

WPŁYW TERMICZNEGO EFEKTU MARANGONIEGO NA KINETYKĘ ROZPOŚCIERANIA SUBSTANCJI ROPOPOCHODNYCH NA MORZU

THERMAL MARANGONI EFFECT ON CRUDE OIL SUBSTANCE SPREADING KINETICS ON THE SEA

Katarzyna Boniewicz-Szmyt^{1*}, Stanisław Pogorzelski²

¹ Akademia Morska w Gdyni, Morska 81-87, 81-225 Gdynia,

Wydział Mechaniczny, Katedra Fizyki, e-mail: kb@vega.am.gdynia.pl

² Uniwersytet Gdański, Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki,

Instytut Fizyki Doświadczalnej, Gdańsk

* Adres do korespondencji/Corresponding author

Streszczenie: Dynamikę rozpościerania ciekłych węglowodorów na powierzchni oryginalnej wody morskiej, badano w warunkach laboratoryjnych. Szybkość ekspansji soczewek olejowych, przewidywana przez klasyczną teorię, okazała się większa o czynnik 6–9 od wartości mierzonej eksperymentalnie. W artykule postuluje się, że ta niezgodność wynika z aktywacji tzw. cyrkulacji Benarda-Marangoniego, szczególnego ruchu płynu, bezpośrednio pod powierzchnią ekspandującej cienkiej warstwy węglowodoru, obserwowanego dla lotnych cieczy. Pionowy gradient temperatury ΔT_{cool} , proporcjonalny do szybkości parowania, wywołany efektem schłodzenia powierzchni w procesie parowania, okazał się dostatecznie duży, aby przekroczyć wartość progową dla wszystkich badanych cieczy i wywołał efekt Marangoniego. Dodatkowy turbulentny przepływ płynu, towarzyszący rozpościeraniu oleju, prawdopodobnie powoduje spowolnienie szybkości ekspansji. Klasyczny efekt Marangoniego (powodowany naturalnymi surfaktantami) ma nieznaczny udział w procesach mieszania i rozpościerania w morzu.

Słowa kluczowe: pochodne ropy naftowej, kinetyka rozpościerania, gradienty temperatury, cyrkulacja Benarda-Marangoniego, efekt Marangoniego.

Abstract: Dynamics of liquid hydrocarbons spreading over the seawater surface was studied in laboratory conditions. Oil lens expansion rates predicted from classical theories were higher 6–9 times than these measured experimentally. Such a discrepancy could result from onset of Benard-Marangoni cellular flow beneath the expanding oil, observed for volatile hydrocarbons. The vertical temperature gradient ΔT_{cool} related to the evaporation rate was high enough to initiate Marangoni thermal phenomenon. The additional dissipative, turbulent flow is likely to slow down the spreading. The classical Marangoni effect is of secondary importance in reference to the thermal effect in interfacial spreading and mixing processes at sea.

Keywords: crude oil derivatives, spreading kinetics, temperature gradients, Benard-Marangoni circulation, Marangoni effect.

1. WSTĘP

Kinetykę rozpościerania różnych ciekłych węglowodorów (włączając w to ropę naftową i substancje ropopochodne) na powierzchni oryginalnej wody morskiej badano z użyciem wideomikroskopii i dynamicznej tensometrii, w warunkach laboratoryjnych. Faza wodna, zawierająca naturalne surfaktanty, tworzyła na powierzchni warstwę adsorpcyjną, o określonych właściwościach lepkościowych, które określono w ramach uzupełniających pomiarów, w naczyniu Langmuira [Boniewicz-Szmyt i Pogorzelski 2016]. Klasyczna teoria rozpościerania, tzw. laminarna teoria warstwy granicznej [Camp i Berg 1987; Craster i Matar 2006], stosuje się do układu niemieszających się, nierozpuszczalnych i czystych chemicznie cieczy, przewidując tempo ekspansji czoła płamy olejowej 6–9 krotnie większe, niż zaobserwowano doświadczalnie we wcześniejszych badaniach [Boniewicz-Szmyt i Pogorzelski 2008]. Zależność czasowa promienia soczewki olejowej $r_L \sim K t^n$ wykazuje charakter potęgowej, jednak 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]. Stała K jest funkcją właściwości lepkościowych fazy wodnej (w szczególności modułu sprężystości powierzchniowej E_{AW}). 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 dodatkowego mechanizmu przepływu płynu. W celu usunięcia rozbieżności pomiędzy szybkością rozpościerania substancji olejowej, przewidywaną 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 $S_t = 0$ oraz zależność r_L od E_{AW} .

Celem artykułu jest określenie wpływu występujących gradientów napięcia powierzchniowego wywołanych niejednorodnościami rozkładu stężenia naturalnych surfaktantów oraz gradientami temperatury, 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, Dehaeck i Colinet 2012]. Gradienty napięcia powierzchniowego wywołują niestabilność Benarda-Marangoniego i formowanie komórkopodobnego, skrajnie dysypacyjnego, 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]. Założono, że proces parowania lotnych węglowodorów, o dostatecznie dużej szybkości parowania E [gs^{-1}], może zainicjować pojawienie się komórek cyrkulacyjnych, poprzez wytworzenie

progowej różnicy temperatur ΔT (pomiędzy dolną a górną powierzchnią ekspandującej warstwy), kiedy krytyczne wartości liczb Rayleigha i Marangoniego zostaną przekroczone [Chauvet, Dehaeck i Colinet 2012]. Niezbędną progową ΔT określono dla modelowych węglowodorów na podstawie ich fizyczno-termicznych właściwości oraz termoelastycznych 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 ($\Delta T \sim E$), 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.

2. ROZPOŚCIERANIE WARSTW OLEJOWYCH WARUNKOWANE NAPIĘCIEM POWIERZCHNIOWYM – MODEL TEORETYCZNY

Wcześniejsze prace, dotyczące kinetyki rozpościerania nielotnych, nierozpuszczalnych cienkich warstw olejowych, na grubej warstwie cieczy, pokazały, że czołowa krawędź ekspandującej plamy przemieszcza się z czasem jak $t^{3/4}$, zgodnie z laminarną teorią warstwy brzegowej [Camp i Berg 1987; Craster i Matar 2006]. Prace eksperymentalne ww. autorów pozwoliły stwierdzić, że czoło zanieczyszczenia w przypadku lotnych, niemieszających i cienkich filmów olejowych rozszerza się zgodnie z zależnością potęgową t^n , ale $n \sim 1/2$ w postaci [Boniewicz-Szmyt i Pogorzelski 2016]:

$$r_L(t) = K \left[\frac{S_0^{1/2}}{(\mu\rho)^{1/4}} \right] t^n, \quad (1)$$

gdzie:

- μ i ρ – odpowiednio lepkość i gęstość płynu fazy wodnej,
- K – stała eksperymentalna, zależna od modułu lepkości E_{AW} powierzchni wody morskiej.

O rozpościeraniu substancji olejowej na wodzie decyduje znak współczynnika zwilżania S_0 . Jego dodatnia wartość oznacza spontaniczny proces [Adamson i Gast 1997]:

$$S_0 = \gamma_{AW} - \gamma_{OA} - \gamma_{OW}, \quad (2)$$

gdzie:

- γ_{AW} – napięcie powierzchniowe powietrze/woda,
- γ_{AO} – napięcie powierzchniowe powietrze/olej,
- γ_{OW} – napięcie międzyfazowe olej/woda.

Rozpościerany film olejowy i faza wodna mogą zawierać substancje powierzchniowo czynne (detergenty, aktywne powierzchniowo frakcje rozpuszczonej materii organicznej (DOM) czy asfalteny i żywice (składniki surowych rop [Bauget, Langevin i Lenormand 2001]), które zdolne są do tworzenia warstw adsorpcyjnych na powierzchniach międzyfazowych. 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:

$$\Delta\gamma_f = E_{AW} \left(\frac{\Delta A}{A} \right), \quad (3)$$

gdzie $\Delta A/A$ – względna zmiana wielkości powierzchni A .

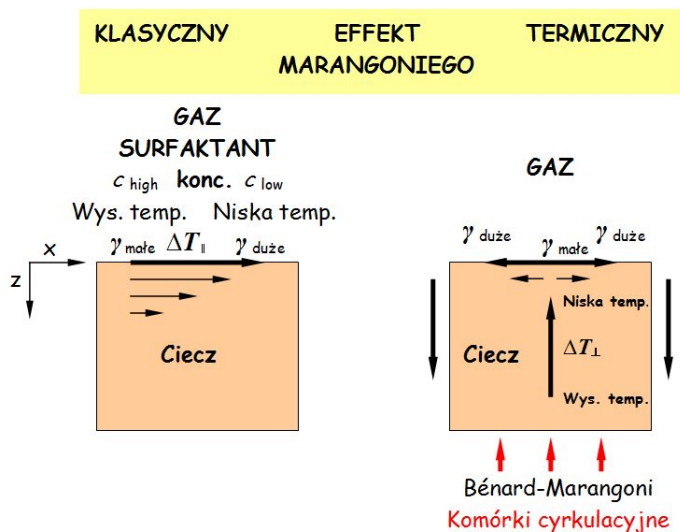
W rezultacie, jeśli na powierzchni fazy wodnej znajduje się materiał aktywny powierzchniowo, szybkość rozpościerania zanieczyszczenia olejowego dr_L/dt na powierzchni wody morskiej ulegnie obniżeniu. Wywołana procesem rozpościerania kompresja powierzchni o cechach elastycznych prowadzi do zmiennego w czasie dynamicznego współczynnika zwilżania S_t , stopniowo malejącego od wartości początkowej S_0 do zera, co kończy proces zwilżania po upływie określonego czasu t_{lim} . Statyczny współczynnik zwilżania (w równaniu (1)) zostaje zastąpiony wyrażeniem w postaci [Boniewicz-Szmyt i Pogorzelski 2016]:

$$S_t = S_0 - \Delta\gamma_f. \quad (4)$$

3. KLASYCZNY I TERMICZNY EFEKT MARANGONIEGO

Spontaniczny przepływ płynu w obszarze powierzchniowym cieczy, skierowany do obszaru o większym napięciu powierzchniowym, jest znany jako efekt Marangoniego, który jest szybkim procesem, zależnym od gradientów napięcia powierzchniowego [Pearson 1958]. Gradienty temperatury ΔT i różnice koncentracji surfaktantów Δc (termiczny i klasyczny efekt Marangoniego) prowadzą do stycznych naprężeń i rozwoju komórek cyrkulacyjnych [Chauvet, Dehaeck i Colinet 2012].

Kierunek cyrkulacji płynu w warstwie cieczy, z poziomym $\Delta T_{||}$ i pionowym gradientem temperatury ΔT_{\perp} [Unny i Niessen 1969], wraz z gradientami stężenia substancji aktywnych powierzchniowo [Li i Mao 2001], przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Schemat cyrkulacji Benarda-Marangoniego płynu w sąsiedztwie powierzchni międzyfazowej gaz/ciecz w cienkiej warstwie cieczy

Fig. 1. Scheme of circulation of Benard-Marangoni fluid near the gas/liquid interface in a thin liquid layer

W warunkach równowagi naprężenia styczne, wywołane gradientami napięcia powierzchniowego, są zrównoważone przez naprężenia lepkościowe, co prowadzi w dwóch wymiarach: x – współrzędna pozioma i z – pionowa, do zależności [Mao i in. 2008]:

$$\mu \frac{\partial U_s}{\partial z} = -\frac{\partial \gamma}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial \gamma}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (5)$$

gdzie:

μ – lepkość dynamiczna [Pa s],

$\partial \gamma / \partial T = \gamma_T$ – powierzchniowa entropia [$\text{mN m}^{-1} \text{K}^{-1}$],

$\partial \gamma / \partial c = \gamma_c$ – aktywność powierzchniowa surfaktanta [$\text{mN m}^2 \text{mol}^{-1}$].

Aktualne napięcie powierzchniowe cieczy γ , w warunkach obecności przestrzennych niejednorodności stężenia substancji aktywnych powierzchniowo ($c - c_0$) i różnic temperatur ($T - T_0$), opisuje zależność:

$$\gamma = \gamma_0 [1 - \gamma_T (T - T_0) - \gamma_c (c - c_0)]. \quad (6)$$

Finalny efekt działania mechanizmu Marangoniego, zależy od właściwości fizyczno-termicznych cieczy oraz aktywności powierzchniowej i rozkładu substancji powierzchniowo czynnej.

Liniową prędkość U_s zewnętrznych warstw płynu, w komórkach cyrkulacyjnych, dla warstwy cieczy o grubości d , opisuje zależność [Berg 2009]:

$$U_s = \frac{1}{4} \frac{\frac{\partial \gamma}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} d}{\mu}, \quad (7)$$

gdzie:

$d \sim$ milimetry,

$U_s = 0,1-0,3 \text{ cms}^{-1}$.

Rozwój komórek cyrkulacyjnych Benarda-Marangoniego następuje dla układów, w których bezwymiarowe liczby Marangoniego i Rayleigha osiągają wartości krytyczne, a są zdefiniowane w postaci [Toussaint i in. 2008]:

Liczba Marangoniego

$$Ma = \frac{\partial \gamma}{\partial T} \cdot \frac{\Delta T d}{\rho \nu \kappa},$$

Liczba Rayleigha

$$Ra = \frac{\alpha g \Delta T d^3}{\nu \kappa}, \quad (8)$$

gdzie:

γ – napięcie powierzchniowe [mN m^{-1}],

ΔT – różnica temperatur [K],

ρ – gęstość cieczy [kgm^{-3}],

ν – lepkość kinematyczna [m^2s^{-1}],

κ – współczynnik dyfuzji termicznej [m^2s^{-1}],

d – grubość warstwy cieczy [m],

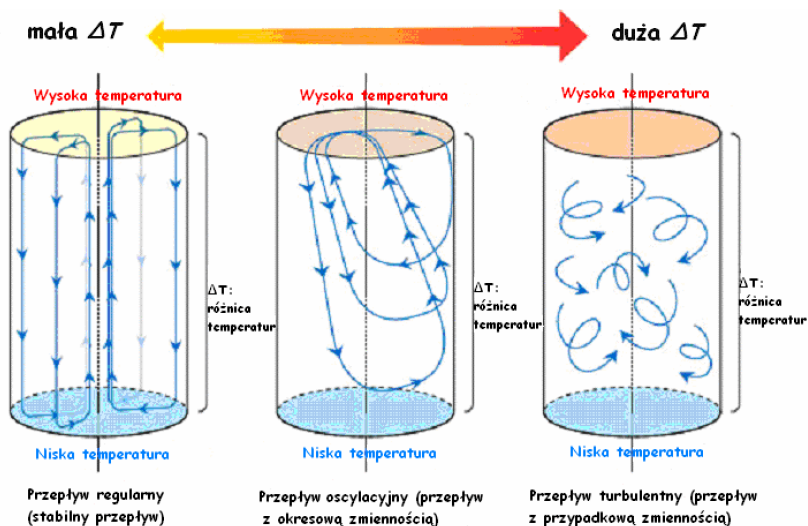
α – współczynnik termicznej rozszerzalności objętościowej [K^{-1}],

g – przyspieszenie ziemskie [m s^{-2}].

Najczęściej przyjmowane są następujące krytyczne wartości liczb, dla formowania komórek cyrkulacyjnych: $Ma_c = 81$; $Ra_c = 680$ [Toussaint i in. 2008].

Ponieważ liczby: $Ma \sim d$ i $Ra \sim d^3$ to krytyczne różnice temperatur, dla obu tych liczb są proporcjonalne: $(\Delta T_{crit})_{Ma} \sim d^{-1}$ oraz $(\Delta T_{crit})_{Ra} \sim d^{-3}$. Dla cienkich warstw (d rzędu milimetrów), temperatury pozostają w następującej wzajemnej relacji $(\Delta T_{crit})_{Ma} \ll (\Delta T_{crit})_{Ra}$, co oznacza, że mechanizm Marangoniego związany z gradientami napięcia powierzchniowego wymaga do uaktywnienia znacznie niższej temperatury niż mechanizm Rayleigha, oparty na ruchach konwekcyjnych, wywołanych różnicami gęstości cieczy, występującymi w pionowym gradiencie temperatury [Sefiane i Ward 2007]. Już niewielkie różnice temperatur rzędu 0,3 K, łatwo osiągnane w warunkach rozpościerania lotnego węglowodoru, inicjują komórki cyrkulacyjne [Toussaint i in. 2008]. Krytyczne temperatury ΔT zostały oszacowane na podstawie właściwości fizyczno-termicznych modelowych substancji i porównane z wynikami pomiaru w procesie parowania lotnych substancji.

Warto zauważyć, że ze wzrostem ΔT przepływ cieczy w komórkach B-M, początkowo stabilny i regularny, przyjmuje charakter oscylacji, a wreszcie staje się całkowicie turbulentny, co ilustruje rysunek 2 [Yoda 2007].



Rys. 2. Zmiana charakteru przepływu konwekcyjnego B-M płynu, w warstwie cieczy, ze wzrostem temperatury ze stabilnego do turbulentnego [Yoda 2007]

Fig. 2. Change in the nature of the convective B-M flow of fluid in the liquid layer with the increase of temperature from stable to turbulent [Yoda 2007]

4. METODYKA BADAŃ

4.1. Materiał badawczy

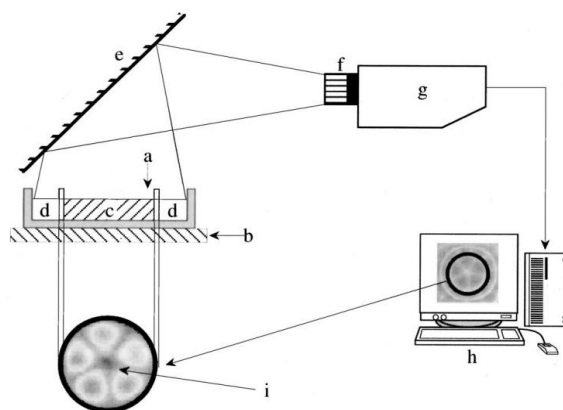
Do pomiaru kinetyki rozprzestrzeniania warstw substancji olejowych na fazie wodnej użyto czterech rodzajów surowej ropy naftowej (Romashkino, Flotta, Petrobaltic, Podkarpacka) oraz węglowodorów o zróżnicowanej lotności (olej silikonowy, etanol i aceton) jako substancji modelowych rozpościeranych na powierzchni oryginalnej wody morskiej (Zatoka Gdańska, Morze Bałtyckie). Parametry fizyczno-termiczne badanych węglowodorów zostały uzyskane z danych tablicowych [Bejan 2004; Riazi 2005; Jones 2010], natomiast właściwości termelastyczne powierzchni międzyfazowych powietrze/woda (A/W) powietrze/olej (A/O), zostały wyznaczone we wcześniej wykonanych badaniach [Boniewicz-Szmyt i Pogorzelski 2016]. Wykorzystano je jako dane wejściowe do teoretycznego oszacowania wartości progowej ΔT inicjacji cyrkulacji B-M w cienkich warstwach węglowodorów.

4.2. Pomiar dynamiki rozpościerania substancji olejowych na wodzie

Dynamikę rozpościerania modelowych węglowodorów na powierzchni oryginalnej wody morskiej w termostатовanym zbiorniku pomiarowym badano przy użyciu układu kamery wideo z układem rejestracji obrazu, opisanego szczegółowo wraz z warunkami eksperymentu [Boniewicz-Szmyt i Pogorzelski 2008].

4.3. Zobrazowanie cyrkulacji B-M, rozkładu temperatury oraz pomiar właściwości lotnych węglowodorów

Schemat układu do bezkontaktowej rejestracji różnicy temperatur pomiędzy swobodną powierzchnią cieczy a podstawą warstwy, z użyciem kamery IR, przedstawia rysunek 3 [Pasquetti, Cerisier i LeNiliot 2002].



Rys. 3. Schemat do wizualizacji cyrkulacji B-M w cienkich warstwach cieczy oraz pomiaru szybkości parowania substancji lotnych: a – powierzchnia swobodna badanej cieczy, b – płyta grzewcza, o kontrolowanej temperaturze, spoczywająca na szalce analitycznej wagi elektronicznej, c – badana ciecz w naczyniu Peltiera, d – pojemnik, e – nachylone aluminiowe zwierciadło, f – obiektyw długoogniskowy, g – kamera IR (zakres światła podczerwonego, długość fali sensora 3–5 μm , rozdzielczość $\Delta T \sim 20 \text{ mK}$), h – komputer z układem akwizycji danych i analizy obrazowej, i – przykładowy obraz komórek cyrkulacyjnych

Fig. 3. Diagram for visualization of B-M circulation in thin layers of liquid and measurement of evaporation rate of volatile substances: a – free surface of test liquid, b – heated plate with temperature controller, resting on analytical electrobalance, c – probe liquid in Peltier dish, d – container, e – inclined aluminum mirror, f – long – focus lens, g – IR camera (infrared light range, 3–5 μm sensor wavelength, $\Delta T \sim 20 \text{ mK}$ resolution), h – computer with data acquisition and image analysis, i – an exemplary image of circulating cells

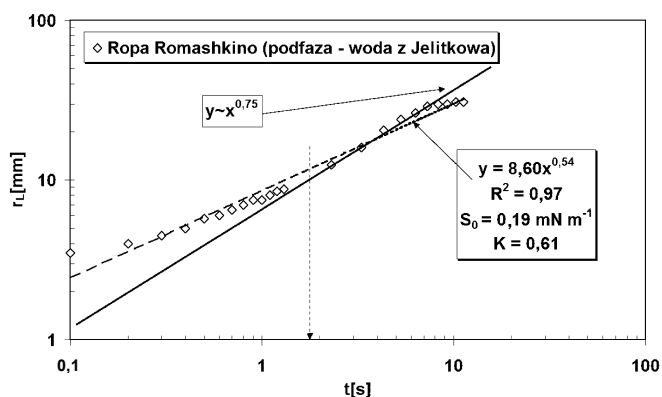
W pierwszej fazie eksperymentu warstwę cieczy nielotnej (olej silikonowy) ogrzewano od dołu, za pomocą maty grzewczej, wprowadzając kontrolowany, pionowy gradient temperatury ($\Delta T \sim 2 \text{ K}$ dla grubości $d = 2,4 \text{ mm}$), rejestrując moment rozwoju komórek cyrkulacyjnych.

W przypadku substancji lotnych mierzono jednocześnie temperaturę różnicową ΔT w trakcie procesu parowania oraz spadek masy próbki z czasem, obliczając szybkość parowania $E = (dm/dt)$. Obrazy poddano analizie graficznej, określając charakterystyczne rozmiary komórek oraz przestrzenny rozkład temperatury powierzchniowej (program ImageJ).

5. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

5.1. Kinetyka rozprzestrzeniania substancji olejowych na naturalnej wodzie morskiej

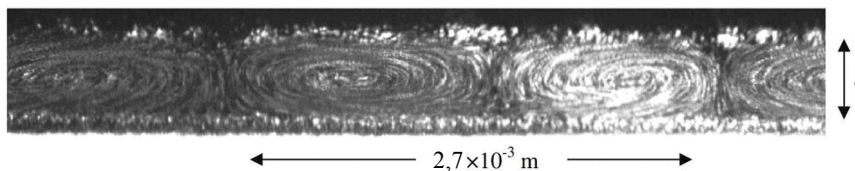
Przykładowy przebieg zależności $r_L(t)$, dla surowej ropy, wprowadzonej na powierzchnię naturalnej wody morskiej, przedstawia rysunek 4, który jest charakterystyczny dla wszystkich badanych lotnych cieczy. W początkowym okresie przebieg zależności jest zgodny z prawem potęgowym (równanie 1) z wykładnikiem $n = 3/4$, stosującym się do cieczy nielotnych. W miarę postępu procesu parowania, po czasie $t = 1,8$ s, wykładnik n przyjmuje wartość $1/2$, charakterystyczną dla cieczy lotnych [Toussaint i in. 2008]. Obserwowany efekt może wynikać z zainicjowania szczególnego przepływu o charakterze analogicznym do cyrkulacji B-M, wywołanego schładzaniem powierzchni, w rezultacie intensywnego parowania lotnej substancji.



Rys. 4. Ewolucja czasowa promienia $r_L(t)$ kropli ropy naftowej Romashkino, wprowadzonej na powierzchnię oryginalnej wody morskiej o właściwościach elastycznych (moduł sprężystości $E_{AW} = 11,33 \text{ mN m}^{-1}$). Linia ciągła odpowiada zależności teoretycznej z $n = 3/4$, a przerywana z $n = 1/2$. Zależności są wynikiem zastosowania procedury najlepszego dopasowania punktów pomiarowych (\diamond) do zależności (1)

Fig. 4. The radius $r_L(t)$ evolution of a drop of crude oil Romashkino, introduced into the surface of the original seawater with elastic properties (modulus $E_{AW} = 11.33 \text{ mN m}^{-1}$). The continuous line corresponds to the theoretical relationship with $n = 3/4$ and dashed one with $n = 1/2$. Dependencies result from the best-fit procedure applied to experimental points (\diamond) to dependence (1)

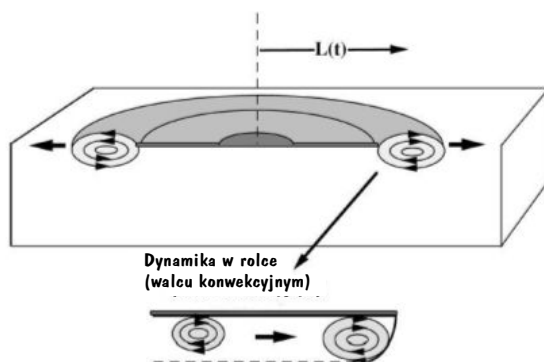
Prace doświadczalne, z wykorzystaniem odbitej wiązki laserowej dla wizualizacji przepływu, w trakcie rozplýwu cienkiej warstwy lotnego płynu (toluenu), potwierdzają obraz tego zjawiska (rys. 5).



Rys. 5. Komórki cyrkulacyjne, obserwowane z boku techniką rozpraszania laserowego, na cząstkach wprowadzonego pyłu aluminiowego, w warstwie toluenu o grubości 0,8 mm podczas rozplýwu, rozmiar komórek B-M $\sim 3,3 \times l$ [Toussaint i in. 2008]

Fig. 5. Circulating cells, observed from the side by laser scattering, on aluminium dust particles, introduced in a 0.8 mm Toluene layer during spreading, B-M cells dimension $\sim 3.3 \times l$ [Toussaint et al. 2008]

Pozwala to na przyjęcie modelu rozprzestrzeniania cienkiej warstwy nierozpuszczalnej, ale lotnej substancji olejowej na fazie wodnej, w postaci przedstawionej na rysunku 6.



Rys. 6. Przepływ podpowierzchniowy w fazie wodnej, poniżej rozpościeranego filmu olejowego, w postaci wydłużonych elipsoidalnych rolek (rulonów) cyrkulacyjnych, umiejscowionych zaraz poniżej czoła ekspandującej warstwy [Dussaud i Troian 1998].

Powiększony obszar czoła warstwy, z powstałą tam warstwą termiczną

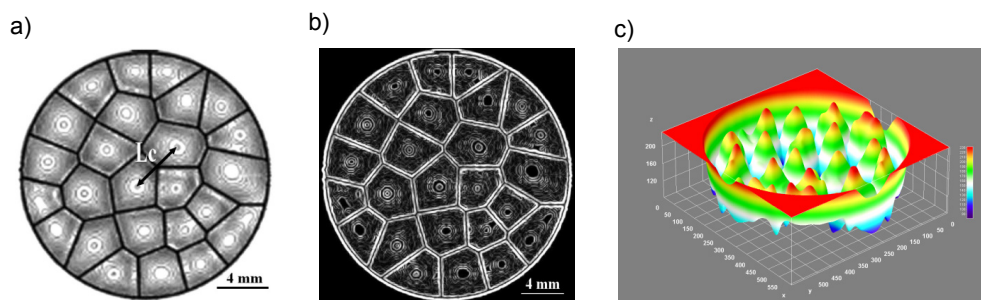
Fig. 6. Sub-surface flow in the aqueous phase, below the extended oil film, in the form of elongated ellipsoidal circulation rollers located just below the expansion face layer [Dussaud and Troian 1998]. Magnified view of stretched roll which produces flat thermal layer therein

Ten rodzaj cyrkulacji płynu wywołany jest przez parowanie i związany z tym proces schłodzenia powierzchni, w trakcie raptownego rozprzestrzeniania się filmu przypomina komórki cyrkulacyjne B-M. Prowadzi to do powstania dodatkowego mechanizmu dyssypacji energii przepływu płynu i dalej, obserwowanego wcześniej, spowolnienia procesu rozpościerania węglowodorów na wodzie [Boniewicz-Szmyt i Pogorzelski 2008].

5.2. Cyrkulacja B-M a właściwości termiczno-fizyczne węglowodorów

Termograficzny obraz powierzchni warstwy nielotnej cieczy (olej silikonowy), o grubości $d = 2,1$ mm, w naczynku Peltiera, którego dno podgrzewano od spodu, utrzymując różnicę temperatur pomiędzy swobodną powierzchnią $\Delta T = 2,5$ K, przedstawia rysunek 7a.

Zastosowanie procedury analizy obrazowej (funkcja *Find Edges*, program ImageJ) pozwala uwidocznić heksagonalne struktury B-M (rys. 7b), których charakterystyczne rozmiary (odległość pomiędzy środkami komórek L_C) pozostają w relacji do grubości warstwy $L_C = 2,3 \times d$, zgodnej z modelami teoretycznymi i wynikami eksperymentów [Chauvet, Dehaeck i Colinet 2012]. Stopień szarości proporcjonalny do temperatury danego obszaru pozwolił na stworzenie 3D obrazu rozkładu temperatury na powierzchni cieczy (rys. 7c); funkcja *Interactive 3D surface plot*, program ImageJ) w momencie rozwoju cyrkulacji B-M. Rejony zimniejsze (niebieskie), o większym napięciu powierzchniowym, sąsiadują z obszarami cieplejszymi (czerwone), gdzie napięcie powierzchniowe jest obniżone. Gradient napięcia powierzchniowego wprowadza nierównowagę sił, co wywołuje przepływ cieczy. Ciepły płyn wypływa ku górze w centrach komórek konwekcyjnych, natomiast jest skierowany ku dołowi w miejscu heksagonalnych granic. Kiedy mechanizm osiągnie stan ustalony, powierzchnia staje się obszarem pokrytym w całości prawie idealnymi heksagonami przypominającymi plaster miodu [Merkt i Besthorn 2003; Mancini i Maza 2004].



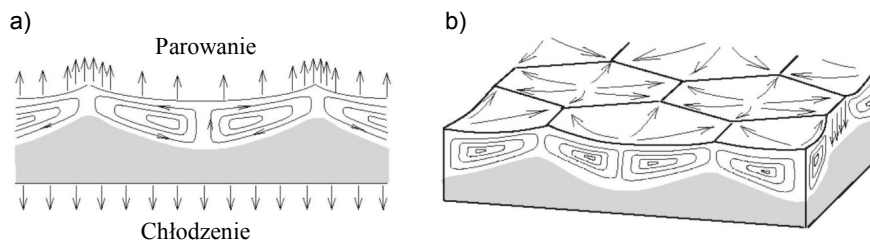
Rys. 7. Cyrkulacja B-M: a) komórki cyrkulacyjne B-M w warstwie oleju silikonowego o grubości $d = 2,1$ mm, ogrzewanej od dołu, powstające przy różnicy temperatur $\Delta T = 2,5$ K; b) zastosowanie funkcji analizy obrazu (*Find Edges*), ukazujące struktury heksagonalne o $L_C = 2,3 \times d$; c) 3D termograficzny obraz rozkładu temperatury na powierzchni, z cieplejszymi obszarami (czerwone) i zimniejszymi (niebieskie) w ramach tej samej komórki

Fig. 7. Circulation B-M: a) B-M circulation cells in silicone oil layer of thickness $d = 2.1$ mm, heated from below, arising at temperature difference $\Delta T = 2.5$ K; b) application "Find Edges" routine of image analysis shows hexagonal structures with $L_C = 2.3 \times d$; c) 3D thermographic representation of surface temperature distribution, with warmer (red) and colder (blue) regions, within the same cell

Warunkiem zapoczątkowania ruchu cyrkulacyjnego, w cienkich warstwach cieczy, jest osiągnięcie progowej ΔT . W przypadku substancji lotnych wywołuje to proces parowania powierzchniowego. Różnica temperatur, osiągana w procesie schładzania ΔT_{cool} , zależy od właściwości fizyczno-termicznych węglowodoru i szybkości parowania [Chauvet, Dehaeck i Colinet 2012; Machrafi i in. 2013].

Proces parowania węglowodorów w większej skali (warunki morskie) prowadzi do dodatkowych efektów powierzchniowych, co ilustruje rysunek 8 [Zhang 2006].

W przypadku parujących warstw płynu występują lokalne fluktuacje i niejednorodności oraz zewnętrzne czynniki zaburzające stan powierzchni (naprężenia wiatrowe, prądy i inne), o losowym charakterze, co wywołuje lokalny wzrost szybkości parowania i spadek powierzchniowej temperatury oraz prowadzi do wzrostu lokalnego napięcia powierzchniowego. Płyn z sąsiadującego obszaru będzie przepływał do rejonów o większym napięciu powierzchniowym. Ciecz dopływająca z otaczającego rejonu powoduje wypiętrzenie płynu w postaci zmarszczek czy pofałdowań powierzchni. W międzyczasie przepływ powierzchniowy „komunikuje” się z obszarem podpowierzchniowym (objętościowym) w rezultacie naprężeń warunkowanych lepkością, co wywołuje ruch pionowy płynu ku górze, skierowany z głębi płynu do powierzchni.

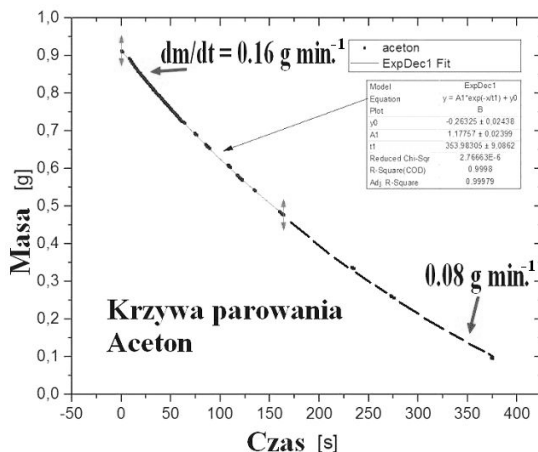


Rys. 8. Cyrkulacyjny przepływ płynu w parującej i chłodzonej warstwie cieczy:
a) przepływ indukowany przez parowanie; b) pofałdowania, zmarszczki na powierzchni
[Zhang 2006]

Fig. 8. Circulating flow in an evaporating and cooled liquid layer:
a) circulating flow induced by evaporation; b) tessellation on the layer surface
[Zhang 2006]

5.3. Progowa temperatura cyrkulacji B-M a właściwości lotne węglowodorów

Wynik pomiaru szybkości parowania warstwy cieczy bardzo lotnego węglowodoru (acetonu), rejestrowanej w czasie 7 minut od momentu depozycji w naczyniu, przedstawia rysunek 9. Szybkość parowania $E = (dm/dt)$, w początkowym etapie wynosi $0,16 \pm 0,03 \text{ g min}^{-1}$, szybko malejąc do wartości $0,08 \pm 0,01 \text{ g min}^{-1}$, co wynika ze wzrastającej koncentracji acetonu w powietrzu nad parującą cieczą i spowolnienia procesu parowania. Dla cieczy o średniej lotności (etanol) w tych samych warunkach $E = 0,032 \pm 0,008 \text{ g min}^{-1}$.



Rys. 9. Szybkość parowania acetonu w $T = 23^{\circ}\text{C}$

Fig. 9. Evaporation rate of Acetone at $T = 23^{\circ}\text{C}$

Prace teoretyczne wskazują na zależność progowej ΔT_{cool} od parametrów fizyczno-termicznych parującej cieczy oraz E w postaci [Merkel i Bestehorn 2003; Chauvet, Dehaeck i Colinet 2012]:

$$\Delta T_{cool} \sim Ed = \frac{ELd}{\lambda_l S}, \quad (9)$$

gdzie:

- E – szybkość parowania,
- d – grubość warstwy cieczy,
- L – ciepło właściwe parowania,
- λ_l – współczynnik przewodnictwa cieplnego cieczy (gazu $\lambda_g \ll \lambda_l$ cieczy),
- S – powierzchnia swobodna naczynia.

Bezpośredni pomiar ΔT_{cool} wskazał na zależność $\Delta T_{cool} = A \cdot E^B$, gdzie stałe A i B zależą od termicznych cech węglowodorów oraz szybkości przepływu strumienia powietrza nad parującą powierzchnią. Zależność E od szybkości wiatru dla parujących rop i produktów ropopochodnych jest dyskutowana w [Fingas 2012].

W tabeli 1 zebrano termiczne i fizyczne wielkości, charakteryzujące badane ciecze modelowe oraz surowe ropy naftowe wraz z wartościami progowymi ΔT_{B-M} (obliczonymi z modelu teoretycznego) oraz ΔT_{cool} (mierzonymi doświadczalnie w procesie parowania). Progowe różnice temperatur osiągane w procesie parowania, w cienkiej warstwie modelowych cieczy, o znacznej lotności są rzędu 1,3–3,4 K, dla surowych rop zawarte w granicach 0,4–1,5 K. Są one kilkakrotnie większe niż wynikające z rozważań teoretycznych, opartych na właściwościach termiczno-fizycznych badanych cieczy.

Tabela 1. Termiczne i fizyczne właściwości badanych cieczy oraz progowe wartości temperatur, generacji cyrkulacji B-M, w cienkich warstwach, w naturalnych warunkach ($T = 23^\circ\text{C}$). Grubość $d = 3$ mm przyjęto dla modelowych węglowodorów oraz grubość równowagową d_∞ dla soczewek surowych rop na powierzchni oryginalnej wody morskiej [Boniewicz-Szmyt, Pogorzelski i Mazurek 2007]

Table 1. Thermal and physical properties of the tested liquids and threshold temperature values, for generation of B-M circulation in thin layers, in natural conditions ($T = 23^\circ\text{C}$). The thickness $d = 3$ mm was assumed for model hydrocarbons and the equilibrium thickness d_∞ for crude oil lens on the surface of the original seawater [Boniewicz-Szmyt, Pogorzelski i Mazurek 2007]

Lp.	Substancja	ρ	μ	$\partial\gamma/\partial T$	α	κ	L	ΔT_{B-M}	ΔT_{cool}
		[kg m^{-3}]	[Pa s] $\times 10^{-3}$	[$\text{N m}^{-1} \text{K}^{-1}$] $\times 10^{-3}$	[K^{-1}] $\times 10^4$	[$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] $\times 10^6$	[J kg^{-1}] $\times 10^3$	[K]	[K]
1	Olej silikonowy (niełotny)	959	1,64	0,045	7,67	1,14	–	0,04	–
2	Etanol (średnio lotny)	791	1,07	0,083	9,15	0,13	918	0,05	1,3–2,1
3	Aceton (bardzo lotny)	792	0,33	0,101	8,11	0,14	517	0,02	2,5–4,3
4	Eter hydrofluorowy (bardzo lotny)	1482	0,61	0,103	8,34	4,88	119	0,03	0,5–3,4
5	Ropa surowa Romashkino (lekka)	848	4,71	0,159	8,01	0,08	256	0,12	0,9–1,5
6	Ropa surowa Petrobaltic (lekka)	806	5,17	0,188	8,15	0,07	268	0,14	0,5–0,7
7	Ropa surowa Flotta (średnia)	874	6,57	0,141	7,12	0,06	223	0,08	0,4–0,7
8	Ropa surowa Podkarpacka (lekka)	864	3,36	0,176	8,54	0,07	278	0,07	0,6–1,1

Proces rozpościerania węglowodorów o cechach lotnych, w tym rop naftowych, w finalnym etapie formowania zanieczyszczenia, w którym dominują siły napięcia powierzchniowego, prowadzi do generacji podpowierzchniowego, turbulentnego przepływu, o charakterze cyrkulacyjnym, a w efekcie do spowolnienia procesu ekspansji.

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; Pasquetti, Cerisier i LeNiliot 2002; Mao i in. 2008]:

$$\tau_z = \frac{\partial\gamma}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial\gamma}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \quad (10)$$

Pierwszy człon (efekt klasyczny) $\partial\gamma/\partial z$, osiąga wartości 5,32–10,45 mN m^{-2} , podczas gdy drugi człon (efekt termiczny) w równaniu (10) 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.

6. WNIOSKI

Spadek wykładnika n (z $\frac{3}{4}$ do $\frac{1}{2}$) w zależności potęgowej dla $r_L(t)$, obserwowany dla lotnych węglowodorów, występujący po czasie 1–3 sekund od momentu zapoczątkowania zjawiska rozpościerania, jest rezultatem inicjacji cyrkulacji płynu w postaci konwekcyjnych wirów przypominających komórki B-M, 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}). Ten bardzo dyssypatywny charakter przepływu płynu, obserwowany jedynie w przypadku lotnych rozpościeranych filmów, prowadzi do znacznego spadku szybkości ekspansji.

Duże gradienty temperatury w warstwach o małej grubości (rzędu mm) prowadzą do prostopadłych względem kierunku rozpościerania składowych prędkości płynu U_s (0,1–0,3 cm s⁻¹), odpowiedzialnych za rozwój turbulentnej cyrkulacji płynu poniżej ekspandującego filmu.

Progowa różnica temperatur ΔT_{B-M} dla aktywacji cyrkulacji B-M, określona na podstawie termiczno-fizycznych właściwości modelowych substancji, może być osiągnięta w procesie schłodzenia powierzchni, wywołanym parowaniem dla każdego badanego lotnego węglowodoru i rop naftowych ($\Delta T_{B-M} \ll \Delta T_{cool}$).

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 powietrza nad parującą cieczą, co wymaga wprowadzenia dodatkowych parametrów oddziaływania wiatru z powierzchnią dla określenia zależności ilościowych na większej bazie danych.

Pionowy gradient koncentracji naturalnych surfaktantów występujący w przypowierzchniowej mikrowarstwie morza ma znikomy udział, w porównaniu z gradientami temperatury, w generacji mechanizmu Marangoniego przepływu płynu i rozpościeraniu rop naftowych.

LITERATURA

- Adamson, A.W., Gast, A.P., 1997, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley and Sons, New York.
- Bauget, F., Langevin, D., Lenormand, R., 2001, *Dynamic Surface Properties of Asphaltenes and Resins at the Oil-water Interface*, J. Colloid Interface Sci., vol. 239, s. 501–508.
- Bejan, A., 2004, *Convection Heat Transfer*, Wiley & Sons, New York.
- Berg, S., 2009, *Marangoni-driven Spreading along Liquid-liquid Interfaces*, Phys. Fluids, 21.
- Boniewicz-Szmyt, K., Pogorzelski, S.J., 2008, *Crude Oil Derivatives on Sea Water: Signatures of Spreading Dynamics*, J. Marine Syst., vol. 74, s. 41–51.
- Boniewicz-Szmyt, K., Pogorzelski, S.J., 2016, *Thermoelastic Surface Properties of Seawater in Coastal Areas of the Baltic Sea*, Oceanologia, vol. 58, s. 25–38.
- Boniewicz-Szmyt, K., Pogorzelski, S.J., Mazurek, A., 2007, *Hydrocarbons on Sea Water: Steady-state Spreading Signatures Determined by an Optical Method*, Oceanologia, vol. 49, s. 413–437.
- Camp, D.W., Berg, J.C., 1987, *The Spreading of Oil on Water in the Surface Tension Regime*, J. Fluid Mech., vol. 184, s. 445–462.
- Chauvet, F., Dehaeck, S., Colinet, P., 2012, *Threshold of Benard-Marangoni Instability in Drying Liquid Films*, Europhys. Lett., vol. 99, s. 34001–34010.
- Craster, R.V., Matar, O.K., 2006, *On the Dynamics of Liquid Lenses*, J. Colloid Interface Sci., vol. 303, s. 503–516.
- Dussaud, A.D., Troian, S.M., 1998, *Dynamics of Spontaneous Spreading with Evaporation on a Deep Fluid Layer*, Phys. Fluids, vol. 10, s. 23–38.
- Fingas, M.F., 2012, *Studies on the Evaporation Regulation Mechanisms of Crude Oil and Petroleum Products*, Advances in Chemical Engineering and Science, vol. 2, s. 246–256.
- Jones, J.C., 2010, *Hydrocarbons-physical Properties and their Relevance to Utilisation*, Jones & Ventus Publishing ApS.
- Li, X.J., Mao, Z.S., 2001, *The Effect of Surfactant on the Motion of Buoyancy-driven Drop at Intermediate Reynolds Numbers: A Numerical Approach.*, J. Colloid Interface Sci., vol. 240, s. 307–322.
- Machrafi, H., Sadoun, N., Rednikov, A., Dehaeck, S., Dauby, P.C., Colinet, P., 2013, *Evaporation Rates and Benard-Marangoni Supercriticality Levels for Liquid Layers under an Inert Gas Flow*, Microgravity Sci. Technol., vol. 25, s. 251–265.
- Mancini, H., Maza, D., 2004, *Pattern Formation without Heating in an Evaporative Convection Experiment*, Europhys. Lett., vol. 66, s. 812–818.
- Mao, Z., Lu, P., Zhang, G., Yang, Ch., 2008, *Numerical Simulation of the Marangoni Effect with Interphase Mass Transfer between Two Planar Liquid Layers*, Chin. J. Chem. Eng., vol. 16, s. 161–170.
- Merkt, D., Bestehorn, M., 2003, *Benard-Marangoni Convection in a Strongly Evaporating Fluid*, Physica D., vol. 185, s. 196–208.
- Pasquetti, R., Cerisier, P., LeNiliot, C., 2002, *Laboratory and Numerical Investigations on Benard-Marangoni Convection in Circular Vessels*, Phys. Fluids, vol. 14, s. 227–228.
- Pearson, J.R.A., 1958, *On Convection Cells Induced by Surface Tension*, J. Fluid Mech., vol. 4, s. 489–496.
- Perfetti, C., Iorio, C.S., 2014, *Evaporation Induced Thermal Patterns in Fluid Layers: A Numerical Study*, Journal of Electronics Cooling and Thermal Control, vol. 4, s. 97–104.
- Riazi, M.R., 2005, *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*, ASTM International, Philadelphia.

- Sefiane, K., Ward, C.A., 2007, *Recent Advances on Thermocapillary Flows and Interfacial Conditions during the Evaporation of Liquids*, Adv. Colloid Interface Sci., s. 134–135, 201–223.
- Toussaint, G., Bodiguel, H., Dumenc, F., Guerrier, B., Allain, C., 2008, *Experimental Characterization of Buoyancy and Surface Tension-driven Convection during the Drying of a Polymer Solution*, International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 51, s. 4228–4237.
- Unny, T., Niessen, P., 1969, *Thermal Instability in Fluid Layers in the Presence of Horizontal and Vertical Temperature Gradients*, J. Appl. Mech., vol. 36, s. 121–128.
- Yoda, Y., 2007, *Research Report NSR*, Japan Chemical Society.
- Zhang, N., 2006, *Surface Tension-driven Convection Flow in Evaporating Liquid Layers* w: Savino, R. (ed.), *Surface Tension-Driven Flows and Applications*, Research Signpost 37/661, Fort P.O. Kerala, India.