

*Dawid Gacki**, *Marcin Targowski**, *Jolanta Biegańska***

LAMINATY Z MODERNIZOWANYCH ZBIORNIKÓW PALIWOWYCH – ODPADEM PRZYSZŁOŚCI

Streszczenie

W artykule przedstawiono hipotezę o zagrożeniach wynikających z likwidacji zbiorników paliwowych wyposażonych w wewnętrzną płaszcz wykonany z laminatu.

Jedną z najczęściej stosowanych metod modernizacji zbiorników paliwowych jest wytwarzanie wielowarstwowej powłoki z kompozytów żywicznych i mat szklanych, nazywanych zwyczajowo laminatami. Wytworzenie drugiego płaszcza wewnątrz zbiornika stalowego zwiększa wytrzymałość jego ścianek i przyczynia się do ograniczenia korozji wewnętrznej. Powłoka z laminatu umożliwia również uzyskanie wymaganej przestrzeni do monitorowania szczelności, co zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 18 września 2001 r. (Dz. U. Nr 113, poz. 1211) jest koniecznym warunkiem do dalszej eksploatacji zbiornika paliwowego.

Można założyć, że intensywny wzrost liczby zbiorników jednopłaszczowych modernizowanych z wykorzystaniem technologii laminowania, wynikający z konieczności dostosowania ich do obowiązujących przepisów, a także specyfika stosowanych w tych technologiach materiałów i technika wytwarzania kolejnych warstw laminatu przyczyni się do powstania w przyszłości nowego odpadu.

W związku z powyższym, zaistniała konieczność opracowania bezpiecznego i ekologicznego sposobu oddzielania laminatów od powłok stalowych nieeksploatowanych już zbiorników oraz odpowiednich metod skutecznej utylizacji tych powłok przesiąkniętych paliwem.

Laminate from modernized fuel tanks – waste of the future

Abstract

The aim of the paper is to present the hypothesis of threats resulting from the disposal of fuel tanks equipped with the inside laminate coat.

One of the practiced technologies used during fuel tanks modernization is the system of applications on their steel blanket (sheath) several layers cover made of resinous components and glass mates so called laminates. Creating the second blanket internal steel tank toughen strength of its walls, limits corrosion effect inside container and first of all enables obtaining its walls' monitored tightness. This is prerequisite to use fuel tank in the light of Minister of Economy's order dated of 18st October 2001.

Let's assume that a sudden increase of single-blankets tanks modernized through laminates technologies caused by necessity to adjust them to the binding regulations and also the specificity of materials used in this techniques as well as the technology of applying laminate contributes to come into existence in the future a brand new hazardous (dangerous) waste. Therefore a query arises how should that be dealt with excluded from usage steel-laminates walls' tanks?

The aim of this article is signaling the necessity of working out safe and ecologic way to separate laminate and tanks steel layers and also create methods of effective utilization (recycling) this kind of layers saturated with fuel.

* Śląskie Środowiskowe Studium Doktoranckie w Głównym Instytucie Górnictwa

** Politechnika Śląska, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów

WPROWADZENIE

Zgodnie z wymaganiami dotyczącymi monitoringu przecieków zbiorników przeznaczonych do magazynowania materiałów ciekłych zapalnych, zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 21 listopada 2005 roku (Dz. U. Nr 243, poz. 2063) oraz w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 18 września 2001 roku (Dz. U. Nr 113, poz. 1211) w sprawie warunków technicznych dozoru technicznego, jakim powinny odpowiadać zbiorniki bezciśnieniowe i niskociśnieniowe, przeznaczone do magazynowania materiałów ciekłych zapalnych (Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 18 września 2001 r.), zaistniała konieczność ich wymiany bądź modernizacji. Ma to na celu zminimalizowanie zagrożenia skażenia gleby i wód gruntowych paliwem wyciekającym z uszkodzonego zbiornika. Podobne wymagania zostały wprowadzone w innych krajach Europy, kiedy stwierdzono, że jednopłaszczyznowe zbiorniki paliwowe, ich duża liczba, mogą być zagrożeniem dla środowiska i bez podjęcia odpowiednich działań może nastąpić lokalne skażenie gleby oraz wód gruntowych.

Proces korozji stalowych zbiorników podziemnych jednopłaszczyznowych jest inicjowany przede wszystkim od wnętrza, co jest spowodowane agresywnym oddziaływaniem składowanych w nich cieczy palnych z udziałem wykroplin pary wodnej z powietrza oraz wody zawartej w paliwie. Na ogół proces rozpoczyna się od korozji punktowej, która z czasem przekształca się w korozję wżerową i doprowadza do nieszczelności płaszcza zbiornika. Również zewnętrzna powierzchnia płaszcza zbiornika jest narażona na korozję w wyniku działania wód gruntowych. W takich warunkach może dojść do uszkodzenia ścianki i powstania nieszczelności, a następnie do wycieku paliwa, co w konsekwencji spowoduje szkodę ekologiczną.

Obecnie instalowane zbiorniki na paliwa płynne są wykonywane ze stali jako dwupłaszczyznowe z systemem monitoringu przecieków. Stare jednopłaszczyznowe zbiorniki są wymieniane na nowe (dwupłaszczyznowe) z uwagi na wymagania dotyczące budowli, określone w Ustawie z 7 lipca 1994 r. Prawo budowlane. Powoduje to jednak przedłużanie czasu przekazywania ich do eksploatacji i zwiększa koszty przedsięwzięcia. W tej sytuacji rozwiązaniem zdecydowanie tańszym jest modernizacja istniejących zbiorników, polegająca na wykonywaniu dodatkowego wewnętrznego płaszcza.

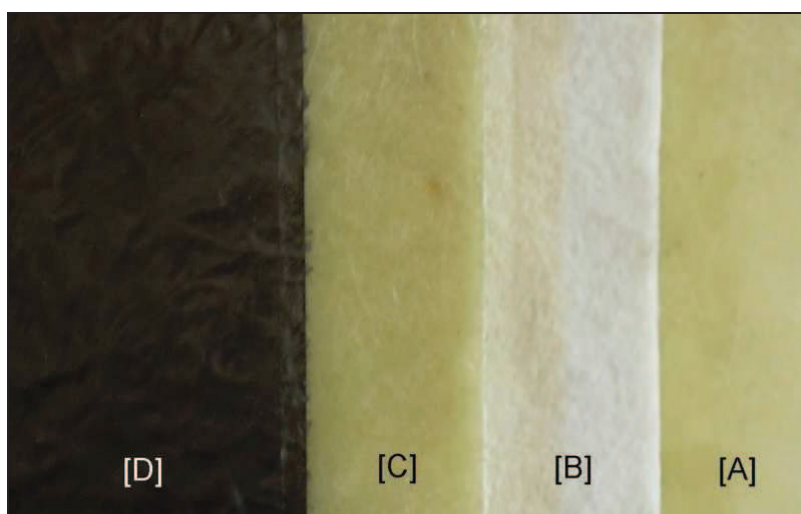
Utworzenie drugiego wewnętrznego płaszcza umożliwi zwiększenie wytrzymałości istniejącej stalowej ścianki, a tym samym znaczne zwiększenie wytrzymałości statycznej zbiornika, umożliwiając monitoring nieszczelności/przecieków, odprowadzanie ładunków elektrostatycznych oraz dalszą jego eksploatację.

1. PROCES MODERNIZACJI ZBIORNIKÓW PALIWOWYCH

Modernizacja zbiornika paliwowego, zgodnie z obowiązującymi przepisami, polega na wyposażeniu go w urządzenia zabezpieczające przed nadmiernym wzrostem nadciśnienia lub podciśnienia (syfonowe przyrządy bezpieczeństwa, urządzenia oddechowe, zawory bezpieczeństwa i głowice bezpieczeństwa, automatyka zabezpieczająca), urządzenia zabezpieczające przed przepelnieniem, aparaturę kontrolno-

-pomiarową i sygnalizacyjną, bezpieczniki przeciwogniowe. Eksploatowany zbiornik paliwowy powinien mieć również dwa płaszcze, a przestrzeń między nimi powinna być monitorowana przez system detekcji wycieków paliwa.

Jedną z najczęściej stosowanych technologii w pracach modernizacyjnych jedno-płaszczowych zbiorników paliwowych jest wytwarzanie kilkuwarstwowej powłoki nazywanej zwyczajowo laminatem. System ten stosuje się w celu uzyskania w zbiorniku przestrzeni międzypłaszczowej lub monitorowanej oraz zabezpieczenia antykorozyjnego wewnętrznej powierzchni zbiornika. Praktyka dowodzi, że w wyniku stosowania podobnych technologii podczas prac modernizacyjnych, przy użyciu na przykład żywic epoksydowych, mat lub/i tkanin szklanych oraz włókien dystansowych, uzyskuje się efekt końcowy w postaci układu warstwowego typu sandwich, przedstawiony na fotografiach 1 i 2, w którym można wyróżnić osnowę i zbrojenie. Układ żywica – włókno tworzy trwałą strukturę o określonej geometrii i ma określone właściwości fizykochemiczne, które w danych warunkach pracy mogą bezpośrednio wpływać na proces jej degradacji (Hyla, Śleziona 2004).



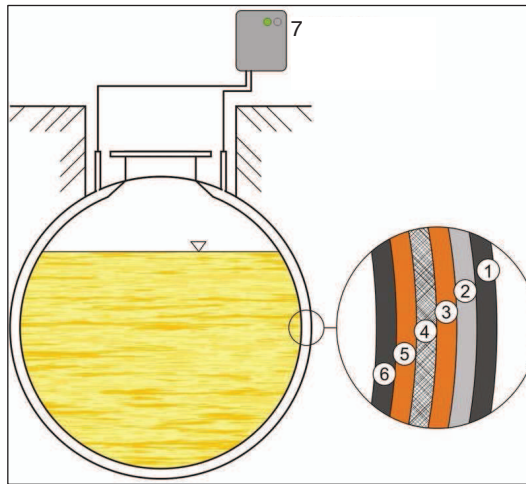
Fot. 1. Przykład ścianki z laminatu – przekrój: A, C – ścianki konstrukcyjne laminatu, B – tkanina przestrzenna przewodząca powietrze, D – powłoka elektroprzewodząca

Photo. 1. Example of the laminate wall – section: A, C – structural walls of the laminate, B – spatial fabric conducting air, D – electroconducting covering



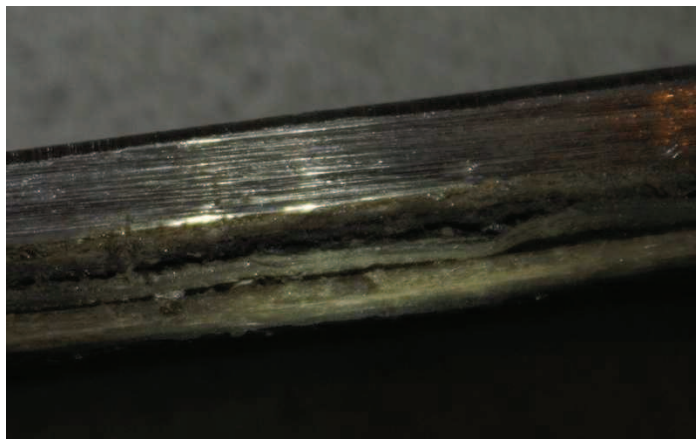
Fot. 2. Przykład ścianki z laminatu z przestrzenią do monitorowania wycieków
Photo. 2. Example of the laminate wall with the space for monitoring leaks

Przykładowy układ warstw w wytworzonym kompozycie może wyglądać jak na rysunku 1.



Rys. 1. Obustronne zabezpieczenie płaszcza zbiornika paliwowego: 1 – zewnętrzne zabezpieczenie bitumiczne, 2 – płaszcz stalowy zbiornika paliwowego, 3 – powłoka antykorozyjna, warstwa pośrednia między laminatem i płaszczem stalowym, 4 – warstwa główna składająca się z tkaniny przestrzennej 3D lub innego materiału przewodzącego powietrze, 5 – kompozyt uszczelniający, warstwa konstrukcyjna laminatu, 6 – powłoka z żywicy elektroprowadzącej zabezpieczająca przed penetracją cieczy i gazów do wnętrza kompozytu laminatowego, 7 – urządzenie monitorujące
Fig. 1. Double-sided protection of the coat of fuel tank: 1 – outside bituminous protection, 2 – steel coat of the fuel tank, 3 – anticorrosive covering between the laminate and the steel coat, 4 – main layer consists of spatial fabric or other conducting air material, 5 – sealing composite, structural layer of the laminate, 6 – covering of the electro-conducting resin, protecting against liquid and gasses penetration into the interior of laminate composite, 7 – monitoring device

Wytworzona (za pomocą warstw laminatu) przestrzeń do monitorowania, widoczna na fotografii 3, jest połączona z sygnalizatorem nieszczelności zbiornika. Za instalowane odpowiednie urządzenie wytwarza nadciśnienie lub podciśnienie w przestrzeni kontrolnej oraz w całym systemie monitorowania. Jeżeli w takim układzie na skutek nieszczelności zbiornika wartość kontrolowanego parametru zmniejszy się poniżej wartości dopuszczalnej, uruchamia się sygnalizacja alarmowa. Osoba obsługująca zbiornik ma wtedy czas na podjęcie odpowiednich działań, na przykład przepompowanie paliwa do zbiornika rezerwowego.



Fot. 3. Połączenie wytworzonego laminatu ze ścianką stalową zbiornika – przekrój
Photo. 3. Combination of the formed laminate with the steel wall of tank – section

2. PRZYCZYNY USZKODZEŃ WYTWORZONYCH POWŁOK

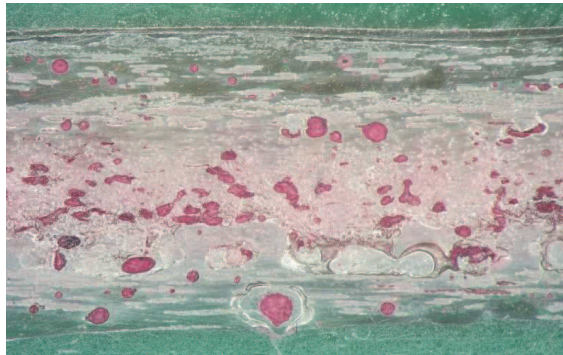
Zróżnicowana struktura kompozytów i ich anizotropia powoduje, że wynikające z niej bezpośrednio właściwości mechaniczne można sprawdzić dopiero na podstawie eksperymentalnej weryfikacji danych (Hyla, Śleziona 2004). To samo można odnieść do sposobu degradacji kompozytu w przypadku różnych stanów obciążenia. Ogólnie w procesie niszczenia kompozytów włóknistych w warunkach odkształcenia lub przekroczenia granicy naprężeń dopuszczalnych można wyróżnić: pękanie włókien wzmacniających, pękanie osnowy, utratę połączenia włókno – osnowa na granicy faz oraz wyciąganie włókien z osnowy (Hyla, Koziół 2007).

Materiały kompozytowe mają tę niekorzystną właściwość, że już w czasie błędnego technologicznie procesu ich wytwarzania mogą ulegać uszkodzeniom (Hyla, Śleziona 2004). Z obserwacji przeprowadzonych przez autorów wynika, że wady laminowania dodatkowo zwiększa niedotrzymanie warunków określonych w technologii robót, a zwłaszcza: nieodpowiednia temperatura, wilgotność powietrza i stosowanych materiałów oraz niedokładność dawkowania do żywicy utwardzaczy. W rezultacie nawet niewielkich zmian udziału, wielkości, kształtu, rozkładu i orientacji elementów wzmacniających (np. maty szklanej), uzyskuje się miejscowo zróżnicowane właściwości nakładanego kompozytu. Ponadto, w wyniku niezachowania

czystości, przy ręcznym formowaniu kontaktowym, w wytworzonym kompozycie zdarzają się wtrącenia organiczne i nieorganiczne, wniesione do modernizowanego zbiornika z zewnątrz, na butach lub ubraniach roboczych. Niewłaściwe wytwarzanie laminatu sprawia, że w każdej kolejnej przesyconej żywicą warstwie powstają pęcherzyki powietrza, na przykład w postaci łańcuchów na styku mat szklanych. Często są widoczne również lokalne siatki pęknięć, które wraz ze wzrastającą liczbą cykli obciążeń ulegają zagęszczeniu, nie powodując zmniejszenia wytrzymałości całego laminatu, ale umożliwiając wnikanie składowanego paliwa we włókna.

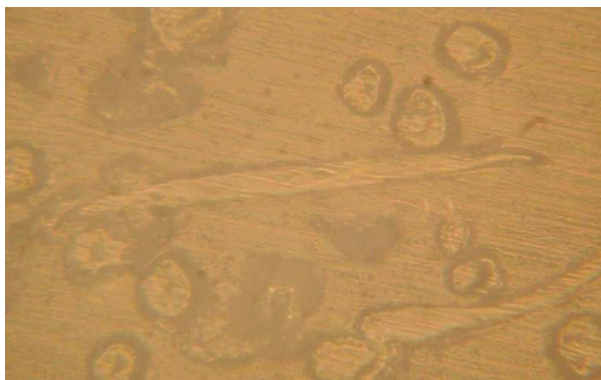
Kolejnymi charakterystycznymi miejscami są zakończenia wytworzonej powłoki, takie jak swobodne, odstające krawędzie laminatu przy uźbrowaniu zbiornika oraz zewnętrzne i boczne powierzchnie nawierconych otworów (Hyla, Kozioł 2007). Także zmarszczenia ostatnich warstw laminatów, spowodowane szybkością nakładania i spływaniem żywicy ze ścianek zbiornika, mogą powodować lokalne spiętrzenia naprężeń i pękanie włókien zbrojących, prowadząc do delaminacji międzywarstwowej sprzyjającej przesączaniu.

Laminaty w części wewnętrznej mają dużo pustych przestrzeni, widocznych na fotografiach 4 i 5, o wielkościach względnie małych w porównaniu z rozmiarem samego laminatu. Przestrzenie takie, niezależnie od ich kształtu i wymiarów, można nazwać mikroporami (Aksielrud, Altszuler 1987). Wzajemnie połączone tworzą w laminacie miejscową przestrzeń porową, przeważnie wypełnioną powietrzem i parą wodną, mogącymi się w niej przemieszczać. W zależności od sposobu połączenia porów między sobą oraz z otoczeniem wyróżnia się pory przelotowe, nieprzelotowe i pory zamknięte. Ruch i wnikanie paliwa oraz jego oparów do wnętrza kompozytu odbywa się głównie w porach przelotowych. W porach takich przepływowi paliwa, wody i powietrza mogą towarzyszyć zjawiska wymiany ciepła, filtracji, dyfuzji, sorpcji, a także reakcje chemiczne.



Fot. 4. Wypełnione pory przelotowe w laminacie
(badanie penetracyjne)

Photo. 4. Air-breathing filled pores in the laminate
(penetrative research)



Fot. 5. Mikroskopowy obraz porów przelotowych i porów zamkniętych w laminacie
Photo. 5. Microscopic image of air-breathing pores and closed pores in the laminate

Wnikanie paliwa do laminatu jest również możliwe, gdy pory są zamknięte, w przypadku wystąpienia w nich podciśnienia, sprzyjającego sorpcji i zasysaniu paliwa do ich wnętrza. Istnieje zatem duże prawdopodobieństwo, że niewłaściwe wykonanie kolejnych warstw kompozytu spowoduje skrócenie żywotności powłoki, a wraz z upływem czasu pęcherze, pustki, pory i szczeliny, które po napełnieniu zbiornika paliwem wypełnią się w wyniku dyfuzji najpierw niskocząsteczkowymi frakcjami węglowodorów w stanie gazowym, a po dłuższym okresie składowania paliwa – frakcją ciekłą. Należy przypuszczać, że powłoka wytworzona z laminatu, w wyniku wieloletniego magazynowania benzyny i oleju napędowego, wchłonie wodę, benzynę, siarkę oraz inne związki chemiczne zawarte w paliwie. Długotrwałe nasiąkanie składowanym paliwem powoduje kumulację substancji palnych, trudnych do usunięcia przez naturalne odparowanie lub suszenie.

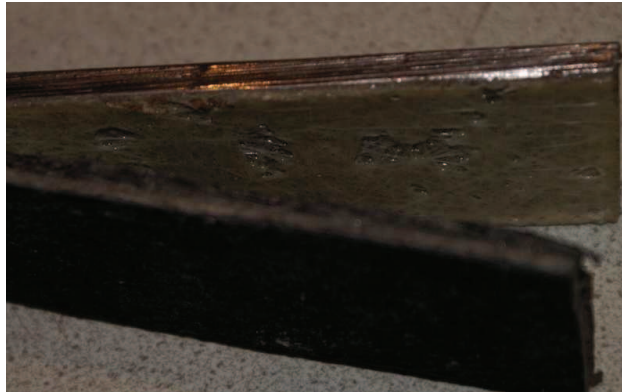
Reasumując, należy stwierdzić, że sam laminat jest materiałem konstrukcyjnym i nie stanowi powłoki szczelnej, dlatego musi być pokryty dodatkową warstwą ochronną, gdyż w przeciwnym wypadku zacznie chłonać i kumulować paliwo zawierające niebezpieczne związki chemiczne.

Zbiornik może ulec uszkodzeniu zarówno na skutek powstania wycieku paliwa magazynowanego w zbiorniku przez nieprawidłowo zaaplikowany lub starzejący się laminat, jak również po przedostaniu się wody gruntowej pod stalowy płaszcz zbiornika. Stare stalowe zbiorniki podziemne podlegają obustronnym aktywnym procesom korozyjnym. Uszkodzenia zewnętrznego płaszcza stalowego są na ogół spowodowane zastosowaniem w przeszłości nieodpowiedniego zabezpieczenia przed korozją bądź niestarannością podczas prac związanych z jego posadawianiem i osadzaniem w ziemi, co w połączeniu z agresywnym oddziaływaniem środowiska powoduje korozję perforacyjną ścianki zbiornika. W efekcie następuje rozszczelnienie zbiornika i następnie jego uszkodzenie. Przestrzeń do monitorowania wypełnia się wodą gruntową przedostającą się przez uszkodzoną ściankę w wyniku takich zjawisk fizycznych, jak higroskopijność, ciśnienie bądź napór. Usunięcie tego typu zanieczyszczenia z wnętrza laminatu staje się zadaniem bardzo trudnym i niebezpiecznym.

3. PROBLEMY DOTYCZĄCE ZŁOMOWANIA ZBIORNIKÓW

Wzrastająca liczba modernizowanych przez laminowanie zbiorników jednopłaszczowych, spowodowana koniecznością dostosowania ich do obowiązujących przepisów, przyczyni się do powstawania dużej ilości nowych odpadów. W przybliżeniu skalę ich wielkości będzie można określić na podstawie ilości materiałów wykorzystanych do modernizacji zbiorników.

Przyjmując, że w Polsce na około 6500 stacji paliw (w tym również wojskowych bazach paliw) przypada 25 000 zbiorników jednopłaszczowych, a na przeprowadzenie modernizacji średniej wielkości zbiornika zużywa się około 400 kg żywic i mat szklanych, można założyć, że w wyniku ich modernizacji wytworzy się około 8000 tys. Mg nowego odpadu zawierającego wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i składniki paliw płynnych.



Fot. 6. Oderwanie kompozytu od ścianki zbiornika

Photo. 6. Laminated composite from the tank wall separation



Fot. 7. Powłoka z laminatu przeznaczona do utylizacji

Photo. 7. Laminate covering used for the recycling

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W czasie wieloletniego użytkowania zbiorników, wytworzony podczas ich modernizacji laminat, może wykazać pewien stopień chłonności składowanego paliwa. Na podstawie przeprowadzonych analiz i obserwacji autorzy przewidują, że stopień chłonności takiej powłoki będzie zależeć od jakości i prawidłowości jej wykonania oraz zastosowanych do modernizacji materiałów, w szczególności włókniny przestrzennej. Również oględziny fragmentów laminatów przedstawionych na fotografiach 6 i 7 potwierdzają obecność w ich strukturach niebezpiecznych i łatwo palnych czynników. Stwarza to poważny problem złomowania zbiorników, ponieważ z powodu możliwości zapalenia się, a nawet wybuchu laminatu nasączonego paliwem do ich cięcia nie można zastosować typowych metod (palnik gazowy bądź tarcza do cięcia). Nie można również – co stosowano do tej pory – pozostawić ich w ziemi zamulonych lub zalanych wodą z obawy o skażenie gleby i wód gruntowych. W związku z tym istnieje pilna potrzeba opracowania:

- akceptowalnego ekologicznie sposobu skutecznej utylizacji powłok laminatowych wytwarzanych na płaszcach stalowych bezciśnieniowych zbiorników, w których magazynowano paliwa ciekłe,
- bezpiecznej technologii złomowania zmodernizowanych zbiorników,
- wytycznych dalszego postępowania z odpadami: recyklingu, w tym odzysku złomu stalowego po oddzieleniu laminatu.

Literatura

1. Aksielrud G.A., Altszuler M.A. (1987): Ruch masy w ciałach porowatych. Warszawa, WNT.
2. Hyla I., Koziół M. (2007): Wpływ struktury układów wielowarstwowych na rozwój procesu zniszczenia laminatów. Inżynieria Materiałowa nr 2.
3. Hyla I., Śleziona J. (2004): Kompozyty, elementy mechaniki i projektowania. Gliwice, Wydaw. Politechniki Śląskiej.
4. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 18 września 2001 r. w sprawie warunków technicznych dozoru technicznego, jakim powinny odpowiadać zbiorniki bezciśnieniowe i niskociśnieniowe przeznaczone do magazynowania materiałów ciekłych zapalnych, Dz. U. Nr 113, poz. 1211.
5. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 listopada 2005 r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać bazy i stacje paliw płynnych, rurociągi przesyłowe dalekosiężne służące do transportu ropy naftowej i produktów naftowych i ich usytuowanie, Dz. U. Nr 243, poz. 2063.

Recenzent: dr inż. Henryk Rydarowski