

Katarzyna Boniewicz-Szmyt
Akademia Morska w Gdyni
Stanisław Pogorzelski
Uniwersytet Gdański

PROCES STARZENIA UKŁADU ROPA NAFTOWA–WODA MORSKA ANALIZOWANY METODAMI KĄTA KONTAKTU CIAŁO STAŁE/CIECZ I ELASTOMETRII POWIERZCHNIOWEJ – WYBRANE WYNIKI BADAŃ

Asfalteny i żywice, główne powierzchniowoaktywne komponenty rop naftowych, są zdolne do formowania na powierzchniach międzyfazowych olej/woda i olej/atmosfera spójnych, żelo- i polimeropodobnych usieciowanych warstw pokryciowych. Proces starzenia rozlewiska ropy w morzu wiąże się ze zmianą struktury warstw i wpływa na powierzchniowe i międzyfazowe napięcia γ_{OA} , γ_{OW} oraz odpowiadające im moduły elastyczności powierzchniowej E . Czasowa zmienność γ_{OW} była rejestrowana nieinwazyjną metodą pomiaru kąta kontaktu, z użyciem kropli modelowych rop, wprowadzonych na płaską powierzchnię teflonu (PTFE), zanurzoną w oryginalnej wodzie morskiej, i analizowana z wykorzystaniem równania Younga-Duprè. Rzeczywista i urojona część zespolonego modułu lepko-sprężystości międzyfazowej oraz czasy relaksacji procesów zmian strukturalnych określono metodą stres-relaksacja, za pomocą romboidalnego układu wagi powierzchniowej z płytką Wilhelmy'ego. Rezultaty ujawniły występowanie co najmniej trzech dominujących czasów procesów przejściowych oraz lepkosprężysty charakter powstających warstw, „skór” międzyfazowych, z nienewtonowską reologią. Moduły E dla powierzchni O/A są prawie o rząd wielkości niższe od mierzonych dla O/W . Po określonym czasie, zależnym od rodzaju ropy i temperatury, występuje raptowny wzrost γ_{OW} silnie skorelowany ($r = 0,98$) ze zmianą kąta kontaktu oraz wzrostem modułu E , jako efekt komplikacji struktury warstw. Oszacowany współczynnik dyfuzji procesu adsorpcji powierzchniowej ($D = h^2/t_K$, gdzie h jest rozmiarem kropli ropy, a t_K czasem charakterystycznym) jest rzędu $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ i pozostaje w zgodności z danymi uzyskanymi innymi metodami. W pomiarach porównawczych elastyczności powierzchniami kompozytowymi (szereg soczewek olejowych, o kilkucentymetrowej średnicy, na powierzchni wody morskiej) stwierdzono istotny wzrost E po 20–30 godzinach starzenia.

WSTĘP

Procesy starzenia rozlewiska olejowego odgrywają rolę w końcowym etapie jego formowania, w którym siłami warunkującymi strukturę (tj. grubość równowagowa, współczynnik zwilżania czy tempo rozprzestrzeniania) są siły napięcia powierzchniowego. Powierzchniowoaktywne substancje obecne w fazie olejowej, takie jak ropa naftowa (głównie asfalteny i żywice), adsorbują się na powierzchniach międzyfazowych olej–woda (O/W) i w mniejszym stopniu na powierzchniach międzyfazowych olej–atmosfera (O/A – ze względu na mniejszą różnicę

stałych dielektrycznych na styku faz). Stosunek tych stałych na granicach międzyfazowych w układzie atmosfera (A)–woda (W)–olej (O) jest rzędu: $A/W = 1/80$, $O/W = 4/80$ i tylko $O/A = 1/4$. Tworzone warstwy, tzw. skóry, o dużej spoistości (sprężystości powierzchni), przypominają struktury sieciowe polimerów. Proces ich tworzenia nie jest oparty na mechanizmie dyfuzyjnym, nie jest kontrolowany entropowo, a entalpicznie (współczynnik temperaturowy – entropia γ_{OW}/dT jest dodatni, co odpowiada negatywnemu efektowi entropowemu) [7, 11]. Proces ten wpływa na zmianę właściwości statycznych układu międzyfazowego – napięcie międzyfazowych (γ_{OA} i γ_{OW}) i prowadzi do zmiany współczynnika zwilżania S_{OW} i grubości równowagowej t_{∞} [4], jak również wpływa na zmianę właściwości dynamicznych lepkosprężystych, czyli modułów E_{OA} i E_{OW} i dalej modułu powierzchni kompozytowej z soczewkami olejowymi E_{com} , warunkującego kinetykę rozpościerania oleju [3].

Celem pracy jest określenie zakresu zmiany napięć międzyfazowych i modułów lepkosprężystości międzyfazowej oraz ich skali czasowej, występujących w procesie starzenia wybranych rodzajów ropy surowej i produktów ropopochodnych w kontakcie z oryginalną wodą morską, za pomocą dwóch oryginalnych metod, opartych na rekinetyce warstw powierzchniowych oraz optycznym pomiarze kąta linii kontaktu kropli oleju na ciele stałym w środowisku morskim.

1. METODYKA BADAŃ

Trzech rodzajów ropy naftowej (*Romashkino*, *Flotta* oraz *Petrobaltic*) użyto jako substancji modelowych. Do wyznaczenia skali czasowej zmiany napięć międzyfazowych O/W wykorzystano pośrednią metodę pomiaru kąta kontaktu, opartą na geometrii kropli oleju, leżącej na hydrofobowej powierzchni ciała stałego (PD-FE-teflon), zanurzonej w wodzie morskiej, korzystając z relacji Younga-Duprè, wiążącej γ_{OW} i θ . Moduły lepkosprężystości międzyfazowej E_{OA} i E_{OW} określono metodą bezpośrednią, z zależności czasowej dynamicznego napięcia powierzchniowego $\gamma(t)$, rejestrowanego po skokowej (w czasie Δt) względnej zmianie powierzchni warstwy $\Delta A/A$.

1.1. Kąt kontaktu kropli oleju na ciele stałym w wodzie

Dla układu kropli oleju, wprowadzonej na powierzchnię płytki ciała stałego, zanurzonego w fazie wodnej (rys. 1), stosuje się zmodyfikowane równanie Younga-Duprè, w którym uwzględniono poprawkę (σ – napięcie liniowe) wynikającą z zależności kąta kontaktu θ od promienia R powierzchni kontaktu kropli z ciałem stałym:

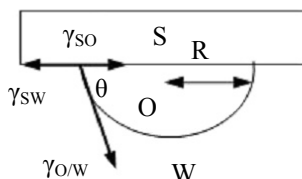
$$\cos \theta = \cos \theta_{\infty} - \frac{\sigma}{\gamma_{O/W}} \cdot \frac{1}{R} \quad (1)$$

oraz

$$\cos \theta_{\infty} = \frac{\gamma_{SW} - \gamma_{SO}}{\gamma_{O/W}}, \quad (2)$$

gdzie:

$\gamma_{O/W}$, γ_{SW} i γ_{SO} – napięcia międzyfazowe wytworzone przez pozostające w kontakcie fazy: olejową (O), wodną (W) i ciało stałe (S).



Rys. 1. Schemat kropli oleju na ciele stałym

Dwa efekty prowadzą do niejednoznaczności mierzonych wartości: zależności kąta kontaktu od rozmiaru kropli i histerezy kąta kontaktu. Histereza kąta kontaktu pojawia się przy ruchu czoła kropli po ciele stałym. Histereza $H = \theta_{adv} - \theta_{rec}$ to różnica pomiędzy wstępującym i zstępującym kątem kontaktu, która wyniosła 5–7° dla *n*-alkanów na teflonie, a jednym z jej źródeł jest obecność warstwy pokryciowej na ciele stałym. Współczynnik liniowego napięcia σ i rzeczywisty kąt kontaktu (ekstrapolowany) θ_{∞} , dla nieskończenie dużej kropli, może być określony z pomiaru zależności (1), poprzez wykreślenie przebiegu eksperymentalnego $\cos \theta$ w funkcji $1/R$. Procedura najlepszego dopasowania danych do zależności liniowej daje wartości: nachylenia ($\sigma/\gamma_{O/W}$) oraz przecięcia z osią pionową ($\cos \theta_{\infty}$).

Właściwości hydrofobowe powierzchni ciała stałego użytego w eksperymencie prowadzą do $\sigma = 0,134\text{--}0,217 \text{ mJm}^{-1}$ i pozwalają z równania (1) otrzymać kąt rzeczywisty θ_{∞} . Dzięki metodzie pomiaru kąta kontaktu można rejestrować ewolucję $\gamma_{O/W}$ poprzez pomiar zmienności θ_{∞} z zależności (3) powstałej z różniczkowania równania (2):

$$d\gamma_{O/W} = \frac{A \cdot \sin \theta_{\infty}}{1 - \sin^2 \theta_{\infty}} d\theta_{\infty}, \quad (3)$$

gdzie:

A – wielkość stała dla długich czasów (w skali dni) w warunkach równowagowej adsorpcji na ciele stałym,

$$A = \gamma_{SW} - \gamma_{SO}. \quad (4)$$

Teflon jest substancją o małej energii powierzchniowej – 25,5 mJm⁻² (podobnie jak powierzchnie polimerowe ~30 mJm⁻²), znacznie niższej od energii kohezji wody (144 mJm⁻²). Z tego powodu adsorpcja surfaktantów obecnych w fazie wod-

nej i olejowej na powierzchniach SW i SO musiałaby prowadzić do wzrostu energii powierzchniowej układu, co jest procesem energetycznie niedozwolonym [1]. To pozwala pominąć wpływ kinetyki adsorpcji na ciele stałym na kąt kontaktu i uzasadnia powyższe uproszczenia, przyjęte dla układów badanych w ramach tej pracy.

1.2. Moduł lepkosprężystości powierzchni międzyfazowych

Stacyjny moduł sprężystości powierzchniowej (moduł Gibbsa) E_{isoth} wyraża statyczną odpowiedź filmu $\Delta\gamma(\equiv -\Delta\pi - \text{ciśnienie filmu})$, poddanego zmianie powierzchni ΔA , w warunkach rejestracji izotermi w stanie równowagi termodynamicznej [1, 17]:

$$E_{isoth} = A \left(\frac{d\gamma}{dA} \right) = - \left(\frac{d\pi}{d \ln A} \right)_T. \quad (5)$$

Moduł E jest otrzymywany z izoterm filmu powierzchniowego $(\pi - A)_T$. Właściwy dobór prędkości deformacji powierzchni $\Delta A/\Delta t$, w stosunku do skali czasowej τ procesów relaksacyjnych, zachodzących w monofilmie, zależy od wartości bezwymiarowego parametru – liczby Deborah (De) $\ll 1$ – definiowanego jako stosunek czasu charakterystycznego τ procesu relaksacyjnego w filmie do „czasu obserwacji” t_{obs} :

$$De = \frac{\tau}{t_{obs}}, \quad (6)$$

określonego relacją [10]:

$$t_{obs} = \left[\frac{(\Delta A / A_0)}{\Delta t} \right]^{-1}, \quad (7)$$

gdzie:

A_0 – początkowa powierzchnia filmu.

Ogólnie moduł sprężystości powierzchniowej jest wielkością zespoloną, jeżeli występują w filmie jakiegokolwiek procesy relaksacyjne, związane z reorientacją molekuł w warstwie i wymianą dyfuzyjną molekuł z obszarem podpowierzchniowym. Moduł E składa się z części rzeczywistej (jest to powierzchniowa rozszerzeniowa elastyczność – E_r) i urojonej ($E_i = \omega \eta_d$, gdzie η_d jest powierzchniową rozszerzeniową lepkością, natomiast ω – częstością kątową periodycznej deformacji powierzchni filmu) [12, 14, 15]:

$$E = E_r + iE_i = E_0 \cos \varphi + iE_0 \sin \varphi, \quad (8)$$

gdzie:

$$E_0 = \frac{\Delta\gamma}{\Delta A / A_0}, \quad (9)$$

φ – kąt przesunięcia fazowego pomiędzy wprowadzoną periodyczną deformacją początkowej powierzchni filmu A_0 (z amplitudą ΔA) a odpowiedzią w postaci zmiany ciśnienia powierzchniowego $\Delta\pi$.

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\omega \eta_d}{E_r}. \quad (10)$$

Dla warstw o charakterze czysto elastycznym zachodzi liniowa relacja pomiędzy zmianą $\Delta\pi$ i ΔA (patrz także (5)), dla filmów lepkosprężystych przyjmuje postać (12), a pojawiający się dodatkowy człon zależy od szybkości zmiany powierzchni:

$$\Delta\pi = E \frac{\Delta A}{A_0}, \quad (11)$$

$$\Delta\pi = E_r \cdot \Delta A / A_0 + \eta_d d(\Delta A / A_0) / dt. \quad (12)$$

Jeśli $\Delta A/A_0$ będzie większe niż około 4%, to pojawią się efekty nieliniowe. Przebiegi czasowe $\Delta\gamma$ oraz ΔA , otrzymane dla lepkosprężystego filmu ropy naftowej, na sztucznej wodzie morskiej przedstawiono w [6].

Możliwe jest przystosowanie prezentowanego formalizmu lepkosprężystości rozszerzeniowej filmu do sytuacji skokowej, raptownej deformacji powierzchni filmu ΔA , dokonywanej w czasie Δt [9, 18]. Wprowadzenie parametru Ω oraz pomiar czasowej zależności $\gamma(t)$ pozwalają na wyznaczenie φ oraz składowych modułu E :

$$\Omega = \sqrt{\frac{\Delta t}{\tau_i}}, \quad (13)$$

gdzie:

Δt – czas deformacji filmu powierzchniowego,

τ_i – czas relaksacji procesu dyfuzyjnego lub reorientacji molekuł wewnątrz filmu.

W tym wypadku kąt przesunięcia fazowego również może być obliczony:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\Omega}{1 + \Omega}, \quad (14)$$

$$E_r = E_0 \left[(1 + \Omega) / (1 + 2\Omega + 2\Omega^2) \right], \quad (15)$$

$$E_i = E_0 \left[\Omega / (1 + 2\Omega + 2\Omega^2) \right], \quad (16)$$

$$E_0 = \frac{[\pi_0(t=0) - \pi_\infty(t \rightarrow \infty)]}{\Delta A / A_0} \quad (\text{patrz rys. 2}). \quad (17)$$

Moduł wielkości zespolonej E definiuje się jako:

$$|E| = \sqrt{E_r^2 + E_i^2}. \quad (18)$$

Dla dostatecznie małych szybkości kompresji filmu ($De \ll 1$) moduł $|E|$ może być przybliżony przez wartość E_{isoth} , otrzymaną w warunkach równowagi termodynamicznej filmu.

Reokinetyczne charakterystyki filmu (tzn. rodzaj i czasy charakterystyczne procesów relaksacyjnych, składowe modułu lepkości) mogą być również określone z analizy zależności czasowej ciśnienia powierzchniowego $\pi(t)$, rejestrowanego po skokowej zmianie powierzchni ($\Delta A/A \sim 7\text{--}20\%$), w czasie Δt [9, 18] (rys. 2). Skala czasowa procesów relaksacyjnych jest analizowana na podstawie wyrażenia [16] (rys. 3):

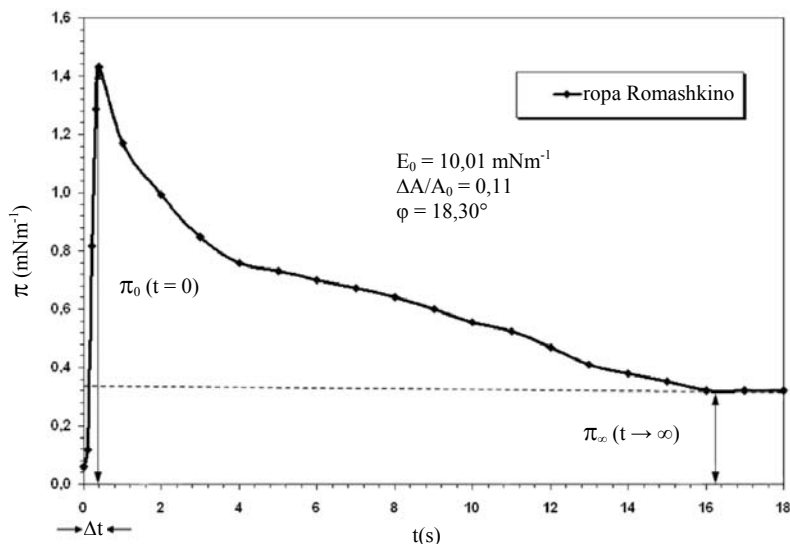
$$\ln \frac{\pi_\infty - \pi_t}{\pi_\infty - \pi_0} = -\lambda_i t, \quad (19)$$

gdzie:

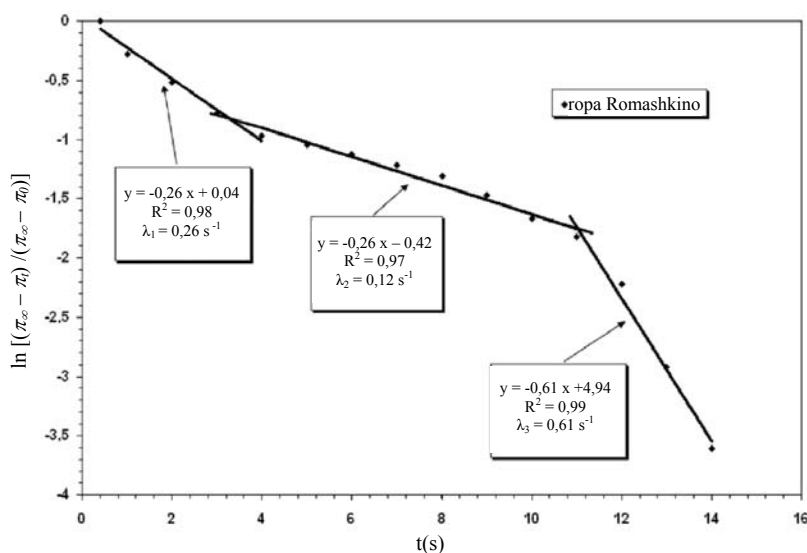
π_∞, π_0, π_t – ciśnienia powierzchniowe stanu ustalonego ($t \rightarrow \infty$), w chwili deformacji ($t = 0$) oraz w danej chwili t ,

λ_i – stała zaniku procesu przejściowego, związana z czasem relaksacji $\tau_i = 1/\lambda_i$.

Dla systemów o złożonej strukturze zależność (19) w funkcji t ma kilka odcinków liniowych, których nachylenie odpowiada czasem charakterystycznym poszczególnych procesów przejściowych.



Rys. 2. Zależność ciśnienia powierzchniowego od czasu $\pi(t)$ próbki ropy, poddanej skokowej zmianie powierzchni ($\Delta A/A_0 = 0,11$), w czasie $\Delta t = 0,4 \text{ s}$

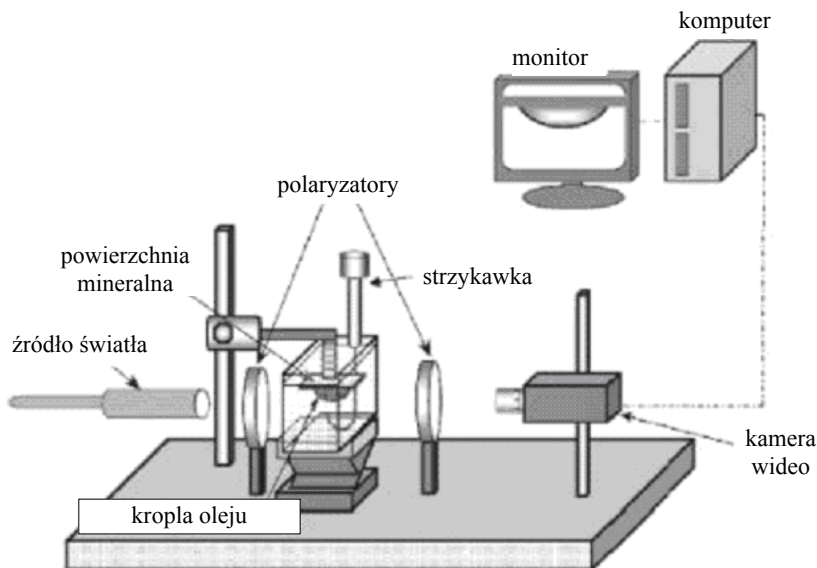


Rys. 3. Zależność $\ln[(\pi_\infty - \pi_t)/(\pi_\infty - \pi_0)]$ w funkcji t ; R^2 – współczynnik korelacji aproksymacji liniowej

1.3. Układy pomiarowe

Pomiar kąta kontaktu

Metoda pomiaru kąta kontaktu polega na analizie geometrii leżącej kropli – pokazano to na rysunku 4. W skład urządzenia wchodzi: kamera wideo, źródło światła, dwa polaryzatory oraz termostatowana prostokątna kuweta szklana, napełniona wodą morską, z umieszczoną poziomo wewnątrz płytką teflonową. Kropla ropy naftowej formowana jest pod wodą, za pomocą strzykawki zakończonej igłą w kształcie litery U, pod powierzchnią zanurzonego szkiełka teflonu, a następnie powoli wprowadzana do kontaktu z podłożem ciała stałego. Układ kropla–ciało stałe jest oświetlany światłem rozproszonym i umieszczony na osi optycznej kamery CCD, pomiędzy dwoma skrzyżowanymi polaryzatorami, dla uwidocznienia linii granicznej. Obraz kropli analizuje się komputerowo (osiowo-symetryczna analiza kształtu kropli). Za wynik pomiaru przyjmuje się średnią wartość θ z 10 realizacji.

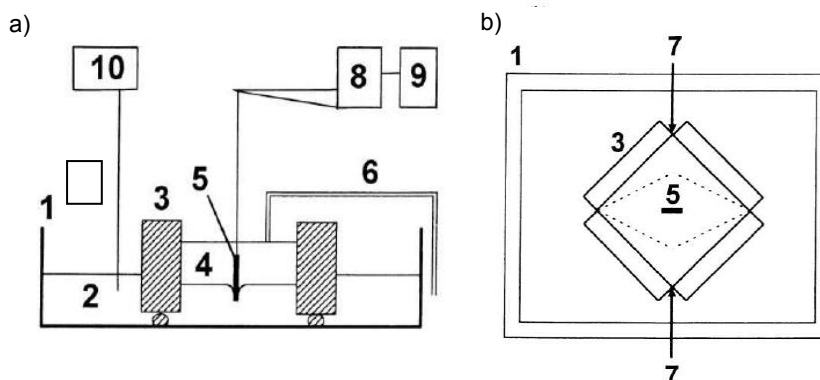


Rys. 4. Układ do pomiaru statycznego kąta kontaktu θ leżącej kropli oleju na ciele stałym w wodzie

Pomiar modułów lepkości warstw

Układ służący do pomiaru modułów lepkości powierzchniowej składa się z naczynia alternatywnego do klasycznej wagi Langmuira, w postaci romboidalnej ramki (rys. 5). Zbudowany jest z czterech prostokątnych kawałków szkła organicznego o wymiarach $15 \times 2,5 \times 1,1$ cm, połączonych ze sobą zawiasami. Uszczelnione taśmą teflonową miejsca połączeń eliminują możliwość utraty materiału filmu (przenikanie poza bariery), w trakcie rejestracji izotermy. Przesuwanie ku sobie brzegów ramki powoduje zmianę powierzchni początkowej z kwadratowej $A_0 = 240,25 \text{ cm}^2$ na romboidalną $A = \frac{1}{2}d_1d_2$, gdzie d_1 i d_2 to długości przekątnych rombu.

Kontrolowaną zmianę powierzchni olejowej realizowano także za pomocą cienkiej plastikowej taśmy (cylindrycznej wstęgi), wycinającej badany obszar powierzchni. Początkowa powierzchnia wewnątrz opaski, o średnicy 9 cm, przybierała kształt elipsoidalny, a zmianę γ po deformacji rejestrował czujnik siła–napięcie (GM 2+ UL 5, Scaime, Francja) w układzie Wilhelmy'ego, połączony z płytką pozostającą w kontakcie z powierzchnią, umieszczony w centrum naczynia.



Rys. 5. Schemat układu do pomiaru właściwości lepko-sprężystych warstw powierzchniowych: a) przekrój, b) widok z góry; 1 – kuweta, 2 – woda morska, 3 – plastikowe boki ramki, 4 – faza olejowa, 5 – płytka Wilhelmy'ego (papier filtracyjny dla powierzchni międzyfazowej A / W, folia aluminiowa dla powierzchni międzyfazowej O/W), 6 – układ regulacji poziomu oleju z pompą perystaltyczną, 7 – połączenie zawiasowe rogów ramki, 8 – czujnik siła–napięcie, 9 – woltomierz, 10 – termometr cyfrowy z sondą pomiarową; linią przerywaną oznaczono powierzchnię ograniczającą ramkę po jej deformacji

2. REZULTATY, DYSKUSJA I WNIOSKI

Ropa naftowa zawiera asfalteny i żywice – powierzchniowoaktywne substancje, zdolne do tworzenia warstw adsorpcyjnych na powierzchniach O/A i O/W [2]. To one adsorbują się na powierzchniach międzyfazowych O/W i w mniejszym stopniu na O/A (ze względu na mniejszą różnicę stałych dielektrycznych na styku faz). Stosunek tych stałych na granicach międzyfazowych w układzie powietrze (A)–woda (W)–olej (O) jest rzędu: $A/W = 1/80$, $O/W = 4/80$ i tylko $O/A = 1/4$. Tworzone warstwy, tzw. skóry o dużej sprężystości powierzchni, przypominają struktury sieciowe polimerów. Formowanie tych trwałych struktur powierzchniowych można obserwować na obrazach mikroskopowych międzyfazy O/W [8]. Proces ich tworzenia nie opiera się na mechanizmie dyfuzyjnym, nie jest kontrolowany entropowo, ale entalpicznie (współczynnik temperaturowy napięcia międzyfazowego – entropia na jednostkową powierzchnię γ_{OW}/dT – jest dodatni, co odpowiada negatywnemu efektowi entropowemu) [7, 11]. Zawartość żywic w badanych rodzajach ropy jest rzędu 24–26, a asfaltenów 2,6–3,9 (wagowy %) [6]. Asfalteny to duże wieloaromatyczne węglowodory, których masa atomowa M_w wynosi około 1–10 kDa. Powierzchnia molekularna A_m asfaltenów na powierzchni międzyfazowej O/W wynosi 3–5 nm², a możliwe konfiguracje molekuł przedstawiono w [19]. Dane eksperymentalne świadczą, że asfalteny adsorbują się w małym stężeniu na powierzchniach O/W jak surfaktanty [19]. Wpływ stężenia asfaltenów i żywic

w ropie na statyczne i dynamiczne właściwości reologiczne tworzonych powierzchni O/W i A/W był badany eksperymentalnie [5]. Monofilmy ropy naftowej na wodzie, zależnie od stosunku zawartości asfaltenów do żywic, cechuje E_{AW} równe 26,4 (100% asfaltenów) do 12,0 (100% żywic) mNm^{-1} . Moduły ropy surowej $E_{O/W}$ na powierzchni O/W wyniosły 8,7 i 14,5 mNm^{-1} odpowiednio dla rop (F) i (N) na podstawie izoterm międzyfazowych O/W (rys. 5a i b w [5]). Elastyczność powierzchniowa wolno rośnie w skali dni, wskazując na istotną rolę procesów starzenia rop surowych na powierzchni wody. Po dostatecznie długim czasie (poniżej tygodnia) moduł E_{OA} może wzrosnąć od wartości początkowej 0,5 mNm^{-1} w chwili uformowania warstwy do 10–20 mNm^{-1} [2]. Na rysunku 6 w [6] moduł $E_{O/W}$ surowej ropy wykazuje prawie stałą wartość 6–8 mNm^{-1} przez 10 godzin, potem gwałtownie rośnie do 15–18 mNm^{-1} . Osiągane wartości modułu E_{OA} i $E_{O/W}$ są tym wyższe, im większa jest zawartość asfaltenów w ropie [5]. Ogólnie moduły powierzchni O/A są najniższe, chociaż zawsze rzędu kilku mNm^{-1} , nawet dla produktów ropopochodnych wynoszą 2,8 mNm^{-1} (olej napędowy) i 3,3 mNm^{-1} (olej opałowy) [13].

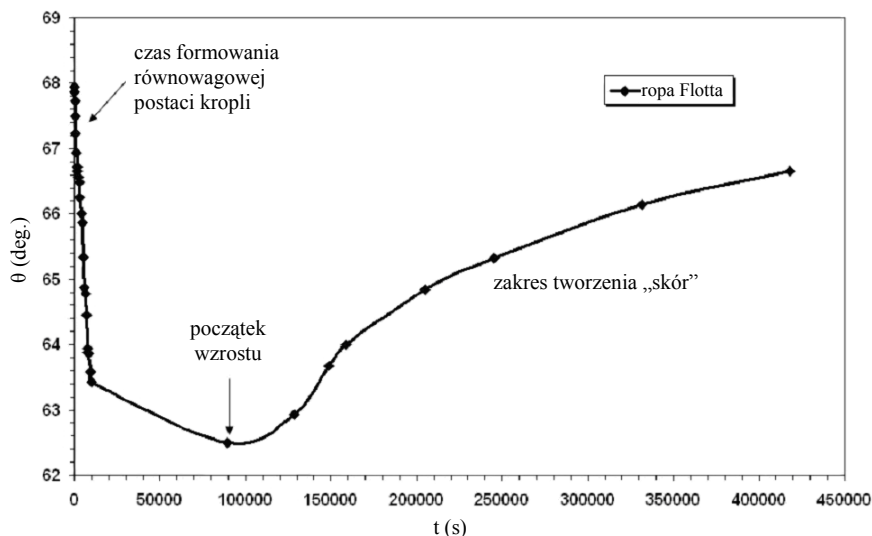
Postępujący proces starzenia ropy na powierzchni morza wpływa na zmianę właściwości statycznych układu międzyfazowego – napięć międzyfazowych (γ_{OA} i $\gamma_{O/W}$) i prowadzi do zmiany współczynnika zwilżania $S_{O/W}$ i grubości równowagowej t_{∞} [3]. Wpływa również na zmianę właściwości dynamicznych lepkosprężystych, czyli modułów E_{OA} i $E_{O/W}$, i dalej modułu powierzchni kompozytowej z soczewkami olejowymi E_{com} , warunkującego kinetykę rozpościerania oleju [4].

Nieinwazyjna metoda pomiaru kąta kontaktu θ leżącej kropli, substancji olejowej na ciele stałym, o małej energii powierzchniowej ($\gamma_s = 20\text{--}30 \text{ mJ/m}^2$) PDFE (teflon), okazała się przydatna w badaniu krótko- i długoczasowych zmian struktury warstw adsorpcyjnych, na powierzchniach międzyfazowych O/A i O/W.

Zależność czasowa $\theta(t)$, przedstawiona na rysunku 6, ujawniła dwa zakresy:

- dla krótkich czasów (rzędu 20–40 min.) – wówczas wartość kąta θ maleje, a kropla osiąga kształt równowagowy, który wzrasta z lepkością fazy olejowej i spadkiem promienia kropli;
- dla długich czasów (rzędu 2–3 dni) – występuje szybki wzrost θ , co świadczy o formowaniu warstw (adsorpcja i reorientacja molekuł asfaltenów i żywic w przypadku surowych rop).

Proces formowania tzw. skór nie jest czysto dyfuzyjny (występuje anomalny dodatni efekt entropowy i wówczas $\gamma_{O/W}$ rośnie ze wzrostem T). Oszacowany współczynnik dyfuzji procesu adsorpcji powierzchniowej ($D = h^2/t_K$, gdzie h jest rozmiarem kropli ropy, a t_K czasem charakterystycznym) jest rzędu $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ i pozostaje w zgodności z danymi uzyskanymi innymi metodami. Współczynnik napięcia liniowego σ w zależności kąta kontaktu od promienia kropli $\theta(R)$ przyjmuje wartości 0,134–0,217 mJm^{-1} i zależy od właściwości warstwy przylegającej bezpośrednio do powierzchni ciała stałego.



Rys. 6. Kąt kontaktu kropli ropy *Flotta* w funkcji czasu starzenia

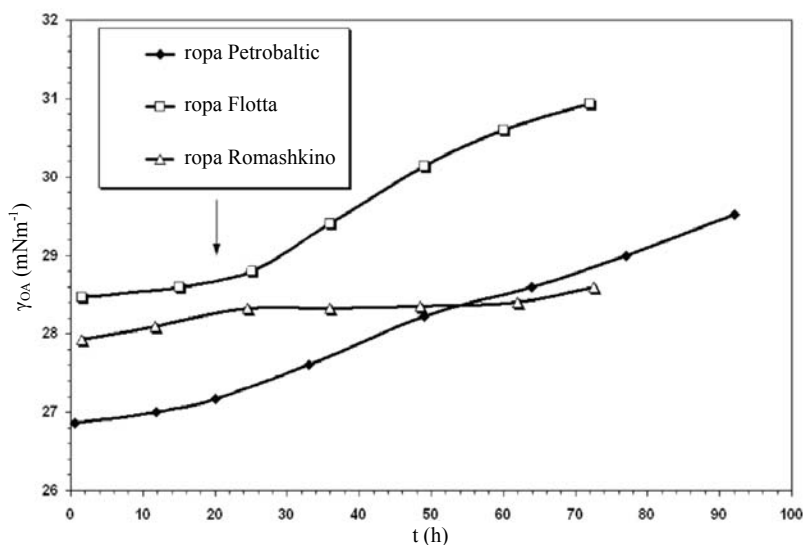
Pomiary właściwości dynamicznych warstw na powierzchniach O/A i O/W metodą stress–relaksacja ujawniły występowanie co najmniej trzech dominujących czasów procesów przejściowych dla ropy *Romashkino* – ilustrują to przebiegi z rysunku 3.

Badana powierzchnia wykazuje charakter lepkosprężysty – dla ropy *Romashkino* zespolony moduł lepkosprężystości zawiera składowe: rzeczywistą E_r równą $6,04 \text{ mNm}^{-1}$ oraz urojoną E_i równą $1,99 \text{ mNm}^{-1}$ z kątem przesunięcia fazowego φ w zakresie $18,30^\circ$, zaś moduł liczby zespolonej $|E|$ przyjmuje wartości w granicach $6,36\text{--}8,09 \text{ mNm}^{-1}$ dla tej ropy. Dane dotyczące parametrów lepkosprężystych badanych układów zawarto w tabeli 1.

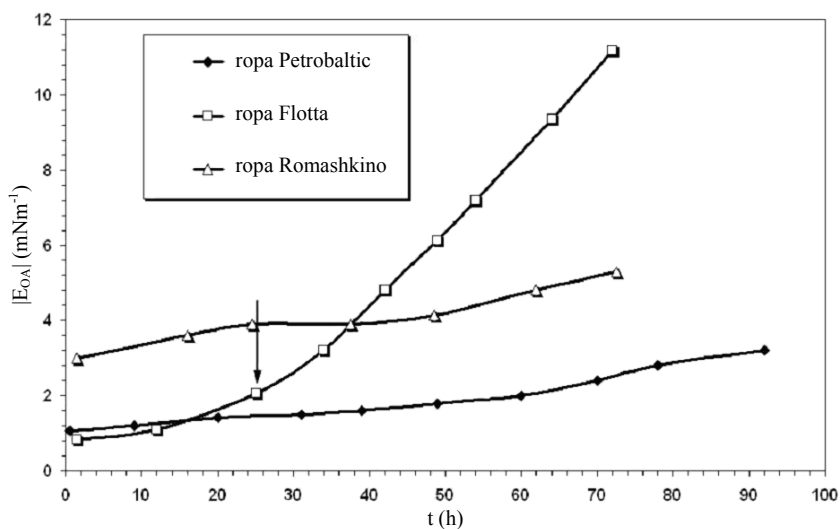
Tabela 1

Parametry lepkosprężyste badanych układów

Rodzaj ropy	E_0	E_r	E_i	$ E $	τ_1	τ_2	τ_3	φ
	[mNm^{-1}]	[mNm^{-1}]	[mNm^{-1}]	[mNm^{-1}]	[s]	[s]	[s]	[$^\circ$]
<i>Flotta</i>	34,66	16,94	7,18	18,39	3,23	1,11	–	22,92
<i>Romashkino</i>	10,01	6,04	1,99	6,36	3,85	8,33	1,64	18,30
<i>Petrobaltic</i>	9,21	5,42	1,86	5,73	3,33	2,56	–	18,94



Rys. 7. Zależność napięcia międzyfazowego γ_{OA} w funkcji czasu starzenia t dla trzech rodzajów ropy. Strzałką zaznaczono wzrost wartości γ_{OA} (punkt przegięcia krzywej) dla czasu 20 h dla ropy *Petrobaltic*



Rys. 8. Zależność modułu E_{OA} w funkcji czasu starzenia t dla trzech rodzajów ropy. Strzałką zaznaczono wzrost wartości E_{OA} (punkt przegięcia krzywej) dla czasu 25 h dla ropy *Flotta*

Zależności czasowe $|E_{OA}|$ i γ_{OA} wykazują wzrost wartości (punkt przegięcia krzywej) dla t równego 25 godzin (E_{OA} – ropa *Flotta*) oraz 20 godzin (γ_{OA} – ropa *Petrobaltic*) – rysunki 7 i 8. W pomiarach porównawczych elastyczności powierzchniami kompozytowymi (szereg soczewek olejowych o kilkucentymetrowej średnicy, na powierzchni wody morskiej) obserwowana ewolucja modułu powierzchni kompozytowej E_{com} następowała po czasie starzenia t równym 20–30 godzin.

LITERATURA

1. Adamson A.W., *Physical Chemistry of Surface*, 5th ed. Wiley, New York 1990.
2. Bauget F., Langevin D. & Lenormand R., *Dynamic surface properties of asphaltenes and resins at the oil-water interface*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 239, s. 501–508.
3. Boniewicz-Szmyt K., Pogorzelski S.J., *Crude oil derivatives on sea water: signatures of spreading dynamics*, *Journal of Marine Systems*, 2008, 74, s. 41–51.
4. Boniewicz-Szmyt K., Pogorzelski S.J., Mazurek A., *Hydrocarbons on sea water: steady-state spreading signatures determined by an optical method*, *Oceanologia*, 2007, 49(3), s. 413–437.
5. Ese M.H., Galet L., Clause D., Sjöblom J., *Properties of Langmuir surface and interfacial films built up by asphaltenes and resins: Influence of chemical demulsifiers*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 220, s. 293–301.
6. Freer E.M., Svitova T., Radke C.J., *The role of interfacial rheology in reservoir mixed wettability*, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2003, 39, s. 137–158.
7. Gaonkar A.G., *Effects of salt, temperature and surfactants on the interfacial tension behavior of a vegetable oil/water system*, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1992, 149(1), s. 256–260.
8. Horvath-Szabo G., Czarnecki J., Masliyah J., *Sandwich structures in oil-water interfaces under alkaline conditions*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 253, s. 427–434.
9. Joos P., Uffelen M. van, Serrien G., *Surface relaxation in spread insoluble monolayers of cholesterol and dipalmitoyl lecithin*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1992, 152, s. 521–533.
10. Kato T., Iriyama K., Araki T., *The time of observation of π -A isotherms III. Studies on the morphology of arachidic acid monolayers, observed by transmission electron microscopy of replica samples of one-layer Langmuir-Blodgett films using plasma-polymerization*, *Thin Solid Films*, 1992, 210/211, s. 79–81.
11. Krog N. J., *Thermodynamics of interfacial films in food emulsions*, [w:] *Microemulsions and emulsions in foods*, eds. M. A. El-Nokaly, D. Cornell, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1991, s. 138–145.
12. Levich V.G., *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, New York 1962.
13. Loglio G., Tesei U., Cini R., *Dilational properties of monolayers at the oil-water interface*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1984, 100, s. 393–396.
14. Lucassen-Reynders E.H., *Interfacial viscoelasticity in emulsions and foams*, *Food Structure*, 1993, 12, s. 1–12.
15. Monroy F., Giermanska-Kahn J., Langevin D., *Dilational viscoelasticity of surfactant monolayers*, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, 143, s. 251–260.
16. Nino M.R.R., Wilde P.J., Clark D.C., Patino J.M.R., *Surface dilational properties of protein and lipid films at the air-water interface*, *Langmuir*, 1998, 14, s. 2160–2166.
17. Rosenholm J.B., Ihalainen P., Peltonen J., *Thermodynamic characterization of Langmuir monolayers of thiolipids – A conceptual analysis*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 228, s. 119–130.
18. Serrien G., Geeraerts G., Ghosh L., Joos P., *Dynamic surface properties of adsorbed protein solutions: BSA, casein and buttermilk*, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1992, 68, s. 219–233.
19. Yarranton H.W., Hussein H., Masliyah, J.H., *Water-in-hydrocarbon emulsions stabilized by asphaltenes at low concentrations*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 228, s. 52–63.

WEATHERING PROCESS IN CRUDE OIL–SEA WATER SYSTEM ANALYZED WITH SOLID/LIQUID CONTACT ANGLE AND SURFACE ELASTOMETRY METHODS – SELECTED RESULTS

Summary

Asphaltenes and resins, the main surface-active components of crude oil are capable of forming “rigid skins” of a gel-like polymeric network structure at interfaces. The weathering of crude oil spills at sea film related to film formation at interfaces affects both O/A (oil/air), O/W (oil/water) interfacial tensions and the corresponding elasticity modulus E . A temporal variability of interfacial tension $\gamma_{O/W}$ was registered using non-invasive contact angle method on sessile model crude oil drops deposited at PDFE (Teflon) plate surface submerged in original Baltic Sea water under laboratory conditions, and analyzed by means of Young-Duprè relation between $\gamma_{O/W}$ and contact angle θ . Real and imaginary parts of the complex surface viscoelasticity modulus were determined by a stress-relaxation method with a frame-type Langmuir trough-Wilhelmy plate system. The data revealed at least three main film structure transformation mechanisms with relaxation times ranging from a few seconds to several minutes and reflected the viscoelastic oil “skin” behavior with non-Newtonian surface rheology. However, at the O-A interface films are of lower elasticity by at least an order of magnitude than observed for the O-W one. After a certain period (20–25 hours depending on temperature and particular oil) a rapid increase of $\gamma_{O/W}$ (exhibiting a strong positive correlation $r = 0.98$ to contact angle) is accompanied by the corresponding growth of $|E|$ – the absolute value of the complex modulus pointing to the skin structure complication. The diffusion coefficient of such an adsorption process ($D = h^2/t_K$, where h – is the oil drop dimension and t_K – the transition time) is of the order of $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ in agreement with data reported by others. In a supplementary study, elasticity of composite surface i.e., natural surfactant sea water film incorporated with fine crude oil lenses (situation met at sea) exhibited a significant increase after 20–30-hour aging.

Adam Charchalis
Jerzy Krefft
Akademia Morska w Gdyni

METODYKA OKREŚLANIA ILOŚCI ENERGII CIEPLNEJ DO PODGRZANIA PALIWA W ZBIORNIKACH ZAPASOWYCH

Współczesne statki morskie wyposażone są w silniki oraz urządzenia spalinowe przystosowane do spalania paliwa pozostałościowego o niskiej jakości. Konsekwencją tego jest zwiększone zapotrzebowanie na parę do celów grzewczych, w tym dla zapewnienia właściwej temperatury w zbiornikach zapasowych paliwa.

Opierając się na autorskiej bazie danych oraz bilansach parowych dla kontenerowców, przeprowadzono analizę statystyczną. Gdy znane są założenia armatorskie projektowanej jednostki pływającej dotyczące prędkości eksploatacyjnej i liczby przewożonych kontenerów TEU (nośności), na etapie projektu wstępnego istnieje możliwość wyznaczenia objętości zbiorników zapasowych oraz ilości pary do podgrzania paliwa w tych zbiornikach.

WSTĘP

Na statkach morskich do celów grzewczych, takich jak podgrzewanie paliwa, olejów, wody, powietrza, powszechnie stosowana jest para nasycona [1, 2, 3, 7, 9, 10, 11, 22, 23, 30, 31, 32, 33, 36]. Przy uwzględnieniu stanu eksploatacyjnego statku, produkcja pary odbywa się w kotłach utylizacyjnych dla statku w podróży morskiej. Podczas postoju statku w porcie lub w rejonach niskich temperatur, gdy zapotrzebowanie na parę przewyższa wydajność kotła utylizacyjnego, pracuje dodatkowo pomocniczy kocioł opalany. Zależnie od mocy siłowni jednostki pływającej, tj. mocy silnika głównego napędu statku i mocy spalinowych zespołów prądotwórczych, inne jest zapotrzebowanie statku na parę grzewczą. W sytuacji, gdy silniki główne i pomocnicze oraz kotły pomocnicze zasilane są paliwem pozostałościowym o niskich właściwościach energetycznych, zapotrzebowanie na parę grzewczą jest względnie wysokie w porównaniu do zasilania paliwem destylowanym.