

„Parametry fizyczne procesu rozprzestrzeniania substancji olejowych w morzu –
efekt obecności naturalnych surfaktantów”

Kinetykę rozpościerania różnych ciekłych węglowodorów (włączając w to ropę naftową i substancje ropopochodne) na powierzchni oryginalnej wody morskiej badano z użyciem video-mikroskopii i dynamicznej tensometrii, w warunkach laboratoryjnych. Klasyczna teoria rozpościerania, w zakresie determinowanym przez gradienty napięcia powierzchniowego, tzw. laminarna teoria warstwy granicznej (Camp i Berg, 1987; Craster i Matar, 2006) stosuje się do układu niemieszających się, nierozpuszczalnych i czystych chemicznie cieczy. We wcześniejszych badaniach (Boniewicz-Szmyt i Pogorzelski, 2008) stwierdzono, że przewiduje ona tempo ekspansji czoła plamy olejowej 6- i 9-krotnie większe niż zaobserwowano doświadczalnie dla powierzchni oryginalnej wody morskiej. Zależność czasowa ewolucji promienia soczewki olejowej: $r_L(t) = K [S_0^{1/2}/(\mu\rho)^{1/4}]t^n$, gdzie: μ i ρ są odpowiednio lepkością i gęstością płynu fazy wodnej, wykazuje charakter potęgowy z wykładnikiem n (0,10 - 0,79) i stałą dopasowania K (0,11 - 0,94), chociaż zmieniające się w szerokim zakresie, wyraźnie zależą od rozszerzeniowej lepkości powierzchni wody morskiej E_{AW} oraz pozostałych powierzchni międzyfazowych A/O, O/W. Ponadto, wykładnik n okazał się bliski $\frac{3}{4}$ dla substancji nielotnych, a był niższy oscylując wokół $\frac{1}{2}$ dla lotnych węglowodorów (Dussaud i Troian, 1998). Zmiana wykładnika n , z początkowej wartości $\frac{3}{4}$ na $\frac{1}{2}$, pojawiająca się jako punkt przegięcia w zależności $r_L(t)$ dla substancji lotnych, występowała po czasie rzędu sekund od chwili zapoczątkowania rozpościerania substancji olejowej, co wskazywało na uaktywnienie się dodatkowego mechanizmu(ów) limitujących rozływ substancji olejowej.

W pierwszy etapie scharakteryzowano równowagowe-statyczne własności zwilżające substancji olejowych na wodzie morskiej z użyciem optycznej metody rejestracji kształtu zanieczyszczenia (Boniewicz-Szmyt i inni, 2007). O rozpościeraniu substancji olejowej na wodzie, decyduje znak współczynnika zwilżania S_0 . Jego dodatnia wartość oznacza spontaniczny proces (Adamson i Gast, 1997): $S_0 = \gamma_{AW} - \gamma_{AO} - \gamma_{OW}$, gdzie: γ_{AW} - napięcie powierzchniowe powietrze/woda, γ_{AO} - napięcie powierzchniowe powietrze/olej i γ_{OW} - napięcie międzyfazowe olej/woda. Ujemne wartości S_0 oznaczają równowagę sił grawitacji i napięć międzyfazowych, co prowadzi do utworzenia soczewki o określonej grubości równowagowej t_∞ .

Za pomocą równania Langmuira, geometryczne cechy soczewek olejowych na wodzie pozwoliły otrzymać współczynniki: kontaktu (31,3 - 94,2 mN m⁻¹), zwilżania S_0 (-3,5 - 57,5 mN m⁻¹) oraz grubości równowagowej t_∞ (0,20 - 1,25 cm). Empiryczne zależności znormalizowanego promienia soczewki olejowej r_L/r_{drop} i S_0 od γ_{AW} pozwalają na oszacowanie skali rozlewiska.

Woda morska, zawierająca naturalne surfaktanty jest zdolna do utworzenia na powierzchni A/W warstwy adsorpcyjnej, podobnie jak asfaltyny i żywice- powierzchniowo-aktywne komponenty surowych rop, na powierzchniach międzyfazowych A/O i O/W o określonych własnościach lepkościowych.

Każda deformacja takiej powierzchni pokrytej 2D elastycznym filmem, o module sprężystości E_{AW} , spotka się z reakcją przeciwnie skierowaną, w postaci odpowiedniej zmiany napięcia powierzchniowego: $\Delta\gamma_f = E_{AW}(\Delta A/A)$, zależnej od elastyczności powierzchni i stopnia jej względnej deformacji $\Delta A/A$. Statyczny współczynnik zwilżania S_0 zostaje zastąpiony wyrażeniem $S_t = S_0 - \Delta\gamma_f$ (Boniewicz-Szmyt i Pogorzelski, 2008). Potrzebę takiej korekcji wskazały pomiary porównawcze szybkości propagacji podłużnych fal powierzchniowych

(Marangoniego) powodowanych gradientami napięcia powierzchniowego przeprowadzone dla tych samych powierzchni wody morskiej (o określonych własnościach elastycznych), które wykazały ~ 9 krotnie większe wartości w porównaniu z rozpościeraniem substancji ropopochodnych (dla tego samego gradientu $d\gamma_{AW}/dx$).

Termo-elastyczne własności powierzchniowe próbek wody morskiej pobieranej w płytkich wodach strefy brzegowej oraz rejonów głębokowodnych z dala od linii brzegowej Zatoki Gdańskiej określono z dynamiki zmian napięcia powierzchniowego $\gamma(t)$ po skokowej kompresji powierzchni $\Delta A/A_0$ i izoterm powierzchniowych $(\pi-A)_T$ określono na drodze uzupełniających pomiarów w nowatorskim naczyniu Langmuira (Boniewicz-Szmyt i Pogorzelski, 2016). Pomiarów dokonano dla próbek mikrowarstwy powierzchniowej (SSM) zbieranej z użyciem skonstruowanego zintegrowanego z naczyniem Langmuira samplera, pozwalającego na pobór „wycięcie” niezaburzonej warstwy powierzchniowej bez ingerencji fizyko-chemicznej w proces oraz próbek wody podpowierzchniowej (SSL) z użyciem oryginalnego wolno-pływającego systemu (pompa + zasobnik na wodę). Określono parametry termodynamiczne wód morskich: energię powierzchniową E_s , γ (napięcia powierzchniowe), entropię S_s , entalpię H_s , ciepło właściwe powierzchni C_s . Elastyczne własności powierzchni A/O/W określono przez zespolony moduł lepkości E , część rzeczywistą E_d i urojoną E_i oraz charakterystyczne czasy τ procesów relaksacyjnych filmów powierzchniowych (adsorpcja-desorpcja, reorganizacja struktury molekularnej). Moduły E pozostawały w relacji $E_{AW} > E_{OW} > E_{AO}$. Badane powierzchnie międzyfazowe ujawniły charakter lepkościowy z dużym udziałem składowej urojonej E_i (związanej z lepkością powierzchniową) w module E , kątem strat $\varphi = 14,3 - 27,7^\circ$ i charakterystycznymi czasami relaksacji procesów przejściowych $\tau = 1,6 - 42,6$ s (Boniewicz-Szmyt i Pogorzelski, 2016).

Wartości statycznego modułu elastyczności Gibbsa E_{isoth} otrzymywane z izoterm powierzchniowych okazały się zawyżone o kilkanaście procent w stosunku do dynamicznego modułu lepkości $|E|$, dla obserwowanych w zjawisku rozpościerania szybkości deformacji powierzchni $[(\Delta A/A_0)/\Delta t]$, co pogłębia rozbieżność pomiędzy wartością teoretyczną i otrzymaną z pomiarów szybkości ekspansji.

Skalę czasową procesu starzenia rop określano z zależności $\gamma_{OW}(t)$ nieinwazyjną metodą pomiaru kąta kontaktu ciało stałe (teflon)/kropla ropy dla układu zanurzonego w wodzie morskiej, stwierdzając występowanie spójnych „skór” międzyfazowych złożonych z zagregowanych asfaltenów i żywic z nienewtonowską reologią z istotnym wzrostem E_{OW} po 20 - 30 godzinach starzenia oraz szacunkowym współczynnikiem dyfuzji adsorpcji powierzchniowej $D \sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Boniewicz-Szmyt i Pogorzelski, 2010).

Niejednorodna powierzchnia kompozytowa (pokryta soczewkami olejowymi woda morską) posiadała E_{com} znacznie mniejsze niż E_{AW} (czysta powierzchnia wody morskiej) nawet przy niewielkiej frakcji pokrycia F_O .

Statyczne parametry strukturalne warstw naturalnych surfaktantów wody morskiej otrzymano z uogólnionych na film wieloskładnikowy formalizmów skalowania izoterm $(\pi-A)_T$ i izochor $(\pi-T)_A$ powierzchniowych oraz dynamicznego napięcia powierzchniowego $\gamma(t)$. Parametry te ujawniły skład materiały formującego film (A_{lim} , M_w , E_{isoth}), rozpuszczalność i wzajemną mieszalność molekuł surfaktantów w filmie (R_{isoth} , γ - wykładnik skalowania), powierzchniową koncentrację (π_{eq} , Γ_{eq}) oraz własności dyfuzyjne (D_{eff}/D_{mon} - unormowany efektywny współczynnik dyfuzji, N_{aggr} - stopień zagregowania molekuł surfaktanta). Molekularna powierzchnia graniczna A_{lim} i masy cząsteczkowe M_w materiału tworzące filmy SSM, są zawarte w granicach $7,79 - 25,12 \text{ nm}^2 \text{ molek.}^{-1}$ a wartości M_w mieściły się w zakresie $1,75 - 9,71 \text{ kDa}$, co wskazuje na bardzo duże agregaty polimero-podobne, kompleksy glikopeptydo-lipidowo-oligosacharydowe (D' Arrigo, 1984), zdolne do tworzenia złożonych, niejednorodnych molekularnych usieciowanych struktur 3D wewnątrz filmu ($\gamma = 6,1 - 14,2$) o dużym stopniu agregacji $N_{aggr}(6,8 - 125)$, (Boniewicz-Szmyt i Pogorzelski, 2018). Dane te

potwierdzają ostatnio przyjmowany model mikrowarstwy jako biofilmu o strukturze żelopodobnej (Wurl i Holmes, 2008). Układ taki poddany deformacji może przyjmować wiele stanów konformacji molekularnej o szerokim spektrum czasów relaksacji stanów przejściowych.

Zestaw znormalizowanych (bezwymiarowych) parametrów strukturalnych filmów tworzą składowe wektora struktury w 10D przestrzeni. Strukturalne zróżnicowanie pomiędzy stanami warstw może być wyrażone ilościowo poprzez odległość (metrykę) pomiędzy dwoma wektorami struktury analizowanych filmów oraz wektorami z bazy odniesienia (Boniewicz-Szmyt i Pogorzelski, 2018).

Analiza korelacji wzajemnej parametrów strukturalnych próbek SSM i SSL wskazała, że struktura filmu powierzchniowego mikrowarstwy nie jest warunkowana jedynie składem i własnościami fizyko-chemicznymi surfaktantów w bezpośrednio przylegającej warstwie podpowierzchniowej wody, co wskazuje na występowanie dodatkowych mikroskalowych procesów konwekcyjnych, które mogą dokonywać redystrybucji składników materii organicznej w mikrowarstwie, ale także wpływać na kinetykę rozpościerania oleju w morzu. W celu usunięcia rozbieżności pomiędzy szybkością rozpościerania substancji olejowej, przewidywanej teoretycznie, a mierzoną eksperymentalnie, zaproponowano korekcję istniejącego modelu poprzez zastąpienie statycznego współczynnika zwilżania S_0 dynamicznym S_t (Boniewicz-Szmyt i Pogorzelski, 2008), co wyjaśniło jedynie obserwowane zatrzymanie procesu rozpościerania, po osiągnięciu przez $S_t = 0$ i zależność r_L od E_{AW} .

Następnie rozważano trzy możliwe mechanizmy limitujące rozpościeranie oleju na wodzie: transport surfaktantów do ekspandującej powierzchni (zależny od aktywności powierzchniowej i koncentracji surfaktantów w sąsiedztwie powierzchni), wolno-skalowy proces ewolucji struktur sieciowych na powierzchniach O/W i A/O surowych rop oraz wpływ pionowych gradientów napięcia powierzchniowego $\partial\gamma/\partial z$ wywołanych niejednorodnościami rozkładu stężenia naturalnych surfaktantów w toni wodnej oraz gradientami temperatury $\partial T/\partial z$ w powierzchniowej mikrowarstwie na przepływ płynów w trakcie rozpościerania substancji ropopochodnych. Pojawiająca się cyrkulacja Benarda-Marangoniego płynu w obszarze przypowierzchniowym, wynika z tzw. efektu Marangoniego (Chauvet i in., 2012). Gradienty napięcia powierzchniowego, wywołują niestabilność Benarda-Marangoniego i formowanie komórko-podobnego, skrajnie dyssypacyjnego, turbulentnego przepływu płynu, w cienkich warstwach (kilka milimetrów) lotnych produktów ropopochodnych, w trakcie procesu rozpościerania, w końcowej fazie jego formowania, gdzie decydującą rolę odgrywają siły napięcia powierzchniowego (Perfetti i Iorio 2014). Obserwowany spadek wykładnika n (z $3/4$ do $1/2$) w zależności potęgowej dla $r_L(t)$ obserwowany dla lotnych węglowodorów występujący po czasie 1 - 3 sekund od momentu zapoczątkowania zjawiska rozpościerania może być rezultatem inicjacji cyrkulacji płynu w postaci konwekcyjnych wirów przypominających komórki Bénarda-Marangoniego, które rozwijają się poniżej czołowej powierzchni ekspandującej warstwy, co ma miejsce w szczególnych warunkach (dostateczna szybkość parowania E oraz różnica temperatur pomiędzy swobodną powierzchnią warstwy a jej podstawą ΔT_{coll}). Założono, że proces parowania lotnych węglowodorów, o dostatecznie dużej szybkości parowania E [g s^{-1}], może zainicjować pojawienie się komórek cyrkulacyjnych, poprzez wytworzenie progowej różnicy temperatur ΔT_{B-M} (pomiędzy dolną a górną powierzchnią ekspandującej warstwy), kiedy krytyczne wartości liczb Rayleigha i Marangoniego zostaną przekroczone (Chauvet i in., 2012). Niezbędną progową ΔT_{B-M} (Boniewicz-Szmyt i Pogorzelski, 2018), określono dla modelowych węglowodorów na podstawie ich fizyko-termicznych własności oraz termo-elastycznych parametrów powierzchniowych oryginalnej wody morskiej (Boniewicz-Szmyt i Pogorzelski, 2016). Bezpośredni pomiar obniżenia temperatury powierzchniowej (za pomocą kamery termowizyjnej, z zakresu podczerwonego widma światła), pozwolił stwierdzić, że efekt

schłodzenia powierzchni, postępujący w trakcie rozpościerania lotnych węglowodorów ($\Delta T_{cool} \sim E$) jest wystarczający do generacji wysoce, dyssypacyjnego przepływu płynu, w cienkiej warstwie olejowej i spowolnienia procesu rozpościerania w finalnej fazie formowania się powierzchniowego zanieczyszczenia olejowego wód morskich. Progowa różnica temperatur ΔT_{B-M} , wymagana dla aktywacji cyrkulacji B-M, określona na podstawie termo-fizycznych własności modelowych substancji ropopochodnych ($\Delta T_{B-M} = 0,2 - 0,14$ K), może być osiągana w procesie schłodzenia powierzchni wywołanym parowaniem dla każdego badanego lotnego węglowodoru i rop naftowych ($\Delta T_{cool} = 0,4 - 4,3$ K; $\Delta T_{B-M} \ll \Delta T_{cool}$). Pionowe gradienty temperatury w warstwach o grubości (rzędu mm) $\partial T/\partial z = 133 - 1433$ K m⁻¹ prowadzą do prostopadłych względem głównego kierunku rozpościerania składowych prędkości płynu U_{\perp} (0,1 - 0,3 cm s⁻¹), co w efekcie prowadzi do znacznego spadku szybkości ekspansji oleju.

W badaniach laboratoryjnych otrzymana różnica temperatur ΔT_{cool} , jest funkcją szybkości parowania rop $\Delta T_{cool} = A \cdot E^B$, gdzie stałe A i B są zależne od szybkości strumienia, temperatury i wilgotności powietrza nad parującą cieczą, podczas gdy dla wody morskiej w warunkach naturalnych podawana jest zależność (Woods i in., 2014): $\Delta T = -0,14 - 0,3 \exp(-U_{10}/3,7)$, gdzie U_{10} - prędkość wiatru [m s⁻¹].

Obok termicznego efektu Marangoniego, występuje klasyczny efekt, wywołany gradientami stężenia naturalnych surfaktantów, obecnych w mikrowarstwie morza. Naprężenia styczne wynikające z obu efektów opisuje zależność (Li i Mao, 2001, Mao i in., 2008, Pasquetti i in., 2002): $\tau_z = (\partial\gamma/\partial c)(\partial c/\partial z) + (\partial\gamma/\partial T)(\partial T/\partial z)$. Pierwszy człon (klasyczny efekt Marangoniego) $\partial\gamma/\partial z$, osiąga wartości 5,32 - 10,45 mN m⁻², podczas gdy drugi człon (efekt termiczny) jest rzędu 52,6 - 274,2 mN m⁻², co oznacza, że jest 10 - 30 razy większy od wywołanego obecnością surfaktantów w toni Morza Bałtyckiego (Boniewicz-Szmyt i Pogorzelski, 2016). Cyrkulacja Marangoniego może być efektywnym procesem mieszania, redystrybucji czy wzbogacania mikrowarstwy morza, w różne frakcje rozpuszczonej materii organicznej, w którym decydującą rolę odgrywają gradienty temperatury (termiczny efekt Marangoniego) z drugorzędną rolą naturalnych surfaktantów. Istniejące zależności dla kinetyki rozpościerania w morzu bazujące na modelu Fay'a wynikającym z uśrednionych w obszarze warstwy równań Naviera-Stokesa są niezgodne z wynikami eksperymentów prowadzonych w naturze, co wskazuje na potrzebę stworzenia realistycznego modelu rozprzestrzeniania oleju uwzględniającego drobno skalowe procesy istotne w finalnej fazie rozwoju zjawiska.