



ПОВЕДЕНИЕ МОРСКИХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ

ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНФОРМАЦИОННЫЙ ДОКУМЕНТ

2



Введение

После попадания нефти в морскую акваторию она претерпевает ряд физических и химических изменений, некоторые из которых приводят к ее устранению с морской поверхности, в то время как другие способствуют ее сохранению. Поведение разлитой нефти в морской среде зависит от таких факторов, как размер разлива, изначальные физические и химические характеристики нефти, преобладающие климатические и морские условия и тот факт, остается ли нефть в море или выносится на берег.

Понимание происходящих процессов и того, каким образом совокупность данных процессов изменяет характер, химический состав и поведение нефти с течением времени, является существенно важным для всех аспектов ликвидации разливов нефти. Например, можно с уверенностью предсказать, что нефть не достигнет уязвимых природных ресурсов по причине естественного рассеяния, так что операции по очистке не потребуются. В случае же необходимости активного реагирования на разлив выбор наиболее эффективных мероприятий по ликвидации разлива будет зависеть от вида нефти и ее вероятного поведения.

В настоящем документе описано совместное воздействие различных природных процессов на нефтяные разливы, известное под собирательным термином “выветривание”. Рассматриваются факторы, которые определяют вероятность сохранения нефти в морской среде, а также их значимость для операций по ликвидации разливов. Поведение разлитой нефти в морской среде имеет важное значение для всех аспектов ликвидации разливов, и поэтому настоящий документ должен изучаться вместе с остальными документами в настоящей серии Технических Информационных Документов.

Свойства нефти

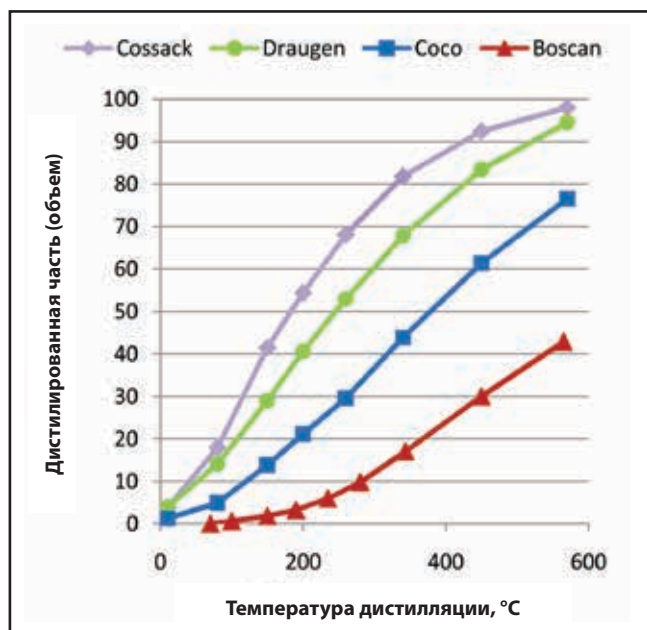
Виды сырой нефти различного происхождения широко отличаются по своим физическим и химическим свойствам, в то время как многие продукты нефтепереработки имеют четко определенные характеристики вне зависимости от того, из какого вида сырой нефти они были получены. Нефть средних и тяжелых фракций, которая в своем составе содержит различное количество остаточных продуктов нефтепереработки, смешанная с нефтепродуктами легких фракций, также широко различается по своим свойствам.

Основными физическими свойствами, которые влияют на поведение и стойкость нефтяного пятна в море, являются плотность, дистилляционные характеристики, давление насыщенных паров, вязкость и температура застывания. Все эти свойства зависят от химического состава, а именно, от содержания летучих компонентов, асфальтенов, смол и парафинов.

Плотность или относительная плотность нефти - это ее плотность относительно плотности чистой воды, равной 1. Большинство видов нефти обладает более низкой плотностью и весом по сравнению с морской водой, плотность которой обычно составляет 1,025. Для описания плотности сырой нефти и нефтепродуктов обычно используется шкала плотности Американского нефтяного института (АНИ), как описано ниже:

$$^{\circ}\text{АНИ} = \frac{141,5}{\text{плотность}} - 131,5$$

Дополнительно к определению того, останется ли нефть на плаву, величина плотности может также дать общее представление о других свойствах нефти. Например, нефть с низкой плотностью (высокое значение АНИ) обычно имеет в своем составе большую долю летучих компонентов и характеризуются низкой вязкостью.

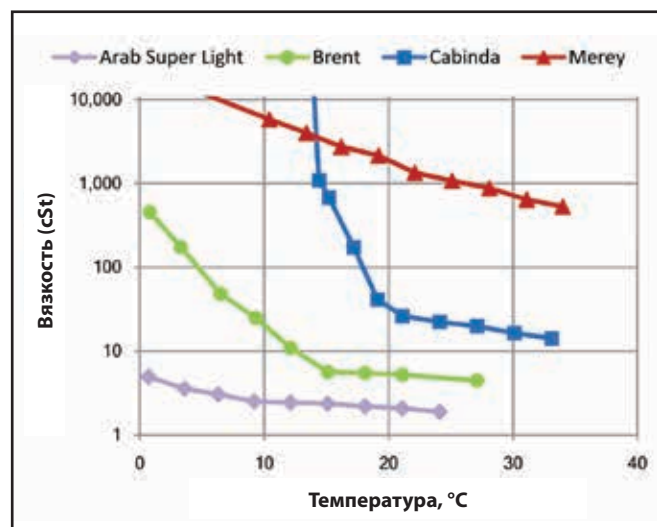


▲ Рис. 1: Кривые дистилляции для четырех видов нефти. Отражен уровень не дистиллируемого нефтяного остатка при достижении максимальной температуры дистилляции. Данные анализа сырой нефти.

Дистилляционные характеристики нефти определяют ее летучесть. В процессе дистилляции по мере повышения температуры нефти различные компоненты один за другим достигают точки кипения, испаряются, а затем охлаждаются и конденсируются. Дистилляционные характеристики определяют, какая часть исходной нефти дистиллируется в заданных температурных пределах (Рис. 1). Некоторые виды нефти содержат битумные, парафиновые и асфальтеновые остатки, которые трудно поддаются дистилляции даже при высоких температурах, и, вероятно, сохраняются в морской среде в течение длительного периода времени (например, нефть Boscan на Рис. 1).

	1 группа	2 группа	3 группа	4 группа
	Arabian Super Light	Brent	Cabinda	Merey
Происхождение	Саудовская Аравия	Великобритания	Ангола	Венесуэла
Плотность нефти в градусах АНН	50,7	37,9	32,5	17,3
Плотность при 15°С	0,79	0,83	0,86	0,96
Содержание парафина	12%	Данные отсутствуют	10,4%	10%
Асфальтены	7%	0,5	0,16	9%
Температура застывания	-39°С	-3°С	12°С	-21°С

▲ Таблица 1: Физические характеристики четырех стандартных видов нефти. Цвет и распределение по группам соответствуют классификации в Таблице 2 (стр. 8).



▲ Рис. 2: Зависимость вязкости от температуры для четырех видов нефти, Таблица 1.

Давление паров, обычно обозначаемое как давление паров по Рейду и измеряемое при 100°F (37,8°С), также определяет летучесть нефти. Давление паров свыше 3 кПа (23 мм рт.ст.) является предельным значением испарения, которое происходит при большинстве условий. При давлении свыше 100 кПа (760 мм рт.ст.) вещество ведет себя как газ. Например, давление паров газаolina находится в пределах 40–80 кПа (300–600 мм рт.ст.). Показатель давления паров по Рейду нефти Cossack - 44 кПа, т.е. это очень летучая нефть с высоким содержанием компонентов с низкими температурами кипения, в то время как нефть Boscap гораздо менее летучая, ее показатель давления паров по Рейду равен всего 1,7 кПа.

Вязкость нефти определяет степень ее текучести. Высоковязкие виды нефти текут не столь легко, как нефти с более низкой вязкостью. При снижении температуры вязкость всех видов нефти падает, однако, в зависимости от состава нефти, изменение вязкости происходит по-разному. На Рис. 2. представлено соотношение температура и вязкости для четырех видов нефти. В настоящем документе используются единицы кинематической вязкости*, выражаемые сантистоксами (сСт = мм²/с).

Температура застывания - это температура, ниже которой нефть не течет, она зависит от содержания в нефти парафина и асфальтенов. При охлаждении нефть достигает температуры, которая определяется термином **температура помутнения**, когда компоненты парафина начинают формировать кристаллические структуры. Процесс образования кристаллов препятствует течению нефти, и при дальнейшем охлаждении она достигает температуры застывания, при которой течение прекращается, и нефть



▲ Рис. 3: Нефть, разлитая в море при температуре ниже температуры застывания, образует полутвердые фрагменты. На данном изображении показана нефть Nile Blend, температура застывания +33°С, в морской воде с температурой 28°С. Такая нефть имеет высокую стойкость и может перемещаться на большие расстояния.

переходит из жидкого состояния в полутвердое (Рис. 3). На Рис. 2. представлен пример такого процесса для нефти Cabinda. При понижении температуры с 30°С происходит медленное повышение вязкости, но после достижения температуры помутнения в 20°С скорость загустевания повышается в геометрической прогрессии. По достижении температуры застывания в 12°С вязкость достигает уровня, полностью препятствующего течению.

Процессы выветривания

Отдельные процессы, рассматриваемые в следующем разделе, действуют одновременно, приводя к выветриванию разлитой нефти (Рис. 4). Относительная важность каждого процесса со временем изменяется, что проиллюстрировано на Рис. 6 на примере разлива типичной нефти средней плотности при воздействии умеренных морских условий. В дополнение к этим процессам нефтяное пятно может дрейфовать под воздействием ветра и течений, как описано в отдельном документе "Воздушное наблюдение морских разливов нефти".

Распространение

Сразу же после разлива нефть начинает распространяться по морской поверхности. Скорость данного процесса в значительной степени зависит от вязкости и количества разлитой нефти. Текущие виды нефти с низкой вязкостью распространяются гораздо быстрее, чем высоковязкая нефть. Жидкие нефтепродукты первоначально распространяются как сцепленное пятно, которое быстро фрагментируется. По мере распространения нефти и уменьшения толщины ее слоя цвет пятна изменяется от черного или темно-коричневого, характерного для пятен значительной толщины, до радужного и серебристого, присущего тонкой пленке по краям пятна (Рис. 5). Полутвердые или высоковязкие нефти, вместо того чтобы распространяться в виде тонких слоев, распадаются на фрагменты ("бляшки"), которые удаляются друг от друга и иногда могут достигать в толщину нескольких сантиметров. В открытом море под воздействием циркуляции ветра нефть принимает вид параллельных направлению ветра узких лент или полос, и с ходом времени свойства нефти теряют важность для определения характера перемещения пятна.

* кинематическая вязкость = динамическая вязкость ÷ плотность. Динамическая вязкость измеряется в сантипуазах (сП) или, согласно Международной системе единиц СИ, в миллиПаскалях в секунду (мПа/с)



▲ Рис. 4: Процессы выветривания, действующие на нефть в море. После прибивания нефти к береговой линии некоторые из этих процессов перестают действовать.

На скорость распространения или фрагментирования нефтяного пятна также влияют морские волны, турбулентность, приливно-отливные и морские течения – чем интенсивнее совокупность сил, тем быстрее происходит данный процесс. Есть много примеров распространения нефти на несколько квадратных километров всего за несколько часов и на несколько сотен квадратных километров за несколько дней. За исключением случаев небольших разливов маловязких видов нефти, распространение не бывает однородным, и в толщине нефтяного пятна могут наблюдаться значительные отличия – от менее одного микрона до нескольких миллиметров и более.

Испарение

Наиболее летучие компоненты нефти испаряются в атмосферу; скорость испарения зависит от температуры воздуха и скорости ветра. Как правило, компоненты нефти с температурой кипения ниже 200°C при умеренных условиях испаряются за период в 24 часа. Чем выше содержание компонентов с низкими температурами кипения, тем выше степень испарения в соответствии с дистилляционными характеристиками нефти. Например, на

Рис. 1 для нефти Cossack показано, что 55% нефти состоит из компонентов с температурой кипения ниже 200°C, в то время как для нефти Boscan это содержание составляет всего 4%.

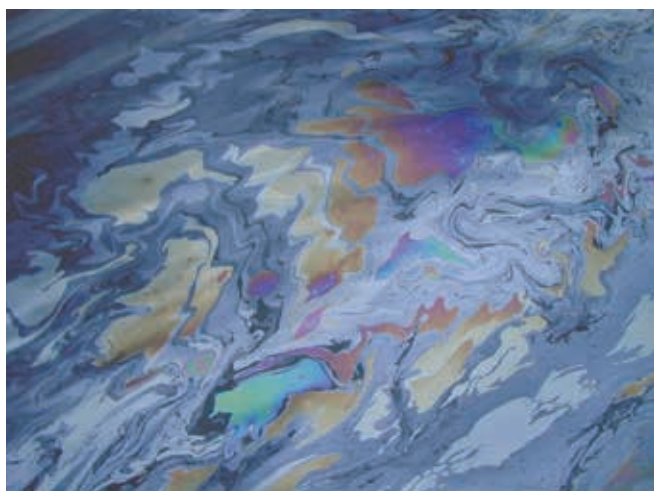
Первоначальная скорость распространения нефти также влияет на скорость испарения, поскольку чем больше площадь поверхности пятна, тем быстрее испаряются легкие компоненты. Сильное морское волнение, высокая скорость ветра и высокая температура также ускоряют испарение.

Оставшаяся после испарения нефть имеет повышенную плотность и вязкость, что влияет на последующие процессы выветривания, а также на применяемые методы очистки.

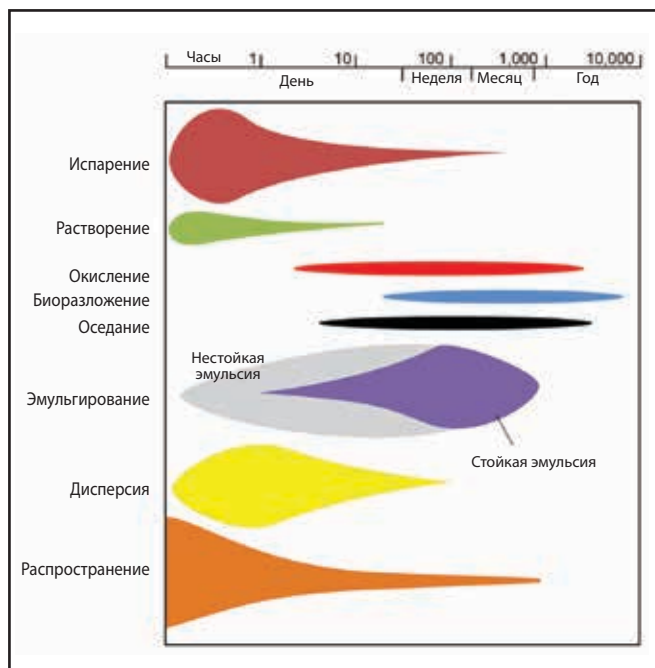
Разливы таких нефтепродуктов, как керосин и газолин, могут полностью испаряться за несколько часов; легкая нефть типа Cossack может потерять более 50% своего объема в течение первого дня. При разливе таких чрезвычайно летучих нефтей на ограниченной площади может возникать риск возгорания и взрыва или нанесения вреда для здоровья человека. Виды тяжелой топливной нефти, наоборот, претерпевает незначительное испарение, либо оно вообще не происходит, и поэтому представляют минимальный риск взрыва. Тем не менее, тяжелые топливные нефти могут представлять риск пожара. Возгорание мусора в скоплении нефти в спокойных условиях может создать эффект фитиля, достаточный для интенсивного нефтяного пожара.

Дисперсия

Дисперсия в значительной степени зависит от состава нефти и условий на море и быстрее всего прогрессирует при низкой вязкости нефти в присутствии прибойных волн. Волны и турбулентность на поверхности моря могут приводить к раздроблению всего или части пятна на капельки различного размера, которые перемешиваются с верхними слоями водной толщи. Более мелкие капельки остаются взвешенными, а более крупные снова поднимаются на поверхность, где они либо срастаются с другими капельками и повторно образуют пятно, либо растекаются в виде очень тонкой пленки. Для капелек диаметром менее 70 мк скорость подъема к поверхности компенсируется турбулентностью моря, так что они удерживаются во взвешенном состоянии. Нефть во взвешенном состоянии перемешивается со все более значительными объемами



▲ Рис. 5: При беспрепятственном распространении нефти средних и легких фракций образуется очень тонкая пленка. Для нее характерен переличатый (радужный) и серебристый блеск и быстрое рассеивание.



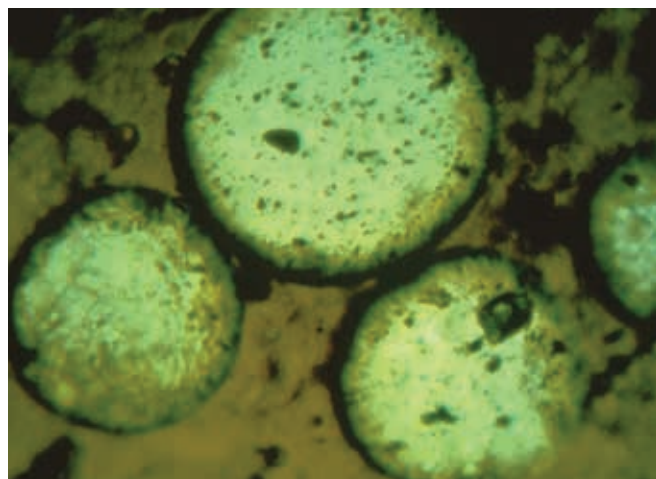
▲ Рис. 6: Схематическое представление поведения разлива стандартного вида нефти 2/3 группы, показывающее изменения относительной важности процессов выветривания с течением времени - ширина каждой полосы обозначает важность процесса (любезно предоставлено SINTEF).

морской воды, что приводит к быстрому и весьма существенному снижению концентрации нефти. Растущая площадь поверхности со взвешенной нефтью способствует развитию таких процессов, как биоразложение, растворение и седиментация.

Виды нефти, сохраняющие текучесть и распространяемые без воздействия других процессов выветривания, при умеренных морских условиях могут полностью рассеяться за несколько дней. Применение диспергентов может ускорить этот естественный процесс. Виды вязкой нефти, наоборот, склонны к образованию толстых фрагментов на водной поверхности, имеющих малую тенденцию к дисперсии даже при добавлении диспергентов.

Эмульгирование

Многие виды нефти поглощают воду с образованием водонефтяных эмульсий, что может вызвать увеличение объема загрязнителя



▲ Рис. 7: Сильно увеличенное изображение (x1000) водонефтяной эмульсии, показывающее отдельные капельки воды, окруженные нефтью.

вплоть до пятикратного. Эмульсии легче всего образуют те виды нефти, которые в разлитом состоянии имеют совместную концентрацию никеля и ванадия свыше 15 частей на миллион или содержание асфальтенов свыше 0,5%. Присутствие данных веществ и волнение моря, превышающее 3 силу ветра по шкале Бофорта (скорость ветра 3–5 м/с или 7–10 узлов), определяет скорость образования эмульсии. Вязкие виды нефти, например тяжелое дизельное топливо, поглощают воду медленнее, чем более текучая нефть. В ходе эмульгирования перемещение нефти в волнах приводит к уменьшению размера капелек воды, которые были поглощены нефтью (Рис. 7), в результате чего эмульсия становится все более вязкой. Асфальтеновые соединения могут одновременно выпадать в осадок из нефти, покрывая капельки воды и таким образом повышая стойкость эмульсии. По мере увеличения количества поглощаемой воды плотность эмульсии приближается к плотности морской воды, но превысит ее только в случае смешивания с твердыми частицами. Устойчивые эмульсии могут содержать вплоть до 70% – 80% воды, часто бывают полутвердыми и имеют резкий красно-коричневый, оранжевый или желтый оттенок (Рис. 8). Они чрезвычайно стойкие и могут оставаться в эмульгированном состоянии неопределенно долгое время. При нагреве солнечным светом в спокойных условиях или будучи прибиты к берегу менее стойкие эмульсии могут разделяться на нефть и воду.

Формирование водонефтяных эмульсий приводит к снижению скорости других процессов выветривания и составляет главную причину стойкости нефти легких и средних фракций на морской поверхности и у береговой линии. Хотя стойкие водонефтяные эмульсии ведут себя подобно вязкой нефти, различия в их составе имеют значение при выборе эффективных методов очистки.

Растворение

Скорость и степень растворения нефти зависят от ее состава, распространения, температуры воды, турбулентности и степени дисперсии. Тяжелые компоненты нефти практически нерастворимы в морской воде, в то время как более легкие вещества, в частности ароматические углеводороды типа бензола и толуола являются слаборастворимыми. Данные вещества являются и наиболее летучими и очень быстро исчезают в результате испарения – этот процесс обычно в 10-1000 раз быстрее, чем растворение. В результате этого концентрация растворенных углеводородов в морской воде редко превышает соотношение 1 к миллиону, и растворение не вносит значительной лепты в удаление нефти из морской среды.



▲ Рис. 8: Удаление эмульгированной тяжелой топливной нефти типичного красно-коричневого цвета. По результатам анализа содержание воды в эмульсии составило 50%.

Фотоокисление

При вступлении углеводородов в реакцию с кислородом образуются растворимые вещества или стойкие смолы. Окислению способствует солнечный свет, и хотя оно происходит на протяжении всего времени существования разлива, его общий эффект для рассеивания невелик по сравнению с эффектами от воздействия остальных процессов выветривания. Даже при интенсивном солнечном свете тонкие нефтяные пленки разделяются очень медленно, обычно со скоростью менее 0,1% в день. Толстые слои очень вязких видов нефти и водонефтяных эмульсий склонны скорее к окислению с образованием стойких остатков, нежели к распаду, что связано с образованием соединений с более высоким молекулярным весом, создающих защитный поверхностный слой. Это явление можно наблюдать на примере прибитых к берегу смолистых шариков, которые обычно состоят из сплошной наружной корки из окислившейся нефти и седиментных частиц, которая окружает более мягкую, менее выветрелую внутреннюю часть.

Седиментация и погружение седимента

Диспергированные капельки нефти могут взаимодействовать с седиментными частицами и органическими веществами, взвешенными в толще воды, так что капельки загустевают и медленно опускаются на морское дно. Мелководные прибрежные зоны, а также устья и дельты рек часто содержат большое количество взвешенных твердых частиц, которые могут сцепляться с диспергированными капельками нефти, таким образом создавая благоприятные условия для седиментации маслянистых частиц. В солоноватых водах, где пресная вода рек понижает соленость и, следовательно, удельный вес морской воды, имеющие нейтральную плавучесть капельки нефти могут оседать на дно. Нефть также может поглощаться планктонными организмами и включаться в фекальные сгустки, которые затем оседают на морское дно. В редких случаях в штормовых условиях нефть может быть захвачена большим количеством взвешенных твердых частиц и затем оказывается на дне. Аналогичным образом, наносимый ветром песок может оседать поверх плавающей нефти и вызывать ее погружение.

Большинство видов нефти имеют достаточно низкую плотность и остаются на плаву, за исключением случаев взаимодействия и соединения с более плотными веществами. С другой стороны, некоторые виды тяжелой нефти, большинство видов дизельного топлива и водонефтяных эмульсий имеют плотность, близкую к плотности морской воды, и даже минимальное взаимодействие со взвешенными частицами может быть достаточным для погружения. Только очень малое число остаточных видов нефти обладает плотностью выше, чем морская вода ($>1,025$), и погружается на дно сразу после разлива.

Некоторые виды нефти погружаются на дно после пожара, который не только сжигает более легкие компоненты, но также приводит к образованию более тяжелых пирогенных продуктов в результате действия высоких температур. Это должно быть принято во внимание в случаях, когда намеренное сжигание рассматривается в качестве метода ликвидации разлива.

В бурном море плотная нефть может заливаться волнами и проводить значительное время непосредственно под поверхностью, что сильно затрудняет наблюдение разлива с воздуха. Это явление иногда путают с погружением нефти на дно, однако при установлении штиля нефть снова всплывает на поверхность.

Седиментация представляет собой один из ключевых долгосрочных процессов, приводящих к скоплению разлитой нефти в морской среде. Осаждение большого количества нефти наблюдается чрезвычайно редко, за исключением случаев на мелководье вблизи



▲ Рис. 9: Устранение опустившейся на дно тяжелой топливной нефти вручную.

берега, в основном в результате выброса нефти на побережье (Рис. 9).

Взаимодействие с береговой линией

Взаимодействие “севшей на мель” нефти с береговой линией зависит главным образом от уровня энергии, поступающей на береговую линию, а также от характера и зернистости субстрата.

Взаимодействие с седиментом, приводящее к погружению, чаще всего происходит, когда нефть прибывает к берегу. На открытых песчаных пляжах сезонные циклы накопления (приращения) седимента и эрозии могут приводить к последующим заглублениям и обнажениям нефтяных слоев. Севшая на мель нефть может оказаться укрытой нанесенным ветром песком даже на менее открытых песчаных пляжах. При смешивании с песком нефть утонет при выбросе назад в прибрежные воды под действием приливно-отливных изменений уровня воды или штормов. Часто имеет место повторяющийся цикл, при котором смесь нефти и песка выбрасывается с пляжа в прибрежные воды с высвобождением более крупных песчинок, что позволяет нефти снова всплыть на поверхность. После этого нефть вновь оказывается на мели, смешивается с песком, и цикл повторяется. Исходящий от песчаного пляжа блеск может свидетельствовать о том, что такой процесс имеет место.

Взаимодействие нефти с очень мелкими (<4 микронов) минеральными частицами (минеральная мука) в зоне береговой линии приводит к образованию минерально-нефтяных или глинисто-нефтяных хлопьев. В зависимости от вязкости нефти, движение воды может быть достаточным, чтобы привести к образованию капелек нефти, электростатически притягивающих минеральную муку. Мука, облепляющая капельки, препятствует их срачиванию в более крупные капли, а также прилипанию к более крупным осевшим субстратам, например к песку или гальке. Результирующие стойкие хлопья имеют почти нейтральную плавучесть и достаточно малы, чтобы удерживаться во взвешенном состоянии под действием турбулентности при выбросе воды на пляж при приливах или штормах. Со временем эти хлопья подвергаются большому рассеиванию в прибрежных течениях и через какой-то период могут способствовать устранению значительной части нефти с закрытых (с низким поступлением энергии) береговых линий, где воздействие волн и течений слишком слабое для протекания других процессов, например, абразивного смыывания седимента.

Грязевые седименты и болота представляют обычное явление на закрытых береговых линиях. В большинстве случаев нефть

не проникает в эти мелкозернистые седименты и остается на их поверхности. Однако «биотурбация» (перемешивание осадков зарывающимися животными организмами) иногда позволяет менее вязким видам нефти незначительно проникать в седимент посредством миграции нефти по ходам червей, стеблям растений и т.п. Нефть может также оказаться уловленной в этих мелкозернистых седиментах при сильных штормах, когда мелкие грязевые частицы взвешиваются в водной толще и смешиваются с нефтью. После затухания шторма грязь оседает, и нефть оказывается захваченной в седименте. В защищенных местах седимент может оставаться ненарушенным в течение длительных периодов времени; ввиду низких уровней кислорода в седиментах, степень их разложения невелика.

Не будучи устранены во время операций очистки, высоковязкие виды нефти могут формировать «асфальтовые мостовые» на закрытых галечных или гравийных береговых линиях, главным образом в результате окисления поверхностного нефтяного слоя (Рис. 10). Плавающая нефть быстрее проникает через открытую поверхность субстрата и затем оказывается защищенной самим субстратом от вымывания под действием морских и других процессов выветривания. «Асфальтовые мостовые», если они не будут потревожены, могут сохраняться в течение нескольких десятилетий.

Биоразложение

В морской воде содержится ряд морских микроорганизмов, способных метаболизировать нефтесодержащие соединения. Это бактерии, различные виды плесени, дрожжевые вещества, грибки, одноклеточные водоросли и простейшие организмы, которые могут использовать нефть в качестве источника углерода и энергии. Эти организмы широко распространены во всех мировых океанах, но в основном изобилуют в местах с нефтепроявлением или в хронически загрязненных прибрежных водах, обычно расположенных вблизи городских центров, принимающих промышленные сбросы и неочищенные сточные воды.

Основными факторами, влияющими на скорость и степень биоразложения, являются характеристики нефти, наличие кислорода и биогенных веществ (главным образом азотсодержащих и фосфорсодержащих соединений) и уровень температуры. При разложении углеводов образуется ряд промежуточных соединений, конечными продуктами биоразложения являются углекислый газ и вода.



▲ Рис. 10: В рамках эксперимента после загрязнения нефтью участок затронутой им береговой линии был намеренно оставлен нетронутым. Это нефтяное пятно размером приблизительно 1 м² сохраняется спустя более 15 лет в виде «асфальтовой мостовой».

Каждый из вовлеченных в данный процесс видов микроорганизмов вызывает разложение определенной группы углеводов, и, таким образом, для продолжения процесса разложения необходимо одновременное или последовательное воздействие широкого комплекса микроорганизмов. В ходе разложения развивается сложное сообщество микроорганизмов. На удалении от берега в открытом море микроорганизмы, необходимые для процесса биоразложения, присутствуют в относительно малых количествах, но быстро размножаются при наличии нефти до тех пор, пока процесс не будет ограничен недостатком питательных веществ или кислорода. Кроме того, хотя микроорганизмы способны вызывать биоразложение многих соединений нефти, некоторые крупные и сложные молекулы оказывают сопротивление – такие остатки обычно включают соединения, которые придадут нефти ее черный цвет.

Предлагаются средства, предназначенные для повышения скорости биоразложения, однако их эффективность вызывает сомнения ввиду малой вероятности недостатка питательных веществ, особенно в прибрежных водах, и малой возможности повышения уровня кислорода или температуры воды.

Микроорганизмы живут в воде, из которой они получают кислород и необходимые питательные вещества, и, следовательно, биоразложение может иметь место только при нахождении нефти в толще воды. Формирование капелек нефти в море, будь то путем естественной или химической дисперсии, увеличивает площадь поверхности, где возможна биологическая активность, таким образом, биоразложение усиливается. Нефть, удерживаемая в толстых слоях на береговых линиях или выше отметки уровня полной воды, наоборот, будет иметь ограниченную площадь поверхности и весьма ограниченный контакт с водой. В этих условиях биоразложение происходит чрезвычайно медленно, в результате чего нефть, если не устраняется, сохраняется в течение многих лет.

Разнообразие факторов, влияющих на биоразложение, затрудняет предсказание скорости, с которой нефть может быть устранена. Биоразложение, со всей очевидностью, не способно удалить массовые скопления нефти, тем не менее, оно является одним из главных долгосрочных механизмов для естественного устранения с береговой линии остатков нефти, часто выплескиваемых приливными и ветровыми перемещениями морской воды.

Совместно действующие процессы

Комбинированный эффект описанных выше процессов подытожен на Рис. 13. Все они начинают действовать сразу после разлива нефти, хотя их относительная важность изменяется с течением времени, как показано на Рис. 6. Распространение, испарение, дисперсия, эмульгирование и растворение – самые важные процессы на ранних стадиях разлива, в то время как фотоокисление, седиментация и биоразложение представляют собой более долгосрочные процессы, которые определяют окончательный исход нефтяного разлива. Дисперсия и эмульгирование являются соперничающими процессами: дисперсия устраняет нефть с морской поверхности, а эмульгирование приводит к увеличению объема и сохранению загрязнителя. Факторы, которые определяют, будет ли нефть рассеиваться или эмульгировать, следующие: условия выпуска нефти (скорость разлива и разлитое количество; поверхностный или подводный выпуск нефти и т.п.); условия окружающей среды (температура, волнение моря, течения и т.п.); а также физические и химические свойства нефти.

Нефть 1 группы

A: АНИ > 45 (плотность < 0,8)
B: Температура застывания °C:
C: Вязкость при 10—20°C: менее 3 сСт
D: % кипения при температуре ниже 200°C: более 50%
E: % кипения при температуре выше 370°C: между 20 и 0%

	A	B	C	D	E
Aasgard	49	-28	2 при 10°C	58	14
Arabian Super Light	51	-39	2 при 20°C		
Cossack	48	-18	2 при 20°C	51	18
Curlew	47	-13	2 при 20°C	57	17
Конденсат F3	54	<-63	1 при 10°C	81	0
Gippsland	52	-13	1,5 при 20°C	63	8
Hidra	52	-62	2,5 при 10°C	60	11
Конденсат Terengganu	73	-36	0,5 при 20°C	>95	0
Wollybutt	49	-53	2 при 20°C	55	4
Газолин	58		0,5 при 15°C	100	0
Керосин	45	-55	2 при 15°C	50	0
Нафта	55		0,5 при 15°C	100	0

Нефть 1 группы

A: АНИ 35 — 45 (плотность 0,8 — 0,85)
B: Температура застывания °C:
C: Вязкость при 10 — 20°C: от 4 сСт до полутвердой
D: % кипения при температуре ниже 200°C: от 20 до 50%
E: % кипения при температуре выше 370°C: от 15 до 50%

Низкая температура застывания <6°C

	A	B	C	D	E
Arabian Extra Light	39	-30	3 при 15°C	26	39
Azeri	37	-3	8 при 20°C	29	46
Brent	38	-3	7 при 10°C	37	33
Draugen	40	-15	4 при 20°C	37	32
Dukhan	41	-49	9 при 20°C	36	33
Liverpool Bay	45	-21	4 при 20°C	42	28
Sokol (Sakhalin)	37	-27	4 при 20°C	45	21
Rio Negro	35	-5	23 при 10°C	29	41
Umm Shaif	37	-24	10 при 10°C	34	31
Zakum	40	-24	6 при 10°C	36	33

Топливо судовое
 маловязкое (MGO)

Высокая температура застывания >5°C

	A	B	C	D	E
Amna	36	19	Полутвердая	25	30
Beatrice	38	18	32 при 15°C	25	35
Bintulu	37	19	Полутвердая	24	34
Escravos	34	10	9 при 10°C	35	15
Sarir	38	24	Полутвердая	34	39
Statfjord	40	6	7 при 10°C	38	32

Примечание: Нефть с высокой температурой застывания ведет себя как нефть 2 группы, только если температура среды превышает ее температуру застывания. При температуре ниже температуры застывания данную нефть следует рассматривать как принадлежащую к 4 группе.

Нефть 3 группы

A: АНИ 17,5—35 (плотность 0,85—0,95)
B: Температура застывания °C:
C: Вязкость при 10—20°C: от 8 сСт до полутвердой
D: % кипения при температуре ниже 200°C: от 10 до 35%
E: % кипения при температуре выше 370°C: от 30 до 65%

Низкая температура застывания <6°C

	A	B	C	D	E
Alaska North Slope	28	-18	32 при 15°C	32	41
Arabian Heavy	28	-40	55 при 15°C	21	56
Arabian Medium	30	-21	25 при 15°C	22	51
Arabian Light	33	-40	14 при 15°C	25	45
Bonny Light	35	-11	25 при 15°C	26	30
Iranian Heavy	31	-11	14 при 15°C	24	48
Iranian Light	34	-32	15 при 15°C	26	43
Khafji	28	-57	80 при 15°C	21	55
Sirri	33	-12	18 при 10°C	32	38
Thunder Horse	35	-27	10 при 10°C	32	39
Tia Juana Light	32	-42	500 при 15°C	24	45
Troll	33	-9	14 при 10°C	24	35
IFO 180	18-20	10-30	1500-3000 при 10°C		

Высокая температура застывания >5°C

	A	B	C	D	E
Cabinda	33	12	Полутвердая	18	56
Coco	32	21	Полутвердая	21	46
Gamba	31	23	Полутвердая	11	54
Mandji	30	9	70 при 15°C	21	53
Minas	35	18	Полутвердая	15	58

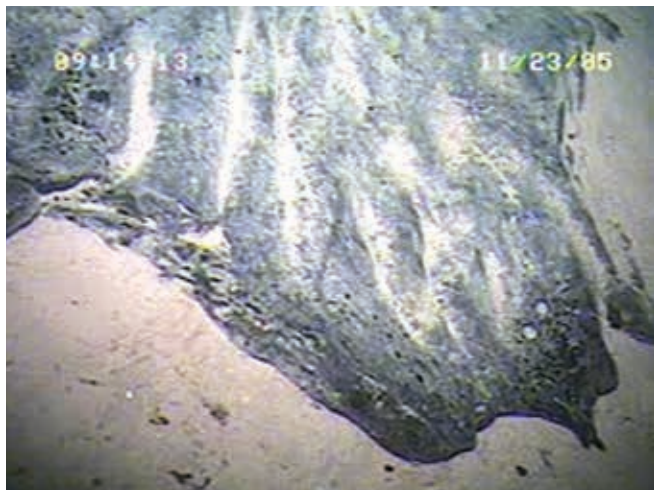
Примечание: Нефть с высокой температурой застывания ведет себя как нефть 3 группы, только если температура среды превышает ее температуру застывания. При температуре ниже температуры застывания данную нефть следует рассматривать как принадлежащую к 4 группе.

Нефть 4 группы

A: АНИ <17,5 (плотность >0,95) или
B: Температура застывания >30°C
C: Вязкость при 10—20°C: от 1500 сСт до полутвердой
D: % кипения при температуре ниже 200°C: менее 25%
E: % кипения при температуре выше 370°C: более 30%

	A	B	C	D	E
Bachaquero 17	16	-29	5000 при 15°C	10	60
Boscan	10	15	Полутвердая	4	80
Cinta	33	43	Полутвердая	10	54
Handil	33	35	Полутвердая	23	33
Merey	17	-21	7000 при 15°C	7	70
Nile Blend	34	33	Полутвердая	13	59
Pilon	14	-3	Полутвердая	2	92
Shengli	24	21	Полутвердая	9	70
Taching	31	35	Полутвердая	12	49
Tia Juana Pesado	12	-1	Полутвердая	3	78
Widuri	33	46	Полутвердая	7	70
IFO 380	11 - 15	10 - 30	50000 - 30 000 при 15°C		

▲ Таблица 2: Выбранные для примера виды нефти классифицированы согласно показателю АНИ (плотность согласно Американскому нефтяному институту). Цвет каждой группы относится к Таблице 1 и к Рис. 1, 2, 12 и 13. Как правило, стойкость разлитой нефти повышается с номером группы.



▲ *Рис. 11: Очень тяжелая топливная нефть на морском дне после разлива из поврежденной баржи. Нефть имела плотность АНИ, равную 4, следовательно, плотность в 1,04 в сопоставлении с плотностью морской воды в 1,025 (любезно предоставлено NOAA).*

Понимание того, как взаимодействуют между собой процессы выветривания, важно при прогнозировании изменения характеристик нефтяного пятна на поверхности воды с течением времени. Прогнозирование потенциальных изменений характеристик нефти с течением времени позволяет оценить вероятную стойкость разлитой нефти, и, следовательно, установить наиболее подходящий метод ликвидации разлива. В связи с этим часто проводится разграничение между нестойкими видами нефти, которые по причине своей летучести и низкой вязкости быстро исчезают с поверхности моря, и стойкими видами нефти, которые рассеиваются медленнее, и их устранение обычно требует мероприятий по очистке. Примерами первой категории являются газолин, лигроин и керосин, в то время как большинство видов сырой и топливной нефти, а также нефть средних и тяжелых фракций и битум оцениваются как стойкие. *

Альтернативная классификация подразделяет часто транспортируемые виды нефти на четыре группы согласно их характеристике АНИ (Таблица 2). Цель этой классификации состоит в том, чтобы сгруппировать различные виды нефти по схожим характеристикам поведения при разливе в морской среде. Общее правило таково, что чем выше АНИ и чем ниже плотность нефти, тем менее стойкой она является. Тем не менее, важно учитывать, что некоторые виды нефти, классифицируемые как нефть легких фракций, ведут себя больше как нефть тяжелых фракций по причине наличия в их составе парафинов. Нефть с содержанием парафинов выше примерно 10% имеет высокую температуру застывания, и при низкой температуре воздуха нефть будет либо полутвердой, либо высоковязкой жидкостью, и процессы выветривания будут происходить медленно.

Иногда выделяется пятая группа для нефти с плотностью выше 1 и показателем АНИ ниже 10. Для такой нефти вероятно погружение на дно, особенно в солоноватой воде; этот вид иногда обозначается термином LAPIO (нефти с низким уровнем показателя АНИ). Эта категория включает очень тяжелые виды дизельного топлива и остаточные нефтяные суспензии (Рис. 11).

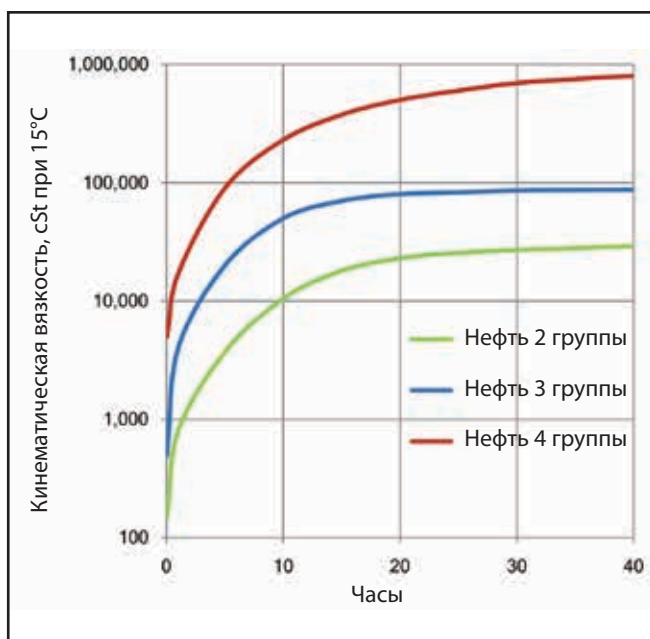
* Международный режим ответственности и компенсации для разливов из танкеров проводит дифференциацию между стойкими и нестойкими видами нефти, из которых последние определяются как состоящие из углеводородных фракций, (а) как минимум 50% из которых по объему дистиллируют при температуре 340°C, и (б) как минимум 95% из которых дистиллируют при температуре 370°C при испытаниях по Методу ASTM - D 86/78 или по любой последующей модификации данного метода.

Рис. 12 иллюстрирует типовое повышение вязкости после разлива с течением времени для 2-4 групп в результате испарения и эмульгирования и демонстрирует, что процесс эмульгирования оказывает наибольшее влияние на повышение вязкости.

На Рис. 13 представлена упрощенная схема скорости естественного устранения нефти для четырех групп нефти, а также показано влияние образования водонефтяных эмульсий на объем загрязнителя по истечении определенного времени. Данная схема была разработана на основе полевых наблюдений и предназначена для иллюстрации того, как стойкость нефти варьируется в зависимости от ее физических свойств. Точное поведение отдельных видов нефти будет зависеть от свойств нефти и конкретных обстоятельств на момент разлива. Особое влияние на стойкость нефтяного пятна оказывают погодные и климатические условия. Например, в штормовую погоду нефть 3 группы может рассеяться в пределах времени, более типичных для нефти 2 группы. И наоборот, в холодных спокойных условиях время устранения может приблизиться к времени, характерному для нефти 4 группы. Нефть, относящаяся к 4 группе, включая тяжелое дизельное топливо, которое перевозится многими судами как бункерное топливо, обычно является высоковязкой и очень стойкой, что делает ее наиболее сложной для устранения. Стойкость такой нефти дает ей возможность переноситься на значительное расстояние на море с опасностью стать источником широко распространенного загрязнения.

Компьютерные модели

Предлагается ряд компьютерных моделей, которые прогнозируют перемещение и траекторию нефтяного разлива. Некоторые из них включают прогнозы процессов выветривания, показывающие, каковы вероятные изменения разлитой нефти с течением времени при заданном наборе условий. Эти прогнозы часто основываются на базах данных физических и химических характеристик различных видов нефти, а также на результатах научных исследований и наблюдений поведения нефти. Тем не менее, ввиду сложности процессов выветривания и неопределенности перемещения нефтяного пятна, точное прогнозирование общего поведения разлива по-прежнему труднодостижимо.



▲ *Рис. 12: Стандартная скорость повышения вязкости при умеренно-сильном волнении моря. Вязкость нефти 1 группы никогда не превышает 100 сСт в морской среде и поэтому не показана.*

В этой связи важно понять предположения, на которых основываются модели выветривания и траектории, и принимать их во внимание при использовании результатов. В частности, при операциях по ликвидации разливов нефти прогнозирование на основе модели должно подтверждаться наблюдениями фактического распространения и поведения нефти. С другой стороны, такие модели дают полезную индикацию о том, на чем должны фокусироваться такие исследования, а также о вероятном исходе разлива и поведении конкретного вида нефти. Они также полезны в контексте оценки оптимальных методов очистки, для целей обучения и в процессе планирования мероприятий по ликвидации аварий.

Значение для планирования операций очистки и ликвидации аварий

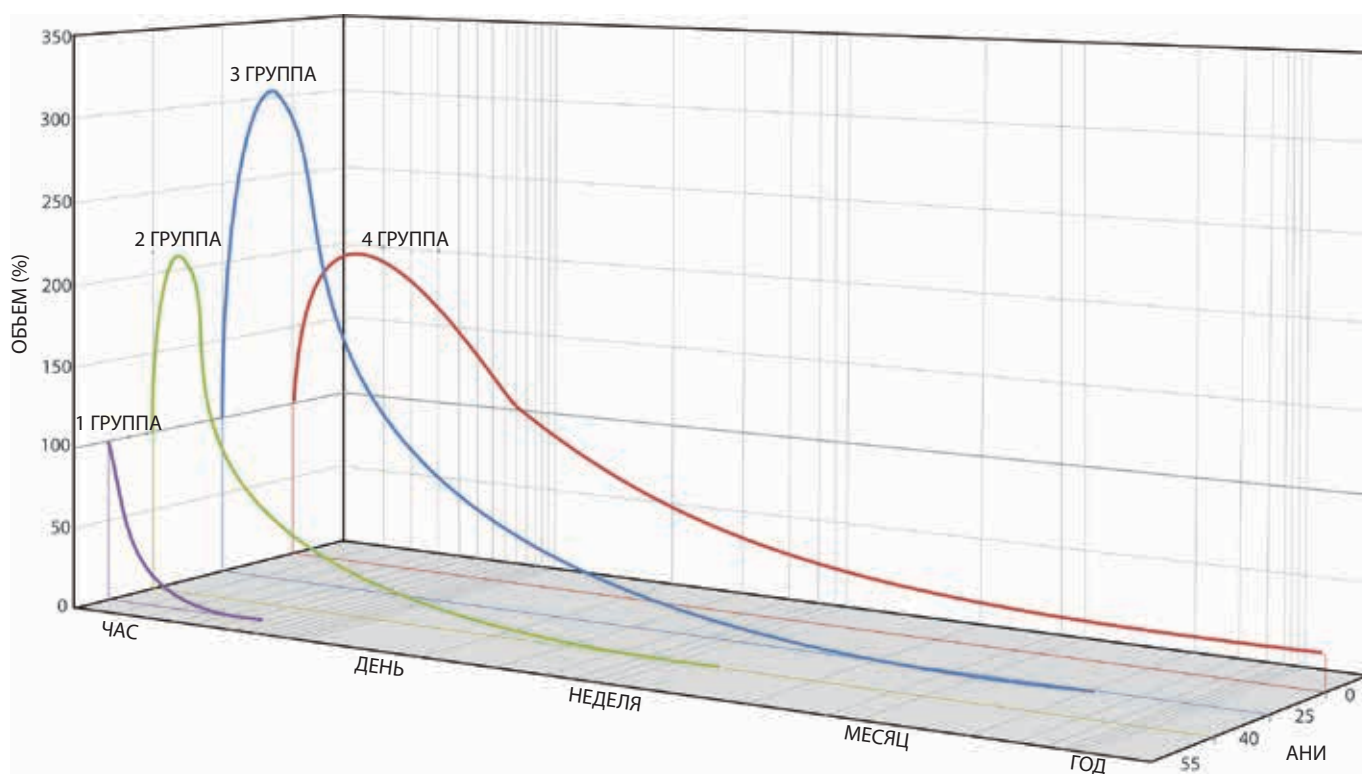
Склонность разлитой нефти к быстрому распространению и фрагментированию, особенно в условиях штормовой погоды, всегда ограничивает эффективность методов ликвидации аварий и не должна недооцениваться. В частности, корабельные системы сбора нефти со стандартной шириной полосы сбора всего в несколько метров не смогут охватить сколь-нибудь значительное количество нефти после того, как она распространится и рассредоточится на несколько квадратных километров акватории. В случае разлива маловязкой нефти это может произойти всего за несколько часов, с чем в основном связано то, что операции по сбору нефти на море редко достигают устранения более чем малой части крупного пятна.

Перемещение нефтяных пятен и изменяющийся в результате выветривания характер нефти могут указать на необходимость в каких-либо мероприятиях помимо мониторинга рассеяния пятна. При необходимости активного реагирования процессы

выветривания потребуют повторной оценки и изменения выбранных методов очистки по ходу операций и по мере изменения условий. Например, наносимые на поверхность моря диспергенты теряют свою эффективность по мере распространения и повышения вязкости нефти. В зависимости от состава конкретной нефти, многие диспергенты становятся значительно менее эффективными с приближением вязкости нефти к 10 000 сСт, а при значительном повышении вязкости сверх этого значения большинство из них совсем перестают действовать. Вязкость нефти может возрасти очень быстро, в связи с чем приемлемый срок использования диспергентов может быть очень коротким. Следовательно, применение диспергентов должно регулярно наблюдаться, и операции распыления диспергентов должны быть прекращены в случае потери их эффективности (Рис. 14).

Аналогичным образом, в случае мобилизации механических систем сбора нефти может потребоваться замена используемых скimmers и насосов по ходу выветривания нефти, повышения ее вязкости и образования эмульсий. Например, олеофильные (нефтесобирающие) дисковые скimmers основаны на принципе налипания нефти на диск с ее последующим устранением (Рис. 15). Эмульсия же ведет себя как «тиксотропная жидкость», то есть при скручивающем вращении диска все капельки воды в эмульсии выстраиваются в одну линию, что приводит к снижению вязкости и к рассеиванию эмульсии, а не ее прилипанию к диску. Такой же эффект имеет место в центробежных насосах, когда рабочее колесо насоса может вращаться без продуктивного пропуска эмульсии через насос, в связи с чем для перемещения эмульсии рекомендуются поршневые насосы.

Понимание вероятных характеристик и поведения различных видов нефти и создаваемых ими ограничений на операции очистки является существенно важным для разработки эффективных планов ликвидации аварий. Кроме того, информация о преобладающих ветрах и течениях на протяжении года укажет наиболее вероятное перемещение нефти и поможет определить



▲ Рис. 13: Объем нефти и водонефтяной эмульсии, остающейся на поверхности моря, представленный как процент от первоначального объема разлива (100%) для стандартной нефти каждой из групп, представленных в Таблицах 1 и 2. Кривые иллюстрируют расчетное усредненное поведение для каждой группы. Поведение конкретной нефти может отличаться от общего характера в зависимости от ее свойств и окружающих условий на момент разлива.



▲ Рис. 14: Высокая вязкость нефти явилась причиной неудачи в применении диспергента, о чем свидетельствует характерный белый шлейф диспергента вокруг нефтяного пятна.

уязвимые природные ресурсы, которые могут быть затронуты разливом на определенной территории. Данные о видах транспортируемой нефти помогут составить прогнозы, которые могут потребоваться при операциях по очистке, в отношении вероятного срока существования нефтяных пятен, а также состава и количества оставшейся нефти. Это также позволит выбрать необходимые методы и оборудование для очистки.

Такие прогнозы могут быть достаточно точными в отношении стационарных объектов, например, нефтеналивных причалов и морских перегрузочных установок, оперирующих ограниченным набором различных видов нефти, где хорошо изучены преобладающие погодные и морские условия. Это упрощает разработку эффективного плана аварийных мероприятий и мобилизацию соответствующих средств для его осуществления.



▲ Рис. 15: Дисковый скиммер, успешно функционирующий в свежеразлитой нефти легкой фракции. В случае значительного эмульгирования нефти эффективность операции по ее устранению снизилась бы по причине неспособности эмульсии прилипнуть к дискам.

На участках интенсивного морского движения с большим числом транзитных судов, перевозящих разнообразные виды нефти, такие планы не могут предусмотреть все возможные исходы, поэтому еще более важно, чтобы вид и поведение разлитой нефти были установлены как можно раньше, и при необходимости аварийных мероприятий были использованы наиболее уместные методы и средства.

Основные выводы:

- После разлива нефть начинает выветриваться, и ее физические и химические свойства со временем изменяются.
- Процессы распространения, испарения, дисперсии и эмульгирования играют важную роль на ранних стадиях разлива, в то время как фотоокисление, седиментация и биоразложение являются долгосрочными процессами, которые определяют окончательный исход нефтяного разлива.
- Скорость протекания данных процессов зависит от погодных условий и характеристик нефти, таких как плотность, летучесть, вязкость и температура застывания.
- Испарение и дисперсия приводят к устранению нефти с морской поверхности, а эмульгирование делает ее стойкой и увеличивает объем загрязняющего вещества.
- Взаимодействие с береговой линией может приводить к устранению нефти посредством образования глинисто-нефтяных хлопьев или к ее удерживанию в закрытых зонах в результате включения мелкого седимента или образования “асфальтовых мостовых” при смешивании с галькой или камешками.
- Небольшое число нефтяных остатков являются достаточно плотными, чтобы при разливе погрузиться на дно. Тем не менее, большинство видов нефти останется на плаву и опустится на дно только при смешивании с более плотным седиментом.
- Понимание вероятных характеристик и поведения нефти позволяет оптимизировать методы ликвидации разливов.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДОКУМЕНТЫ

- 1 Воздушное наблюдение морских разливов нефти
- 2 Поведение морских разливов нефти
- 3 Применение боновых заграждений при ликвидации разливов нефти
- 4 Применение диспергентов для обработки нефтяных разливов
- 5 Применение скиммеров при ликвидации разливов нефти
- 6 Установление наличия нефти на береговой линии
- 7 Очистка береговой линии от нефти
- 8 Применение сорбентов при ликвидации разливов нефти
- 9 Избавление от нефти и мусора
- 10 Лидерство, командование и управление при разливах нефти
- 11 Последствия нефтяного загрязнения для рыбного промысла и морского фермерства
- 12 Последствия нефтяного загрязнения для социальной и экономической деятельности
- 13 Последствия нефтяного загрязнения для окружающей среды
- 14 Отбор проб и мониторинг морских разливов нефти
- 15 Подготовка и предъявление исков о возмещении ущерба от нефтяного загрязнения
- 16 Разработка планов ликвидации аварий для морских разливов нефти
- 17 Ликвидация морских разливов химических продуктов

ITOPF - некоммерческая организация, созданная владельцами мирового танкерного флота и их страховщиками для эффективной ликвидации морских разливов нефти, химических продуктов и других вредных веществ. Технические услуги организации включают реагирование на аварийные ситуации, предоставление консультаций по методам очистки от загрязнения, оценку нанесенного ущерба, помощь в составлении планов ликвидации разливов и предоставление обучения. ITOPF является источником исчерпывающей информации о нефтяном загрязнении морской среды, и данный технический документ является одним из серии, документирующей опыт технического персонала ITOPF. Информация из данного документа может быть воспроизведена с предварительно полученного согласия ITOPF. Для получения дополнительной информации, пожалуйста, свяжитесь с нашей организацией.



THE INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED

1 Oliver's Yard, 55 City Road, London EC1Y 1HQ, United Kingdom

Тел.: +44 (0)20 7566 6999

Факс: +44 (0)20 7566 6950

Круглосуточная связь:

+44 (0)7623 984 606

E-mail: central@itopf.com

Веб-сайт: www.itopf.com