамічних процесів; [6]

4. Економічне значення морських екосистем, яке полягає у забезпеченні господарської діяльності через постачання біоресурсів, а також у формуванні бази для розвитку судноплавства, міжнародної торгівлі та туризму. [7]

1.2 Екологічні наслідки потрапляння нафти у навколишнє середовище

Регламент, встановлений Міжнародною морською організацією (ІМО), приділяє значну увагу вмісту нафточастинок у трюмній воді, що скидається в море. Міжнародна конвенція з запобігання забрудненню з суден (MARPOL 73/78) встановила максимальну межу 15 мг/л для вмісту нафти у стічних водах, які слід скидати в море. За даними US EPA (2008), пасажирські судна виробляють найбільшу кількість трюмної води з величезною різницею порівняно з іншими типами суден. Це пов'язано з їхньою складнішою конструкцією та підтримкою натовпів пасажирів [8].

По-перше, для вологих насипних перевезень приблизно чверть вантажів, що транспортуються морем, переважно складається з сирової нафти [9]. Нафта транспортується з точки видобутку до покупців за допомогою нафтових танкерів. Більшість сирової нафти переміщується з найзначнішого нафтовидобувного регіону – Близького Сходу – до домінуючих імпортерів, таких як Європейський Союз, Японія та Сполучені Штати Америки. Окрім цього, Північна Америка імпортує нафту з Карибського басейну та Західної Америки, а Західна та Північна Африка експортують свої нафти до Європи [9].

Далі найбільша група з цих трьох класифікацій – це сухі навалки, де понад 50% усіх завантажених вантажів обробляють балкери, а 16 і 30% – контейнери та танкери відповідно. Контейнери використовуються для транспортування великого переліку різноманітних твердих речовин. Загалом існує п'ять основних важливих вантажів: вугілля, зерно, залізна руда, боксит і фосфати, де залізна руда та вугілля є двома товарами, що транспортуються найчастіше [9].

Функціонування лінійного судноплавства забезпечується систематичним транспортуванням контейнерних вантажів згідно зі встановленим розкладом рейсів. Хоча судноплавство є каталізатором світової економіки, значне зростання обсягів морських перевезень неминуче сприяло зростанню рівня забруднення океану у ХХ столітті [10].

Потрапляння нафти у морське середовище спричиняє значний негативний вплив (див. рис. 1.1) на морську біоту, особливо на організми, що мешкають поблизу поверхні, де концентрації забруднювача є найвищими. Контакт з нафтопродуктами викликає в морських тварин широкий спектр негативних реакцій – від подразнення шкіри до порушення роботи репродуктивної системи та загальної фізіологічної дисфункції [11].

Багато видів не здатні витримати гострий вплив розливу нафти, тоді як інші зазнають довготривалих хронічних наслідків [12].

Рибні популяції також сильно вразливі: нафтяний шар, що осідає на зябрах, погіршує дихальні процеси, а забруднення плавників порушує рухову активність, впливаючи на загальну життєздатність організмів. Аналогічним чином черепахи зазнають критичного ризику під час контакту з нафтою, особливо в період розмноження. Нафтове забруднення травної системи самок спричиняє розлади репродуктивного циклу та пригнічує процес відкладання яєць, що в перспективі призводить до деградації чисельності популяцій [13].

Не менш уразливими є інші організми – краби, креветки та інші донні мешканці, які стають жертвами руйнування природних біотопів. Нафтозабруднення призводить до деградації екосистем, зміни структури угруповань та зменшення біорізноманіття [14].

Птахи також схильні до забруднення нафтою у різних аспектах, як і інші істоти, і часто закінчується словом *смертельний ефект*. Забруднення кормової бази нафтопродуктами спричиняє розлади живлення у птахів, що супроводжується втратою маси тіла та загальною деградацією організму. Коли птахи піддаються впливу забруднення нафтою, нафтопродукти на пір'ї ускладнює політ, плавання та полювання. Нафтопродукти на очах, шкірі та дихальних шляхах органів спричиняє серйозні гострі, загрозливі для життя проблеми і хронічні довготривалі проблеми [15].

Багато досліджень підтвердили, що людина також схильна до прямого впливу нафти. Тяжкість залежить від інтенсивності та тривалості експозиції. Розливи нафти спричиняють шкідливі гази у докільлі. Ці отруйні гази, які вдихають, впливають на легені – ефекти варіюються від легкого подразнення до сильних неврологічних, серцево-судинних ефектів [16]. Вживання риби, забрудненої нафтою, також зрештою призводить до схожих ефектів. Окрім ризику для здоров'я, лікування регіону, забрудненого нафтою, відновлення та реабілітація пов'язані з величезними економічними втратами. Крім того, індустрія, на яку покладається туризм, суттєво зазнає втрат через розливи нафти [17].

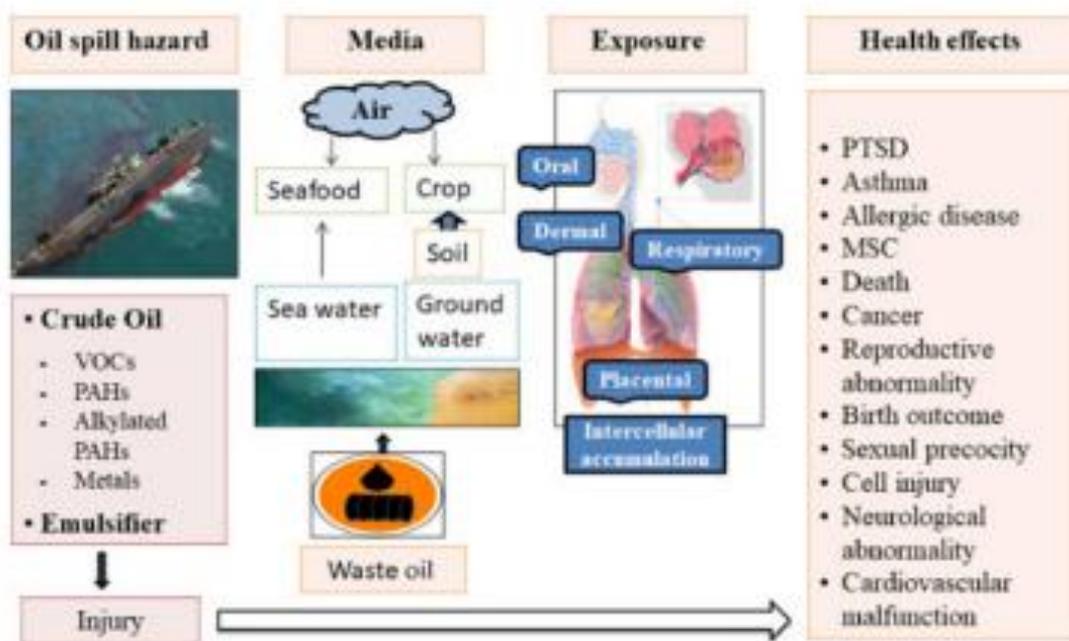


Рисунок 1.2 – Вплив забруднення нафтою [2].

1.3 Нормативні вимоги до очищення лляльних вод відповідно MARPOL

Проблема запобігання нафтовому забрудненню морського середовища посідає значне місце в сучасній системі міжнародного морського екологічного права, оскільки нафта та нафтопродукти залишаються одним із найбільш небезпечних та поширених забруднювачів Світового океану. Масштаби морського транспортування нафти – близько 2,9 млрд тонн щороку – зумовлюють не лише високі ризики аварійних розливів, але й постійні загрози операційних скидів, серед яких особливо критичним є скидання лляльних вод машинних відділень. Саме тому нормативні вимоги MARPOL та технічні стандарти ІМО щодо очищення таких вод становлять фундамент міжнародної системи охорони морського довкілля.

Міжнародна конвенція щодо запобігання забрудненню з суден (MARPOL) у Додатку I сформувала комплексну регуляторну основу контролю нафтового забруднення. Вона поєднує конструктивні вимоги до суден, технологічні стандарти, обмеження на експлуатаційні операції та процедури моніторингу. Зокрема, введення з 1983 року обов'язкових роздільних баластних танків для нових танкерів та перехід до конструкції з подвійним корпусом для танкерів, побудованих після 1996 року, значно зменшили ризик потрапляння нафти у морське середовище унаслідок, як штатних технологічних операцій, так і аварійних ситуацій. Одночасно MARPOL [18] суттєво обмежила операційні джерела забруднення, зокрема шляхом регламентації скидання лляльних вод, що зазвичай містять емульсію нафти та інших вуглеводневих домішок.

Ключовим елементом цього регулювання стало встановлення суворого нормативу щодо максимально допустимого вмісту нафтопродуктів у лляльних водах, що підлягають скиданню за борт, – не більше ніж 15 ppm. Дотримання цього нормативу є обов'язковим і забезпечується шляхом встановлення установок очищення лляльних вод, оснащених системами безперервного вимірювання вмісту нафти (Oil Content Meter) та автоматичного блокування скиду в разі перевищення нормативу. Такі системи мають працювати у режимі постійного контролю та забезпечувати реєстрацію операцій у Oil Record Book, що слугує основою для

інспекцій Портового державного контролю (PSC) і внутрішнього аудиту судновласника. Сукупність цих вимог стала визначальним чинником значного, підтверженого статистично, зниження операційного нафтового забруднення за останні десятиліття.

З метою деталізації технічних вимог до обладнання MARPOL передбачає ухвалення спеціальних керівних документів ІМО. Саме з цих позицій було прийнято Резолюцію МЕРС.107(49) [19] від 18 липня 2003 року, яка замінила попередні Специфікації МЕРС.60(33) [20] та стала сучасним еталоном для проектування, виготовлення, випробування та сертифікації обладнання для очищення лляльних вод машинних відділень. Резолюція була прийнята з огляду на суттєвий технологічний прогрес у галузі очисного обладнання та зміни до Додатка I MARPOL, що набули чинності у 1993 році й значно посилили експлуатаційні вимоги до роботи з нафтовмісними стоками.

МЕРС.107(49) містить комплекс специфікацій, які деталізують вимоги MARPOL до обладнання для очищення лляльних вод машинних відділень. Відповідно до резолюції, держави-члени ІМО запрошуються забезпечити, щоб нове обладнання, встановлене на борту після 1 січня 2005 року, відповідало саме цим вимогам.

Надзвичайно важливим положенням резолюції є вимога щодо обов'язковості **Certificate of Type Approval**, який підтверджує відповідність установки для очищення лляльних вод усім технічним критеріям. Резолюція прямо закликає держави визнавати сертифікати, видані іншими урядами, як рівноцінні власним, що сприяє усуненню технічних бар'єрів та підвищує уніфікованість світової системи екологічної безпеки в судноплавстві. Додатково Секретаріату ІМО доручено вести та щорічно оновлювати міжнародний перелік обладнання, схваленого відповідно до МЕРС.107(49), що забезпечує прозорість і доступність інформації для судновласників, класифікаційних товариств та контролюючих органів.

Саме у межах МЕРС.107(49) були вперше системно визначені розширені методики випробування установок для очищення лляльних вод з імітацією

реальних умов експлуатації: наявність стабільних емульсій, змінної концентрації нафти, домішок поверхнево-активних речовин, варіативного навантаження та динамічних гідравлічних режимів. Такі методики стали критично важливими для гарантування реальної, а не декларативної ефективності обладнання. Резолюція також визначила вимоги до інтегрованих систем автоматичного блокування скиду, що унеможливають викид води, яка не відповідає нормативу 15 ppm, у будь-яких експлуатаційних ситуаціях. Саме це забезпечило фундаментальну надійність сучасних систем очищення лляльних вод і мінімізувало можливості маніпуляцій або ненавмисних порушень правил MARPOL.

Системна дія MARPOL Додаток I і резолюції MEPC.107(49) спричинила істотне та довготривале зниження як аварійних, так і операційних нафтових забруднень. Комплексність підходу – від конструктивної безпеки суден і експлуатаційних нормативів до технічних стандартів очисного обладнання та міжнародної системи сертифікації – формує одну з найефективніших екологічних регуляторних систем сучасності. Її подальше вдосконалення відповідає викликам, пов'язаним зі зростанням інтенсивності морських перевезень, ускладненням суднових технічних систем та глобальною тенденцією до підвищення екологічних стандартів.

1.4 Необхідність удосконалення систем очищення на судах

Проблема очищення лляльних вод на сучасних судах набуває особливої актуальності у глобальній екології, посилення міжнародних вимог та збільшення технічної складності суднових систем. Хоча норматив MARPOL Додаток I, що обмежує вміст нафти у стічних водах до 15 ppm, уже тривалий час є базовим міжнародним стандартом, практика експлуатації суден свідчить, що досягнення стабільних показників очищення та запобігання забрудненню морського середовища залишається складним технічним завданням. Це пояснюється як фізико-хімічними особливостями лляльних вод, так і обмеженнями існуючих технологічних рішень.

Ляльні води є складним багатокомпонентним середовищем, у якому нафтопродукти взаємодіють із мастилами, гідравлічними рідинами, емульсіями, частками корозії, мінералами та залишками миючих засобів. Численні дослідження підтверджують, що приблизно 30–50 % нафтовмісних ляльних вод перебувають у вигляді емульсій, утворених ПАР, турбулентними потоками та високою температурою. Такі емульсії відзначаються підвищеною стійкістю, що суттєво ускладнює їхнє відокремлення та вимагає вдосконалених методів очистки.

Також впровадження синтетичних мастильних матеріалів, нових типів миючих засобів та екологічних палив спричинило появу нових різновидів забруднень, які не завжди ефективно відокремлюються на традиційних сепараторах. Наприклад, поліальфаолефіни та ефірні мастила утворюють більш дрібні емульсії з високою стабільністю, що практично не піддаються гравітаційному розшаруванню. Це створює потребу у використанні реагентів, мембранних систем або комбінованих технологій.

Переважаюча частина очисних установок, встановлених на суднах старшого покоління, спроектована відповідно до вимог попередньої резолюції МЕРС.60(33). Такі системи розраховані на обробку відносно простих емульсій і часто демонструють знижену ефективність під час експлуатації у реальних умовах. Основні недоліки застарілих систем:

1. Чутливість до високої концентрації частинок. Сепаратори можуть втрачати продуктивність через надлишкове забруднення фільтрів та зміну гідравлічних характеристик потоку.
2. Недостатня ефективність при наявності ПАР. Миючі засоби, що використовуються, значно підвищують стабільність емульсії.
3. Відсутність систем регулювання. Багато моделей працюють у фіксованому режимі, не реагуючи на зміни.
4. Недосконалість систем Oil Content Meter (OCM). Відомі випадки неправильної калібровки, засмічення чи помилок вимірювання на фоні високих температур та вібрацій.

5. Залежність ефективності від кваліфікації екіпажу. Неналежна експлуатація або неуважність персоналу у роботі з очисткою призводять до підвищених ризиків забруднення.

Протягом останніх років спостерігається стійка тенденція до посилення екологічного контролю в судноплавстві. Портові адміністрації США, Канади, Норвегії та країн ЄС впроваджують суворі механізми моніторингу систем очищення стічних вод, що включають:

- детальний аудит журналу нафтових операцій (Oil Record Book);
- проведення лабораторного аналізу проб очищених вод;
- перевірку працездатності приладів контролю вмісту нафти (OCM);
- проведення позапланових інспекцій державою порту (PSC) без попереднього інформування екіпажу.

Порушення вимог MARPOL може мати серйозні наслідки – від штрафів до кримінальної відповідальності, включно з реальними термінами ув'язнення для членів екіпажу. У зв'язку з цим судновласники дедалі активніше інвестують у модернізацію очисних систем, щоб забезпечити виконання вимог навіть у складних експлуатаційних умовах.

Інтенсивність морських перевезень щороку зростає. Збільшення тоннажу флоту, складності суднових систем на великих судах що призводить до збільшення об'ємів лляльних вод. Це створює додаткове навантаження на очисні установки, які нерідко працюють на межі своєї продуктивності.

Одночасно з цим глобальні екологічні зміни, включно з підвищенням температури океану, впливають на процеси деградації нафтопродуктів у морській воді. Це означає, що навіть невеликі за обсягом скиди лляльних вод можуть мати значно гірший екологічний ефект, ніж у попередні десятиліття.

Удосконалення систем очищення на суднах дозволяє:

- забезпечити стабільне досягнення нормативу <15 ppm;
- підвищити надійність системи та зменшити кількість відмов;
- скоротити витрати на технічне обслуговування;
- запобігти забрудненню та штрафам;

- підвищити загальну екологічну безпеку судноплавства.

У деяких країнах поступово формується підхід нульового скидання нафтовмісних стоків. Хоча MARPOL наразі дозволяє скидання очищених лляльних вод, наукова спільнота та екологічні організації послідовно просувають концепцію проектування суден, здатних повністю утримувати та передавати лляльні води на берегові приймальні споруди. Для цього необхідно:

- збільшення об'ємів лляльних танків;
- покращення ефективності установок;
- автоматизація системи моніторингу;
- безконтактні методи контролю якості очищення.

1.5 Висновки за розділом 1

1. Проведений аналіз походження та формування лляльних вод підтвердив, що вони становлять складну суміш нафтопродуктів, мастил, емульсій та механічних домішок, а їх фізико-хімічні властивості роблять лляльні води цінною вторинною сировиною, яка повинна підлягати утилізації. Навіть після механічної обробки концентрації забруднюючих речовин перевищують установлені норми, що обґрунтовує необхідність удосконалення технологій очищення.

2. Визначено ключові фактори, що впливають на відокремлення нафти від води: різниця густини, в'язкість середовища, температура, розмір частинок. Сукупна дія цих параметрів визначає ефективність розділення емульсій, які у реальних судових умовах часто є високостійкими.

3. Дослідження екологічного впливу довело, що потрапляння нафти у морське середовище призводить до масштабних негативних наслідків: порушення життєвих циклів морських тварин, токсичного впливу, зниження життєздатності популяцій, руйнування організмів, загибелі птахів та виникнення значних ризиків для здоров'я людини. Поряд із біологічними втратами спостерігаються й суттєві економічні збитки, що підсилює важливість запобігання навіть мінімальним викидам нафтовмісних вод.

4. Проаналізовані нормативні вимоги MARPOL показали, що міжнародне регулювання є комплексним і охоплює конструктивні вимоги до суден, обмеження щодо експлуатаційних операцій, сертифікацію обладнання та процедури моніторингу. Норматив у 15 ppm, разом із зобов'язанням оснащення суден установками очищення з системами автоматичного блокування та безперервного контролю, став ключовим інструментом у зменшенні операційного нафтового забруднення.

5. Модернізація систем очищення лляльних вод є критично необхідною через зростання стійкості емульсій, появу нових синтетичних мастильних матеріалів, використання ПАР, збільшення об'ємів лляльних вод і ускладнення суднових систем. Існуючі установки, розроблені за застарілими специфікаціями, демонструють недостатню ефективність та чутливість до зміни складу стоків, що підвищує ризики порушення екологічних норм.

6. Сучасний підхід провідних морських держав базується на жорстких інспекційних процедурах та контролі за дотриманням правил MARPOL. Недотримання цих вимог призводить до значних штрафів та кримінальної відповідальності, що робить модернізацію систем очищення не лише екологічною, але й економічною.

7. Обґрунтовано стратегічну перспективу переходу до концепції нульового скидання нафтовмісних лляльних вод, яка передбачає повну відмову від скидання навіть очищених вод за борт. Ця концепція потребує збільшення об'ємів лляльних танків, вдосконалення технологій очищення, впровадження високоточного моніторингу та розвитку берегової інфраструктури.

РОЗДІЛ 2 ЗАГАЛЬНА МЕТОДИКА НАУКОВОГО ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Процес наукового пізнання

Наукове пізнання у сфері технологій очищення суднових лляльних вод ґрунтується на послідовному дослідженні процесів коалесценції, властивостей матеріалів та їх впливу на очищення. Процес починається із спостереження за існуючими системами очищення, аналізу їхніх переваг і недоліків. Спостереження дає змогу виявити актуальні проблеми, серед яких – низька ефективність видалення нафтопродуктів, нестабільність роботи фільтраційних систем та значний вплив на довкілля.

Після етапу спостереження відбувається вивчення властивостей лляльних вод, механізмів утворення нафтопродуктів та процесів коалесценції в різних умовах експлуатації. Цей етап спрямований на узагальнення наявних наукових знань і виявлення проблемних аспектів, що потребують досліджень.

На етапі дослідження формується гіпотеза про те, що використання нетканних матеріалів у коалесцентних фільтрах дозволить підвищити ефективність очищення води до рівня, що перевищує вимоги MARPOL (<15 мг/л).

Подальше дослідження здійснюється шляхом ефективності коалесцентного сепаратора, аналізу впливу структури нетканого матеріалу на процес коалесценції, а також порівняння отриманих результатів із традиційними методами очищення.

Підтвердження отриманих результатів сприятиме вдосконаленню методик оцінки ефективності фільтрації у суднових системах, що, у свою чергу, забезпечить впровадження результатів дослідження у практику, це покращить екологічні показники роботи суднових установок та підвищить рівень безпеки морського середовища.

2.2 Методологічні принципи наукових досліджень

Дослідження базується на системному підході, який передбачає комплексне вивчення взаємозв'язків між складовими процесу очищення та поєднує принципи спостереження, аналізу та узагальнення отриманих результатів.

Основним методом дослідження є експериментальне визначення ефективності коалесцентної фільтрації із використанням різних типів нетканих матеріалів. Додатково можуть застосовуватися методи порівняльного аналізу, математичного моделювання та статистичної обробки даних.

Технологічна карта дослідження (рис. 2.1) відображає взаємозв'язок етапів наукового пізнання: від постановки проблеми і формулювання гіпотези до апробації та впровадження результатів. Кожен етап спрямований на досягнення наукової новизни та практичної цінності розробленої методики коалесцентної фільтрації суднових льяльних вод.

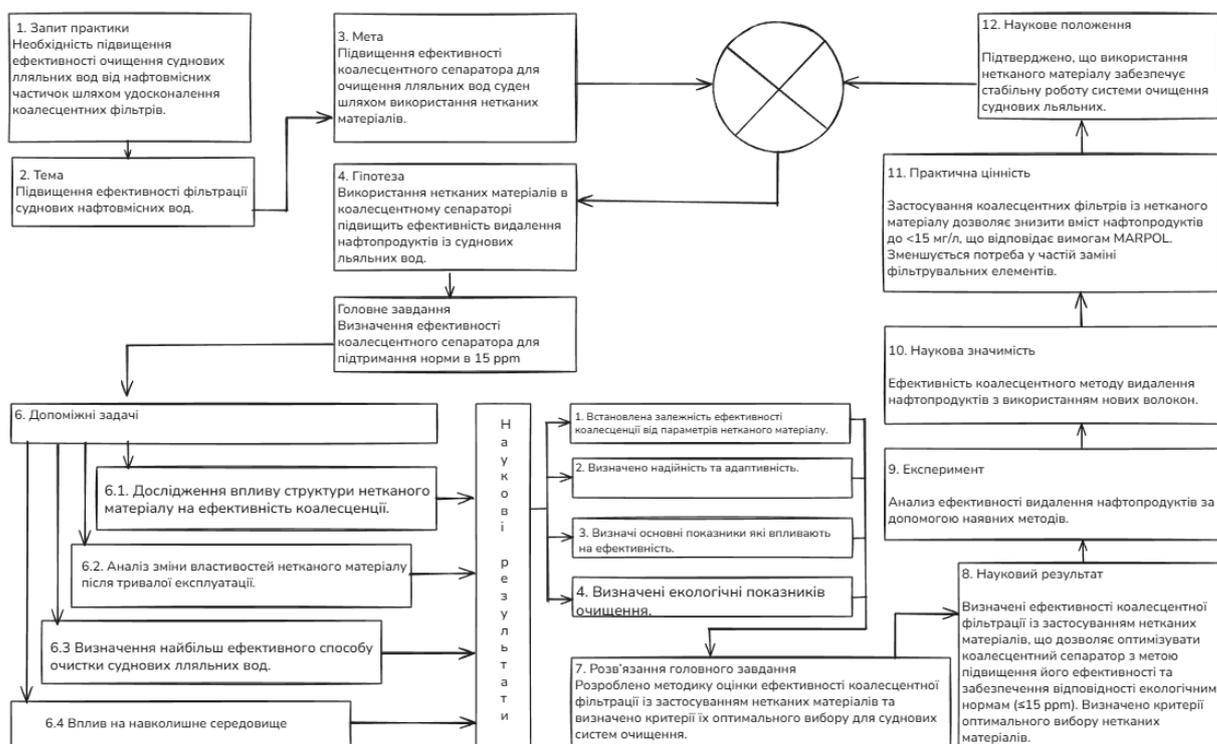


Рисунок 2.1 – Технологічна карта наукового дослідження

2.3 Обґрунтування мети і завдань дослідження

Необхідність проведення дослідження зумовлена актуальною проблемою забруднення морського середовища лляльними водами, що містять нафту. Сучасні системи очищення не завжди забезпечують норматив у 15 ppm, встановлений міжнародними вимогами, сформульованими в Конвенції MARPOL.

Виходячи з цього, метою дослідження є підвищення ефективності коалесцентного сепаратора для очищення суднових лляльних вод шляхом застосування нетканих матеріалів з оптимальними структурними характеристиками.

Гіпотеза дослідження полягає у припущенні, що використання нетканих матеріалів підвищить ефективність видалення нафтопродуктів і забезпечить стабільну роботу системи очищення під час довготривалої експлуатації.

Головне завдання полягає у визначенні ефективності коалесцентного сепаратора для підтримання норми <15 ppm.

Для досягнення цієї мети потрібно:

1. Дослідити вплив структури нетканого матеріалу на ефективність коалесценції.
2. Проаналізувати зміну властивостей матеріалу після тривалої експлуатації.
3. Визначити найбільш ефективний метод очищення суднових лляльних вод.
4. Оцінити вплив удосконаленого фільтра на навколишнє середовище.

2.4 Висновки за розділом 2

1. В результаті аналізу процесу наукового пізнання сформульовано тему, мету, гіпотезу та основні завдання дослідження, спрямовані на підвищення ефективності очищення суднових лляльних вод.

2. Об'єктом дослідження визначено процес коалесцентної фільтрації в системах очищення суднових лляльних вод.

3. Предметом дослідження є вплив структурних параметрів нетканих матеріалів на ефективність коалесценції та екологічні показники очищення.

4. Розроблена технологічна карта дослідження відображає логічну послідовність дій: від постановки проблеми до впровадження практичних результатів. Рішення головного завдання здійснюється шляхом синтезу результатів допоміжних досліджень, що дозволяє отримати нові наукові положення та рекомендації для вдосконалення систем очищення суднових лляльних вод.

РОЗДІЛ 3 ОГЛЯД ОСНОВНИХ МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ НАФТОВМІСНИХ ВОД

3.1 Основні принципи роботи сепаратора

Технологія очищення нафтовмісних вод (НВ) визначається насамперед вимогами, що пред'являються до ступеню очищення. Існуючі міжнародні та національні правила вимагають наявності спеціальних пристроїв, які забезпечують очищення до 100, 15 і 10 млн (або кількість міліграмів нафтопродуктів на 1 л обробленої води). Для досягнення того чи іншого ступеню очищення застосовують технологічні схеми, що включають різні способи очищення. У тому випадку, коли достатньо очистити НВ до 100 мг/л, використовуються простіші і, отже, дешевші способи очищення, а якщо потрібно досягти глибини очищення 15 або 10 мг/л, то технологія очищення значно ускладнюється.

Способи очищення НВ можуть бути класифіковані за різними ознаками, проте найбільше застосування набула класифікація за характером використовуваних процесів. За цією ознакою способи очищення можна розділити на механічні, фізико-хімічні, хімічні та біохімічні. Окрім них, у стадії активних досліджень знаходяться інноваційні технології, такі як обробка в електричних, магнітних та ультразвукових полях, однак у практиці сьогодні використовують не всі зразки.

Судно щодня утворює суміші, які необхідно розділити перед скиданням очищеної води за допомогою спеціального обладнання, зокрема сепаратора. MARPOL містить правило відповідно до Додатку I, яке обмежує вміст нафточастинок у трюмній воді, що може бути легально скинута в море. Усі судна повинні мати систему моніторингу та контролю скидання нафти разом з обладнанням для фільтрації.

Екіпажу на судні доводиться працювати з багатьма марками морських двигунів, але протягом кар'єри зустрінатиме ще більше типів і марок сепараторів нафтової води (OWS). Навіть для інспекторів та PSC OWS є одним із

найважливіших елементів інспекції. Тому критично важливо знати та розуміти основи конструкції та принцип роботи сепаратора.

Основні принципи роботи сепаратора базуються на фундаментальних фізичних закономірностях розділення рідин за щільністю. Оскільки щільність нафти відрізняється від щільності морської води, краплі нафти прагнуть спливати на поверхню під дією архімедової сили. Швидкість спливання детально описується рівнянням Стокса, яке пов'язує радіус частинки, різницю щільності та в'язкість середовища.

Як впливає з назви, функція сепаратора полягає у відокремленні максимальної кількості частинок масла від води, яка може бути скинута за борт із трюмів машинного відділення, вантажних трюмів, нафтових баків або забруднених приміщень. Відповідно до міжнародних норм, вміст нафти у воді після обробки в OWS має становити менше 15 ppm.

Відповідно до Додатку I MARPOL, пунктів 2, 3 і 6 Правила 15, будь-який прямий скид нафти або нафтоводяної суміші в море заборонено. Документ визначає умови, за яких судно може обробити змішані нафтові води та скинути їх у море:

Скидання нафтовмісної води дозволяється для суден водотоннажністю 400 GT і більше за таких умов:

- Судно перебуває в русі.
- Нафтовмісна суміш проходить через обладнання для фільтрації нафти, що відповідає вимогам Правила 14 Додатку.
- Вміст нафточастинок після сепарації не перевищує 15 ppm.
- Суміш не походить із трюмів насосних відділень танкерів.
- На танкері нафтовмісна суміш не повинна бути змішана із залишками нафтового вантажу.
- У районі Антарктики будь-яке скидання нафти чи нафтових сумішей із суден повністю заборонено.

Відповідно до МЕРС 107(49):

- Попереджувальна сигналізація або монітор вмісту нафточастинок (ОСМ), що забезпечує внутрішній запис тривоги, має бути сертифікований уповноваженою організацією;

- ОСМ у складі OWS має бути захищений від втручання;
- ОСМ подає сигнал тривоги під час промивки або обнулення прісною водою;
- Сепаратор повинен забезпечувати досягнення 15 ppm навіть на емульсіях;
- Сепаратор повинен забезпечувати дотримання нормативного вмісту нафти не більш ніж 15 ppm.

OWS мають експлуатувати лише члени екіпажу, які добре знайомі з системою, під наглядом старшого механіка, який повністю відповідає за обслуговування та експлуатацію. Коли обладнання не використовується, старший механік повинен забезпечити процедуру його блокування для запобігання несанкціонованій роботі.

Плавання без функціонального OWS є незаконним. На борту повинні бути запасні частини. Розділ «Критичне обладнання» містить перелік обов'язкових елементів відповідно до MARPOL.

OWS складається з трьох основних блоків:

1. Сепараторний блок

- Містить коалесцентні пластини, розташовані у грубому відсіку та камері збору нафти;

- Завдяки меншій густині нафта спливає у камеру збору, а решта суміші осідає у дрібному відсіку;

- Вміст нафти після цього етапу – приблизно 100 ppm;
- Керуючий клапан скидає відокремлену нафту у спеціальний шламований бак;
- Можливе встановлення нагрівача для покращення процесу розділення;
- Перший етап забезпечує видалення грубих домішок перед тонким очищенням.

2. Фільтраційний блок

- Отримує попередньо очищену суміш з першого блоку;

- Складається з трьох ступенів: фільтрації, коалесценції та збору;
- Фільтр затримує тверді домішки;
- Коалесцер укрупнює краплі нафточастинок шляхом руйнування поверхневого натягу;

- Великі краплі спливають і видаляються;
- Вихідний вміст нафти повинен становити ≤ 15 ppm;
- Перевищення норм означає, що потрібне очищення або заміна фільтрів.

3. Моніторинг і контроль (ОСМ та керування)

- Монітор ОСМ безперервно вимірює ppm у вихідній воді.
- Якщо рівень перевищує допустиме значення, подається тривога;
- Блок керування спрямовує потік або за борт (коли норма дотримана), або у шламовий бак (коли норма порушена);

- Три соленоїдні клапани відповідають за керування потоками;
- Під час промивки прісною водою тривога автоматично реєструється.

У більшості компаній доступ до OWS має лише старший механік, тому навчання екіпажу є обов'язковим.[2]

3.2 Механізм утворення нафтопродуктів в ляльних водах

Для розуміння процесів, що відбуваються в нафтоводяному сепараційному та фільтрувальному обладнанні, слід ознайомитися з основними особливостями нафтовмісних вод. Кількість нафти, що міститься в них, у середньому становить не менше 2000 млн. для суден з головною дизельною силовою установкою і 1500 млн. для суден з паротурбінною установкою. Середня щільність суміші нафтопродуктів, що містяться в лялях машинних відділень судів, оцінюється в 0,85-0,97 г/см³. Зазначені значення через обводненість суміші дещо перевищують середні значення щільності нафтопродуктів, що використовуються на судах і застосовуються при випробуваннях сепараційного обладнання нафтоводяного (0,83-0,94 г/см³). Середній вміст механічних домішок в ляльних водах 0,006%. Водневий показник ляльних вод рН = 5,9-7,1. Ступінь дисперсності нафти у

ляльних водах різна. Вважається, що нафтоводяна емульсія не містить нафтових крапель діаметром більше 250 мкм, так як починаючи з діаметра 200 мкм краплі порівняно швидко спливають, утворюючи на поверхні води нафтову плівку.

Склад нафтової емульсії характеризується високим ступенем стійкості: близько 50% об'єму нафти припадає на дрібнодисперсні краплі діаметром до 10 мкм, а 25% – на частки розміром від 10 до 30 мкм. Решту об'єму складають більші краплі (від 30 до 250 мкм) та розчинені у воді нафтопродукти, концентрація яких у верхніх прісних шарах становить від 1 до 5 одиниць. В ляля судна надходить і поєднується з нафтовмісними водами певна кількість механічних домішок, яка збирається з частинок фарби, ворси від ізоляції, що обсипається при вібрації і качці, різних набивних матеріалів, продуктів корозії, закоксованих нафтопродуктів. Крім того, в ляля можуть також потрапляти поверхнево-активні речовини та органічні включення (планктон тощо).

Ляльні води погано очищаються від нафти шляхом гравітаційного відстою, оскільки сили тертя при спливанні дрібних крапель нафти можна порівняти з підйомною силою спливання, а найбільш дрібні частинки підвержені молекулярному впливу (броунівський рух), що перешкоджає їх спливанню. Крім того, укрупненню дрібних крапель перешкоджають гідрати, що утворюються на їх поверхні, а також сил електричного відштовхування. Зазначені особливості дисперсного складу емульсії зумовлюють те, що сепараційні установки, які продемонстрували високу ефективність під час стендових випробувань, часто виявляються недостатньо надійними в реальних умовах експлуатації. Так, наприклад, багато коалесціюючих елементів з рекламованим ресурсом роботи 400-500 год і більше в реальних умовах виходять з ладу вже через 50-80. Відповідно до нормативних вимог Міжнародної конвенції MARPOL 73/78 щодо ступеня очищення нафтовмісних (ляльних) вод, сепараційне обладнання класифікують на два типи: установки, що забезпечують концентрацію нафтопродуктів на виході не більше 100 ppm, та установки з посиленим ступенем очищення – до 15 ppm.

За принципом дії судові нафтові сепараційні установки можна поділяти на такі основні типи: відстійні (гравітаційні), коалесціючі, відстійно-коалесціючі, з фільтрами насичення. Залежно від конструктивної складності та необхідної глибини очищення, відцентрові сепараційні установки поділяються на одно-, дво- та триступінчасті системи. Конструктивне виконання дво- та триступінчастих систем передбачає інтеграцію декількох ступенів очищення в єдиний комплекс. Прикладами таких конфігурацій є поєднання відцентрового або гравітаційного розділення з наступною фінішною обробкою у коалесцентних або сорбційних фільтрах. Застосування в якості першого ступеня сепаратора відстійного типу для виділення основної маси нафти, механічних домішок і високов'язких включень, які, як правило, негативно впливають на ефективність роботи, довговічність коалесцентних фільтрів та інших пристроїв, пояснюється простотою конструкції цього сепаратора та надійністю його в роботі.

Великий вплив на якість роботи сепараційних установок, і особливо з відстійними і коалесцентними ступенями, має вибір засобу, що перекачує. Дослідженнями встановлено суттєвий вплив на якість поділу нафтоводів суміші процесу «вторинного емульгування» нафти в насосах. Нафтопродукти, що потрапляють у лляльні води, піддаються інтенсивному емульгуванню внаслідок дії механічних та гідродинамічних чинників. Основними причинами цього процесу є перемішування фаз під час хитами судна, дроселювання потоку в запірній арматурі (зокрема, у незворотно-запірних клапанах), а також розвинена турбулентність у трубопроводах». Зазначене "первинне" емульгування зазвичай не призводить до формування стійкої дрібнодисперсної фази, що дозволяє нафті порівняно швидко відокремлюватися шляхом гравітаційного відстоювання. Однак ситуація докорінно змінюється при проходженні водонафтової суміші крізь насосну установку, де відбувається інтенсивне дроблення крапель». Під час проходження крізь робочі органи насоса краплі нафти піддаються інтенсивному механічному подрібненню та стиранню. Це спричиняє так зване "вторинне емульгування", результатом якого є формування високодисперсної та агрегативно стійкої емульсії. Таку емульсію, створювану насосами відцентрового типу та

швидкохідними насосами поршневого типу, розшарувати шляхом гравітаційного відстою не вдається. Найбільш сприятливі умови для роботи сепараторів гравітаційного типу забезпечуються при роботі їх у вакуумному режимі, коли насос «протягує» воду через сепаратор. При цьому режимі повністю виключається вторинне емульгування, завдяки чому нафтовміст на виході знижується в 1,5-2 рази в порівнянні з подачею води в сепаратор від напірної сторони поршневого насоса. При установці насоса до сепаратора (напірний режим) зазвичай застосовують тихохідні двогвинтові насоси, що викликають порівняно мале вторинне емульгування нафти у воді.[21]

3.3 Методи очищення

У сучасній практиці мореплавства забезпечення належного рівня очищення лляльних вод від нафтовмісних забруднень є одним із ключових екологічних та технічних пріоритетів. З огляду на різноманітність фізико-хімічних властивостей нафтових домішок, універсального методу, який би був однаково ефективним за всіх умов експлуатації судна, не існує. Саме тому в судових системах очищення застосовують широкий спектр технологічних підходів, серед яких **фізичні, хімічні, механічні, біологічні, мембранні та деемульгування.**

Кожна з цих груп методів характеризується власним механізмом дії, різною ефективністю щодо вилучення нафтопродуктів, а також відмінностями у вимогах до обладнання, енергоспоживання і технічного обслуговування. З одного боку, певні методи відзначаються високою продуктивністю та здатністю забезпечувати глибоке очищення, однак можуть потребувати значних енергетичних ресурсів або складного технічного оснащення. З іншого боку, існують підходи, що є більш економічними та простими в експлуатації, проте їхня ефективність обмежена.

Враховуючи, що жоден окремий метод не є універсальним, а їх переваги та недоліки проявляються по-різному залежно від складу лляльних вод, умов плавання та технічних характеристик судна, постає необхідність ґрунтовного

аналізу кожного підходу окремо. Тому у подальшому розглянемо зазначені методи очищення більш детально.

3.3.1 Фізичні методи

Гравітаційне розділення (GS) та флотація розчиненого повітря (DAF) можна класифікувати як фізичні методи очищення нафтових стічних вод. Система GS базується на різниці густини між нафтою та водою. Для забезпечення правильного розділення потрібна велика різниця густини між маслом та водою. Наразі GS використовується як перший етап розділення дисперсної та плаваючої нафти, і він не застосовується для розділення емульгованої нафти. У 1990-х роках було проведено багато досліджень для оцінки ефективності гравітаційних сепараторів у нафтових розливах, і ці дослідження зосереджені на ефективності сепараторів після впливу вивітрювання нафти, математичному моделюванню механізму сепараторів та конструкції сепараторів для забезпечення простоти експлуатації для змінних рідин і умов роботи [22]. GS – це дуже проста система, але вона має багато недоліків, таких як обмежена пропускна здатність розділення, необхідність великої площі для налаштування та складне управління і експлуатація [23]. Отже, з 2018 року до недавніх часів було повідомлено небагато досліджень щодо розвитку цієї системи.

Розділення нафти шляхом флотації відбувається через різницю щільності нафти та води, де вода щільніша за нафту, утворюючи шар нальоту поверх води. Техніку флотації можна поділити на багато різних методів, зокрема електрофлотацію, пінну флотацію, та плавучість розчиненого повітря (DAF). Електрофлотація відокремлює нафту від води через електрохімічні реакції електролізом, коли дрібні бульбашки, що утворюються внаслідок електролізу, змушують забруднювачі спливати на поверхню водойми. У флотації піни розділення відбувається, коли нафточастки прилипають до дрібних бульбашок, що утворюються при подачі повітря в систему. Поверхнево-активний матеріал додають для адсорбції повітряної або водної межі повітряних бульбашок гідрофільні у воді та хвостовими групами (гідрофобними) у повітрі. Отже, коли

бульбашки піднімаються через розчин, нафтопродукти концентрується на поверхні бульбашок і утворюється піна [24].

Принцип DAF полягає в тому, щоб вводити повітря під тиском на дно відкритого басейну, і коли повітряні бульбашки піднімаються до верхньої частини басейну, вони приносять забруднювачі. Концепція прикріплення забруднювачів до повітряних бульбашок ілюструється на рисунку 3.1. Звичайний DAF утворює мікробульбашки розміром від 20 до 100 мікрон. Мікробульбашки прилипають до крапель нафточастинок і підвищують їхню плавучість, щоб рухатися вгору. У процесі DAF тиск і насичення повітря в стічних водах є двома важливими параметрами, які потрібно контролювати. Щоб мікробульбашки утворювалися і впливали на поверхню системи, тиск має бути знижений до атмосферних умов із надлишковою кількістю розчиненого газу [25].

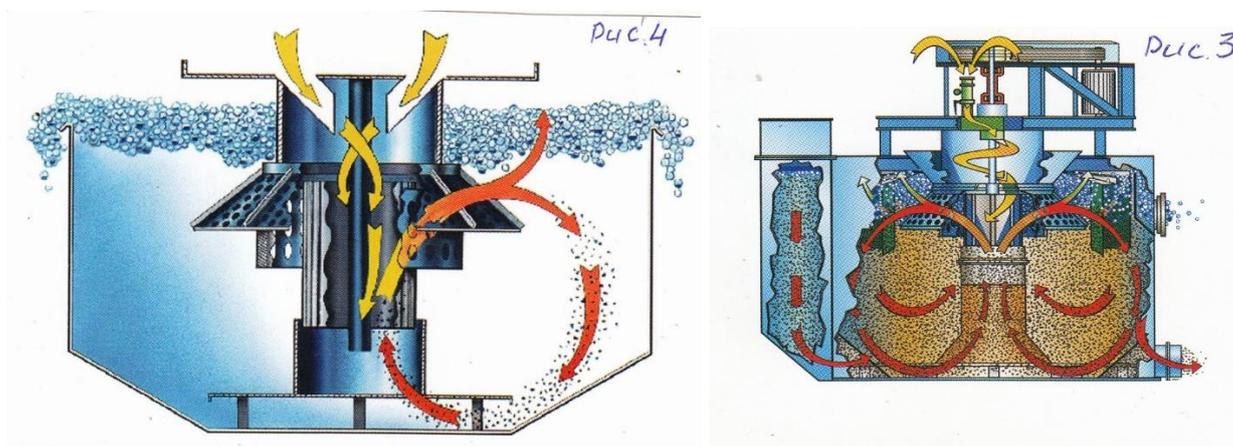


Рисунок 3.1 – Концепція системи розчиненої повітряної флотації [26]

Тим часом розчинена повітряна флотація (DAF) вводить мікробульбашки у камеру флотації, які утворюються при насиченні води газом під тиском. Крапля нафти розповсюджуватиметься навколо бульбашок, а після продовжить підніматися на поверхню розчину. Переваги плавучої обробки такі: менші витрати, низьке енергоспоживання та простота обслуговування. Однак це твердження суперечить думкам Yu L та ін. [27], який зазначив, що флотація потребує високого енергоспоживання та має проблеми з ремонтом і обслуговуванням, а також проблеми у виробництві пристрою.

Порівняно з методом GS, DAF виробляє очищену воду з вищою якістю, оскільки здатний видаляти емульговану олію. Система працює з покращеним поверхневим навантаженням і потребує менших і мілкіших очисних споруд [28]. Однак цей метод має мало недоліків, зокрема високі експлуатаційні витрати через необхідність генерувати постійний потік бульбашок, особливо коли сучасні дослідження показали, що наддрібні бульбашки віддають перевагу через їхню велику площу поверхні. Це пов'язано з тим, що розмір мікробульбашок коливається від 20 до 100 мікрон, тоді як розмір емульгованої нафточасток – 20 мікрон і менше, тому мікробульбашки не можуть ефективно видалити емульговану олію. Було розроблено DAF з нанобульбашками (NB), який продемонстрував здатність видаляти понад 90% нафти зі стічних вод [29]. Високі капітальні витрати на будівництво утримаючих резервуарів і закупівлю насоса для генерації ультратонких бульбашок – це виклики, які ця система має подолати для практичного застосування.

Більшість останніх робіт зосереджені на проектуванні системи DAF та зусиллях зі зниження поверхневого натягу масла шляхом додавання поверхнево-активного матеріалу до системи DAF. Ці підходи забезпечили понад 90% ефективності розділення нафточасток порівняно з 50–60% у традиційній системі DAF.

Фізико-хімічна сорбція, що бере участь у процесах всмоктування та адсорбції, зрештою може відокремити олію від трюмної води. Поглинання відбувається, коли два окремі фізичні стани речовин зливаються разом. Тим часом під час адсорбції молекули прилипають до поверхні різних фаз. І абсорбція, і адсорбція включали відповідно абсорбентне сорбційне середовище та адсорбент. Нафту відокремлюють, пропускаючи трюмну воду через ці середовища, доки не досягне максимальної сорбційної здатності, після чого нафтопродукти видаляються. Деякі використані носії можна регенерувати на борту; тим часом деякі з них регенеруються або утилізуються на суші. Якимось чином відновлений матеріал замінюється після виснаження, і він більше не може поглинати або адсорбувати молекули нафточасток. Маючи кілька переваг, зокрема низькі капітальні та

експлуатаційні витрати, а також компактну очисну установку, ці дві методи сорбції підходять для суден з вантажопідйомністю менше 400 брутто [30].

3.3.2 Хімічні методи

Флокуляція та, останнім часом, електрохімічні (ЕТ) технології є одними з популярних хімічних методів очищення нафтових стічних вод. Процес коагуляції є надійною технологією розділення нафти та води, оскільки вона здатна розділяти розчинену та емульговану нафту; тому його широко застосовують у найновіших методах очищення олійних стічних вод [31]. У процесі згортання до стічних вод додають коагулянт – хімічну речовину для дестабілізації заряду колоїдних частинок у розчині, які є занадто малими для гравітаційного осідання. Коли частинки дестабілізуються, утворюються більші флоки, що полегшує їх осідання та подальше відведення до очищувача або загущувача осаду.

У методі флокуляції флокулянти додають у стічні води для нейтралізації негативних зарядів масляної суспензії або емульсії та з'єднання частинок для утворення флоків. Цей метод дуже популярний для очищення олійних стічних вод з стічних вод (POME). Ефективність цього методу значною мірою залежить від типу та дозування флокулянтів, початкової концентрації нафточастинок, а також температури і рН стічних вод.

Фізичні та хімічні властивості флокулянтів відіграють важливу роль у успішному відокремленні нафти від води за допомогою цього підходу [32]. Поширені типи флокулянтів, що використовуються у очищенні нафтових стічних вод, включають неорганічні та органічні полімерні флокулянти. Порівняно з такими методами, як мембранна фільтрація, DAF та біологічні технології, флокуляція легша у експлуатації та має нижчі капітальні та експлуатаційні витрати. Однак головний недолік цього методу пов'язаний із флокулянтами. Неорганічні флокулянти, такі як сульфат алюмінію, полімерізований сульфат заліза та полі-хлорид алюмінію (PAC), є дешевими та простими у використанні, але мають низьку ефективність флокуляції. Корекція рН потрібна при використанні неорганічних флокулянтів. Органічні полімерні флокулянти, такі як поліакриламід,

мають вищу здатність до флокуляції при нижчих дозах і придатні для всіх діапазонів рН, але мають небезпеку для здоров'я та навколишнього середовища через нездатність до біорозкладання. Багато досліджень також повідомляли про нейротоксичні та нейродегенераційні ефекти на людей, коли обидві ці речовини залишаються у очищеній воді [33,34]. Ще одним суттєвим недоліком неорганічних та органічних полімерних флокулянтів є утворення великого обсягу осаду під час процесу очищення, що потребує вторинного очищення [31].

Для подолання проблем, пов'язаних із традиційними флокулянтами, нинішня тенденція досліджень зосереджена на створенні природних полімерних флокулянтів, таких як хітозан та позаклітинні полімерні речовини (EPS), які не утворюють токсичних залишків і можуть зменшувати утворення осаду або утворювати осад, що може біорозкладатися за допомогою мікроорганізмів [35]. Однак через відсутність впевненості в натуральних флокулянтах і дослідження ефективності ще на початковому етапі, вони переважно використовуються як допоміжні засоби для флокуляції разом із органічними полімерними флокулянтами.

У дослідженні, проведеному Цзеном та ін. [36], ефективність видалення масла покращується до 99% при агрегації поліцинк-силікату (PZSS) з аніонним поліакриламідом (А-РАМ) як хімічних речовин, що згортаються та флокулюють. Якимось чином потрібні вищі витрати, і це може спричинити вторинне забруднення водою і ускладнювати наступний процес [27].

ЕТ можна класифікувати на системи електрофлотації, електрокоагуляції та електрофлокуляції. Ці системи можуть використовуватися окремо, але часто дають нижчу ефективність очищення нафтових стічних вод, тому їх часто комбінують. Усі ці методи передбачають застосування електрохімічних елементів, де електроди занурюють у маслянисті стічні води, і застосовується визначена різниця потенціалу. У системі ЕТ масляні стічні води очищуються або за допомогою електрохімічного окислення (ЕО) шляхом прямого анодного окислення, або непрямого електроокислення (ЕІО) з використанням сильних окисників, що утворюються під час електролізу [37].

Електрофлокуляція та електрокоагуляція – це поєднання процесів окиснення та флокуляції. Електрохімічний елемент у цій системі має жертвоприношальні електроди, які зазвичай виготовляють з алюмінію або заліза. Полігідроксиди мають велику площу поверхні і діють як флокулянти для адсорбції емульгованих олій. Флоки потім видаляються шляхом плавання або осадження. Мікробульбашки у цій системі також утворюється газ, що сприяє плавучості флокульованих частинок.

Під час електрофлотації кисень і водень утворюються на аноді та катоді. Ці гази утворюють маленькі бульбашки, які можуть прикріплюватися до крапель нафточастинок і потім переносити їх до верхньої частини водойми. Взаємодія між бульбашками та краплею нафточастинок відбувається у чотири окремі етапи. Спочатку бульбашки стикаються і прикріплюються до крапель нафточастинок. Потім утворюються агломерати, і в агломерати захоплюються нові бульбашки, утворюючи флоки. після піднімають вгору [38].

За даними нещодавніх досліджень, оптимальна ефективність видалення нафточастинок методом флокуляції становить приблизно 91–92%, тоді як системи ЕТ забезпечують до 99% видалення. Дослідження флокуляції зосереджені на вдосконаленні властивостей флокулянтів і полегшенні їх видалення після обробки, тоді як для ЕТ акцент робиться на оптимізації параметрів процесу для практичних застосувань.

3.3.3 Методи деемульгування

Деемульгування використовується для розділення суспензії нафточастинок у воді та емульсії нафточастинок у воді. Традиційне деемульгування можна поділити на три етапи роботи; дестабілізація межі нафта-вода, після якої слідує агрегація нафти та гравітаційне розділення. Деемульгування нафти у воді можна було здійснювати трьома підходами; фізично, хімічно або біологічно.

У традиційному хімічному підході як деемульгатори використовують такі речовини, як оксид етилену, силіконовий поверхно-активний матеріал, етилцелюлозні полімери та формальдегід. Останнім часом вуглецеві

наноматеріали, такі як магнітний оксид графену, відновлений оксид графену та полівініловий спирт, прищеплений чорним вуглецем, використовуються як хімічні речовини для деемульгування, ефективність видалення масла перевищує 99% за час менше ніж за 30 хвилин [39,40,41]. Однак основними недоліками методу хімічної деемульгації є утворення побічних продуктів і вторинного забруднення [42].

У біологічному підході мікробна клітина використовується для деемульсифікації. Білки та ліпіди на поверхні мікробної клітини та біосурфактант, які виробляє клітина, можуть використовуватися для деемульгації нафточастинок в широкому діапазоні рН, температури та солоності. Поширений мікроорганізм, що використовується для цієї мети, – це наземні або морські мікроорганізми. Основними недоліками цього методу є тривалий час культивування мікроорганізмів і нестабільний ефект деемульгування [43].

Фізична деемульсифікація здійснюється шляхом відокремлення нафточастинок та води за допомогою механічних дій, таких як центрифугування або перемішування. При центрифугуванні емульсія нафточастинок у воді розділяється різницею щільності. Для ефективної деемульсифікації потрібні висока сила центрифугування та висока швидкість перемішування. Цей процес є енергоємним і неекономічним [44].

Більш сучасним підходом у деемульсифікації є хімічне руйнування емульсії (СЕВ). СЕВ переважно залежить від адсорбції емульгованої нафточастинок на хімічних речовинах. Частинки, що використовуються для адсорбції, повинні змінювати фізико-хімічні властивості природної еластичної плівки, відомої як асфальтени, які утворюються навколо стабільної нафтової емульсії у воді [45]. Активоване вугілля є однією з найпопулярніших неорганічних речовин, які досліджуються як адсорбенти, оскільки має велику питому площу поверхні та містить мікроспори. Однак його застосування у очищенні нафтових стічних вод обмежене через слабку селективність адсорбції, дорогу та складну регенерацію [46].

Тому багато дослідників працювали над покращенням ефективності адсорбентів, таких як активоване вугілля, шляхом введення функціональних груп у

структуру адсорбентів. Два параметри, які потрібно покращити для досягнення оптимальної поглинання, – це здатність до адсорбції та селективність адсорбції. У багатьох нещодавно опублікованих роботах підхід СЕВ поєднується з фізичними методами, такими як розділення мембран, для підвищення загальної ефективності. Наприклад, додавання активованого вугілля покращило потік проникнення мембрани в системі очищення нафтових стічних вод шляхом зменшення забруднення мембрани гідродинамічними силами [47].

Основна проблема, пов'язана з СЕВ, – це ефективність регенерації матеріалу після адсорбції. Традиційний підхід до регенерації передбачає фізичний метод промивання розчинником. Було виявлено, що розчинник змінює хімічну природу адсорбента і, відповідно, знижує його адсорбтивну здатність. СЕВ ілюстровано на рисунку 3.2. Магнітні наночастинки (MNP) були додані до маслянистих стічних вод, і було зафіксовано ефективність видалення нафти 98%. Однак для видалення масляного покриття на поверхні MNP потрібні вторинні процеси. Відновлення MNP призводить до ще одного вторинного забруднення нафти у розчиннику. Ефективність методу СЕВ також залежить від змін рН, солоності води, часу експозиції та температури.

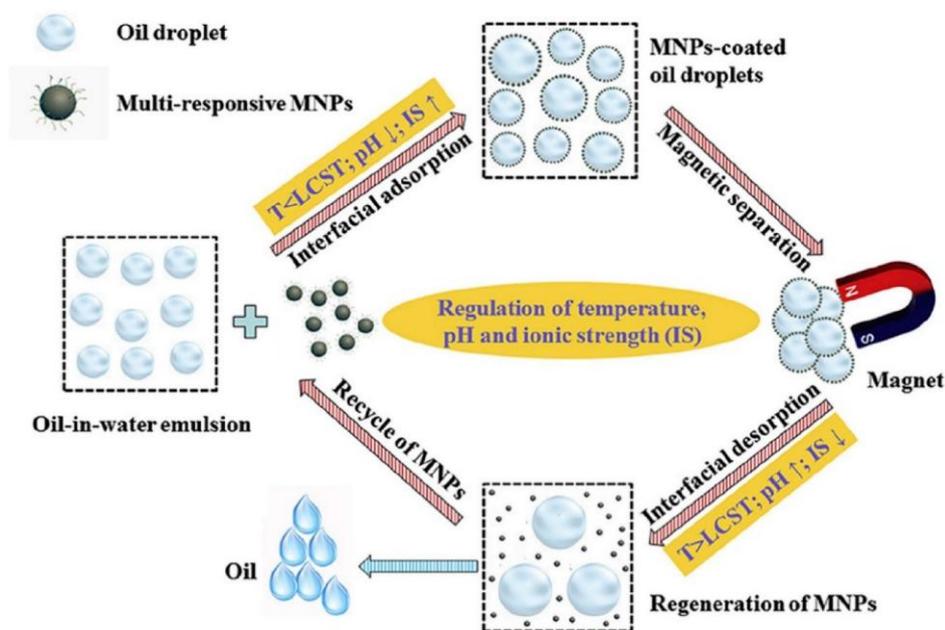


Рисунок 3.2 – Демультгування нафти у стічних водах за допомогою магнітних наночастинок (MNP). Передруковано з дозволу посилання [75]

Фізичній деемуфікації приділяється мало уваги. У хімічному та СЕВ підходах переважають зусилля, спрямовані на виробництво частинок із багатофункціональними властивостями для посилення адсорбції нафти та деемуфікації, сприяння деградації нафти, її відновленню та регенерації частинки. Цей метод також, загалом, міг забезпечити високу ефективність видалення масла більш ніж на 98%. Дослідження біологічних методів досі зосереджені на відкритті та ізоляції мікроорганізмів для досягнення найвищої ефективності їх видалення.

3.3.4 Біологічний метод

Біологічні технології очищення льяльних вод (BW, bilge water) розглядаються як ключовий компонент сучасних екологічно орієнтованих підходів до перероблення нафтовмісних стічних вод. Їхня ефективність зумовлена здатністю мікроорганізмів – бактерій, грибів і водоростей – розкласти широкий спектр вуглеводнів, поверхнево-активних речовин (ПАР), а також інших компонентів, характерних для змішаних забруднень BW. Перевагами біологічних методів є відносна економічність, мінімальне утворення токсичних побічних продуктів та здатність до автономної адаптації мікробних систем до специфічних умов середовища.

Ряд досліджень показує, що економічно ефективних, сталих і екологічно чистих технологій для лікування BW були протестовані різні мікроорганізми. Таким чином, Nievas та ін. [48] досліджували біодеградацію BW, зібраного з причалу порту Пуерто-Мадрін, Аргентина, місцевим мікробним консорціумом. Вони спостерігали, що найвищий рівень видалення вуглеводнів (97 %) був досягнутий після 10 днів, коли рН середовища був нейтралізований NaOH. Їхнє дослідження вказувало на ефективність використання мікробних спільнот, ізольованих із забруднених BW місць, для обробки BW, але моніторинг системи на предмет періодичної нейтралізації рН-середніх елементів є критично важливим для якісної роботи системи [49].

Використання ізольованих штамів забезпечує високий рівень контрольованості процесу та можливість оптимізації технологічних режимів.

Дослідження продемонстрували ефективність *Ochrobactrum intermedium*, здатного не лише до деградації вуглеводнів, а й до накопичення біополімеру, що створює додаткову економічну цінність. Mahendhran та ін. [50] продемонстрували ефективність бактерії BW, зібрану з причалу рибальського судна поблизу затоки Маннар, Індія, додатково ідентифіковану як *Ochrobactrum intermedium*, здатну видаляти 29% нафтопродуктів і виробляти біополімер доданої вартості полігидроксибутират (PHB). Отже, ця бактерія може перетворювати нафтохімічні відходи на біополімер доданої вартості, сприяючи таким чином циркулярній біоекономіці. Однак у багатокомпонентних середовищах BW такі культури інколи поступаються природним консорціумам через меншу екологічну пластичність.

Реактори з рухомим носієм біоплівки (MBBR) визнані одними з найнадійніших рішень у довготривалій експлуатації систем очищення BW. У двоступневих MBBR загальні показники зниження COD становили 70–80 %, що відзначено у реальних промислових умовах.

Мікробні спільноти біоплівки характеризувалися високою різноманітністю, представленою бактерійними типами Proteobacteria, Bacteroidetes і Firmicutes, що забезпечувало стійкість до коливань складу забруднень.

Грибкові та мікродоростеві системи як альтернативні біодеструктори

Гриби білогнильної групи, зокрема *Phanerochaete chrysosporium*, демонструють ефективність у руйнуванні складних ароматичних компонентів та полярних фракцій нафти. Додавання ПАР покращувало доступність гідрофобних субстратів, що приводило до прискорення біодеструкції.

Мікродорості (*Chlorella vulgaris*, *C. sorokiniana*) опосередковують процес очищення через фотосинтетичну активність, одночасно зменшуючи COD, BOD та TSS більш ніж на 90 % та утворюючи біомасу, придатну для подальшого використання (біопаливо, корми).

Поширені BT можна класифікувати на аеробні та анаеробні системи лікування. Анаеробні системи потребують менше енергії через виключення процесу аерації, можуть перетворювати органічний забруднювач на метановий газ,

потребують менше поживних речовин і виробляють менше осаду [51]. Процес також може виробляти цінні побічні продукти, такі як біорозкладний пластик. Аеробна ВТ використовується для обробки стічних вод з високими температурами та концентрацією забруднювачів завдяки прискореній кінетиці біодеградації [52]. Однак у таких ВТ-системах мікробні клітини зазнають впливу токсичних хімікатів і високої солоності стічних вод, що знижує загальну ефективність системи. Для подолання цієї проблеми було досліджено технологію аеробної грануляції та її застосування в аеробному гранульованому активованому реакторі, AGR більш стабільний при очищенні нафтових стічних вод завдяки мікробному різноманіттю, компактній гранулоподібній структурі, хорошому осадонакопиченню, відмінному утриманню біомаси та стабільності до токсичних забруднювачів [53]. Властивості цих аеробних гранул призводять до менших вимог до об'єму реактора, нижчих капітальних витрат і миттєвої здатності до вилучення поживних речовин.

Анаеробні технології, такі як UASB, HUASB та UASFF, показали високу ефективність у видаленні завислих речовин до 99 %, а також значне зниження органічного навантаження за короткого часу утримання.

Збагачення процесу гранульованим анаеробним осадом (AGS), активованим вугіллям або нульовалентним залізом (ZVI) збільшувало швидкість розкладання складних органічних домішок, а також сприяло генерації біогазу.

Останнім часом аеробні та анаеробні системи поєднують для очищення нафтових стічних вод без необхідності попередньої обробки. Такий підхід підвищує ефективність обробки та зменшує капітальні витрати та необхідний простір для створення системи очищення. ВТ із використанням мембранного біореактора (MBR) та секвенуючого пакетного біореактора (SBR) набирає обертів у сфері нафтових стічних вод з великою концентрацією органічних сполук і вуглеводнів [54,55].

Загалом, MBR виробляє високоякісні стічні води з невеликим об'ємом і малим об'ємом осаду. SBR демонструє надійну систему та просту роботу з великою гнучкістю. Однак комерційне застосування MBR і SBR обмежене недовірою до їхньої стабільності та надійності під час експлуатації через кілька факторів, що

впливає на безперервну ефективність системи та продуктивність використаних мікроорганізмів. Проблеми, такі як забруднення мембрани, модифікація біомаси, біокінетичної та характерна для активованого осаду, через наявність сполук, таких як рецитрантні або ксенобіотики у стічних водах, є незначними. У виробленій воді висока солоність може спричинити плазмоліз мікроорганізму в активованому осаді і, таким чином, впливати на метаболізм мікроорганізму.

Гібридні біоелектрохімічні системи – мікробні паливні елементи (MFC) та електролізні камери (MEC) – забезпечували одночасне очищення та отримання електроенергії. У разі наявності аніонних ПАР збільшувалась доступна частка розчинного COD, що приводило до підвищення щільності потужності до 225 мВт/м².

Мікрководорості також досліджувалися для лікування ВВ. У цьому сенсі Хуан та ін. [56] використовували мікрководорості *Chlorella vulgaris* для лікування ВВ, зібраних з рибальських суден у рибальському порту Тхо Куанг, В'єтнам, та для відновлення біомаси. У цій роботі, після 15-денного періоду обробки мікрководоростей і використання методу електролізу – коагуляції – флотації (ECF) для збору біомаси, було значно покращено якість обробленої ВВ. Таким чином, TSS, COD, BOD та загальне відновлення азоту перевищили 90 %, що свідчить про можливість використання *C. vulgaris* разом із ECF для очищення ВВ з рибальських суден. Крім того, отриману біомасу можна використовувати для різних цілей, таких як корм для тварин і виробництво біопалива.

Тенденції останніх років передбачають посилення ролі екологічно безпечних реагентів. Природні коагулянти демонстрували ефективність, що не поступалася PAC і PAM.

3.3.5 Мембранний метод

Процеси мембранного розділення стали провідною технологією розділення за останні два десятиліття. Мембрана визначається як вибірково тонкий шар напівпроникного матеріалу, який діє як селективний бар'єр і відокремлює небажані

види від кормового розчину на основі їхніх розмірів або спорідненості, створюючи потенціальний градієнт, такий як тиск, температура, електричний або концентраційний різницю [57,58] (рис. 3.3).

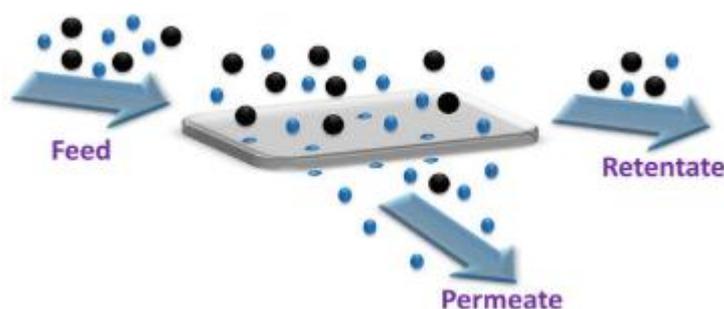


Рисунок 3.3 – процедура розділення мембран [59]

Мембрани часто класифікують за матеріалами, формою, рушійною силою та середнім розміром пор. Одним із найважливіших аспектів початкової диференціації мембрани є розмір пори речовини або поверхні.

Розчинені або суспензовані частинки в рідині можна ефективно розділити за допомогою:

Мікрофільтрація (MF) – це метод розділення під низьким тиском із мембранами 0,1–20 мкм [60].

Ультрафільтрація (UF) використовується для вилучення розчинених молекул і дрібних частинок. [61]

Нанофільтрація (NF) – це процес мембранного розділення між UF та RO за розміром частинок.[62]

Зворотний осмос (RO) – це процес очищення води за допомогою мембрани з порами 0,1–1 нм [63].

Структура мембран може бути асиметричною (анізотропною) або симетричною (ізотропною). Асиметричні мембрани мають пошкоджену структуру, тоді як симетричні мембрани мають послідовну структуру по всій товщині. Загальна структура симетричних мембран визначає їхні характеристики відокремлення. Навпаки, найщільніша частина асиметричної мембрани

здебільшого визначає її характеристики відокремлення [64]. Рисунок 3.4 відображає найпоширеніші різновиди симетричних та асиметричних мембран.

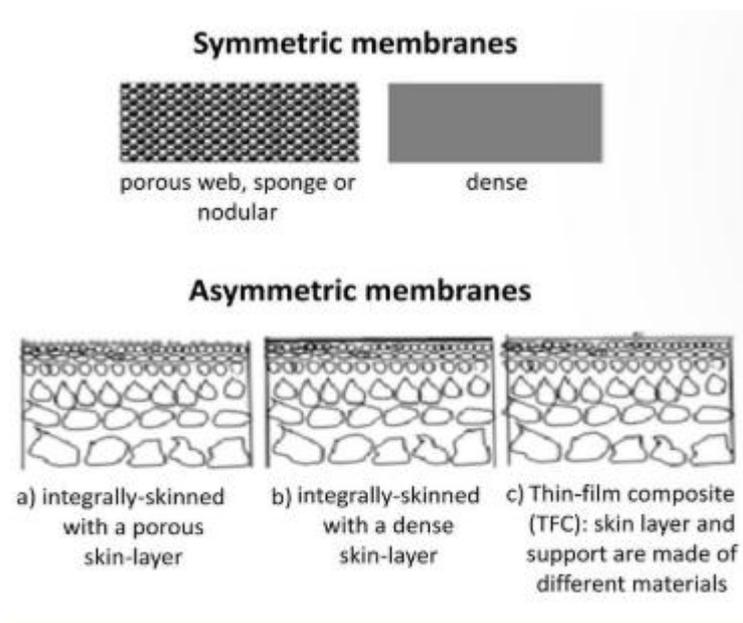


Рисунок 3.4 – Схема (верхніх) симетричних мембран (пористих симетричних і щільних симетричних); (нижня) асиметричні мембрани, (а) пористий шар шкіри на пористому підшарі; (b) вибірковий щільний шар шкіри на пористому підшарі; (c) селективний щільний шар покриття на пористому підшарі) [65]

MST можна спочатку класифікувати на три категорії залежно від рушійної сили, що використовується для розділення; під тиском, осмотичним і термічним приводом. Серед цих трьох рушійних сил найбільш популярною категорією для очищення нафтових стічних вод є тискова система.

Краплі нафточастинок можуть накопичуватися на поверхні мембрани або всередині порових каналів, які блокують проникнення води через мембрану при постійному трансмембранному тиску (TMP). Ця проблема більш виражена в гідрофобній полімерній мембрані. Проблема забруднення мембрани була детально проілюстрована Хуангом та ін. [65] (рис. 3.5).

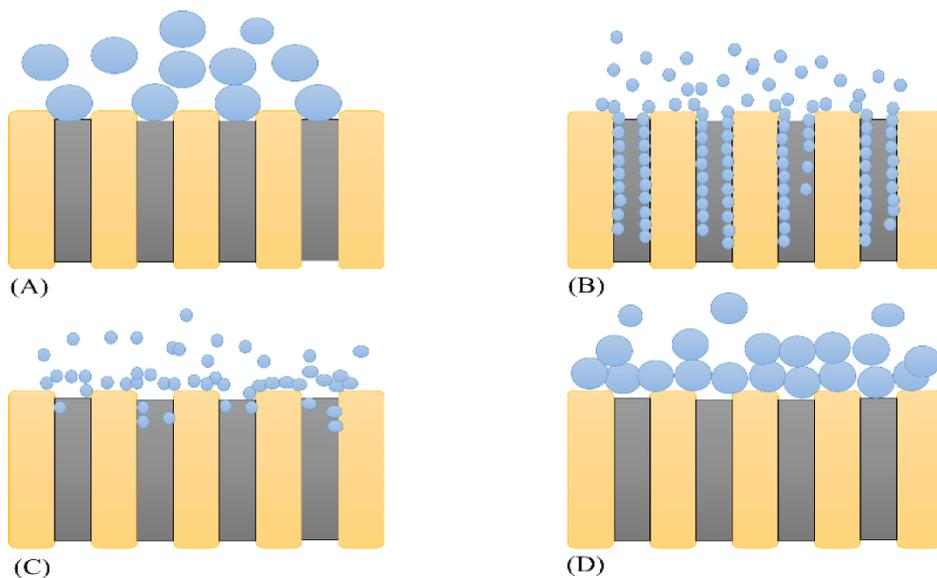


Рисунок 3.5 – Різні моделі забруднення нафточасток у фільтрації нафтових стічних вод. А) повна модель блокування, (В) стандартна модель блокування, (С) проміжна модель блокування та (D) модель формування шару торта. [66]

Було досліджено прямоконтактну мембранну дистиляцію для очищення стічних вод процесу нафтопереробного процесу, сланцевих нафтових стічних вод та стічних вод рослинної нафточасток [67]. Головною проблемою застосування цього методу при розділенні олійних стічних вод є зволоження через мембрану, коли нафтопродукти починає проникати в пори мембрани. Омніфобні мембрани, які можуть відштовхувати рідину з високим і низьким поверхневим натягом і залишаються незвоженими в системах розділення нафтових стічних вод, ретельно досліджуються для подолання цієї проблеми [68,69]. Схематична схема системи дистиляції протипотоком прямої контактної мембрани, блокування пор гідрофобної мембрани та порівняння омніфобної мембрани з традиційною гідрофобною мембраною ілюструється на рисунку 3.6.

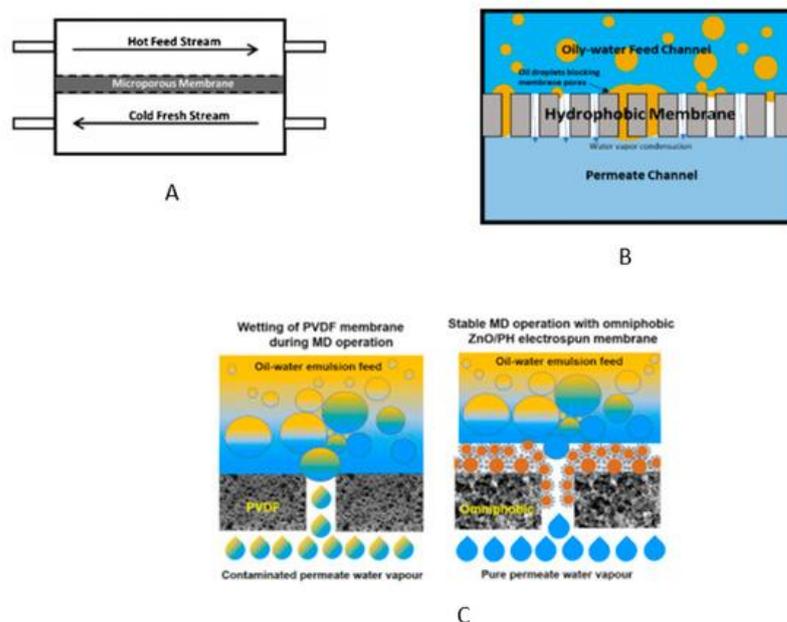


Рисунок 3.6 – Полімерна мембрана

Найпоширенішими полімерними мембранами є полісульфон ефіру (PES), PTFE, PP, полівініліденфторид (PVDF) та поліетилен (PE) [70]. Гідрофільна полімерна мембрана забезпечує більш успішні методи обробки, ніж гідрофобний тип. Хороша мембрана повинна мати надгідрофільні та підводні суперолеофобні властивості.

Керамічні мембрани

Серед переваг керамічної мембрани порівняно з полімерною – вузький і чітко визначений розподіл розмірів пор, більша пористість, покращене розділення та потік, відмінна хімічна, механічна та термічна стабільність, довший термін служби мембрани, більш гідрофільність, високі потоки при низькому тиску та менший рівень забруднення. Відновлення керамічної мембрани можна було легко здійснити шляхом кальцинації. Керамічні мембрани також неправдоподібні для бактеріального руйнування через біозабруднення порівняно з полімерними мембранами. Недоліком цієї мембрани є складність роботи через крихкість мембрани, високу вартість виготовлення та забруднення.

Впровадження ЕС загалом знижує ефективність усієї системи. Приклад гібридної системи AOP із використанням фотокаталітичного реактора та MF керамічної мембрани показано на рисунку 3.7.

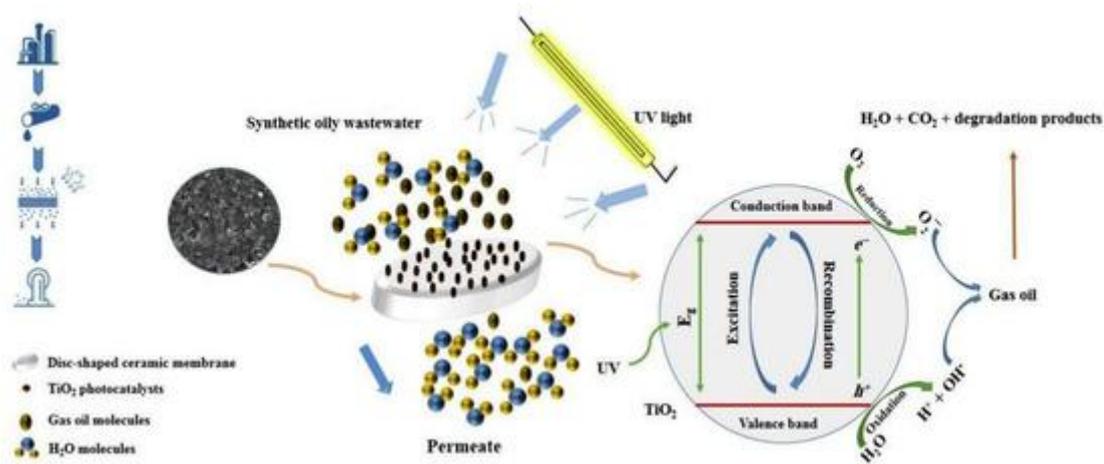


Рисунок 3.7 – Приклад гібридної системи передового процесу окиснення (AOP) із використанням фотокаталітичного реактора та мікрофільтраційної (MF) керамічної мембрани. [71]

3.3.6 Механічний метод

Зазвичай очищення водної води з олійного трюму на борту починається гравітаційним методом, щоб видалити важкі та легші фракції на основі різниці щільності.

У цьому методі використовують коалесценційні матеріали у вигляді паралельної пластини, щоб притягнути краплі нафточастинок до пластини.

Вільно рухомі краплі нафти продовжують прилипати до пластини доки він не відірветься від матеріалу і не підніметься на поверхню резервуара. Наявність нафточастинок, виявленої датчиками, автоматично активує OWS для видалити зібраної нафти в резервуар для відпрацьованої нафти. Однак цей метод може бути ефективним лише тоді, коли фаза нафточастинок та води чітко розділена. Інакше кажучи, у деяких випадках гравітаційний метод не є підходящим, оскільки вода трюму зазвичай складається з емульгованої оливи, що утворюється хімічними емульгаторами (розчинниками та очищувальними засобами), а також механічними засобами, такими як насос системи руху та передачі судна. Рисунок 3.8 показує процес гравітаційного сепаратора.

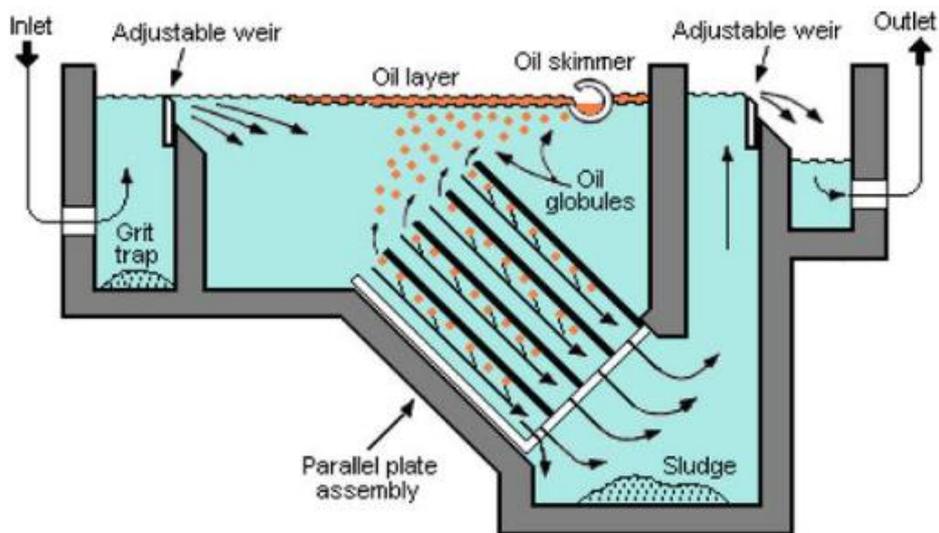


Рисунок 3.8 – Гравітаційний сепаратор [71]

Як видно з рисунка вище, коли масляниста вода з трюму проходить через паралельну плиту, утворюються нафтові краплі, які піднімаються на поверхню, утворюючи нафтовий шар. Нафтовий скіммер використовується для відокремлення масляного шару. Потім відкриваються клапани скидання мастила та клапан продувної води, де нафтопродукти видаляється з водою.

Метод центрифугування

Відцентрові сепаратори є альтернативним варіантом гравітаційних сепараторів. Застосовується той самий принцип, за яким нафтопродукти розділяється залежно від різниці густини нафти і води, а також коалесценції крапель нафточастинок (рис. 3.9). Якимось чином відцентрове прискорення посилює гравітацію, а процеси згортання та флокуляції посилюються для розділення емульгованої нафточастинок. Цей тип сепаратора має багато переваг порівняно з гравітаційним OWS. Оскільки він може відокремити більше нафточастинок від води трюму, включно з емульгованою нафтою, на наступний етап обробки, який зазвичай називають полірувальним блоком, завантажується менше нафточастинок. Таким чином, термін служби полірувальника може тривати довго, що знижує витрати на обслуговування та ремонт. Відцентрові сепаратори також компактніші і потребують менших резервуарів для утримання води в трюмі. Однак для

створення центрифуг потрібні високі капітальні витрати, а також регулярне обслуговування, оскільки під час процесу використовуються потужні двигуни.

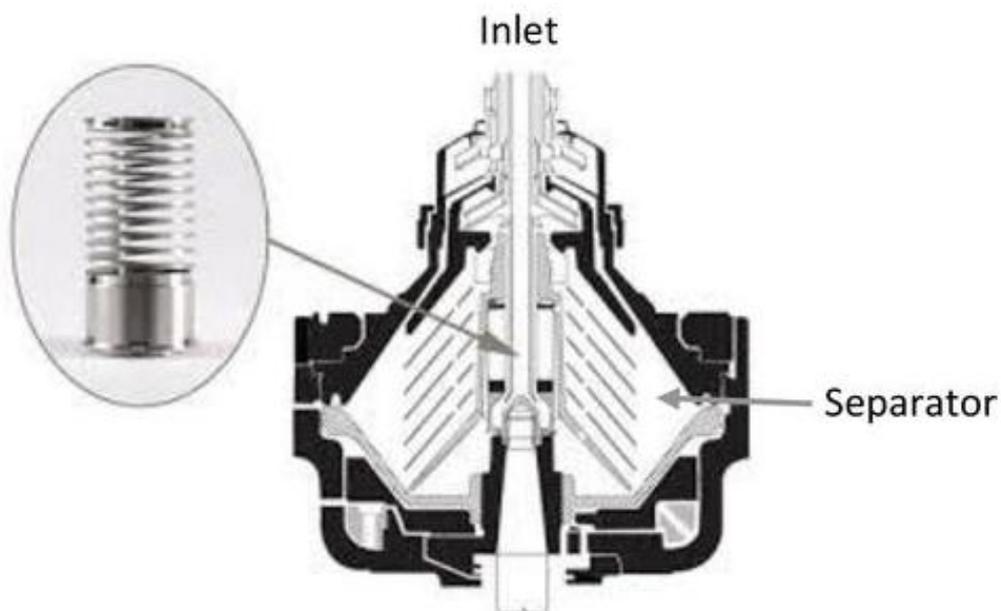


Рисунок 3.9 – Відцентрований сепаратор [72]

У впускному потоці пристрою вода з трюму прискорюється з меншим зсувом і піною, щоб запобігти розділенню крапель та подальшому утворенню емульсії. Потім він потрапляє у сепаратор, де відбувається коалесценція через високу відцентрову силу. Відбувається флокуляція дрібних крапель нафточастинок, а також додають флокулянти для стимулювання більших флоків для легшого розділення [72].

3.4 Порівняльний аналіз існуючих технологій очищення

Порівняльний аналіз існуючих технологій очищення лляльних та нафтовмісних вод свідчить про те, що сучасна практика експлуатації суден ґрунтується на поєднанні різних інженерних та природоорієнтованих рішень, кожне з яких має власний діапазон ефективності, технічні можливості й обмеження. У межах міжнародних екологічних вимог, зокрема Конвенції MARPOL 73/78, судовласники зобов'язані забезпечити такі умови очищення, які дозволяють мінімізувати вміст нафти у скидних водах до нормованого рівня.

Оскільки склад нафтовмісних домішок є надзвичайно різноманітним – від великих вільних крапель до стійких емульсій та розчинених органічних фракцій – жодна технологія не є універсальною, а отже повноцінне очищення можливе лише за умови правильного добору методів залежно від характеристик забруднення (табл. 3.1).

Механічні, мембранні, біологічні, хімічні, фізичні та деемульгуючі методи ґрунтуються на різних фізичних, хімічних і біохімічних принципах, що визначає їхню ефективність відносно конкретних фракцій нафтопродуктів. Механічні системи традиційно застосовуються як базовий етап, оскільки вони забезпечують видалення нерозчинених компонентів і дозволяють знизити навантаження на наступні процеси очистки. Мембранні установки демонструють високу ефективність щодо дрібнодисперсних і емульгованих частинок, однак потребують ретельного контролю за станом мембран. Біологічні технології забезпечують здатність до природного розкладання складних органічних речовин, хоча їхня ефективність значною мірою залежить від стабільності умов середовища. Хімічні методи базуються на використанні реагентів, які прискорюють коагуляцію та флокуляцію, проте створюють необхідність утилізації утворених осадів. Фізичні методи, зокрема адсорбція, флотація чи застосування електричних і ультразвукових полів, забезпечують гнучкість у доочищенні, але часто характеризуються підвищеною енерговитратністю. Методи деемульгування відіграють ключову роль у руйнуванні стабільних нафтових емульсій, які залишаються стійкими навіть після первинного механічного або фізико-хімічного впливу.

Таким чином, доцільність застосування кожного з методів визначається не лише технічними параметрами обладнання, але й фізико-хімічними характеристиками лляльної води, режимом роботи судна, наявними ресурсами та вимогами щодо рівня очищення. У практиці сучасного морського флоту все частіше використовується комбінований підхід, за якого методи не конкурують між собою, а взаємодоповнюють один одного, забезпечуючи поетапне зниження концентрацій нафтопродуктів та відповідність суворим міжнародним нормам.

Саме комплексність підбору технологій дозволяє досягти оптимального балансу між економічною доцільністю, екологічною безпекою та технічною ефективністю.

Таблиця 3.1 – Методи очищення нафтовмісних вод на судах

| Метод очищення | % | Позитивні якості | Недоліки |
|--|--------|--|---|
| Механічний метод (відстоювання, сепарація, центрифугування, фільтрування) | 40–70% | Простота конструкції; невелика енерговитратність; ефективний; можливість безперервної роботи | Не видаляє стабільні емульсії; низька ефективність щодо дрібних частинок; потребує подальших методів |
| Біологічний метод | 70–95% | Екологічність; можливість глибокого очищення; здатність розкласти складні органічні сполуки | Повільний процес; чутливість до температури, солоності та токсичних домішок; потребує стабільних умов |
| Методи деемульгування (термічне, механічне, електричне, хімічне) | 60–95% | Дозволяють руйнувати стійкі емульсії, які інші методи не видаляють; підвищують ефективність наступних етапів | Потребують енергії/реагентів; можливе утворення вторинних відходів; необхідність комбінування з іншими методами |
| Хімічні методи (коагуляція, флокуляція, реагентне очищення) | 70–98% | Висока ефективність для емульгованої нафти; швидка дія; | Висока вартість реагентів; утворення осаду/шламів; ризик передозування хімікатів |
| Фізичні методи (адсорбція, флотація, ультразвук, електрофлотація) | 60–97% | Можливість локальної доочистки; ефективність для тонкодисперсних частинок; гнучкість процесу | Потребують спеціального обладнання; високі витрати енергії; потреба у заміні адсорбентів |

3.5 Висновки до розділу 3

1. Проведений аналіз принципів роботи суднових сепараторів підтвердив, що процес очищення лляльних вод є багатофакторним і залежить від комплексу фізико-хімічних процесів, які визначають поведінку нафтопродуктів у водному середовищі. Визначено, що стійкість нафтових емульсій та різноманітність їх складу ускладнюють роботу традиційних систем очищення, оскільки розміри крапель, в'язкість, температура та наявність поверхнево-активних речовин визначають ефективність відокремлення нафти на всіх стадіях сепарації.

2. Детальне вивчення конструкції та функціонування суднових сепараторів показало, що сучасні установки є складними багатоступінчастими системами, що поєднують механічні, фільтраційні, коалесцентні та інколи хімічні методи очищення. Встановлено, що надійність роботи сепараторів значною мірою залежить від режимів роботи, стану фільтрувальних елементів та запобігання повторному емульгуванню, яке часто виникає під дією турбулентності або неправильної експлуатації обладнання.

3. Порівняння основних технологій очищення – фізичних, хімічних та комбінованих – показало, що кожна з них має як переваги, так і функціональні обмеження. Це підтверджує, що жоден окремий метод не може забезпечити стабільне доведення вмісту нафтопродуктів до нормативних значень без використання поєднаних технологічних рішень.

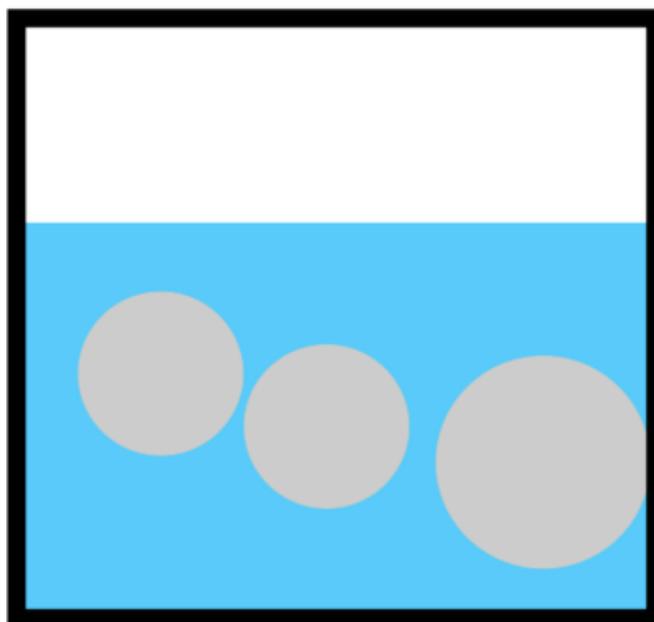
4. Аналіз вимог MARPOL та технічних стандартів ІМО засвідчив, що міжнародне регулювання встановлює жорсткі критерії до конструкції, випробувань і експлуатації сепараторів. Норматив у 15 ppm, наявність системи моніторингу та автоматичного блокування, а також необхідність сертифікації обладнання формують високі вимоги до ефективності та стабільності роботи суднових установок. Дотримання цих стандартів є критично важливим для запобігання навіть мінімальному операційному забрудненню морського середовища.

5. Підвищення ефективності систем очищення лляльних вод можливе лише шляхом впровадження сучасних рішень, адаптованих до високостійких емульсій та змінних умов суднової експлуатації. Подальший розвиток технологій має бути спрямований на підвищення надійності, мінімізацію впливу людського фактора, покращення фільтрації та забезпечення стабільного досягнення нормативних показників, що є необхідною умовою екологічно безпечної роботи суден.

РОЗДІЛ 4 КОАЛЕСЦЕНТНА ФІЛЬТРАЦІЯ СУДНОВИХ ЛЛЯЛЬНИХ ВОД

4.1 Загальна характеристика коалесцентного сепаратора/ коалесценції

Коалесцентний сепаратор є одним із поширених засобів очищення нафтовмісних лляльних вод на судах. Його робота ґрунтується на фізичному процесі коалесценції (рис. 4.1), що полягає в злитті дрібних нафтопродуктів.



Coalescence

Рисунок 4.1 – Коалесценція [73]

Механізм коалесценції полягає в тому, що частинки нафтопродуктів при контакті з поверхнею коалесцентного елемента закріплюються на ній і поступово збільшуються в розмірах, зливаючись із іншими затриманими частинками. Зростання частинок триває до моменту, коли сила спливання перевищує силу зчеплення з поверхнею коалесцентного елемента, після чого частинка відривається й піднімається на поверхню води [74].

Ефективність процесу коалесценції значною мірою залежить від фізико-хімічних властивостей нафтопродуктів, температури води, в'язкості, швидкості потоку, а також конструктивних особливостей коалесцентного елемента. Зниження швидкості потоку сприяє збільшенню часу контакту крапель нафти з коалесцентною поверхнею, що позитивно впливає на ступінь очищення.

Наповнювачами коалесцентних елементів можуть слугувати:

- тверді матеріали (пісок, полістирол);
- еластичні матеріали з відкритими порами (поліуретанова губка, поролон);
- волокнисті матеріали (поліпропіленові волокна).

Коалесцентні елементи в OWS найчастіше застосовують в якості другого ступеню очищення НВВ. За відсутності в НВВ нафтоводяних емульсій, коалесцентні елементи дозволяють очистити НВВ до значень менше 15 млн^{-1} .

Ключовими експлуатаційними показниками коалесцентних елементів є їхній робочий ресурс (тривалість служби) та придатність до відновлення первинних властивостей шляхом регенерації. На рисунку 4.2 представлена конструкція коалесцентного елемента. Емульгована НВВ надходить на фільтрувальний елемент 2, в якому відбувається процес коалесценції в фільтрувальному елементі. Після цього вода з укрупненими частинками направляється у відстійну порожнину 1. З верхньої частини порожнини 1 видаляються нафтопродукти, а з нижньої частини порожнини відводиться очищена вода.

Таке обладнання є простим у використанні, потребує меншого обсягу обслуговування порівняно з фільтрами інших типів, забезпечує відповідність міжнародним вимогам щодо очищення нафтовмісних вод та не потребує застосування хімічних реагентів, що зменшує витрати і запобігає утворенню додаткових шкідливих відходів. Головними перевагами обладнання, що працює з коалесцентними фільтрами, є їх висока ефективність у видаленні вільних дрібнодисперсних нафтових частинок, низькі експлуатаційні витрати та екологічна безпечність.

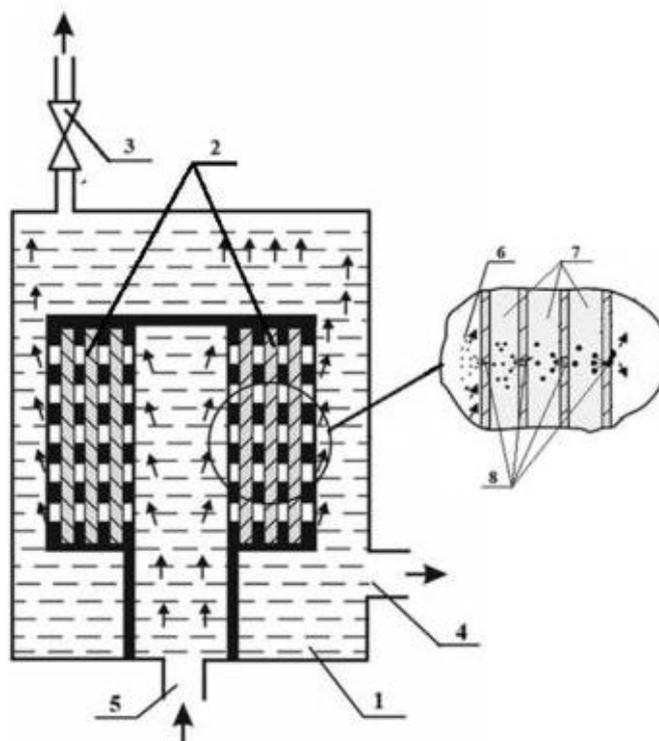


Рисунок 4.2 – Коалесцентний фільтр [73]: 1 – відстійна порожнина; 2 – фільтрувальний елемент; 3 – клапан для скидання нафтопродуктів, що накопичилися; 4 – відведення очищеної води; 5 – підведення нафтовмісної води; 6 – підведення дисперсної фази до фільтру; 7 – фільтрувальний матеріал; 8 – пори в фільтрувальному матеріалі

До недоліків коалесцентних фільтрів варто віднести їхню обмежену здатність видаляти інші забруднюючі речовини, окрім нафти, а також зниження ефективності роботи при високому вмісті твердих частинок у воді.

4.2 Властивості та особливості нетканих матеріалів

Поліпропілен, або ПП, займає одне з ключових місць у світі синтетичних полімерів завдяки своїм неперевершеним характеристикам і широкому спектру застосування. Цей термопластичний матеріал відрізняється легкістю, міцністю та високою стійкістю до дії хімічних речовин, що робить його ідеальним вибором для різних галузей.

Розуміння фізико-хімічної сутності поліпропілену, його властивостей, технологій виробництва та особливостей застосування дає змогу обґрунтовано оцінити роль цього універсального полімеру в сучасному виробництві, зокрема у створенні нетканих матеріалів для фільтраційних систем.

Поліпропілен останнім часом є одним із найпоширеніших полімерних матеріалів, що широко застосовується в промисловості завдяки поєднанню міцності, малої маси, стійкості до хімічних впливів, а також низької вартості.

Поліпропілен є лінійним вуглеводневим полімером, що складається з молекул пропілену, з'єднаних у довгі ланцюги. Поліпропіленову субстанцію легко переробляти у різні форми, оскільки ПП доступний у вигляді гранул, порошку або плівок, що забезпечує його широке використання в різних галузях.

До складу матеріалу вводять стабілізатори, що покращують стійкість. Залежно від призначення виробу застосовують гомополімери, сополімери або модифіковані матеріали з додаванням наповнювачів для покращення властивостей.[76]

Фільтраційні бар'єри з нетканого полотна, були вибрані за властивостями: виготовлені з гідрофобного поліпропілену (PP, 4,1) та поліестеру (PES, 1,3; 3,6). Фільтраційні бар'єри з голкопробивного полотна характеризуються високою міцністю, низьким опором потоку, рівномірним розподілом волокон по всьому об'єму полотна.

Багатошарова тканина FOW має тонкий шар скляних волокон діаметром 4 мкм. Для запобігання деформаціям тканини під час роботи фільтра матеріал був зміцнений на етапі виробництва тканиною ET з волокон PES. Після цього голкопробивне полотно піддавали термічній обробці для потовщення його структури. Крім того, багатошарові тканини можуть виготовлятися з різним ступенем ущільнення шарів.[77]

Таким чином, поєднання фізико-хімічних властивостей поліпропілену з особливостями структури голкопробивних і багатошарових нетканих матеріалів створює передумови для формування специфічних експлуатаційних характеристик (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Характеристики нетканого матеріалу, що використовується для випробувань фільтрувальних бар'єрів

| № | Параметр | J/PP/1449 | FOW | FINET-POP 2 |
|----|---|------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 1 | Тип фільтрувального бар'єра | PP-термічно скріплений | PES, Скловолокно, PP, ET | PP-термічно скріплений |
| 2 | Поверхнева щільність [г/м ²] | 400 ± 50 | 650 ± 50 (1030) | 300 ± 10% |
| 3 | Поздовжня міцність на розрив [Н/5 см] | 1400 | 420 (500) | 350 |
| 4 | Поперечна міцність на розрив [Н/5 см] | 1400 | 1700 (2000) | 500 |
| 5 | Поздовжнє подовження [%] | 10 ± 10% | 163 (170) | 60 |
| 6 | Поперечне подовження [%] | 10 ± 10% | 80 (75) | 40 |
| 7 | Проникність при 200 Па [л/м ² с] | 250 ± 50 | 150 (200) | 200 |
| 8 | Робоча температура [°C] | макс. 90 | макс. 90 | макс. 90 |
| 9 | Пористість [%] | 39 | 92 | 44 |
| 10 | Сер. діаметр волокна [мкм] | 20,2 | 14,6 | 20,26 |
| 11 | Сер. діаметр пор [мкм] | 31,2 | 49,6 | 28,12 |
| 12 | Коеф. внутрішньої питомої поверхні [м ⁻¹] | 8,2 · 10 ⁻⁴ | 2,18 · 10 ⁻⁴ | 7,55 · 10 ⁻⁴ |

Для проведення досліджень ефективності фільтрувальних бар'єрів було обрано три типи нетканих матеріалів, кожен з яких має унікальні характеристики:

- J/PP/1449 — це термічно скріплений поліпропіленовий (PP) матеріал. Він характеризується високою механічною міцністю та стабільністю розмірів, про що свідчить низький показник подовження під навантаженням (лише 10%);

- FOW — це тип олієвідштовхувальної нетканої тканини від польського виробника. Це композитний матеріал з багатошаровою структурою, що включає поліестер (PES), скловолокно та поліпропілен. Він має найвищу пористість (92%) серед досліджуваних зразків.

- FINET-POP 2 — це полегшений поліпропіленовий матеріал з меншою поверхневою щільністю. Його ключовою особливістю є найменший середній

діаметр пор, що дозволяє використовувати його для більш тонкої механічної фільтрації.

4.3 Доцільність використання методу з нетканим матеріалом

Використання коалесцентних фільтраційних бар'єрів із нетканих матеріалів у сепараторах нафтових вод є технічно та економічно доцільним рішенням для підвищення ефективності очищення нафтовмісних стічних вод. Неткані матеріали, зокрема на основі гідрофобного поліпропілену та поліестеру, характеризуються високою механічною міцністю, рівномірною пористою структурою та низьким гідравлічним опором, що забезпечує стабільну роботу фільтраційного елемента.

Експериментальні дослідження показали, що багат шарові неткані бар'єри типу J/PP/1449, FOW та FINET-POP2 ефективно реалізують механізм коалесценції крапель нафти в емульсії. У процесі фільтрації відбувається укрупнення всередині пористої структури матеріалу з подальшим вивільненням великих крапель, які легко відокремлюються шляхом гравітаційного розділення. Такий механізм дозволяє значно знизити концентрацію нафтопродуктів у воді на виході з сепаратора без необхідності застосування складних багатоступеневих технологій очищення.

Результати випробувань свідчать, що при концентрації нафти на вході 0,1–1,0 % (1000–10 000 ppm) концентрація нафтопродуктів після волокнистих бар'єрів не перевищує 4-20 ppm залежно від типу матеріалу та режиму роботи. За оптимальних умов експлуатації та контрольованих об'ємних витрат очищеної води досягається відповідність нормативній вимозі 15 ppm, що є критично важливим для скиду лляльних вод у навколишнє середовище.

Важливою перевагою впровадження нетканих коалесцентних бар'єрів є можливість їх інтеграції в існуючі сепаратори шляхом незначної конструктивної модернізації фільтрувального блоку. Це дозволяє суттєво підвищити ефективність очищення без значних капітальних витрат. При цьому вартість нетканих матеріалів

є відносно невисокою, а незначне збільшення ціни обладнання компенсується зростанням надійності та довговічності системи.

Неткані матеріали демонструють низький перепад тиску, що забезпечує енергоефективну роботу сепаратора та дає змогу використовувати установку при більших навантаженнях без ризику гідравлічного перевантаження. Крім того, матеріали не потребують регенерації або повторної обробки, що спрощує експлуатацію та технічне обслуговування обладнання.

Таким чином, застосування методу очищення лляльних вод із використанням нетканих коалесцентних матеріалів є доцільним з точки зору підвищення ефективності видалення нафтопродуктів, відповідності екологічним нормативам, довговічності фільтраційних елементів та економічної ефективності. Даний підхід дозволяє забезпечити стабільну роботу сепараторів навіть за підвищених концентрацій забруднень та змінних гідравлічних режимів, що робить його перспективним для практичного впровадження в системах очищення ливневих стічних вод.

4.3.1 Визначення ефективності очищення в порівнянні з іншими

Для оцінки доцільності застосування коалесцентних сепараторів з нетканими матеріалами було проведено порівняльний аналіз ефективності очищення лляльних вод із використанням різних методів. Узагальнені результати порівняння наведені в таблиці 4.2, де вказана ефективність видалення нафтопродуктів.

Таблиця 4.2 – Аналіз ефективності різних методів

| Коалесцентний метод вкупі з нетканими матеріалами | Механічний метод | Мембранний метод | Біологічний метод | Методи деемульгування | Хімічні методи | Фізичні методи |
|---|------------------|------------------|-------------------|-----------------------|----------------|----------------|
| 80-98 | 40-70 | 85-99 | 70-95 | 60-95 | 70-98 | 60-97 |

Коалесцентний метод з використанням нетканих матеріалів демонструє ефективність у межах 80–98 %, що свідчить про його високу здатність до

видалення дисперсної нафтової фази з водного середовища. Такий широкий діапазон пояснюється залежністю ефективності від режиму роботи, концентрації забруднень на вході та гідравлічних параметрів потоку. У порівнянні з механічними методами очищення, ефективність яких зазвичай становить 40–70 %, коалесцентні бар'єри забезпечують суттєво глибше очищення.

Мембранні методи очищення характеризуються найвищими показниками ефективності (85–99 %), однак їх застосування супроводжується значними експлуатаційними витратами, високим гідравлічним опором, чутливістю до забруднень та необхідністю регулярної регенерації або заміни мембран. У цьому контексті коалесцентні сепаратори з нетканими матеріалами є більш економічно вигідним та технологічно простим рішенням, особливо для очищення великих об'ємів.

Біологічні методи очищення забезпечують ефективність у межах 70–95 %, проте вони є малопридатними для очищення вод із високим вмістом нафтопродуктів та характеризуються значною інерційністю процесів, залежністю від температурного режиму та складу стічних вод. Аналогічно, методи деемульгування (60–95 %) та хімічні методи (70–98 %) потребують використання реагентів, що підвищує вартість очищення та створює ризик вторинного забруднення.

Фізичні методи очищення, ефективність яких становить 60–97 %, є простими у реалізації, однак часто не забезпечують стабільного досягнення нормативних показників якості очищеної води без поєднання з іншими технологіями.

Таким чином, коалесцентні сепаратори з нетканими матеріалами займають проміжне, але оптимальне положення між простими механічними методами та високовартісними мембранними технологіями. Вони поєднують високу ефективність очищення, низький гідравлічний опір, мінімальні вимоги до обслуговування та відповідність нормативним вимогам щодо залишкової концентрації нафтопродуктів ≤ 15 ppm. Це підтверджує доцільність їх застосування в системах очищення лляльних вод.

4.3.2 Екологічні показники очищення

Екологічні показники ефективності очищення лляльних вод є ключовим критерієм оцінки придатності технології, так як це безпосередньо впливає на водні екосистеми. Основним контрольованим параметром при очищенні нафтовмісних лляльних вод є залишкова концентрація нафтопродуктів у воді після проходження через сепаратор, яка відповідно до екологічних нормативів не повинна перевищувати 15 ppm.

Результати лабораторних випробувань коалесцентних сепараторів з нетканими волокнистими бар'єрами свідчать, що за оптимальних гідравлічних режимів та контрольованих витрат очищеної води досягається стабільне зниження концентрації нафтопродуктів, що відповідають нормативним вимогам. При вхідних концентраціях нафти в діапазоні 1000–10 000 ppm вміст нафтопродуктів на виході з установки коливається в межах 4–20 ppm, а при оптимізації режимів роботи – ≤ 15 ppm, що підтверджує екологічну безпеку застосування даного методу.

Важливою екологічною перевагою використання нетканих коалесцентних матеріалів є відсутність необхідності застосування хімічних реагентів у процесі очищення. Це виключає ризик вторинного забруднення води реагентами та знижує загальне навантаження на навколишнє середовище. Крім того, неткані матеріали виготовляються з інертних полімерів (поліпропілен, поліестер), що не вступають у хімічні реакції з компонентами стічних вод та не виділяють токсичних сполук у процесі експлуатації.

Низький гідравлічний опір волокнистих бар'єрів, сприяє зменшенню енергоспоживання насосного обладнання, що також має позитивний екологічний ефект. Таким чином, застосування коалесцентних сепараторів з нетканими матеріалами забезпечує не лише високу ефективність видалення нафтопродуктів, але й відповідає екологічним стандартам.

4.4 Теоретичне підтвердження отриманих результатів

Гідрофобні властивості поліпропіленових і поліестерних волокон, використаних у нетканих бар'єрах типу J/PP/1449, FOW та FINET-POP2 відповідає теоретичним положенням міжфазної взаємодії, згідно з якими зменшення міжфазного натягу між нафтою та твердою поверхнею сприяє закріпленню крапель і їх подальшому злиттю. У процесі фільтрації в порах матеріалу відбувається поступове зростання розмірів нафтових частинок до критичних значень, за яких сила спливання перевищує сили зчеплення, після чого більші краплі відокремлюються від фільтрувального елемента та піднімаються у верхню частину відстійної порожнини.

Теоретично обґрунтованим є також вплив гідравлічних параметрів потоку на ефективність очищення. Зниження лінійної швидкості руху льяльної води через коалесцентний бар'єр збільшує час контакту дисперсної нафтової фази з фільтрувальним матеріалом, що сприяє інтенсифікації процесу коалесценції. Отримані в ході досліджень результати, які демонструють досягнення залишкових концентрацій нафтопродуктів на рівні 4–20 ppm та ≤ 15 ppm за оптимальних режимів роботи, повністю узгоджуються з цими теоретичними положеннями.

Порівняльний аналіз з іншими методами очищення також має теоретичне підтвердження. Механічні методи обмежуються переважно видаленням вільної нафтової фази та не забезпечують ефективного руйнування стабільних емульсій. Мембранні технології, хоча й характеризуються високою ефективністю, базуються на принципі фізичного затримання частинок за розміром пор, що зумовлює високий гідравлічний опір та швидке забруднення мембран. Біологічні та хімічні методи залежать від кінетики біохімічних реакцій або дії реагентів, що обмежує їх застосування при високих концентраціях нафтопродуктів. На цьому коалесцентний метод із використанням нетканих матеріалів теоретично поєднує переваги фізичного укрупнення дисперсної фази та гравітаційного розділення без значних енергетичних і реагентних витрат.

З екологічної точки зору результати також мають теоретичне підтвердження. Відсутність хімічних реагентів у процесі очищення виключає вторинне

забруднення, а використання інертних полімерних матеріалів забезпечує стабільність системи. Низький гідравлічний опір коалесцентних бар'єрів відповідає принципам енергоефективності, що знижує загальне екологічне навантаження від експлуатації сепараторів.

Отримані експериментальні результати ефективного зниження концентрації нафтопродуктів у суднових лляльних водах за допомогою коалесцентних сепараторів з нетканими матеріалами є повністю підтвердженими з точки зору теорії коалесценції, гравітаційного розділення та міжфазної взаємодії. Це свідчить про наукову обґрунтованість обраного підходу та його перспективність для практичного впровадження в системах очищення нафтовмісних вод.

4.5 Висновки до розділу 4

1. Проведений аналіз процесу коалесцентної фільтрації суднових лляльних вод підтвердив, що коалесценція є одним із ключових фізичних механізмів очищення, ефективність якого визначається укрупненням дрібнодисперсних крапель нафтопродуктів та їх подальшим гравітаційним розділенням. Встановлено, що стабільність нафтоводяних емульсій, розмір крапель, в'язкість та температура середовища істотно впливають на результативність процесу очищення.

2. Детальне вивчення конструкції та принципу дії коалесцентних сепараторів показало, що даний тип обладнання є ефективним і технологічно простим рішенням для очищення нафтовмісних лляльних вод на судах. Визначено, що використання коалесцентних елементів як другого ступеня очищення дозволяє досягати нормативних значень залишкової концентрації нафтопродуктів за умови дотримання оптимальних гідравлічних режимів.

3. Аналіз експлуатаційних характеристик коалесцентних елементів засвідчив, що матеріал фільтрувального бар'єра, його пориста структура та гідрофобні властивості мають значення для ефективності процесу коалесценції.

4. Дослідження властивостей нетканих матеріалів, що застосовуються в коалесцентних сепараторах, показало їхню високу доцільність для використання у

сепараторах лляльних вод. Встановлено, що неткані матеріали на основі поліпропілену та поліестеру характеризуються низьким гідравлічним опором, високою механічною міцністю та стабільними коалесцентними властивостями.

5. Експериментальні результати очищення лляльних вод із використанням нетканих коалесцентних бар'єрів підтвердили можливість зниження концентрації нафтопродуктів з 1000–10 000 ppm на вході до 4–20 ppm на виході з установки. За оптимальних умов експлуатації досягається відповідність нормативній вимозі щодо залишкового вмісту нафтопродуктів ≤ 15 ppm.

6. Порівняльний аналіз коалесцентного методу з іншими технологіями очищення показав, що використання нетканих матеріалів забезпечує високу ефективність порівняно з механічними методами та є економічно доцільнішою альтернативою мембранним технологіям, які характеризуються високими експлуатаційними витратами та складністю обслуговування.

7. Теоретичне підтвердження отриманих результатів засвідчило, що експериментальні дані повністю узгоджуються з основними положеннями теорії коалесценції, міжфазної взаємодії та гравітаційного розділення. Це підтверджує наукову обґрунтованість обраного підходу та доцільність практичного впровадження коалесцентних сепараторів з нетканими матеріалами у системах очищення суднових лляльних вод.

ВИСНОВКИ

Основним результатом дипломної роботи є комплексний аналіз проблеми очищення суднових лляльних вод від нафтовмісних забруднень та обґрунтування необхідності вдосконалення існуючих систем очищення з урахуванням сучасних екологічних вимог, властивостей лляльних вод і реальних умов експлуатації суднового обладнання.

1. Проведений аналіз походження та формування лляльних вод показав, що вони є складною багатоконпонентною сумішшю нафтопродуктів, мастильних матеріалів, поверхнево-активних речовин, механічних домішок та продуктів корозії. Утворення стійких емульсій суттєво ускладнює процеси їх розділення та очищення, що знижує ефективність традиційних методів.

2. Встановлено, що ефективність відокремлення нафти від води визначається сукупною дією таких факторів, як різниця щільності фаз, в'язкість середовища, температура, розмір нафтових крапель та гідродинамічні умови. У реальних суднових умовах значна частина нафтових домішок перебуває у дрібнодисперсному та емульгованому стані, що обмежує можливості гравітаційного відстоювання.

3. Аналіз екологічних наслідків нафтового забруднення довів, що навіть незначні скиди нафтовмісних вод призводять до серйозних негативних впливів на морські екосистеми, включно з порушенням життєвих циклів морських організмів, деградацією донних біотопів, загибеллю птахів, а також створюють ризики для здоров'я людини та спричиняють суттєві економічні втрати.

4. Розгляд нормативних вимог MARPOL, зокрема резолюцій МЕРС, показав, що міжнародна система регулювання є жорсткою та комплексною і встановлює гранично допустимий вміст нафтопродуктів у лляльних водах на рівні не більше 15 ppm. Виконання цих вимог можливе лише за умови наявності ефективних систем очищення, постійного моніторингу та автоматичного блокування скиду у разі перевищення нормативів.

5. Проаналізовано принципи роботи суднових нафтоводяних сепараторів та встановлено, що їх ефективність значною мірою залежить від конструктивних

рішень, режимів роботи та якості експлуатації. Особливу роль відіграє коалесцентний етап очищення, який забезпечує укрупнення нафтових крапель і підвищення ефективності їх відокремлення.

6. Огляд сучасних методів очищення нафтовмісних вод засвідчив, що кожен з підходів має власні переваги та обмеження. Відсутність універсального рішення обґрунтовує доцільність застосування багатоступеневих та вдосконалених систем очищення, адаптованих до реального складу лляльних вод і умов експлуатації суден.

7. Обґрунтовано необхідність модернізації та подальшого розвитку систем очищення лляльних вод з метою забезпечення стабільного дотримання нормативу <15 ppm, підвищення надійності роботи обладнання, зменшення ризиків екологічних порушень та відповідності сучасним вимогам портового державного контролю.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Касперович К. В. Суднові Нафтовмісні (Ляльні) Води, їх фізико-хімічні параметри та очищення // Текст наукової статті за спеціальністю «Енергетика та раціональне природокористування». – 2005. – 4 с.
2. Marineinsight.com. Oily Water Separator: Construction and Working: веб-сайт. URL: <https://www.marineinsight.com/tech/ows/oily-water-separator-construction-and-working/>
3. Chezian A., Mukesh M. and Sureshkumar P. (2024) A review on marine oil pollution and cleanup strategies. J. Exp. Zool. India 27, 77-86. DOI: <https://doi.org/10.51470/jez.2024.27.1.77>
4. Hutchins D A and Capone D G (2022) The marine nitrogen cycle: new developments and global change. Nat. Rev. Microbiol. 20(7), pp.401–414. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41579-022-00687-z>
5. Brown S C, Mellin C, García Molinos J, Lorenzen E D and Fordham D A (2022) Faster ocean warming threatens richest areas of marine biodiversity. Global Change Biology 28(19), pp. 5849 – 5858. DOI: <https://doi.org/10.1111/gcb.16328>
6. Ranaweera D, Kumarasinghe U, Senanayake C, Dassanayake R S, Bandara P C and Koliyabandara P A (2023) Biogeochemistry: Essential Link between Geosphere and Biosphere. Medical Geology: En route to One Health, pp. 37-54. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119867371.ch>
7. Wang S, Tian W, Geng B and Zhang Z (2023) Resource constraints and economic growth: Empirical analysis based on marine field. Water 15(4), 727 DOI: <https://doi.org/10.3390/w15040727>
8. Office of Water, EPA. Cruise Ship Discharge Assessment Report, December 29, 2008. Washington, D.C: US Environmental Protection Agency; 2008 URL: https://pame.is/images/05_Protectec_Area/2019/PAME_II/Other/SEG/EPA_-_2008_-_Cruise_Ship_Discharge_Assessment_Report_Section_3_Graywater.pdf

9. Al Bollmann E. World Ocean review. Physical Review E. 2010;67:232 ISBN 978-3-86648-012-4 URL: https://worldoceanreview.com/wp-content/downloads/wor1/WOR1_en.pdf
10. Nurul Aini Amran and Siti Nor Adibah Mustapha. Oil–Water Separation Techniques for Bilge Water Treatment. 2022. pp. 3-8 DOI:[10.5772/intechopen.91409](https://doi.org/10.5772/intechopen.91409)
11. Takeshita R, Bursian S J, Colegrove K M, Collier T K, Deak K, Dean K M and Hall A J (2021) A review of the toxicology of oil invertebrates: What we have learned following the Deepwater Horizon oil spill. J. Toxicol. Environ. Hlth, Part B 24(8), 355-394. DOI: <https://doi.org/10.1080/10937404.2021.1975182>
12. Dhaka A and Chattopadhyay P. A review on physical remediation techniques for treatment of marine oil spills. J. Environ. Manage. 2021;288:112428. DOI: [10.1016/j.jenvman.2021.112428](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112428)
13. Ruberg E J, Williams T D and Elliott J E. 2021. Review of petroleum toxicity in marine reptiles. Ecotoxicology 30, 525-536 DOI:[10.1007/s10646-021-02359-9](https://doi.org/10.1007/s10646-021-02359-9)
14. Karam Q and Al-Wazzan Z. 2021. Toxicity of petroleum hydrocarbons to Brachyuran crabs: A review of deleterious effects of oil-related xenobiotics on life stages. J. Mar. Biol. Assoc. United Kingdom 101(3), 561-576. DOI: <https://doi.org/10.1017/S0025315421000370>
15. Osborne O E, Willie M M and O'Hara P D. 2022. The effects of oil spill dispersant use on marine birds: A review of scientific literature and identification of information gaps. Environ. Rev. 31(2). pp. 243-255 DOI: <https://doi.org/10.1139/er-2022-0072>
16. Adofo Y K, Nyankson E and Agyei-Tuffour B. 2022. Dispersants as an oil spill clean-up technique in the marine environment: A review. Heliyon Volume 8, Issue 8, e10153 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10153>
17. Thakur A and Koul B (2022) Impact of oil exploration and spillage on marine environments. In : Advances in Oil-Water Separation. pp. 115-135. Elsevier. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89978-9.00018-5>
18. MARPOL Consolidated Edition 2022. Articles, Protocols, Annexes and unified interpretations of the International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, 1973, as modified by the 1978 and 1997 Protocols Incorporating all Amendments

in Force on 1 November 2022. Seventh Edition, International Maritime Organization. London, 2022. – 401 p.

19. Resolution MEPC.107(49) – Revised Guidelines and Specifications for Pollution Prevention Equipment for Machinery Space Bilges of Ships (Adopted on 18 July 2003), as amended by Resolution MEPC.285(70) (Adopted on 28 October 2016).
20. Resolution MEPC.60(33) – Guidelines and Specifications for Pollution Prevention Equipment for Machinery Space Bilges of Ships (Adopted on 30 October 1992)
21. Нунупаров С. М. Запобігання забрудненню моря з суден. Навчальний посібник для вузів / С. М. Нунупаров. – М.: "Транспорт", 1985. – 288 с.
22. Kenawy, F.A.; Kandil, M.E.; Fouad, M.A.; Aboarab, T.W. Produced water treatment technology, a study of oil/water separation in gravity type cross flow pack separators for qualitative separation. SPE Prod. Facil. 1997, 12, 112–115 DOI: <https://doi.org/10.2118/36056-PA>
23. David, H.F.; Liptak, B.G. Wastewater Treatment; Lewis Publishers: New York, NY, USA, 2000. , Mysore, D.; Viraraghavan, T.; Jin, Y.C. Oil/water separation technology-A review. J. Residuals Sci. Tech. 2006, 3, 5–14 DOI: <https://doi.org/10.1201/9781003075752>
24. Watcharasing S, Kongkowitz W, Chavadej S. Motor oil removal from water by continuous froth flotation using extended surfactant: Effects of air bubble parameters and surfactant concentration. Separation and Purification Technology. 2009;70:179-189 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.09.014>
25. Etchepare, R.; Oliveira, H.; Azevedo, A.; Rubio, J. Separation of emulsified crude oil in saline water by dissolved air flotation with micro and nanobubbles. Sep. Purif. Technol. 2017, 186, 326–332. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2017.441>
26. Intmet.com. Report on floating pilot plant design and arrangement: веб-сайт. URL: <https://www.intmet.eu/wp-content/uploads/2018/12/D2.1.pdf>
27. Yu L, Han M, He F. A review of treating oily wastewater. Arabian Journal of Chemistry. 2017;10:1913-1922 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.020>

28. Saththasivam, J.; Loganathan, K.; Sarp, S. An overview of oil–water separation using gas flotation systems. *Chemosphere* 2016, 144, 671–680 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.087>
29. Azevedo, A.; Etchepare, R.; Calgaroto, S.; Rubio, J. Aqueous dispersions of nanobubbles: Generation, properties and features. *Miner. Eng.* 2016, 94, 29–37. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.05.001>
30. McLaughlin, C., Falatko, D., Danesi, R. *et al.* Characterizing shipboard bilgewater effluent before and after treatment. *Environ Sci Pollut Res* **21**, 5637–5652 (2014). DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2443-x>
31. Ahmad AL, Sumathi S, Hameed BH. Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC. *Chemical Engineering Journal*. 2006;118(1–2):99-105 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.02.001>
32. Iloms, E.; Ololade, O.O.; Ogola, H.J.O.; Selvarajan, R. Investigating Industrial Effluent Impact on Municipal Wastewater Treatment Plant in Vaal, South Africa. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2020, 17, 1096. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph17031096>
33. Dao, V.H.; Cameron, N.R.; Saito, K. Synthesis, properties and performance of organic polymers employed in flocculation applications. *Polym. Chem.* 2016, 7, 11–25. DOI: [10.1039/C5PY01572C](https://doi.org/10.1039/C5PY01572C)
34. Bondy, S.C. Low levels of aluminum can lead to behavioral and morphological changes associated with Alzheimer’s disease and age-related neurodegeneration. *Neurotoxicology* 2016, 52, 222–229 DOI: [10.1016/j.neuro.2015.12.002](https://doi.org/10.1016/j.neuro.2015.12.002)
35. Mohd-Salleh, S.N.A.; Mohd-Zin, N.S.; Othman, N. A review of wastewater treatment using natural material and its potential as aid and composite coagulant. *Sains Malays.* 2019, 48, 155–164. DOI: [10.17576/jsm-2019-4801-18](https://doi.org/10.17576/jsm-2019-4801-18)
36. Zeng Y, Yang C, Zhang J, Pu W. Feasibility investigation of oily wastewater treatment by combination of zinc and PAM in coagulation/flocculation. *Journal of Hazardous Materials.* 2007; 147(3) :991-996 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.129>
37. Nidal, F. The Application of Electrocoagulation Process for Wastewater Treatment and for the Separation and Purification of Biological Media. Ph.D. Thesis,

Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand, France, 2017. pp. 82-89 URL: <https://theses.hal.science/tel-01719756v1>

38. Alam, R.; Shang, J.Q. Electrochemical model of electro-flotation. *J. Water Process Eng.* 2016, 12, 78–88 DOI:[10.1016/j.jwpe.2016.06.009](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.06.009)
39. Liu, J.; Wang, H.; Li, X.; Jia, W.; Zhao, Y.; Ren, S. Recyclable magnetic graphene oxide for rapid and efficient demulsification of crude oil-in-water emulsion. *Fuel* 2017, 189, 79–87 DOI:[10.1016/j.fuel.2016.10.066](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.066)
40. Wang, H.; Xu, H.; Jia, W.; Ren, S. Functionalized carbon black nanoparticles used for separation of emulsified oil from oily wastewater. *J. Dispers. Sci. Technol.* 2018, 39, 497–506. DOI:[10.1080/01932691.2017.1298040](https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1298040)
41. Wang, H.; Liu, J.; Xu, H.; Ma, Z.; Jia, W.; Ren, S. Demulsification of heavy oil-in-water emulsions by reduced graphene oxide nanosheets. *RSC Adv.* 2016, 6, 106297–106307 DOI:[10.1039/C6RA18898B](https://doi.org/10.1039/C6RA18898B)
42. Hui, K.; Tang, J.; Lu, H.; Xi, B.; Qu, C.; Li, J. Status and prospect of oil recovery from oily sludge: A review. *Arab. J. Chem.* 2020, 13, 6523–6543. DOI:[10.1016/j.arabjc.2020.06.009](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.009)
43. Yu, N.N.; Deng, P.; Wang, D.Z. Progress in petroleum demulsification technology. *Adv. Fine Petrochem.* 2011, 12, 17–22 DOI:[10.1002/ese3.70309](https://doi.org/10.1002/ese3.70309)
44. Tang, L., Wang, T., Xu, Y., He, X., Yan, A., Zhang, Z., Li, Y., & Chen, G. (2024). Research and Application Progress of Crude Oil Demulsification Technology. *Processes*, 12(10), 2292. <https://doi.org/10.3390/pr12102292>
45. Creighton, M.A.; Ohata, Y.; Miyawaki, J.; Bose, A.; Hurt, R.H. Two-dimensional materials as emulsion stabilizers: Interfacial thermodynamics and molecular barrier properties. *Langmuir* 2014, 30, 3687–3696. DOI:[10.1021/la500216n](https://doi.org/10.1021/la500216n)
46. Zhou, Y.B.; Tang, X.Y.; Hu, X.M.; Fritschi, S.; Lu, J. Emulsified oily wastewater treatment using a hybrid-modified resin and activated carbon system. *Sep. Purif. Technol.* 2008, 63, 400–406. DOI:[10.1016/j.seppur.2008.06.002](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.06.002)
47. Rasouli, Y.; Abbasi, M.; Hashemifard, S.A. Oily wastewater treatment by adsorption–membrane filtration hybrid process using powdered activated carbon, natural zeolite powder and low cost ceramic membranes. *Water Sci. Technol.* 2017, 76, 895–908 DOI:[10.2166/wst.2017.247](https://doi.org/10.2166/wst.2017.247)

48. M.L. Nievas, M.G. Commendatore, J.L. Esteves, V. Bucala Effect of pH modification on bilge waste biodegradation by a native microbial community Int. Biodeterior. Biodegradation, 56.2005, pp. 151-157 DOI:[10.1016/j.ibiod.2005.06.006](https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2005.06.006)
49. Orkun Pinar, Susana Rodríguez-Couto. Advancements in bilge wastewater treatment: A review for current and future trends, Science of The Total Environment, Volume 951,2024,175587, ISSN 0048-9697 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.175587>
50. Primasari, B.; Ibrahim, S.; Annuar, M.S.M.; Remie, L.X.I. Aerobic treatment of oily wastewater: Effect of aeration and sludge concentration to pollutant reduction and PHB accumulation. World Acad. Sci. Eng. Technol. 2011, 78, 172–176 ISSN 2010-376X URL:
https://www.researchgate.net/publication/283070550_Aerobic_Treatment_of_Oily_Wastewater_Effect_of_Aeration_and_Sludge_Concentration_to_Pollutant_Reduction_and_PHB_Accumulation
51. Kurian, R.; Nakhla, G. Performance of aerobic MBR treating high strength oily wastewater at mesophilic–thermophilic transitional temperatures. Proc. Water Environ. Fed. 2006, 2006, 3249–3255 DOI:[10.2175/193864706783751519](https://doi.org/10.2175/193864706783751519)
52. Khan, M.Z.; Mondal, P.K.; Sabir, S. Aerobic granulation for wastewater bioremediation: A review. Can. J. Chem. Eng. 2013, 91, 1045–1058 DOI:[10.1002/cjce.21729](https://doi.org/10.1002/cjce.21729)
53. Mannina, G.; Cosenza, A.; Di Trapani, D.; Capodici, M.; Viviani, G. Membrane bioreactors for treatment of saline wastewater contaminated by hydrocarbons (diesel fuel): An experimental pilot plant case study. Chem. Eng. J. 2016, 291, 269–278. DOI:[10.1016/j.cej.2016.01.107](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.107)
54. Mannina, G.; Capodici, M.; Cosenza, A.; Di Trapani, D.; Viviani, G. Sequential batch membrane bio-reactor for wastewater treatment: The effect of increased salinity. Bioresour. Technol. 2016, 209, 205–212. DOI:[10.1016/j.biortech.2016.02.122](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.122)
55. N.T.T. Xuan, N.H. An, N.N. Cường Study on the ability to treat bilge wastewater from fishing boat by cultivating and harvesting the microalgae *Chlorella vulgaris*. 2023, 100-104. URL:

<https://scholar.dlu.edu.vn/thuvienso/bitstream/DLU123456789/191818/1/CVv465V21S42023100.pdf>

56. Politano A et al. 2024 roadmap on membrane desalination technology at the water-energy nexus. *Journal of Physics: Energy*. 2024;6(2):02150 DOI: <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ad2cf2>
57. Tekinalp Ö, Zimmermann P, Holdcroft S, Burheim OS, Deng L. Cation exchange membranes and process optimizations in electrodialysis for selective metal separation: A review. *Membranes (Basel)*. 2023;13(6):566 DOI: [10.3390/membranes13060566](https://doi.org/10.3390/membranes13060566)
58. Mahmoud Shaban, Ashraf Morsy, Amira S. Mahmoud and Hamida Abdel-Hamid 2024 Membrane Separation Processes: Principles, Structures, Materials, and Future Prospects. 2017. pp. 2-8 DOI: [10.5772/intechopen.1006562](https://doi.org/10.5772/intechopen.1006562)
59. Anis SF, Hashaikeh R, Hilal N. Microfiltration membrane processes: A review of research trends over the past decade. *Journal of Water Process Engineering*. 2019;32:100941. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2019.100941>
60. Pellegrino J. Filtration and ultrafiltration equipment and techniques. *Separation and Purification Methods*. 2000;29(1):91-118. DOI: [10.1081/SPM-100100004](https://doi.org/10.1081/SPM-100100004)
61. Zheng, W., Chen, Y., Xu, X., Peng, X., Niu, Y., Xu, P., & Li, T. (2024). Research on the factors influencing nanofiltration membrane fouling and the prediction of membrane fouling. *Journal of Water Process Engineering*, Volume 59, 104876. ISSN 2214-7144. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104876>
62. Bhausahab L. Pangarkar, Mukund G. Sane, Guddad M. Reverse osmosis and membrane distillation for desalination of groundwater: A review. *ISRN Materials Science*. 2011;2011:1-9 DOI: <https://doi.org/10.5402/2011/523124>
63. Khorsand-Ghayeni M, Barzin J, Zandi M, Kowsari M. Fabrication of asymmetric and symmetric membranes based on PES/PEG/DMAc. *Polymer Bulletin*. 2017;74(6):2081-2097 DOI: [10.1007/s00289-016-1823-z](https://doi.org/10.1007/s00289-016-1823-z)
64. Buonomenna M.G. Mining critical metals from seawater by subnanostructured membranes: Is it viable? *Symmetry (Basel)*. 2022;14(4):681. DOI: [10.3390/sym14040681](https://doi.org/10.3390/sym14040681)

65. Kalla, S. Use of membrane distillation for oily wastewater treatment—A review. J. Environ. Chem. Eng. 2021, Volume 9, Issue 1, 104641 ISSN 2213-3437 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104641>
66. Lu, K.J.; Chen, Y.; Chung, T.S. Design of omniphobic interfaces for membrane distillation—A review. Water Res. 2019, 162, 64–77 DOI:[10.1016/j.watres.2019.06.056](https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.056)
67. Siyal, M.I.; Lee, C.K.; Park, C.; Khan, A.A.; Kim, J.O. A review of membrane development in membrane distillation for emulsified industrial or shale gas wastewater treatments with feed containing hybrid impurities. J. Environ. Manag. 2019, 243, 45–66. DOI:[10.1016/j.jenvman.2019.04.105](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.105)
68. Khadije El Kadi, Isam Janajreh, Raed Hashaikh, Rizwan Ahmed. Refinery processed water treatment via the low energy Direct Contact Membrane Distillation (DCMD). Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles, 2019, 74, pp.3. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst/2018077>
69. Bolto, B.; Zhang, J.; Wu, X.; Xie, Z. A Review on Current Development of Membranes for Oil Removal from Wastewaters. Membranes 2020, 10, 65 DOI:[10.3390/membranes10040065](https://doi.org/10.3390/membranes10040065)
70. Golshenas, A.; Sadeghian, Z.; Ashrafizadeh, S.N. Performance evaluation of a ceramic-based photocatalytic membrane reactor for treatment of oily wastewater. J. Water Process Eng. 2020, 36, 101186 DOI:[10.1016/j.jwpe.2020.101186](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101186)
71. Alfa Laval Corporate AB. PureBilge: Technical information for bilge water treatment. – 20 p. URL: <https://www.alfalaval.com/globalassets/documents/products/separation/centrifugal-separators/disc-stack-separators/bilge-technical-emd00201en.pdf>
72. Quizlet.com. Pharmaceuticals Exam 2: веб-сайт. URL: <https://quizlet.com/542414320/pharmaceutics-exam-2-flash-cards/>
73. Суднові установки очищення нафтовмісних вод: нормативні вимоги, методи очищення, конструкція та експлуатація: навчальний посібник / Д.Г. Парменова, І.М. Кулешов, В.М. Калугін. – Одеса: НУОМА.– 2025. – 148 с. ISBN 978-617-7857-47-0
74. Sigmaearth.com. Bilge Dumping: From Ships Contaminate Oceans: веб-сайт. URL: <https://sigmaearth.com/bilge-dumping-from-ships-contaminate-oceans/>

75. Lü, T.; Qi, D.; Zhang, D.; Fu, K.; Li, Y.; Zhao, H. Fabrication of recyclable multi-responsive magnetic nanoparticles for emulsified oil-water separation. *J. Clean. Prod.* 2020, 255, 120293. DOI:[10.1016/j.jclepro.2020.120293](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120293)
76. Codefine.com. Polypropylene Plastic: Uses and Benefits: веб-сайт. URL: <https://codefine.com/blog/polypropylene-uses/>
77. Jerzy Gutteter-Grudziński, Andrzej Moraczewski, Coalescence filtration of ship oil bilge water with an nonwoven fabric, *Desalination and Water Treatment*, Volume 27, Issues 1–3, 2011, Pages 277-284, ISSN 1944-3986, DOI: <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2030>.