

ПРИЛОЖЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СИСТЕМ НЕКОНСЕРВАТИВНЫХ ЧАСТИЦ К ЗАДАЧЕ ЭВОЛЮЦИИ НЕФТЯНЫХ КАПЕЛЬ В МОРСКОЙ СРЕДЕ

С.П. Любарцева, В.Г. Любарцев

Морской гидрофизический институт
НАН Украины
г. Севастополь, ул. Капитанская, 2
E-mail: svitlana.lyubartseva@gmail.com

Предложенная В.И. Беляевым кинетическая теория систем, состоящих из макроскопических частиц [1], применяется для описания коалесценции – процесса слияния нефтяных капель, который происходит после аварийных разливов нефти, обеспечивая укрупнение и всплытие капель нефти. Сначала элиминируются крупные капли, затем мелкие. Основным параметром, контролирующим коалесценцию в воде, является коэффициент турбулентной диффузии.

Введение. Нефть и нефтепродукты, попадающие в водную среду естественных водоемов при аварийных разливах представляют собой сложную смесь нескольких тысяч углеводородов (в основном жидких, 80–90 % по массе), нафтеновых кислот, асфальтенов, смол и других компонент. Она включает производные, содержащие серу (меркаптаны, тиофены, дисульфиды, тиофаны и др.), азот (гомологи пиридина, акридина, гидрохинолина и др.) и кислород. Сырая нефть содержит также до 10 % воды, растворенные углеводородные газы (до 4 %), минеральные соли (преимущественно хлориды – до 4 г/л) и многие микроэлементы, по соотношению концентраций которых (чаще ванадия и никеля) получают дополнительную характеристику о происхождении и свойствах нефти [2]. С первых же секунд контакта нефтяных углеводородов с морской средой развивается сложнейшая картина их превращений, ход, длительность и результаты которых зависят от свойств и состава самой нефти, а также от условий окружающей среды. Главными чертами этой картины являются: динамизм на первых стадиях и тесное переплетение физических, химических и биологических процессов рассеяния и трансформации компонентов нефти вплоть до их полного

исчезновения как исходных субстратов. Принято выделять следующие важнейшие процессы трансформации нефти при ее попадании в морскую среду [2, 3]:

Перенос – процесс, в котором поведение разлитой на поверхности моря нефти контролируются действием сил тяжести, вязкостью нефти, поверхностным натяжением и динамическими свойствами морской среды. Уже через 10 мин после разлива 1 т нефти она растекается в виде пленки (толщиной менее 10 мм) на акватории в радиусе 50 м с последующим образованием тонкой пленки (толщиной менее 1 мм) на площади до 12 км² [4]. В виде пленки нефть дрейфует со скоростью, представляющей собою равнодействующую 3–4 % от скорости ветра и скорости течения на поверхности моря. Со временем пленка становится тоньше, при критической толщине ~0.1 мм она разрывается и ее фрагменты распространяются на обширных пространствах.

Испарение – улетучивание нефтяных углеводородов в атмосферу. В первые несколько суток после разлива нефти соответственно до 75, 40 и 5 % ее легких, средних и тяжелых фракций переходит в газовую fazu [5].

Эмульгирование и диспергирование [6] – процессы формирования эмульсий типа «нефть в воде» и «вода в нефти». Наиболее устойчивы эмульсии типа «вода в нефти», содержащие от 30 до 80 % воды. Они образуются после сильных штормов в зонах разливов тяжелой нефти, в которых повышенено содержание нелетучих фракций. Такие эмульсии могут существовать в морской среде более 100 сут. Их устойчивость возрастает с понижением температуры воды.

Растворению наиболее подвержены низкомолекулярные ароматические и алифатические нефтяные углеводороды. В растворенное состояние переходит ~1–3 % (иногда до 15 %) сырой нефти.

В результате коалесценции – слияния капель нефти при их соприкосновении, происходит укрупнение капель и их всплытие. Кроме того, при взаимодействии капель нефти с частицами взвеси происходит флокуляция – образование рыхлых агрегатов нефть-взвешенное вещество. Оба про-

цесса приводят к элиминации нефти из водной толщи [7]. В ходе флокуляции до 10–30 % нефтяных углеводородов сорбируется на взвеси и осаждается на дно. Флокуляция развивается в основном в прибрежной зоне и на мелководье, где много взвеси и происходит активное перемешивание водных масс. Аккумулированные в толще донных отложений тяжелые фракции нефти могут сохраняться многие месяцы и годы.

Химическое окисление и деструкция начинают развиваться лишь спустя несколько суток после поступления нефти в море. При этом химическое окисление нефти сопровождается ее фотохимическим разложением под воздействием ультрафиолетовой части солнечного спектра. Конечные продукты окисления, такие как гидроперекиси, фенолы, карбоксильные кислоты, кетоны, альдегиды и др., растворяются в воде, повышая ее токсичность.

Микробиологическое разложение нефти обеспечивается более 100 видами бактерий и грибов, способными использовать нефтяные углеводороды в качестве субстрата для роста биомассы. Усложнение молекулярной структуры компонент нефти приводит к уменьшению скорости их микробиологической деструкции. Кроме того, скорость деструкции зависит от степени диспергированности нефти, температуры, содержания биогенных веществ и кислорода [3].

Целью данной работы является исследование коалесценции нефтяных капель в воде на основе одномерной модели, которая была разработана в рамках созданной В.И. Беляевым теории систем, состоящих из макроскопических частиц [1].

Нефть существует в водной среде в виде капель конечного размера. Данная система рассматривается как система, состоящая из неконсервативных макроскопических частиц. С целью формализации физических процессов в системах такого рода применяется формула Смолуховского для описания скорости r_k образования частиц размерного класса k при столкновениях [8]

$$r_k = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} \alpha \beta_{ij} n_i n_j - \sum_{i=1} \alpha \beta_{ik} n_i n_k, \quad (1)$$

где α – удельная эффективность коалесценции, β_{ij} – функция частоты столкновений, n_i – счетная концентрация частиц раз-

мерного класса i . Первое слагаемое правой части описывает образование частиц размерного класса k при столкновении частиц размерного класса i и j . Множитель 1/2 вводится, чтобы избежать двойного счета. Второе слагаемое учитывает образование более крупных частиц размерного класса l при столкновении i и k . Удельная эффективность коалесценции определяется химическим составом нефти и воды, в частности, наличием поверхностно-активных веществ. Функция частоты столкновений представляется в виде суммы $\beta = \beta_{Br} + \beta_{Dif} + \beta_{\Delta Sink}$ частоты столкновений, вызванных броуновским движением β_{Br} , турбулентной диффузией β_{Dif} , разницей в скоростях всплытия $\beta_{\Delta Sink}$. Частота столкновений капель нефти в водной среде при броуновском движении превосходит сумму оставшихся членов при диаметре частиц меньше 10 мкм. Разница в скоростях всплытия, напротив, существенна для более крупных частиц с диаметром больше, чем 100 мкм. Для частиц, имеющих промежуточный диаметр наибольший вклад в β вносит процесс турбулентной диффузии. Формула Смолуховского верна в предположении сферичности сталкивающихся частиц, парности взаимодействия, прямолинейности движения частиц между столкновениями и при условии пренебрежения распадом частиц при столкновениях.

Перейдем от счетной концентрации частиц к массовой доле C_k капель нефти размерного класса k , и запишем одномерное уравнение переноса с граничными условиями на поверхности ($z = 0$) и на дне водного столба ($z = H$)

$$\frac{dC_k}{dt} = D_z \frac{\partial^2 C_k}{\partial z^2} - w_k \frac{\partial C_k}{\partial z} + \theta_k$$

$$w_k = \frac{(\rho_{oil} - \rho_w) d_k^2 g}{18 \mu} \quad (2)$$

$$f_{surf} w_k C_k = D_z \frac{\partial C_k}{\partial z} \quad \text{при } z = 0,$$

$$D_z \frac{\partial C_k}{\partial z} = 0 \quad \text{при } z = H.$$

Здесь D_z – коэффициент вертикальной турбулентной диффузии, w_k – скорость гравитационного оседания (в данном случае

всплытия) в соответствии с формулой Стокса, θ_k – скорость коалесценции, ρ_{oil} , ρ_w – плотность нефти и воды соответственно, d_k – диаметр нефтяных капель размерного класса k , μ – вязкость воды, g – ускорение свободного падения, f_{surf} – эффективность «прилипания» всплывших капель нефти к поверхности.

Основную сложность представляет параметризация функционала (1) для использования в системе уравнений (2). Традиционно для решения этой проблемы в начальном приближении используется уравнение кинетики первого порядка $\theta_k = -K'C_k$ с константой K' , которая является полуэмпирическим параметром. В качестве начального распределения нефтяных капель по размерам было выбрано измеренное в танках распределение, характерное для сырой нигерийской нефти [9]. Диаметр капель изменился от 10 мкм до 120 мкм, среднее значение диаметра составляло 50 мкм. Заданное начальное распределение разбивалось на 11 участков с шагом 10 мкм. Система уравне-

ний (2) интегрировалась для каждого из 11 размерных классов нефтяных капель со своим начальным значением концентрации методом Рунге-Кутта четвертого порядка. В расчетах принимались следующие параметры: $H = 12$ м, $D_z = 3.0$ см²/с, $K' = 5.12 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹, $\rho_{oil} = 900$ кг/м³, $f_{surf} = 1$. В зависимости от размерного класса скорость всплыивания нефтяных капель варьировалась от 10^{-7} до 10^{-5} см/с.

На рисунке 1 результаты расчета представлены в виде проинтегрированных по размеру вертикальных профилей концентрации нефти $C = \Sigma C_k$ справа и распределений капель нефти по размерам слева. Видно, что за счет быстрой элиминации крупных нефтяных капель через сутки в водной толще уже не фиксируются частицы с диаметром от 110 до 120 мкм, а через 8 суток за счет коалесценции из водной толщи элиминируются все частицы с диаметром более 100 мкм, а количество оставшихся капель значительно уменьшается.

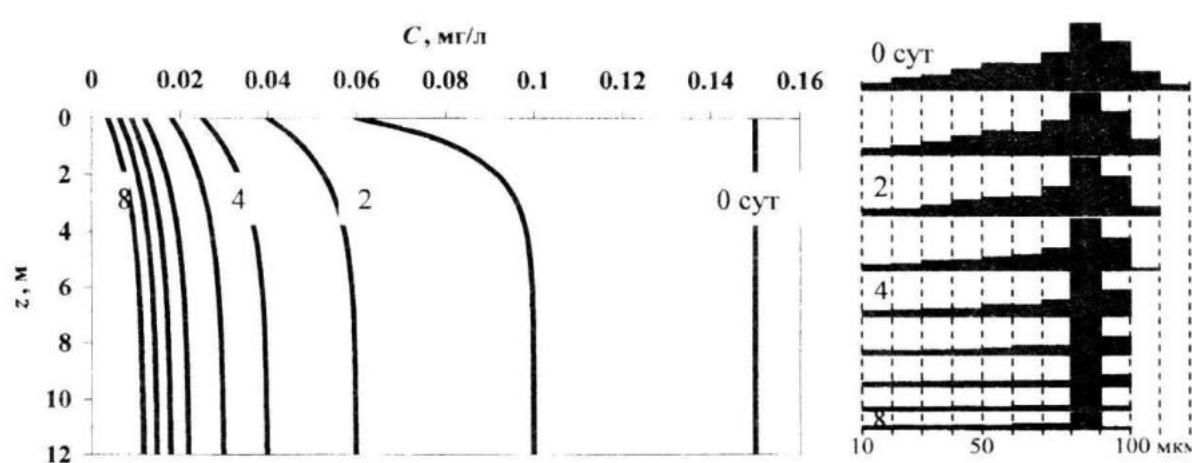


Рисунок 1 – Временной ход вертикальных профилей концентрации нефти и распределения нефтяных капель по размерам, полученные в результате расчета

Вертикальные профили концентрации нефти сильно зависят от начального распределения, что естественно для поставленной выше нестационарной задачи. В случае однородного вертикального распределения, которое, разумно предположить, формируется после штормового перемешивания, профили имеют экспоненциальный вид с постепенным убыванием средней по глубине концентрации нефти.

Чтобы продемонстрировать достаточно сильное влияние механизма турбулентной диффузии на процесс коалесценции отдельные вычисления были проведены для трех значений коэффициента вертикальной турбулентной диффузии, $D_z = 1.5; 3.0; 6.0$ см²/с. Зависимость константы первого порядка K' от коэффициента вертикальной турбулентной диффузии представлена на рисунке 2. Видно, что в диапазоне изменчи-

вости D_z , характерном для мелководных акваторий и эстуариев, значение константы первого порядка K' изменяется примерно в 6 раз.

На рисунке 3 приведены графики временного хода отношения средней по глубине концентрации нефти к начальной концентрации C_{cp}/C_0 , который можно рассматривать в качестве показателя элиминации нефти из водного столба, для разных значений коэффициента вертикальной турбулентной диффузии. Как и следовало ожидать, большие коэффициенты турбулентной диффузии приводят к усиленной элиминации нефти из водного столба.

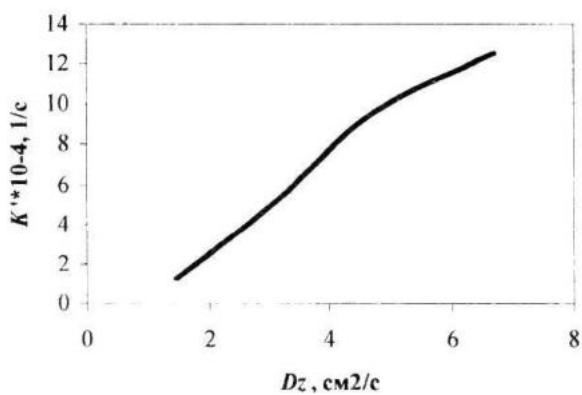


Рисунок 2 – Зависимость константы первого порядка K' от коэффициента вертикальной турбулентной диффузии D_z

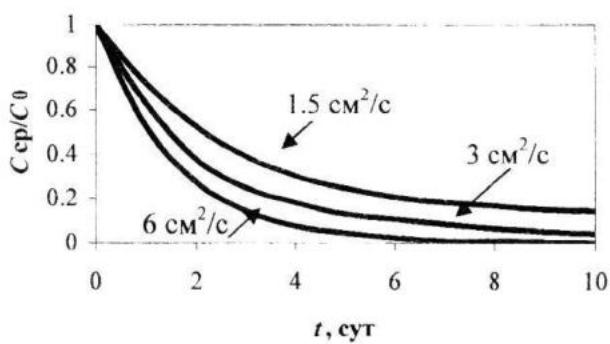


Рисунок 3 – Временной ход C_{cp}/C_0 при разных значениях коэффициента вертикальной турбулентной диффузии D_z

Выводы. В работе кратко были описаны основные процессы трансформации нефти в водной среде.

Было показано, что нефть в водной среде можно рассматривать как систему, состоящую из неконсервативных макроскопических частиц. Тогда для формализации процесса коалесценции можно применять формулу Смолуховского. В рамках такого подхода была разработана одномерная модель, описывающая процесс коалесценции и всплытия нефтяных капель в водном столбе.

В результате расчетов был получен временной ход распределения капель нефти по размерам, а также вертикального профиля концентрации нефти. Оказалось, что коалесценция приводит к эффективной элиминации прежде всего крупных нефтяных капель. Процесс может в значительной степени ускоряться с усилением турбулентного перемешивания.

Л и т е р а т у р а

1. Беляев В.И. Кинетическая теория систем, состоящих из макроскопических частиц и ее приложение к задачам экологии. – Севастополь: МГИ НАН Украины, 1998. – 236 с.
2. Патин С.А. Экологические проблемы освоения нефтегазовых ресурсов морского шельфа. – М.: ВНИРО, 1997. – 350 с.
3. Миронов О.Г. Взаимодействие морских организмов с нефтяными углеводородами. – Л.: Гидрометеоиздат, 1985. – 128 с.
4. Леонов А.В. Пицальник В.М. Анализ условий трансформации нефтяных углеводородов в морских водах и моделирование процесса в заливе Анива // Водн. Ресурсы. – 2005. – № 6. – С. 712 – 726.
5. Wang Z., Fingas M. Study of the effect of weathering on the chemical composition of a light crude oil // Proc. abstr. and pap. Of the 17th Arctic and marine oil spill program technical seminar. – Ottawa, Canada, 1994. – 1. – P. 133 – 171.
6. Дронов В.Н. О механизмах проникновения нефти в глубинные морские воды. – Л.: Гидрометеоиздат, 1984. – 159 с.
7. Danov K.D., Ivanov I.B., Gurkov T.D., Borwankar R.P. Kinetic-model for the simultaneous processes of flocculation and coalescence in emulsion systems // J. Colloid and Interface Sc. – 1994. – 167, – P. 8 – 17.
8. Ernest A., Bonner J.S., Autenrieth R. Determination of inter-particle collision efficiencies for flocculent transport models // J. Env. Eng. – 1995. – 121, – P. 320 – 331.
9. Sterling M.C., Bonner J.S., Ojo T., Page C.A., Ernest A.N.S., Autenrieth R.L. Coalescence kinetics of dispersed crude oil in a laboratory reactor // Proc. of the 25th Arctic Marine Oil Spill Program (AMOP) – 2002. – P. 741 – 754.