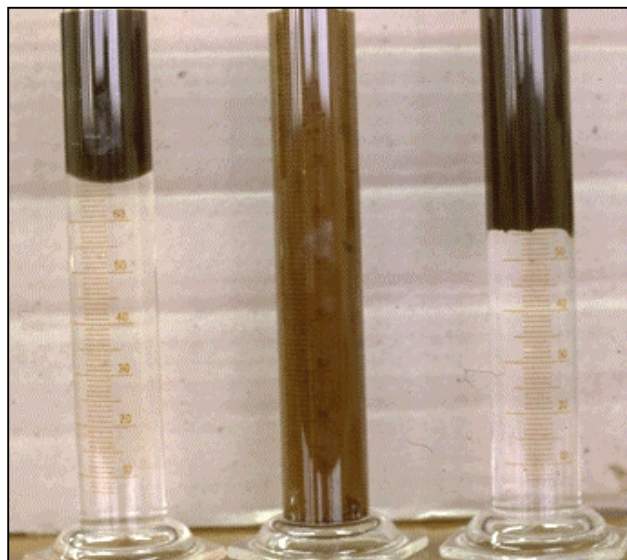


Samenstelling, gedrag en bronnen van olieverontreiniging

In dit deel van de WOCB-wijzer komen de volgende onderwerpen aan de orde:

1. Bronnen van olieverontreinigingen
2. Samenstelling minerale oliën
3. Gedrag olieverontreinigingen
4. Belangrijke fysische eigenschappen van oliën
5. Slotopmerkingen



Over de Nederlandse binnenwateren worden allerlei olieproducten vervoerd zoals: gasolie, dieselolie, benzines, kerosines, stookoliën condensaat en beperkt ook ruwe olie. Al deze producten kunnen betrokken raken bij een ongeval op het water of langs het water bijvoorbeeld uit een opslagtank of afkomstig van een ongeval op een brug.

De term olie staat dan ook voor een grote variëteit aan producten, variërend van ruwe olie tot vele geraffineerde olieproducten. De samenstelling van ruwe olie hangt sterk af van de exploratieplaats. Binnen het exploratieveld kunnen zelfs de fysische en chemische eigenschappen nog verschillen.



Figuur 20.1 Zeer stroperige tot vaste olie

Ruwe aardoliën en geraffineerde olieproducten zijn vrijwel nooit homogeen van samenstelling, maar mengsels van veel verschillende koolwaterstoffen en andere componenten met een grote variëteit aan fysische en chemische eigenschappen.

Deze eigenschappen zijn mede bepalend voor het gedrag van een olieverontreiniging op het water en de schade die toegebracht wordt aan het milieu.

Om de grote variëteit oliesoorten te kunnen classificeren worden de minerale oliën die bij een ongeval betrokken kunnen raken vaak ondergebracht in categorieën met overeenkomstige kenmerken zoals dunne oliën, viskeuze oliën en zeer viskeuze tot vaste oliën.

Het voorspellen van het gedrag van een olieverontreiniging is een van de belangrijkste facetten voor een optimale oliebestrijdingsactie. Om dit gedrag te voorspellen is er een groot aantal computermodellen ontwikkeld waarmee dit mogelijk is. De betrouwbaarheid van deze modellen valt en staat met de juistheid van de invoer gegevens.

Zodra een hoeveelheid olie op het water terecht komt, vinden de volgende processen plaats

- spreiding van de olie onder invloed van zwaartekracht en oppervlaktenspanning;
- verplaatsing van de olie door wind en stroming;
- verwerking van de olie ten gevolge van: verdamping, emulsievorming (olie-in-water en water-in-olie), oplossing, bezinking, foto-oxidatie en biodegradatie

Dit deel van de WOCB-wijzer behandelt, de samenstelling, het gedrag en de bronnen van verontreinigingen door minerale oliën. Onder elke categorie zullen enkele voorbeeld producten worden besproken die in die bepaalde categorie thuis horen.

1. Bronnen van olieverontreinigingen

Reeds vele eeuwen komen jaarlijks grote hoeveelheden olie in het milieu terecht. Met het toenemende gebruik van olieproducten door de mensheid is de vervuiling van de oppervlaktewateren door olie toegenomen. Tijdens oliewinning, transport, raffinage en het gebruik van de eindproducten kan olie in het oppervlaktewater terecht komen. Het zijn vooral de ongevallen zoals scheepsaanvaringen en breuken in olietransportleidingen of olieopslagtanks, die het meest opvallen en grote aandacht verkrijgen. Echter ook tijdens de normale werkzaamheden kan olie vrijkomen, maar dan chronisch van aard, zoals bij het reinigen van olieopslagtanks aan boord van schepen en de operationele lozingen vanaf boorplatforms schepen of raffinaderijen. Zelfs na het gebruik van olie als brandstof kunnen de onverbrande koolwaterstoffen die in de atmosfeer zijn uitgestoten, via de regen weer in het oppervlaktewater terecht komen.

Door verschillende oorzaken kunnen binnenwateren worden verontreinigd door olie. Te weten:

- door de scheepvaart, moedwillige lozingen en ongevallen;
- door bedrijven rechtstreeks op het oppervlaktewater;
- via gemeentelijke riolering;
- door onbekende oorzaak, illegale lozingen e.d.

Behalve op het water komt ook regelmatig, ten gevolge van menselijke activiteiten, olie op het land terecht waardoor de Nederlandse bodem op vele plaatsen met olie is verontreinigd. Uit een landelijke inventarisatie blijkt dat enkele duizenden locaties verontreinigd zijn door olie. Sommige ernstig vervuilde locaties zijn ontstaan door langdurig lekkende tanks en/of leidningen of ten gevolge van calamiteiten.

Veel voorkomende oorzaken waardoor olie op het land vrij komt zijn:

- overlopen van tanks tijdens het vullen;
- verkeersongevallen met tankauto's;
- lekkages in pijpleidingen, tanks enz.;
- niet functioneren van olievangers bij garages;
- doorroesten en in elkaar zakken van tanks;
- moedwillige lozingen van afgewerkte olie.

Een negatief effect van scheepvaartactiviteiten op binnenwateren en in havens is dat de kans op ongevallen en daarmee de kans op ongewilde verontreinigingen van het oppervlaktewater onvermijdelijk is. In havenplaatsen waar activiteiten, zoals laden en lossen, plaatsvinden is het risico op een olieverontreiniging het grootst.

In principe is aan alle, in het oppervlaktewater lozende, bedrijven door Rijkswaterstaat een lozingsvergunning in het kader van de Wet verontreiniging oppervlaktewateren (WVO) verleend. In de vergunning zijn, indien nodig en van toepassing maatregelen geëist om het oliegehalte in het geloosde water aan banden te leggen (meestal maximaal 20 mg/l).

De gemeente is verantwoordelijk voor de vergunningverlening aan bedrijven welke op de gemeentelijke riolering zijn aangesloten. De gemeente op haar beurt krijgt weer een vergunning van Rijkswaterstaat om te mogen lozen op het oppervlaktewater.

Olieverontreinigingen op binnenwateren kunnen hetzij door een ongeval of een fout, hetzij door een welbewuste illegale lozing in het oppervlaktewater terecht komen.

De meeste morsingen betreft bilge-/slob-/waswater. Daarnaast worden minerale oliën producten zoals gasolie, afgewerkte procesolie en dieselolie vaak gemorst. Ook stookolie wordt nog steeds regelmatig gemorst op binnen wateren.

Ongevallen

Het Nederlandse hoofdvaarwegennet heeft een lengte van ca. 250 km. Jaarlijks worden er meer dan 1000 ongevallen geregistreerd in het Ongevallen Bestand van de Dienst Verkeerskunde. Van deze ongevallen is slechts een zeer klein gedeelte zo ernstig dat daarbij zware schade aan schip en lading wordt veroorzaakt. Een zo grootschalig ongeval dat daarbij omwonenden om het leven zijn gekomen heeft zich tot nu toe niet in Nederland voorgedaan. Echter wel regelmatig groot-schalige verontreinigingen ten gevolge van een ongeval.

Welbewuste illegale lozing

In 1993 is de stichting Scheepsafvalstoffen Binnenvaart (SAB) in het leven geroepen. Dit was een gezamenlijk initiatief van de binnenvaartorganisaties, overheid en havens. De stichting heeft als taak het onderhouden van een landelijk netwerk van inzamel-punten, zodat de binnenvaart zich op verantwoorde wijze kan ontdoen van afvalstoffen.

Oorspronkelijk werd het grootste deel van de kosten van inzameling en verwerking door de overheid betaald en werd een klein gedeelte door een toeslag op de havengelden verkregen. Momenteel worden alle kosten van de verwijdering van scheepsafvalstoffen door de binnenvaart zelf betaald. Cijfers van het SAB en van SFAV (visserij) tonen aan dat steeds meer schepen hun bilgewater komen afgeven.



Figuur 20.2 Bilgeboot voor afgifte van bilgewater



2 Samenstelling minerale oliën

Ruwe aardoliën en geraffineerde olieproducten zijn vrijwel nooit homolog van samenstelling, maar mengsels van verschillende koolwaterstoffen en andere componenten met een grote variëteit aan fysische en chemische eigenschappen.

Deze eigenschappen zijn mede bepalend voor het gedrag van een olieverontreiniging op het water en de schade die bij een verontreiniging toegebracht wordt aan het milieu.

2.1 Ruwe olie

Aardolie is een mengsel van meer dan 100000 stoffen. Elk olieveld heeft zijn eigen ontstaansgeschiedenis, waardoor de samenstelling van ruwe olie van bron tot bron sterk kan verschillen. Aardolie uit de Noordzee bevat bijvoorbeeld veel minder zwavelverbindingen dan olie uit het Afrika. Aardolie is zoals eerder gezegd een mengsel en bestaat voor een zeer groot deel uit koolwaterstoffen zoals:

- Alkanen (vertakt en onvertakt verzadigde koolwaterstoffen ook wel paraffinen genoemd) Paraffinen komen zowel vertakt (iso-alkanen) als onvertakt (n-alkanen) voor. De n-alkanen komen meestal voor als een continue homologe reeks, CH_4 , $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{-CH}_3$ waarbij de maximale waarde van n meestal rond de 40 ligt, hoewel ook waarden rond de 60 gevonden zijn. Bij de iso-alkanen komen moleculen met methyl-groepen ($-\text{CH}_3$) als zijketens veel voor
- Olefinen, onverzadigde koolwaterstoffen. Deze komen zowel vertakt als onvertakt in zeer kleine hoeveelheden in ruwe olie voor
- Cycloalkanen Cyclische koolwaterstoffen of naftenen. Deze vormen 30-60% van de ruwe olie. (vooral de verzadigde vijf- en zesringen komen veel in aardolie voor)
- Aromaten (onverzadigde ringverbindingen zoals benzeen en toluen e.d.) In lichte oliesoorten (relatief lage dichtheid) komen vooral monocyclische aromaten voor. In zware oliesoorten (relatief hoge dichtheid) komen aromaten voor met wel zes aromaringen in het molecuul.

Ruwe aardolie is zoals eerder gezegd een mengsel van verschillende oliecomponenten Onbewerkte (ruwe) aardolie is over het algemeen een dun stroperige vloeistof die kan worden gescheiden d.m.v. destillatie in een groot aantal fracties.

Gemiddeld is ongeveer 40% van de massa van aardolie te destilleren bij normale druk. Deze 40% bestaat uit stoffen met een relatief laag kookpunt. Daarnaast kookt (destilleert) 40% alleen bij een sterk verminderde druk (dus in een vacuüm). De overgebleven 20 % laat zich niet destilleren. Een aardoliefractie is een verzameling van stoffen uit de oorspronkelijke ruwe olie, die allemaal een kookpunt hebben binnen een bepaald kooktraject.

Het feit dat olieproducten de vaste brandstoffen zoals steenkool voor een groot deel als brandstof hebben vervangen is te danken aan de volgende eigenschappen:

- goede menging met lucht (zuurstof) mogelijk door verstuiven of verdampen;
- vrijwel volledige verbranding mogelijk waarbij weinig as vrijkomt;
- makkelijk op te slaan en te vervoeren;
- gunstig zwavelgehalte t.o.v. kolen.

2.2 Minerale olie producten

In het volgende gedeelte worden de gasvormige en vloeibare producten en brandstoffen die men uit ruwe olie haalt nader besproken. Zowel ruwe olie als de producten worden over binnenwateren vervoerd en kunnen bij een ongeval of moedwillig in het oppervlakte water terechtkomen.

Aardgas.

Aardgas bestaat voornamelijk uit methaan (CH_4). In vloeibare vorm wordt het aangeduid met LNG (Liquified Natural Gas), vloeibaar gemaakt aardgas.

Liquified Petroleum Gas (LPG).

LPG bestaat uit koolwaterstoffen die bij atmosferische omstandigheden gasvormig zijn, maar door een kleine temperatuursdaling en/of drukverhoging vloeibaar te maken zijn. LPG bestaat hoofdzakelijk uit propaan (C_3H_8) en butaan (C_4H_{10}) in diverse mengverhoudingen.

LPG wordt gemaakt van de gasvormige producten die vrijkomen bij de fabricage van benzine en andere lichtere petroleum producten.

Condensaat

Aardgascondensaat is een zeer vluchtige, brandbare en explosieve vloeistof. Door het hoge aromaatgehalte (o.a. benzeen) is aardgascondensaat tevens giftig. (Aromaatgehalte tussen 7-12 %).

Aardgascondensaat is een kleurloze vloeistof met een kookpunt van $33\text{ }^\circ\text{C}$. Het vlamptpunt is kleiner dan $-18\text{ }^\circ\text{C}$ en aardgascondensaat heeft een dichtheid van 730 kg/m^3

Benzines.

Benzines zijn onder te verdelen in twee groepen:

- Benzine voor verbrandingsmotoren.

Om het verbrandingsgedrag van motoren te optimaliseren worden aan bepaalde destillatiefractionen van ruwe olie (benzines) nog diverse componenten toegevoegd.

- Special Boiling Point spirits (SBP)

Voor diverse industriële doeleinden (kookpunt $15\text{-}210\text{ }^\circ\text{C}$) (ook nafta genoemd). SBP's worden voor diverse doeleinden gebruikt waaronder oplosmiddel en reinigingsmiddel.

Enkele voorbeelden zijn:

petroleumether, kooktraject: $40\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$;

wasbenzine, kooktraject: $100\text{-}140\text{ }^\circ\text{C}$;

terpentine of white spirit, kooktraject: $150\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$, hoofdzakelijk bestaande uit heptaan, octaan en nonaan.



Kerosine.

Kerosine is een kleurloze vloeistof welke bestaat uit een mengsel van verschillende koolwaterstoffen. Kerosine heeft een kooktraject van 150-300°C hetgeen volgt na de benzinefractie. Kerosine is een vloeistof waarvan het vlampunt hoger dan 38°C dient te zijn. Kerosine wordt o.a. gebruikt voor vliegtuig-straalmotoren en in de industrie als oplosmiddel en verdunner (bijvoorbeeld om asfalt te verdunnen).

Gasolie.

Gasolie wordt gebruikt voor dieselmotoren, industriële verwarming en als grondstof voor de chemische industrie. Het kooktraject is 180°C tot 400°C.

Dieselolie.

Zoals de naam al aangeeft wordt dieselolie gebruikt voor dieselmotoren. Hoe groter en langzamer de motor, hoe groter de viscositeit van de dieselolie mag zijn. Er is dan ook een grote verscheidenheid in diesel oliën afhankelijk van de viscositeit en de daaraan gekoppelde toepassing mogelijkheden.

Stookolie.

Stookolie ontstaat hoofdzakelijk als residu van de destillatie van asfaltachtige ruwe olie. Stookolie wordt meestal gebruikt voor verbrandingsdoeleinden. Het wordt bijvoorbeeld veel gebruikt als brandstof voor grote scheepsdieselmotoren. Tegenwoordig wordt vaak een beschrijving naar gebruik gegeven, bijvoorbeeld bunkerolie, underboilerolie en industriëleolie.



Figuur 20.3 Zeer viskeuze stookolie verontreiniging op de Nederlandse kust

Smeermiddelen

Smeermiddelen hebben drie belangrijke toepassingen:

- wrijving tussen bewegende delen verminderen;
- warmte afvoeren;
- bescherming tegen corrosie.

De meest belangrijke eigenschap van een smeerolie is zijn viscositeit. Die moet hoog genoeg zijn om over het te smeren materiaal verdeeld te blijven, maar laag genoeg zijn om zonder veel wrijving te kunnen bewegen.

De viscositeit van de meeste smeermiddelen is 10-1000 cS bij 38°C (de viscositeit van water bij 38°C is 1cS). Eveneens is de viscositeitgradiënt bij temperatuurverandering belangrijk. Deze wordt uitgedrukt in een viscositeitindex (VI). Een olie met een kleine viscositeitverandering bij temperatuurs-verandering heeft een hoge viscositeitindex (HVI). HVI-smeeroliën worden gebruikt als hoogwaardige smeeroliën die gelijkwaardige en niet veel uiteenlopende viscositeit hebben. Een smeerolie is meestal samengesteld uit residuen van destillatie van ruwe olie of een mengsel van residuolie en dierlijke of plantaardige oliën (bijv. raapolie of visolie 1-20%).

Petroleumwas

Petroleumwas is een kristallijne stof bij kamertemperatuur en bestaat uit hoog moleculaire paraffinen. Er zijn twee typen te onderscheiden:

- Paraffine (was). Deze was heeft een makro-kristallijne structuur en is opgebouwd uit voornamelijk n-alkanen en enkele iso- en cyclo-alkanen. Het smelttraject is 41°C tot 71°C. Geraffineerde paraffine bevat slechts minder dan 0,5 gew. % olie (smelttraject 50°C tot 71°C). Minder goed geraffineerde wassoorten hebben een lager smeltpunt en een hoger oliegehalte (tot 3 gew. %).
- Mikro-kristallijne was. Deze was heeft een mikro-kristallijne structuur en bestaat voornamelijk uit isoparaffinen en naftenen en voor een klein gedeelte aromaten. Het smeltpunt varieert van 60°C tot 90°C.

Toepassingen van was: bereiding van kaarsen, het waterafstotend en waterdicht maken van kleding en papier enz. (bijv. melk-kartons), het conserveren van voedingswaren (waslaag op appels en sinaasappels) en als boenwas.

Asfalt of bitumen

Asfalt bestaat uit het, bij atmosferische temperatuur, vaste en bijna-vaste residu van de destillatie van ruwe olie. Toepassingen liggen in de wegebouw, dakbedekking, bescherming tegen corrosie en vochtafstotend papier.



Figuur 20.4 Water verontreinigt met minerale oliën (bilgewater monster)

3. Gedrag olieverontreinigingen

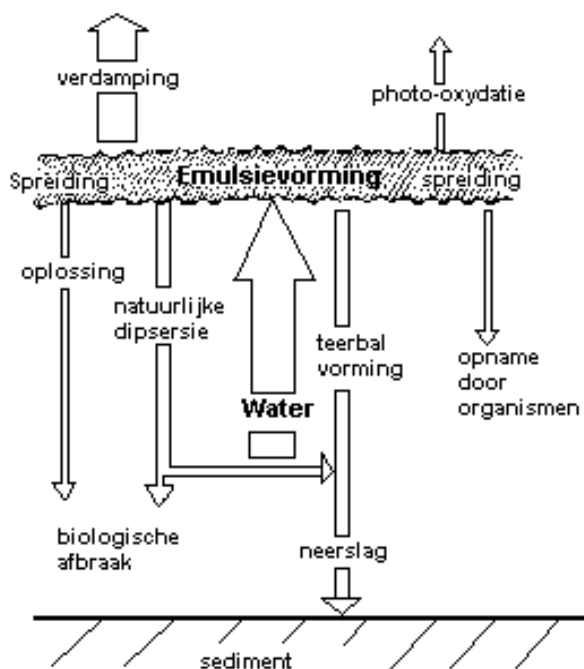
Het voorspellen van het gedrag van een olieverontreiniging is een van de belangrijkste facetten voor een optimale oliebestrijdingsactie.

Door diverse instituten zijn computermodellen ontwikkeld om het gedrag van een in/op het water terechtgekomen verontreiniging te voor spellen. Een nadeel van deze computer modellen is dat de betrouwbaarheid valt en staat met de juistheid van de invoer gegevens. Deze invoergegevens zijn echter in de beginfase van een ongeval vaak onbekend of onbetrouwbaar zijn.

In deze paragraaf wordt ingegaan op het gedrag (lot) van olie nadat dit t.g.v. een ongeval of lozing in het oppervlaktewater is terechtgekomen.

Zodra een hoeveelheid olie op het water terecht komt, vinden de volgende processen plaats (zie Figuur 20.5)

- **spreiding** van de olie onder invloed van zwaartekracht en oppervlaktespanning;
- **verplaatsing** van de olie door wind en stroming;
- **verwerking** van de olie ten gevolge van: verdamping, emulsievorming (olie-in-water en water-in-olie), oplossing, bezinking, foto-oxidatie en biodegradatie.



Figuur 20.5 Schematische weergave van het gedrag van olie op het water

Deze processen vinden meestal tegelijkertijd plaats waarbij een groot aantal parameters een rol spelen zoals:

- fysische eigenschappen van de olie (soortelijke massa, vluchtigheid, viscositeit en oppervlaktespanning);
- samenstelling en chemische eigenschappen van de olie;

- meteorologische omstandigheden (wind, zonlicht neerslag, temperatuur en golven);
- eigenschappen van het water (soortelijke massa stromingen, bacteriologische activiteit).

Al deze genoemde parameters zijn op hun beurt weer tijds afhankelijk. Op eerdergenoemde processen te weten: (1) spreiding, (2) verplaatsing en (3) verwerking zal in de volgende paragrafen 3.1 tot en met 3.3 nader worden ingegaan.

3.1 Spreiding van olie op het water

Onder invloed van zwaartekracht en oppervlaktespanning spreidt olie zich uit over het water.

De uitspreiding houdt tenslotte op en neemt zelfs weer af. Theoretisch kan de uitspreiding doorgaan totdat een monomoleculaire laag is gevormd, maar een aantal processen houdt dit echter tegen. Zo neemt in de praktijk de oppervlaktespanning in de tijd toe, doordat de meest vluchtige componenten sneller verdampen dan de minder vluchtige bestanddelen; de diameter van de vlek wordt dan "te groot" voor de heersende oppervlaktespanning. Ook het selectief oplossen van bepaalde componenten uit de olie in het water en een toenemende emulsievorming kunnen de oppervlaktespanning veranderen. Duidelijk is de afnemende spreiding als gevolg van verdampen, oplossen, natuurlijke dispersie en afbraak waardoor het oliedomein afneemt.

Naast de eerder omschreven spreiding, het dunner worden van de olielaag, wordt de olievlek na verloop van tijd ook uit elkaar geslagen ten gevolge van lokale stroomverschillen. Dit geeft een bepaalde bedekkinggraad.

Bij spreiding van olie op het wateroppervlak kunnen we drie verschijnselen onderscheiden: de twee reeds besproken vormen van spreiding, namelijk het dunner worden van de olievlek, waardoor een groter olieoppervlak ontstaat en ten tweede het opsplitsen van de olielaag in afzonderlijke vlekken, waardoor een groter met olie verontreinigd gebied ontstaat met een bepaalde bedekkinggraad aan olie. (zie figuur 20.6)

Ten derde, maar qua olie hoeveelheid te verwaarlozen, de "sheen"-vorming. De "sheen" of zeer dunne olielaag ontstaat rondom een olievlek, maar t.g.v. de wind met name als staart achter een olievlek. Deze staart ontstaat door het weer aan de oppervlakte komen van gedispergeerde olie terwijl de olievlek (met een iets grotere verplaatsingssnelheid dan het onderliggende water) reeds gepasseerd is.

Door het snelheidsverschil van de olievlek en de waterlaag, waarin de gedispergeerde olie zich bevindt, ontstaat achter de olievlek een staart bestaande uit een zeer dunne olielaag. Deze staart groeit per uur met een factor 0.02 maal de windsnelheid, maar de staart zal aan het eind na verloop van tijd weer verdwijnen. Een vuist regel om de straal van een olievlek snel in te schatten is:

$$\text{Straal} = 46 \times \text{beginvolume}^{1/3} \times \text{tijd}^{1/3}$$



3.2 Verplaatsing van een olievlek op het water

Een olievlek op het water zal niet op de oorspronkelijke positie blijven maar zal zich ten gevolge van externe factoren verplaatsen. De belangrijkste oorzaken van deze verplaatsing zijn de wind en de stromingen.

Ten gevolge van de wrijving die lucht- en waterlagen op elkaar uitoefenen ontstaan stroomsnelheidsverschillen in de bovenste waterlaag. Na enkele millimeters onder de wateroppervlakte nemen deze verschillen snel af. De aanwezigheid van een laag olie op het wateroppervlak kan het verticale snelheidsprofiel veranderen met name bij een dikke olielaag en viskeuze olie.

Onderzoeken op open wateren hebben aangetoond dat olie zich iets sneller verplaatst dan het oppervlaktewater. Er wordt van uitgegaan dat dit komt doordat de schuifspanning tussen olie en water geringer is dan tussen oppervlaktewater en het onderliggende water. Dit wordt veroorzaakt door het feit dat de olielaag minder turbulent is door een hogere viscositeit. Ten gevolge van snelheidsverschillen in de olielaag zal er opeenhoping van olie plaatsvinden aan de lijzijde van de vlek. Omdat olie zich iets sneller verplaatst dan water zal de vlek worden uitgerekt in de windrichting. Een van oorsprong ronde vlek zal een ovale vorm krijgen.

Naar de invloed van de wind op de drift van een olievlek zijn al veel onderzoeken verricht. De resultaten van deze onderzoeken naar de winddriftsnelheid variëren afhankelijk van de windsnelheid en olielaagdikte van 2 tot 5% van de windsnelheid op 10 m boven het oppervlak. Voor open wateren wordt in het algemeen uitgegaan van een winddriftsnelheid van 3 à 3,5%. Van de windsnelheid Bij afwezigheid van wind zal een olievlek alleen worden verplaatst door de stroming. Een vuist regel om de verplaatsing van een olievlek snel in te schatten is:

$$\text{Verplaatsing} = 0,03 \times \text{windsnelheid} \times \text{tijd}$$

Op getijde wateren

Ten gevolge van het getij vindt langs de Nederlandse kust en in de estuaria voortdurend een verplaatsing van zeewater plaats.

De sterkte en richting van deze getijstromingen is sterk afhankelijk van de tijd. Bij rijzend water is de getijstroom naar het zuiden gericht en loopt grotendeels evenwijdig aan de kust. Vallend water veroorzaakt een noordwaarts gerichte stroming.

De stroomsnelheden zijn niet iedere dag hetzelfde. Bij springtij worden de grootste stroomsnelheden gemeten en bij doodtij de kleinste. De drift van een olievlek ten gevolge van het getij kan bepaald worden door sommering van betreffende stromingsvectoren uit de stromingsatlas.

Op lange termijn (meerdere dagen) speelt alleen de reststroom een belangrijke rol. Bij een volledige getijde cyclus (duur ca. 12 uur) zullen de eb- en vloedstroom elkaar grotendeels opheffen. Het nettoresultaat is de reststroom: deze is voor de Nederlandse kust ongeveer 3 mijl per 12 uur in noordelijke (Zeeuwse en Hollandse kust) of noordoostelijke (Waddeneilanden) richting.

Op stromende rivieren/kanalen

De olie vlek zal door de stroming worden meegenomen. Door de wind zal de olie meestal naar één van de beide oevers, afhankelijk van de windrichting, worden geduwd en dan langs die oever door de stroming dan verder worden meegenomen.

Door kleving aan de oever wordt de olievlek steeds langer uitgerekt. Op plaatsen waar de stroomsnelheid laag is t.o.v. de 3% van de windsnelheid vindt ophoping van de olie plaats. Hier kan, bij de bestrijding, gebruik van worden gemaakt door op deze plaatsen oliekerende schermen in te zetten om de olievlekken te concentreren en vervolgens te verwijderen.

3.3 Verwerking

Een van de belangrijkste processen, welke bij lichte olie producten leidt tot de verdwijning en bij zware olieproducten en ruwe olie tot grote veranderingen van de fysische en chemische eigenschappen, is de verdamping van de vluchtige componenten uit de olielaag. Verdamping leidt bij ruwe olie en zware olieproducten tot een toename van de dichtheid, viscositeit en een verhoging van het kookpunt. Vooral bij lichtere olieproducten maar ook bij ruwe olie kan bij een sterke verdamping vorming van explosieve gasmengsels op treden.

Verdamping

Verdamping is de overgang van de vloeistof- naar de gasfase. Verdamping speelt vooral in de beginfase een grote rol. De verdamping hangt af van:

1. Soort olie;
2. oppervlakte van de olievlek;
3. temperatuur van vloeistof- en gasfase;
4. windsnelheid;
5. laagdikte van de olievlek.

De verdamping is onafhankelijk van het type water (zout/zoet) waarop de olie vrijkomt.

De soort (ruwe)olie, dan wel geraffineerd product bepaalt in sterke mate de verdampingsnelheid. Geraffineerde producten zoals bijvoorbeeld gasolie en benzine bevatten zeer veel vluchtige componenten, deze zullen ook zeer snel verdampen. Vluchtige componenten met het aantal koolstofatomen tot C10 (zoals bijvoorbeeld methaan, benzeen enz.) zullen binnen de 24 uur meestal volledig verdampt zijn.

Hoe groter het oppervlak, des te meer moleculen per tijdseenheid het oppervlak verlaten.

De maximale concentratie van een component in de gasfase wordt bepaald door zijn dampspanning. De dampspanning van een component neemt met de koolstofketenlengte af en met de temperatuur toe

Bij hoge windsnelheden worden continu alle verdampte componenten afgevoerd. De dampspanning van een component komt hierdoor nooit in evenwicht met de concentratie van die component in de vloeistoffase Door de afvoer zal de dampspanning altijd onder de evenwichtswaarde liggen, zodat de verdamping door blijft gaan. Verdamping van de lichtere componenten in ruwe olie leidt tot toename van de viscositeit. De diffusiesnelheid van de lichte componenten naar het grensvlak olie-lucht zal hier door afnemen en daarmee ook de verdamping.



Emulsievorming

Een emulsie bestaat uit twee wederzijds niet oplosbare vloeistoffen, waarvan de één in druppelvorm gedispergeerd is in de ander. In geval van een olieverontreiniging kunnen we twee soorten emulsie onderscheiden t.w.

- water-in-olie-emulsies (olie is de continue fase);
- olie-in-water-emulsie (water is de continue fase).

Met behulp van bewegingsenergie kunnen vloeistoffen in de continue fase dispergeren. Een oppervlakteactieve stof die de gevormde druppels omringt zorgt daarna voor de stabiliteit van de emulsie. Op zee en op open binnenwateren is bewegingsenergie, in de vorm van turbulente golven, in voldoende mate aanwezig. Oppervlakteactieve stoffen zitten van nature reeds in meer of mindere mate, in de vorm van cresolen, fenolen, zwavelverbindingen en harsen, in ruwe olie. In de praktijk blijkt dat vaak, of water-in-olie-emulsie of olie-in-wateremulsie optreedt (overheerst) en bijna nooit beide processen gelijktijdig. Dikke olielagen vormen meestal een water-in-olie-emulsie terwijl dunne lagen (kleine hoeveelheden olie) meestal door natuurlijke dispersie (olie-in-water-emulsie) zullen verdwijnen.

Water-in-olie emulsie vorming

De meeste ruwe oliesoorten, maar ook stookolie, bevatten voldoende oppervlakteactieve stoffen zodat vrij gemakkelijk een water-in-olie-emulsie wordt gevormd. De hoeveelheid water dat door olie opgenomen kan worden is maximaal ca. 80 % (v).

Uit waarnemingen is gebleken dat een water-in-olie-emulsie bij grote olieverontreinigingen c.q. dikke olielagen, vrij snel gevormd wordt. Het belangrijkste kenmerk van een stabiele water-in-olie-emulsie is haar roodbruine kleur (zie figuur 20.6). Deze kleurenverandering treedt op zodra meer dan 60% water door de olie is opgenomen.



Figuur 20.6 Kenmerkend van een water-in-olie emulsie is de rood bruine kleur

Door de opname van water verandert zowel de dichtheid als de viscositeit. In tegenstelling tot de pure olie en olie producten gedraagt de "chocolate mousse" zich thixotropisch.

De dichtheid is vaak erg hoog (groter dan 950 kg/m³) waardoor het drijvend vermogen zodanig kan afnemen dat de olie in het water kan gaan zweven en uiteindelijk door absorptie van allerlei stoffen op de bodem neerslaat.

Indien we rekening houden met de verdamping en andere processen waardoor olie van het wateroppervlak verdwijnt kan globaal gesteld worden dat door emulsievorming het volume van de olieverontreiniging met een factor 2,5 toeneemt. De snelheid waarmee de emulsie gevormd wordt is sterk afhankelijk van de soort olie en omstandigheden zoals turbulentie, temperatuur e.d. Ze is moeilijk exact te voorspellen. Als emulsie vorming optreedt dan vindt dit meestal binnen de eerste 24 uur plaats. Viscositeit is een belangrijke factor bij emulsie vorming hoe hoger de viscositeit des te eerder emulsie vorming op zal treden, terwijl bij een lagere viscositeit eerder dispersie op zal treden.

Olie-in- water emulsievorming (dispersie)

Door turbulentie gevormde oliedruppels kunnen zich ook in de bovenste waterkolom verspreiden (natuurlijke dispersie). De gevormde druppels gaan weer stijgen met een snelheid (Vs) afhankelijk van het dichtheidsverschil en de druppeltjesgrootte.

Hoe kleiner de druppeltjes zijn des te gemakkelijker wordt de stijgsnelheid door verticale stromingen van het water tenietgedaan. De stabiliteit van een olie-in-water-emulsie wordt bevorderd door de aanwezigheid van oppervlakteactieve stoffen. Bij afwezigheid van oppervlakteactieve stoffen worden relatief grote oliedruppels gevormd, die geleidelijk weer deel kunnen uitmaken van de oorspronkelijk drijvende vlek. Door de vorming van olie druppels wordt het water/olie-contact oppervlak enorm vergroot, waardoor micro-organismen die in het water gedispergeerde olie veel sneller kunnen afbreken dan olie van een drijvende olievlék. Afhankelijk van de samenstelling van de olie en de turbulentie van het wateroppervlak kan per dag wel 5 tot 30% van een verontreiniging op natuurlijke wijze dispergeren.

De overige verweringsprocessen van olie op het water zijn:

1. oplossen;
2. bezinken;
3. oxidatie;
4. biologische afbraak;
5. foto-oxidatie.

Deze processen verlopen echter langzaam t.o.v. verdamping en emulsievorming en hebben dus relatief weinig invloed op de verdwijning en de verandering in eigenschappen van de olie.

Oplossen

Bij het oplossen worden slechts bepaalde componenten uit de olie opgenomen door het grote volume water dat de olievlék omringt. Met name laagkokende aromatische fracties en in mindere mate de onverzadigde verbindingen zijn enigszins in water oplosbaar. Oplossen van ruwe olie is een langdurig proces. In het algemeen is het verlies aan componenten klein in vergelijking met eerder genoemde processen. Ook is er een klein verschil tussen de oplosbaarheid in zout en in zoet water.

Bezinken

Door toename van de dichtheid t.o.v. het water kunnen ruwe olie en viskeuze olie producten uiteindelijk bezinken. Deze toename van de dichtheid is deels te wijten aan verdamping van de lichte componenten uit de olie maar hoofdzakelijk aan de vorming van water-in-olie-emulsie. Bezinking treedt ook op door absorptie van de olie aan zwevende deeltjes die zich van nature in water bevinden. De kans op absorptie neemt toe bij ruw wateroppervlak en in ondiep water dat veel zwevende deeltjes bevat.



Oxidatie

De oxidatie van olie is een langzaam verlopend proces. De oxidatiesnelheid hangt af van temperatuur, lichtintensiteit, zuurstofaanwezigheid en samenstelling van de olie. Door oxidatie kunnen echter wel in water oplosbare stoffen en stoffen die emulsievorming bevorderen ontstaan.

Biologische afbraak

Olie die zich in of drijvend op het water bevindt wordt door micro-organismen afgebroken. Door micro-organismen wordt een deel van de olie omgezet in kooldioxide en water en een ander deel in water oplosbare stoffen.

Uit onderzoek blijkt dat per dag ca. 0.01 gram olie per m³ water door micro-organismen wordt afgebroken. Olie die gedispergeerd is in water zal sneller biologisch afgebroken worden dan aan het oppervlak drijvende olie, omdat het contactoppervlak met water groter is.

"Chocolate mousse" en zware olie soorten worden heel langzaam afgebroken, doordat de opname van zuurstof, die nodig is voor de micro-organismen, in het water wordt belemmerd door de omringende olie. Van de vele soorten micro-organismen welke in staat zijn oliecomponenten af te breken blijkt het merendeel hooguit 2 à 3 koolwaterstofverbindingen te kunnen afbreken. Voor een volledige afbraak van ruwe olie zijn daarom veel soorten micro-organismen nodig. Gebleken is dat bij aërobe afbraak alleen het gedeelte van de olie dat in contact komt met water afgebroken wordt.

Foto oxidatie

Foto-oxidatie van olie vindt plaats door blootstelling aan zonlicht en zuurstof. Door de chemische afbraak die dan plaatsvindt worden alifatische en aromatische carbonzuren en in mindere mate alcoholen en fenolen gevormd. In het algemeen zijn deze oxidatieproducten oplosbaar in zeewater. De aanwezigheid van minerale zouten en bepaalde metalen (zoals vanadium) in de olie en/of in het water bevorderen de oxidatiesnelheid omdat zij als katalysator werken. Foto-oxidatie verloopt slechts langzaam omdat de hoeveelheid zuurstof die in de olielaag weet binnen te dringen erg klein is.



Figuur 20.7 Om bij oefeningen het gedrag van olie op het water te simuleren wordt vaak turf gebruikt.

Foto-oxidatie kan echter de samenstelling van de grenslaag (buitenste olielaagje) op korte termijn veranderen. Welke invloed dit heeft op het totale gedrag van olie is nog niet geheel duidelijk.

De voor bestrijding van een olievlek op water belangrijke eigenschappen zijn in het Figuur 20.8 (derde kolom) voor de verschillende groepen olieverontreinigingen weergegeven.

Soort	Eigen- schappen	Verwerings- processen	Residue
Zware olie producten	Dichtheid Stolpunt Viscositeit	Emulsievorming Teerbalvorming	Teerballen Plakkaten
Lichte olie producten	Vlampunt	Verdamping Dispersie	Verdwijnt
Ruwe olie	Vlampunt Dichtheid Stolpunt Viscositeit	Verdamping Dispersie Emulsievorming	Verdwijnt of vormt emulsie
Bilge lozingen	Samenstelling	Dispersie Verdamping	Verdwijnt

Figuur 20.8 Belangrijke eigenschappen, verweringsprocessen en uiteindelijke vorm van een aantal typen olieverontreinigingen

Factoren die het gedrag van een olieverontreiniging beïnvloeden

Weersomstandigheden tijdens de verontreiniging en erna

De richting en kracht van de wind beïnvloedt de richting en snelheid waarmee een olieverontreiniging zich over het oppervlaktewater verplaatst. Het bepaald de staat van de golven, hierdoor wordt tevens de mate waarin olie van nature dispergeert en/of emulgeert beïnvloed. Lucht temperatuur en zonlicht sterkte hebben grote invloed op de viscositeit van de olie en de snelheid waarmee emulsies gevormd worden.

Maatregelen als reactie op de vervuiling

Met zorg gekozen of geschikte maatregelen tegen de olievervuiling kunnen er zorg voor dragen dat de impact en de biologische schade beperkt blijven, terwijl niet geschikte maatregelen de ramp kunnen verergeren.

De keuze van oeverbescherming (bijvoorbeeld met oliekerende-schermen), opruimen, mechanische dispersie, toepassen van chemische dispergeermiddelen en schoonmaak methoden en procedures zijn daarom ontzettend belangrijk. Hoe het er ook voorstaat, de opruimmethoden die de minste ecologische schade opleveren moeten primair worden gebruikt.

Het mechanisch verwijderen van een deel van de olie zal het gedrag voor de resterende olie sterk beïnvloeden. Het verdampingsproces en het dispersieproces zullen door verwijdering van een deel van de olie worden versneld.



4. Belangrijke fysische eigenschappen van oliën

De voor bestrijding van een olievlek op water belangrijke eigenschappen zijn in het Figuur 20.8 voor de verschillende groepen olieverontreinigingen weergegeven. Om een olie te karakteriseren, wordt een aantal fysische en chemische eigenschappen van de olie bepaald. Enkele belangrijke eigenschappen worden hierna behandeld.

Viscositeit

De viscositeit van een stof is zijn weerstand tegen vormverandering. De viscositeit van een olieproduct is zeer belangrijk. Het bepaalt onder andere de verpompaarheid. Viscositeit is een maat voor de taaiheid of stropigheid van de olie. .

De viscositeit wordt op diverse manieren weergegeven, bijv. in: Dynamische viscositeit (in centipoises, cP) of, Kinematische viscositeit (in centistokes, cS) = Dynamische viscositeit/dichtheid

Deze worden gemeten in een capillaire viscometer. Hierin wordt de tijd bepaald die een gegeven volume vloeistof nodig heeft om door een glascapillair te stromen bij een bepaalde temperatuur en druk. In de olie-industrie zijn diverse andere methoden om de viscositeit te bepalen in gebruik: Redwood I en II (Groot-Brittannië), Saybolt universal en Saybolt furol (VS) en Engler (continent van Europa). Bij deze methoden wordt de tijd gemeten die een volume olie nodig heeft om door een standaardgat in een vat te stromen bij een bepaalde temperatuur.

Voor de bestrijding van een olievlek is de viscositeit van groot belang, omdat deze in belangrijke mate de verpompaarheid van de olie bepaalt. Ook de mate van spreiding van olie op het water wordt beïnvloed door de viscositeit. Naarmate de viscositeit lager is, zal de spreiding groter zijn. Wanneer een olievlek zich op het wateroppervlak bevindt zal de viscositeit voornamelijk toenemen door (1) verdamping van lichte componenten uit de olie en (2) door vorming van water-in-olie-emulsie.

Van deze twee heeft de emulsievorming de grootste invloed op de viscositeit (van 20-200 cP voor ruwe olie tot bijvoorbeeld $4 \cdot 10^5$ cP bij 10°C voor een "chocolate mousse").

Aangezien de meeste water-in-olie-emulsies thixotropische vloeistoffen zijn, zal een stilstaande emulsie een hogere viscositeit hebben dan een emulsie die eenmaal in beweging is

Dichtheid van de olie t.o.v. het water

De dichtheid van een stof is de massa van een volume van die stof, gedeeld door de massa van een gelijk volume water, bij een bepaalde temperatuur (meestal 15°C). De dichtheid van minerale oliën varieert van 750 tot 1.000 kg/m³. Op grond van hun dichtheid worden ruwe oliesoorten verdeeld in zware en lichte ruwe olie. De daarbij gehanteerde grenswaarde is 860 kg/m³.

De dichtheid bepaalt het drijvend vermogen van de olie t.o.v. het water waar het op drijft. De dichtheid zal, net als de viscositeit, door verdamping van vluchtige componenten uit de olie en door vorming van een water-in-olie-emulsie toenemen. Door sterke toename van de dichtheid van de olie kan de olie onder het wateroppervlak gaan zweven. Ook kan door absorptie van zwevende deeltjes uit het water de olie nog zwaarder worden en als sediment op de bodem achterblijven.

Vlampunt

Het vlampunt is de laagste temperatuur van een vloeistof waarbij deze nog genoeg damp afgeeft om tot een ontsteking gebracht te kunnen worden. Hoe lager het vlampunt van een minerale olie des te gemakkelijker zal die ontbranden en des te groter is het explosie gevaar. Als het vlampunt van olie boven 61°C ligt, wordt de olie niet meer brandgevaarlijk beschouwd. Er bestaat een relatie tussen het beginkookpunt (IBP) °C en het vlampunt (T_{vp}) °C van een stof: $T_{vp} = 0,73 (IBP) - 72,6$.

Het vlampunt van een olie is de laagste temperatuur waarbij de gevormde gassen een ontsteekbaar mengsel met lucht vormen. Het vlampunt is bij het bestrijden van een olievlek belangrijk i.v.m. het explosiegevaar dat ter plekke kan heersen. In het algemeen kan worden aangenomen dat de olie op het water niet meer explosiegevaarlijk is indien het vlampunt groter is dan de omgevingstemperatuur. Het vlampunt zal als gevolg van de verdamping zeer snel stijgen. Zolang het vlampunt lager is dan 61 °C dient een vaartuig die deze olie wil verwijderen en aan boord wil opslaan aan de tanker eisen te voldoen

Stolpunt

Het stolpunt van de olie is die temperatuur waarbij de olie vast begint te worden, vermeerderd met 3°C. Een olie met een stolpunt hoger dan de watertemperatuur zal zich niet over het wateroppervlak uitspreiden. In het geval van een olievlek op het water zal het stolpunt van de olie met de tijd toenemen.

Door verdamping van de lichte componenten (korte koolstofketens) neemt het stolpunt van het residu toe. Als de temperatuur van de olie beneden het stolpunt komt zal de olie nauwelijks meer uitvloeien.

Het stolpunt van ruwe olie varieert van -57°C tot 45°C.

Kooktraject.

Omdat ruwe olie en de meeste olieproducten uit vele componenten bestaan die alle een ander kookpunt hebben, is het duidelijk dat de minerale oliën geen kookpunt hebben maar een kooktraject. De lichte componenten verdampen snel, de zware blijven langer in de olie die nog op het water drijft. Voor de fracties en componenten wordt vaak het beginkookpunt (IBP) opgegeven, bijvoorbeeld: $IBP_{propaan} = 45,5^\circ C$. $IBP_{petroleumether} = 40^\circ C$.



Figuur 20.9 Door emulsievorming neemt zowel de dichtheid als de viscositeit enorm toe.



5 Slotopmerkingen

Om de grote variëteit minerale oliën te kunnen classificeren kan men ze onderbrengen in drie categorieën met overeenkomstige gedragseigenschappen.

Onder elke categorie worden enkele producten als voorbeeld genoemd die in een bepaalde categorie vallen.

De drie categorieën olieverontreinigingen zijn:

- I Vluchtige en dun viskeuze oliën
- II Dikke stroperige oliën
- III Zeer stroperige tot vaste oliën

Ruwe olie welke in het oppervlaktewater terechtkomt, zal normaal gesproken niet in één en de dezelfde categorie blijven gedurende het incident. Door verdamping en vertering zal een lichte ruwe aardolie, (klasse I) de vluchtige componenten verliezen en eventueel een water-in-olie emulsie kunnen vormen. Deze veranderingen zorgen ervoor dat het een categorie II en uiteindelijk zelfs een categorie III olie wordt, met een duidelijk andere impact op de mens en het milieu en een andere gewenste bestrijdingsaanpak.

Vluchtige en dun viskeuze oliën

Deze categorie bevat de meest lichte producten zoals condensaat, benzine, kerosine, en dieselolie.

Kenmerken vluchtige en dun viskeuze oliën zijn:

- Lage viscositeit;
- de olievlek zal zich zeer snel over het water verspreiden;
- Zeer hoge graad van verdamping;
- Explosie gevaar groot;
- Relatief goed oplosbaar in water (enkele %);
- Het heeft de neiging water-in-olie emulsies te vormen;
- Dringt makkelijk in de bodem door;
- Keten van 1-16 C- atomen.
- Kooktraject < 270 °C.

De acute giftigheid hangt af van de aanwezigheid en concentratie van opgeloste aromatische verbindingen.

Aromatische verbindingen zijn de verbindingen die benzeen-ingen bevatten. Deze zijn over het algemeen zeer giftig.

Aromaten komen met name in ruwe olie voor (10 tot 30%). De opgeloste fractie aromaten, ook wel SAD (Soluble Aromatic Derivative) fractie genoemd is de primaire oorzaak van sterfte onder water organismen. Aromaten komen ook in sommige geraffineerde producten voor.

Dikke stroperige oliën

De meeste ruwe aardoliën en de tussenliggende fracties na raffinage zoals: scheepsdiesel, lichte stookoliën en lichte smeero-oliën horen in deze categorie thuis.

Kenmerken viskeuze (stroperige) olie zijn:

- Gemiddeld tot hoge viscositeit;
- Heeft het de neiging water-in-olie emulsies te vormen.

Zeer stroperige tot vaste oliën

Deze categorie bevat bunker oliën, zware stookoliën, verweerde olie in de vorm van tarry lumps en asfalt, water in olie emulsies (Eng. Chocolate mousse) en de zware smeero-oliën.

Kenmerken dikke stroperige olie zijn:

- Zeer hoge viscositeit: zeer stroperig tot vast;
- Uitspreiding beperkt;
- Het heeft de neiging olie-in-water emulsies te vormen
- Teerbal vorming;
- Geringe giftigheid voor de meeste ecosystemen;
- Persistent blijft lang in het milieu achter.

In vergelijking met de voorgaande twee oliën heeft deze olie relatief gezien een lage giftigheidgraad.

COLOFON

WOCB-wijzer Deel 20: "Samenstelling, gedrag en bronnen van olieverontreiniging" is samengesteld door Dr. Ing. W. Koops in opdracht van de Werkgroep Olie- en Chemicaliën Bestrijding bij ongevallen op het water (WOCB).

Datum: november, 1999
Begeleidingsgroep: Dhr. O. Dijkstra (vz project groep techniek),
 Dhr. J.T.G.E. Kramer (vz WOCB) en
 Dhr. G.van den Burg (secr. WOCB)
Distributie: WOCB (inlichtingen G. van den Burg)
Secretariaat WOCB: Postbus 3119,
 2001 DC HAARLEM,
 Tel: (023) 5301301,
 Fax: (023) 5301302

Rechten Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden vernenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de WOCB

