

---

## Restölgehaltsbestimmung — ein lösbares Problem?

Eberhard Runge

Gießt man Mineralöl, zum Beispiel Benzin, Heizöl oder Schmieröl, ins Wasser, so bleibt es an dessen Oberfläche und breitet sich schnell zu einer dünnen Schicht aus. Schüttelt man Öl und Wasser in ein Gefäß und verrührt beides mit einem Mixergerät, so dauert es nur wenige Sekunden, höchstens einige Minuten, und das Öl schwimmt wieder oben. Öl und Wasser sind im allgemeinen nicht mischbar. Setzt man Öl oder dem Wasser chemische Mittel zum „Entspannen“ zu, zum Beispiel Emulgatoren, Detergentien oder Dispergatoren, so gelingt es, das Öl in winzige Tröpfchen zu zerteilen, die im Wasser schweben bleiben. Man nennt dieses Öl-Wasser-Gemisch eine Emulsion oder Dispersion. Bohr- und Schneidöle oder Bitumen-Emulsionen sind Anwendungsbeispiele für derartige Gemische. Unter natürlichen

Bedingungen bilden sich im allgemeinen solche Emulsionen nicht. Rohöle zum Beispiel, die oft auch natürliche Emulgatoren enthalten, werden selbst bei intensivster Verrührung mit Wasser innerhalb weniger Minuten wieder zur Oberfläche aufschwimmen und eine zusammenhängende Ölschicht bilden.

Soweit Öl als zusammenhängende Phase betrachtet werden kann, sei es als Ölschicht, aber auch in Tröpfchenform oder in größeren Klumpen, verunreinigt es zunächst das Wasser nur mechanisch.

Öl ist aber auch in Wasser löslich, ähnlich wie zum Beispiel Kochsalz. Jedoch kann das Wasser nur eine sehr begrenzte Ölmenge lösen, zum Beispiel kann es nur etwa 0,02 Prozent Benzin oder 0,002 Prozent leichtes Heizöl aufnehmen. Dann ist es „gesättigt“.

Wie eine gesättigte Salzlösung kein weiteres Salz mehr löst, nimmt ölgesättigtes Wasser kein zusätzliches Öl auf (Abbildung 1 und Tabelle 1)

Aber auch andere Kohlenwasserstoffverbindungen, die im Schiffsbetrieb auftreten, gehen in Lösung: Alkohol, Azeton oder Glykol gehen zu 100 Prozent in Lösung. Auch Entfettungsmittel zur Vorbehandlung von Lackierungsarbeiten, und selbst die heute verwendeten „modernen“ Lacke gehen mit dem Bilgenwasser in Lösung, und das noch bis zu sechs Monate nach einem Anstrich. Das bekannteste Entfettungsmittel MEK (Methyläthylketon)  $C_4H_8O$  geht zu 26 Prozent in Lösung, das sind 260 000 ppm.

Dieses Wissen ist wichtig, wenn wir im weiteren auf die Technik der Öl/Wassertrennung und die Analysetechnik eingehen.

Allgemeine Informationen

Eigenschaften der in Lösung gehenden ÖlkompONENTEN

Schon die Lösungskinetik, mit der organische Stoffe aus KW ins Wasser übertreten, läßt vermuten, daß sich die in Lösung gehenden Stoffe mit fortschreitender Kontaktzeit in ihrer Zusammensetzung ändern. Da bei den bisher beschriebenen Rühr- und Rüttelversuchen nach einer gewissen Zeit vermutlich eine Art von Gleichgewichtszustand erreicht wird, der allerdings durch Oxidationsvorgänge gestört wird, wurden weitere Untersuchungen im Sinne einer echten Extraktion des Öls mit Wasser durchgeführt. Hierbei wurde eine Menge von 250 ml Rohöl chargenweise mit je 500 ml Wasser 1h lang gerührt. Die eintretende Ölverschmutzung der Wasserproben wurde anhand der Konzentration organischen Kohlenstoffs verfolgt. Den Extraktionsverlauf zeigt Abb. 2.

Die Löslichkeit von KW's im Wasser ist abhängig von der Fraktion bzw. dem Ausgangs-Rohöl

Produkt	Löslichkeit im Wasser in mg/l von bis
Petroleum	0,1 ./. 5
Diesel	10 ./. 50
Schmieröl	10 ./. 100
Benzin	30 ./. 500
Benzol	1000
Toluol	470
O-Xylol	135
n-Hexan	85

Tabelle 1

Man kann deutlich feststellen, daß anfänglich noch relativ große Mengen an organischer Substanz während der Kontaktzeit in Lösung gehen. Nach einem Wasserdurchsatz von etwa dem Zwanzigfachen der Ölmenge bleibt der Gehalt des Wassers an organischem Kohlenstoff bei 20 mg/l etwa konstant, da das Öl in der Zwischenzeit an leichten löslichen Substanzen verarmt ist.

Diese Unterschiede in der Lösungskinetik verschiedener Rohölkomponenten drücken sich entsprechend Zahlentafel 2 auch in der

Zusammensetzung der in das Wasser gehenden organischen Substanzen aus, wenn die Extraktion des Öls verschieden lang ausgelehnt wird.

Kontaktzeit (h)	Gesamt-extrakt (mg)	flüchtige Anteile (mg) / (%)		polare Anteile (mg) / (%)		unpolare Anteile (mg) / (%)	
20	122	50,6	41,4	65,4	53,3	5,8	4,8
250	688	176,0	25,5	205,0	29,8	309,0	45,0

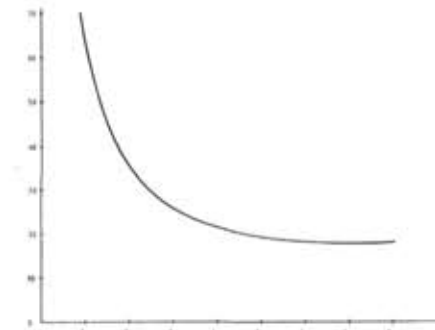


Abb. 2

Die organischen Stoffe wurden hierbei aus dem Wasser zurückgewonnen und in flüchtige sowie polare und unpolare schwerflüchtige Anteile aufgetrennt. Das Anfangsstadium der Extraktion ist dadurch gekennzeichnet, daß überwiegend flüchtige und polare Substanzen in das Wasser gelangen, während mit steigender Extraktionsdauer der Anteil schwerer flüchtiger Kohlenwasserstoffe zunimmt.

Diese unterschiedliche Lösungskinetik verschiedener MineralölkompONENTEN macht deutlich, daß die Zeit des Kontaktes zwischen Öl und Wasser bei einem Ölunfall für

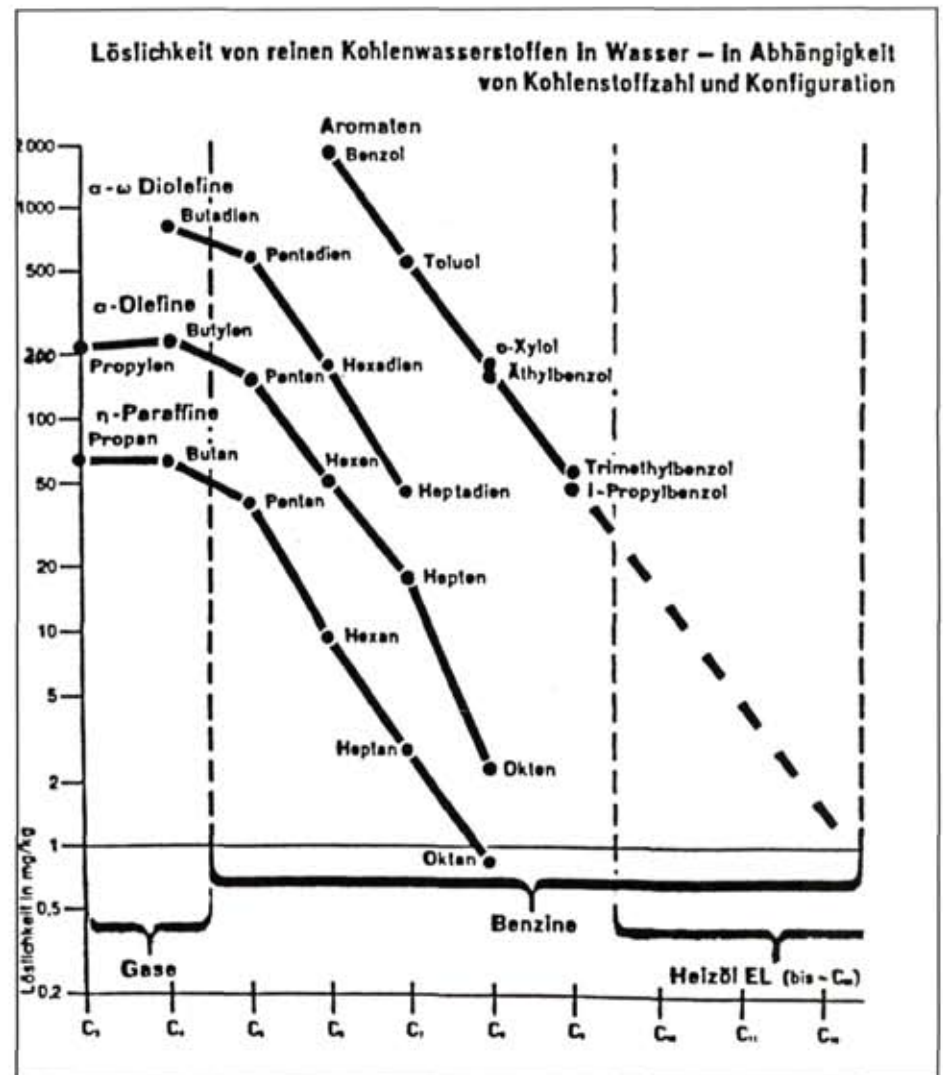


Abb. 1

die Beurteilung der Verschmutzung vermutlich von größerer Bedeutung ist, als man bisher angenommen hat. Man darf bei solchen Untersuchungen nicht vergessen, daß bei einfachen Lösungsversuchen die Langzeitvorgänge im wesentlichen unberücksichtigt bleiben und daß sich die Untersuchung nur auf die relativ schnell löslichen Stoffe beschränkt. Es ist zur Zeit noch wenig darüber bekannt, wie sich die übrigen, mengenmäßig weit überwiegenden Komponenten des Öls über lange Zeiträume hinweg verhalten werden. Es gibt jedoch Anzeichen dafür, daß bei sehr langen Reaktionszeiten insgesamt doch recht große Mengen eines Mineralöls ins Wasser gelangen können, indem die Lösungsvorgänge durch chemische und biochemische Reaktionen – insbesondere bei Anwesenheit von Sauerstoff – beschleunigt werden.

## Allgemeine Informationen zur Technik der Öl/Wassertrennung

Zuerst einmal sollte geklärt werden, in welcher Form Öl im Abwasser vorkommt:

- a) Als freies, nicht gelöstes und nicht emulgiertes Öl
- b) Als nicht gelöstes, aber emulgiertes Öl
- c) Als gelöstes Öl

### Mit welcher Technik sind die verschiedenen Ölformen absehbare?

Das unter a) erwähnte Öl ist in der Regel mit Leichtstoffabscheidern nach DIN 1999 absehbare. Diese auf reiner Schwerkraft arbeitenden Absatzbecken erreichen bei einer Ölzugabe von 5000 mg/l einen Wirkungsgrad von mindestens 97 Prozent. Sie können allerdings bei den in DIN 1999 festgelegten kurzen Verweilzeiten nur sehr große Öltröpfchen abscheiden. Ölrestgehalte von <math>< 20 \text{ mg/l}</math> sind mit diesem System deshalb nicht realisierbar. Bei dem unter b) erwähnten Öl müssen wir unterscheiden zwischen einer mechanisch und einer chemisch herbeigeführten Emulsion. Die mechanisch herbeigeführte Emulsion entsteht durch starke Verwirbelung der Ölphase von z. B. Kreiselpumpen, Drosselklappen, Ventilen, Mischern usw. Es bilden sich sehr kleine Öltröpfchen, die in der Regel unter  $60 \mu\text{m}$  Durchmesser liegen. Diese Öltröpfchen sind, wie bereits vorher erwähnt, mit reinen Schwerkraftabscheidern, ohne Inneneinbauten überhaupt nicht und auch mit Schrägplattenabscheidern kaum abzuseiden. Von den mechanisch arbeitenden Ölabscheidersystemen sind nur das CPS-System, Leichtstoffabscheider mit Nachbehandlungsstufen oder Entspannungsflotationen in der Lage, diese feinen Öltröpfchen abzuseiden.

Eine chemisch herbeigeführte Emulsion entsteht meistens durch grenzflächenaktive Stoffe, wie z. B. Kaltreiniger, waschaktive Substanzen oder auch Emulgatoren. Je nach Stabilität der Emulsion ist eine gewisse Abscheidung mit dem CPS-System, Zentrifugen oder Nachbehandlungsstufen durchführbar. Vollkommen stabil emulgierte Ölanteile werden nicht abgeschieden und müssen aufwendigeren Verfahren, wie z. B. der chemischen

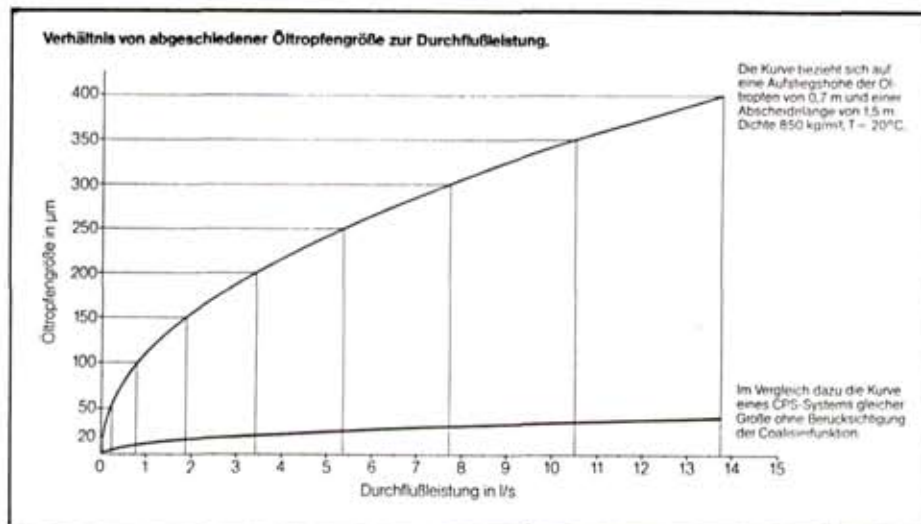


Abb. 3

Fällung, Ultrafiltration, Destillation zugeführt werden.

Die unter c) erwähnten gelösten Ölanteile liegen, abhängig von der Temperatur, unterhalb der Sättigungsgrenze. Sie sind nicht mehr sichtbar und mit mechanischen Abscheidanlagen sowie auch mit in der Abwassertechnik üblichen Spaltanlagen nicht zu entfernen.

**Achtung:** In der Präambel zur IMO-Resolution A 393 (X) wird unter Punkt 5 auch bestätigt, daß Emulsionen und in Löslichkeit gegangene Kohlenwasserstoffe von einem Bilgenwasserentöler nicht getrennt werden können.

Für den Wirkungsgrad eines Entölers ist die Öltröpfchengrößenverteilung von Bedeutung (Abb. 3).

### Wie funktioniert die mechanische Ölabscheidung?

Das einfachste Verfahren zur Trennung einer leichten, flüssigen, organischen Phase aus Wasser ist der Absetzvorgang. Es gilt das Archimedische Prinzip: Auftrieb = Gewicht der verdrängten Flüssigkeitsmenge. Unter Berücksichtigung der Reibungsverluste und unter der Annahme, daß es sich um kugelförmige Öltröpfchen handelt, kann die theoretische Auftriebsgeschwindigkeit der Öltröpfchen mit Hilfe des Stokesschen Gesetzes berechnet werden. Die vereinfachte Formel lautet wie folgt:

$$\text{Aufstiegsgeschw. } V_A = \frac{g}{18 \eta} (p_w - p_\omega) \cdot d^2$$

$V_A$  = Aufstiegsgeschw. der Öltröpfchen m/s  
 $g$  = Erdbeschleunigung 9,81 m/s<sup>2</sup>

$\eta$  = dyn. Viskosität des Wassers bei 20°C = 0,01 Poise 0,001 kg/m/s

$p_w$  = Dichte des Wassers kg/m<sup>3</sup>

$p_\omega$  = Dichte des Öls kg/m<sup>3</sup>

$d$  = Öltröpfchendurchmesser m

Für einen Öltröpfchen von  $20 \mu\text{m}$  Durchmesser ( $20 \times 10^{-6} \text{ m}$ ) errechnet sich bei einer Öldichte von  $850 \text{ kg/m}^3$  und einer Temperatur von 20°C eine Aufstiegsgeschwindigkeit von ca.  $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ . Ein Doppelt so großer Öltröpfchen von  $40 \mu\text{m}$  Durchmesser hat die vierfache Aufstiegsgeschwindigkeit zur Folge, also ca.  $13,2 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ , die Abhängigkeit ist quadratisch.

Betrachtet man einmal die älteste Ölabscheidetechnik – das Absetzverfahren. Damit ein Öltröpfchen die Ölsammelschicht erreicht, muß die Steigzeit kürzer sein als die Durchflußzeit des Öltröpfchens durch die Beckenlänge.

Für das vorher erwähnte  $20 \mu\text{m}$  Durchmesser Öltröpfchen wird bei einer Aufstiegshöhe von 0,7 m eine Verweilzeit von sechs Stunden benötigt. Entsprechend langsam muß die Durchflußgeschwindigkeit gewählt werden.

Aus den vorhergehenden Überlegungen kann abgeleitet werden, daß zwischen Öltröpfchendurchmesser und Durchflußleistung eine quadratische Abhängigkeit besteht. Liegen um die Hälfte kleinere Öltröpfchen vor, so muß die Durchflußleistung um  $1/4$  reduziert werden.

Bei den vorher genannten Betrachtungen handelt es sich um theoretische Berechnungen. In der Praxis werden allerdings bei ent-

Öltröpfchengrößenverteilung			
Typische Konzentration in Gew. %			
Öltröpfchengröße in $\mu\text{m}$	Regenwasserablauf	Bilgenwasser	Öl in Wasser mech. emulgiert
> 90	95,0	80,0	35,0
60–90	2,5	10,0	30,0
20–60	1,5	6,0	25,0
15–20	0,5	3,0	8,0
< 15	0,5	1,0	2,0
	100,0	100,0	100,0

sprechend hohen Ölteilen kleine Tropfen von größeren Öltropfen eingefangen und mit hoher Auftriebsgeschwindigkeit zur Ölsammelschicht gebracht. Dieser Effekt wird zum Teil dadurch aufgehoben, daß die im Abwasser normalerweise vorkommenden feinen Feststoffpartikel von Öltropfen ummantelt werden, wodurch sich eine geringe Aufstiegschwindigkeit ergibt.

## Meßmethoden

Abschließend noch etwas zu den Meßmethoden und ihre Auswirkungen bei den Funktionsnachweisen bzw. ihre notwendig Reform, um Interpretationsschwierigkeiten zu vermeiden. Zur Bestimmung der Restölgehalte werden die Vorschriften DIN 38409 Teil 17 (DEV H 17), DIN 38409 Teil 18 (DEV H 18) und IMO-Vorschrift A 393 (X) zu Grunde gelegt. Diese Vorschriften unterscheiden sich in wesentlichen Punkten.

DIN 38409 Teil 17: Bestimmung von schwerflüchtigen lipophilen Stoffen (Siedepunkte  $>250^{\circ}\text{C}$ ) (H17) – Mai 1981 –.

DIN 38409 Teil 18: Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (H18) – Februar 1981 –.

IMO A 393 (X) Part IV: Method for the determination of oil content.

Die Vorschrift H 17 beschreibt zur Ölmengenbestimmung eine gravimetrische Methode, H 18 und IMO-Vorschrift legen die sogenannte IR-Methode zu Grunde. Die Anwendungsbereiche sind:

H 17: Das Verfahren ist anwendbar zur Bestimmung von schwerflüchtigen, lipophilen Stoffen in Konzentrationen  $>5\text{ mg/l}$ . Niedrig siedende Kohlenwasserstoffe (Benzine) werden praktisch nicht erfaßt. (DIN-Text).

H 18: Das Verfahren ist auf gering belastete und auf belastete Wasser anwendbar, die eine Massenkonzentration an Kohlenwasserstoffen von  $\geq 0,1\text{ mg/l}$  haben; Massenkonzentrationen zwischen  $0,01$  und  $0,1\text{ mg/l}$  können halb quantitativ bestimmt werden (DIN-Text).

IMO 393 A (X) Part IV: The method includes the measurement of most light oil fractions, although some loss of volatile components will occur during the extractions.

The method has an nominal working range from 2 to 80 mg/l. The lower level of detection can be improved to 0,1 mg/l by using longer path-length. The upper limit of the method can be extended at least to 1000 mg/l by preparing dilutions of the sample extract. (IMO Text)

Die zitierten Methoden ermitteln die aus Wasser extrahierbaren Kohlenwasserstoffe bzw. schwerflüchtige lipophile Stoffe nach Zusatz von Säure zur Probe, wobei IMO A 393 folgende Einschränkungen macht: "Unless the sample will be extracted on the day of collection, it is preserved with the addition of 5 ml hydrochloric acid (HCl)".

Durch Zugabe von Säure in die Wasserprobe (H17 und H18 schreiben Schwefelsäure und Säuerung auf pH 1–2 vor, IMO 393 A (X) fordert 5 ml Salzsäure), werden vorliegende Emulsionen in der Probe in Öl und Wasser gespalten.

Das heißt: Wird der Ölgehalt an extrahierbaren Stoffen ermittelt, so wird der Gesamtgehalt an extrahierbaren Stoffen bestimmt.

Diese Meßmethoden dürften somit nicht zur Beurteilung der Wirksam- und Genauigkeit von Bilgenwasserentöler und Öl-Monitore herangezogen werden, wenn der Funktionsnachweis im Schiffsbetrieb durchgeführt wird. Bei Versuchen auf Prüfständen werden „gewaschene“ Öle verwendet, deren flüchtige und somit in Lösung gehende KW-Anteile nicht mehr vorhanden sind oder man legt vom Test-Öl vorher eine Löslichkeitskurve an. Deshalb verweisen wir noch einmal auf die Präambel 5 der IMO-Resolution A 393 (X) hin, die nämlich Emulsionen jeder Art bei der Prüfung ausschließt; somit also eine Spaltung in Öl und Wasser nicht vorsieht.

Die für Landanlagen zuständige Norm DIN 1999 sagt daher deutlich, daß nur der Restgehalt abscheidbarer freier KW gemessen wird und nicht Emulsionen und Lösungen.

**Fazit:** Moderne CPS-Entöler und DECKMA-Monitore gewährleisten unter Berücksichtigung der vorgegebenen Einbau- und Bedienungsvorschriften sowie bei Verwendung geeigneter Kaltreiniger einen optimalen Schutz gemäß IMO/MARPOL-Res. 223 (X).