

CAPITOLUL II

PROPRIETATILE, MODIFICARILE FIZICO-CHIMICE SI COMPORTAMENTUL PETROLULUI DEVERSAT ACCIDENTAL

- Proprietati
- Degradare
- Deplasare

Proprietatile hidrocarburilor

Greutatea specifică/ densitate : ρ (unitate de masură = g/cc)
sau conform American Petroleum Institute, scara
gravitației specifice în unități ${}^{\circ}\text{API} = 141,5 : \rho - 131,5$.

(unde $\rho = 0,75\ldots 0,97 \text{ kg/dmc}$).

$$\rho_{\text{apa}} = 1 \text{ kg/dmc}$$

(diferența de densitate apă/hidrocarbura, caracteristica utilizată la proiectarea echipamentelor de intervenție)

Vascozitatea: se măsoară în cSt și reprezintă *rezistența la curgere*.

$$V_{\text{apa}} = 1 \text{ cSt}$$

(diferența de viscozitate apă/hidrocarbura, caracteristica utilizată la proiectarea echipamentelor de intervenție)

Punctul de curgere (Pc): temperatura sub care poluantul nu curge -35°+40° , atunci cand temperatura mediului este sub Pc, poluantul ajunge in stare semisolida, vascozitatea acestuia creste la valori de peste 10.000 cSt persistand mult in timp, degradarea se reduce semnificativ.

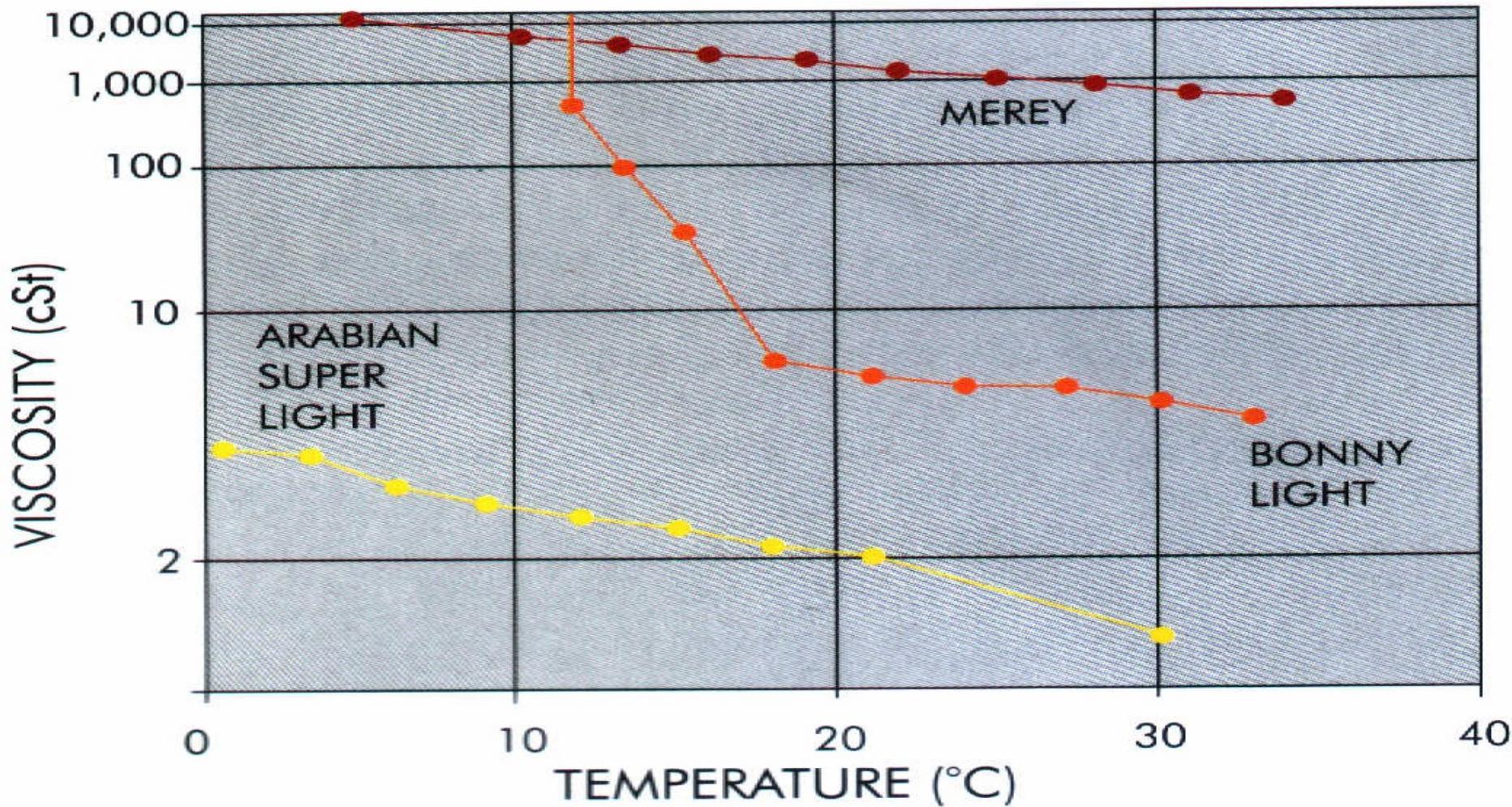
Petrolul cu un continut mai mare de 10% parafine are un punct de curgere ridicat (la temperatura mediului ambiant +20 +25 grade Celsius, se solidifica fiind transportat la cald).

Caracteristici de distilare: punctul de fierbere (Pf), cu cat valoarea temperaturii Pf este mai joasa cu atat evaporarea este mai puternica.

$$t \text{ apa} = 100^\circ\text{C}$$

Continutul in asfaltene, parafine : tendinta de emulsionare si vascozitatea cresc odata cu concentratia de asfaltene si parafine.

Variatia vascozitatii cu temperatura



GRUPE DE COMPOZIȚII CARE INTRĂ ÎN COMPONENTA PETROLURILOR

- **PARAFINE:** hidrocarburi saturate cu punct de fierbere ridicat volatilizare diminuata.
- **NAFTENE:** hidrocarburi saturate, atomii de hidrogen putând fi înlocuiți de alte elemente cum ar fi azotul, oxigenul sau sulful.
- **BENZENE:** hidrocarburi aromatice cu punctul de fierbere scăzut, volatilizare foarte pronuntată, toxicitate ridicată/cancerigene.

Alte tipuri de compusi chimici prezente in petrolul brut

- **Asfaltenele:** gudroane cu punct de fierbere foarte ridicat continand: sulf, azot, oxigen si metale cum ar fi nichel, vanadiu.
- **Rasinile:** compusi pe baza de molecule cu un continut bogat de atomi de oxigen, azot sau sulf.
- Aceste componente sunt responsabile de fenomenul de **EMULSIONARE** al petrolului.

Caracteristicile a trei titeiuri diferite apartinand grupelor diferite de persistenta

	Arabian Super Light	Bonny Light	Merey
Origin	Saudi Arabia	Nigeria	Venezuela
°API	48.5	34.6	15.7
SG at 15°C	0.79	0.85	0.96
Wax content	12%	13%	10%
Asphaltenes	7%	No data	9%
Pour point	-29°C	12°C	-18°C

TOXICITATEA GRUPELOR DE COMPOZIȚII

parafine < naftene < asfaltene < benzene

CLASIFICAREA HIDROCARBURILOR PE GRUPE

- Clasificarea se refera la capacitatea petrolului de a persista mai mult sau mai putin atunci cand este deversat pe suprafata apei sau a solului dupa cum urmeaza:
- Titeiuri nepersistente care se volatilizeaza rapid
- Titeiuri persistente (neprelucrat , cu asfaltene) care se degradeaza greu, raman timp indelungat pe suprafata apei sau a solului

- Clasificarea a fost facuta dupa densitate (densitatea este direct proportionala cu persistenta).
- Perioada de injumatatire (PI) = timpul in care 50% din poluant s-a degradat natural, iar dupa 6PI e posibil ca pe suprafata poluata sa ramana 1% din poluant.

cu cat tieiul este mai persistent cu atat valoarea PI este mai ridicata

Clasificarea pe cele 4 grupe se referă la gradul de persistență al poluantului deversat.

Non-Persistent

Gr.1

- **Gazolina**
- **Kerosen**
- **Benzina**
- **Motorina**

Persistente

Gr. 2, 3, 4

- **Titeiul neprelucrat**
- **Combustibili**
- **Uleiuri de motor/transmisii**

Petrolul nu este persistent dacă:

- peste 50% din volumul său distilează la o temperatură de 340°C,
- cel puțin 95% din volumul său distilează la o temperatură de 370°C.

GRUPA I

- **Gazolina, kerosenul, benzina, motorina:**
 - densitatea $< 0,8 \text{ kg/dmc}$**
 - vascozitatea la $15^\circ\text{C} = 0.5 - 2 \text{ cSt}$**
 - distilare la o temperatura $< 200^\circ\text{C} = 50 - 100\%$**
 - $> 370^\circ\text{C} \mp 20\%$**

**Produsi usori de grupa 1 care se raspandesc sub forma
unei film subtire avand aspect de curcubeu,
se evapora rapid, (se degradeaza rapid in timp)**

NU NECESITA INTERVENTIE

GRUPA II

Titei (Nigerian light, Kikuk), pacura:

densitatea = 0,8 - 0,85 kg/dmc

punct de curgere > 5°C

vascozitatea la 15°C = 4 cSt (tendinta de solidificare la 8 cSt)

distilare la o temperatura < 200 °C = 33 %

> 370 °C = 34 %

GRUPA III

Titei (Zair, Trinidad):

densitatea = 0,85 - 0,95 kg/dmc

punct de curgere > 5°C

vascozitatea la 15°C = 8 cSt (tendinta de solidificare la 275 cSt)

distilare la o temperatura < 200 °C = 22 %

> 370 °C = 46%_{l5}

GRUPA IV

Titei (Bahia, Cyrus), uleiuri de motor/transmisie:

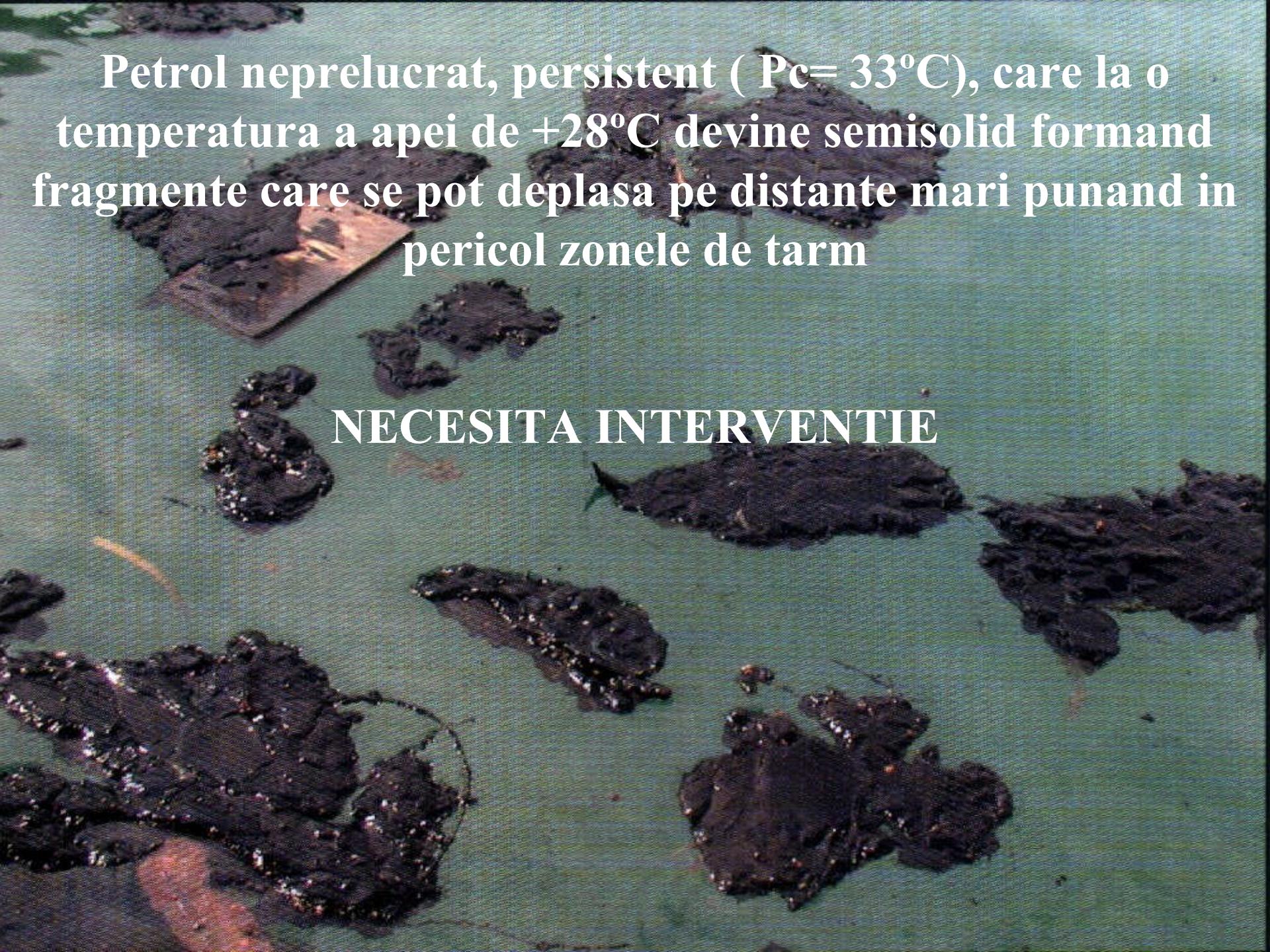
densitatea > 0,95 kg/dmc

punct de curgere > 30°C

vascozitatea la 15°C = 1500 cSt (peste 1500 solidificare)

distilare la o temperatura < 200 °C = 10 %

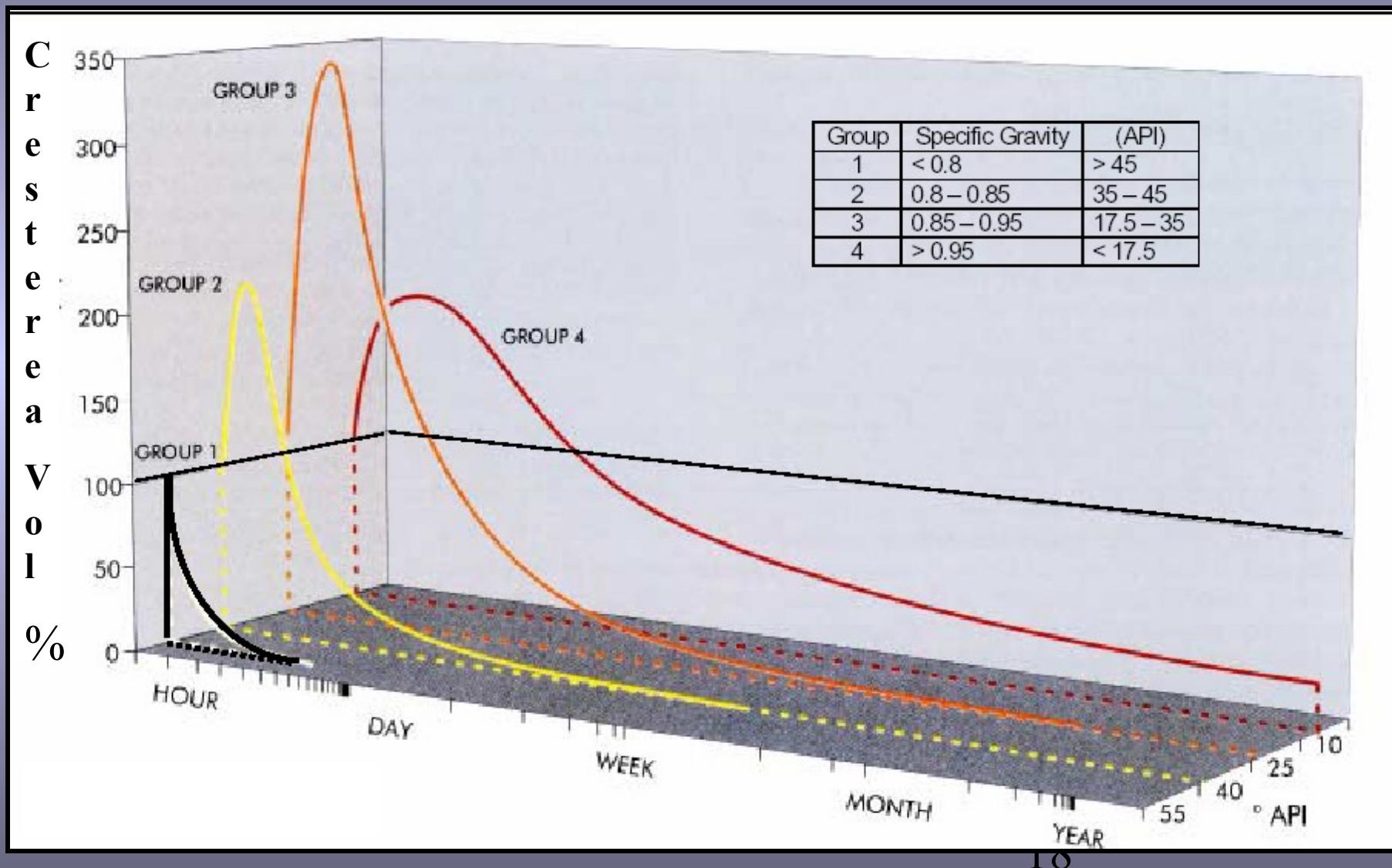
> 370 °C = 65 %

An aerial photograph showing several large, dark, irregular patches of oil floating on the surface of a light blue ocean. The oil patches vary in size and shape, some appearing as small spots while others form larger, more extensive areas. The surrounding water is relatively calm, with some minor ripples around the oil slicks.

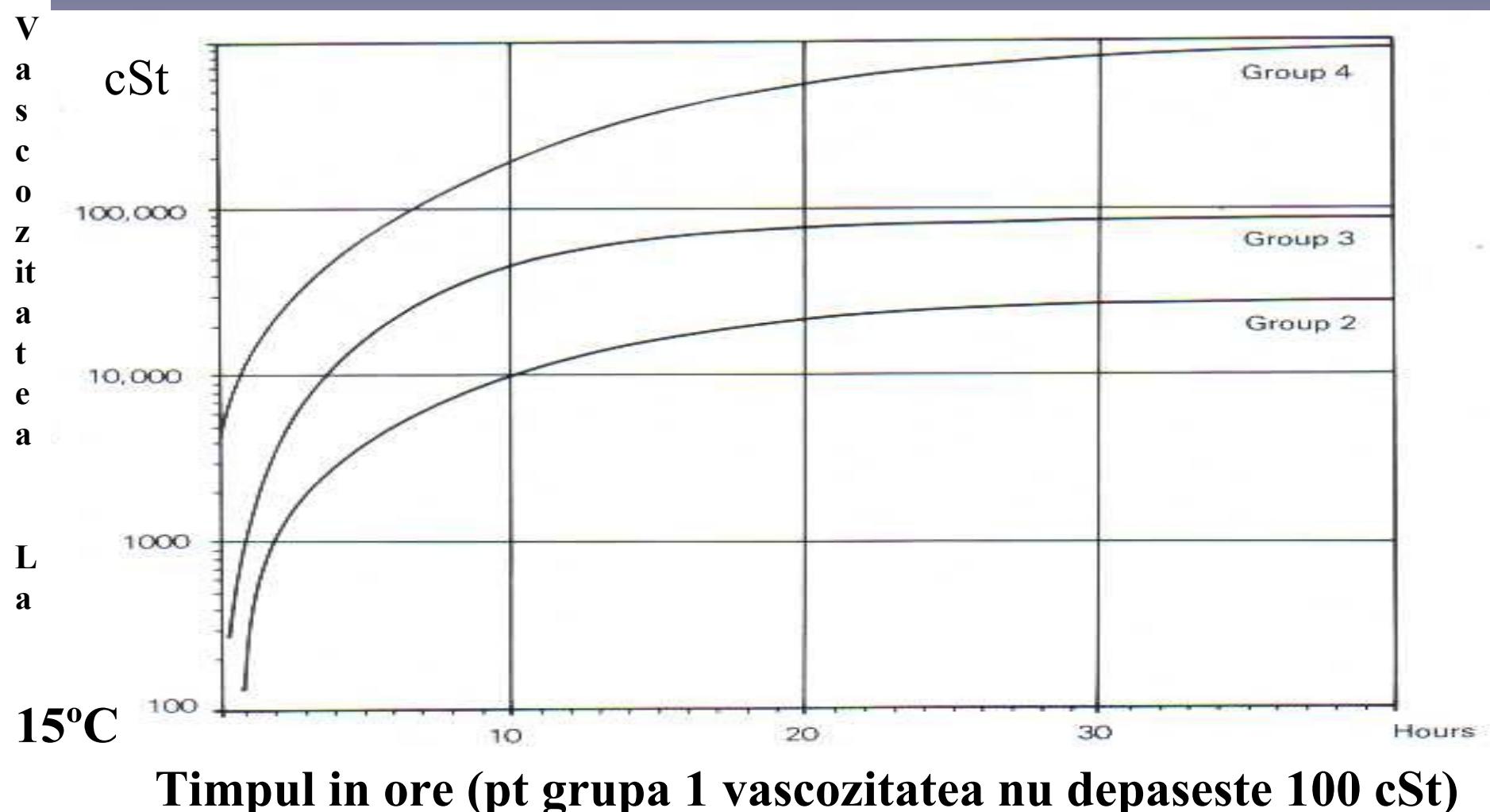
Petrol neprelucrat, persistent ($P_c = 33^\circ C$), care la o
temperatura a apei de $+28^\circ C$ devine semisolid formand
fragmente care se pot deplasa pe distante mari punand in
pericol zonele de tarm

NECESITA INTERVENTIE

Variatia volumului in timp pe grupe



Variatia vascozitatii in timp pe grupe



PETROLUL CA POLUANT

are

**CEL CU COMPONENTE
NEPERSISTENTE**

**CEL CU COMPONENTE
PERSISTENTE**

EFFECTE

TOXICE

SUFOCANT

POROCESSE DE DEGRADARE (PENTRU HIDROCARBURILE PERSISTENTE)

- **Dispersia**
- **Evaporarea**
- **Emulsionarea**
- **Fotooxidarea**
- **Biodegradarea**
- **Sedimentarea**

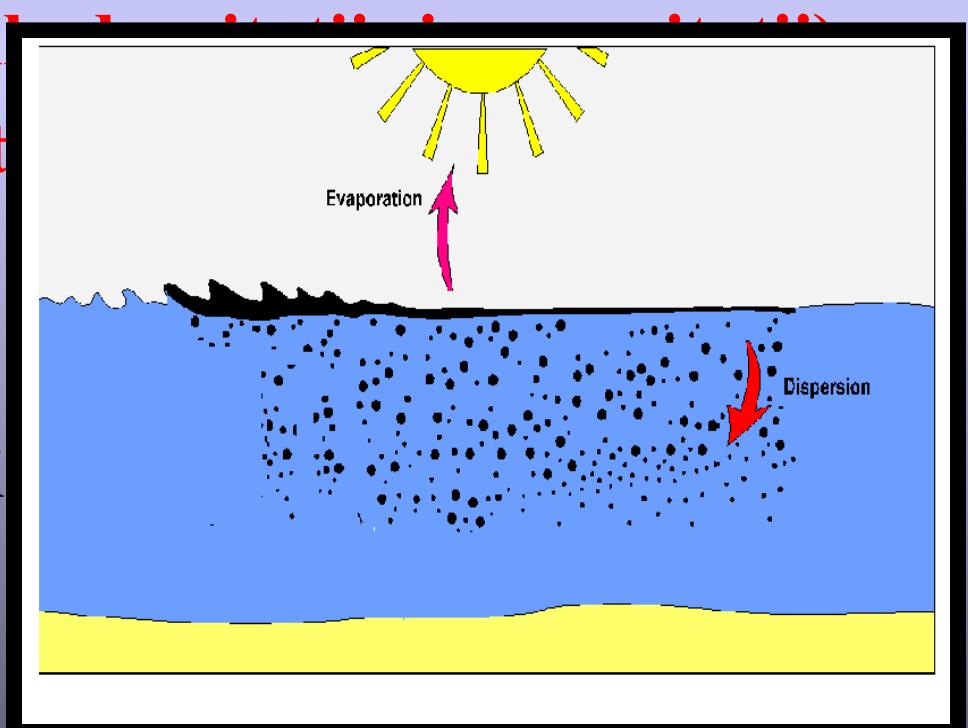
DISPERSIA

Efecte

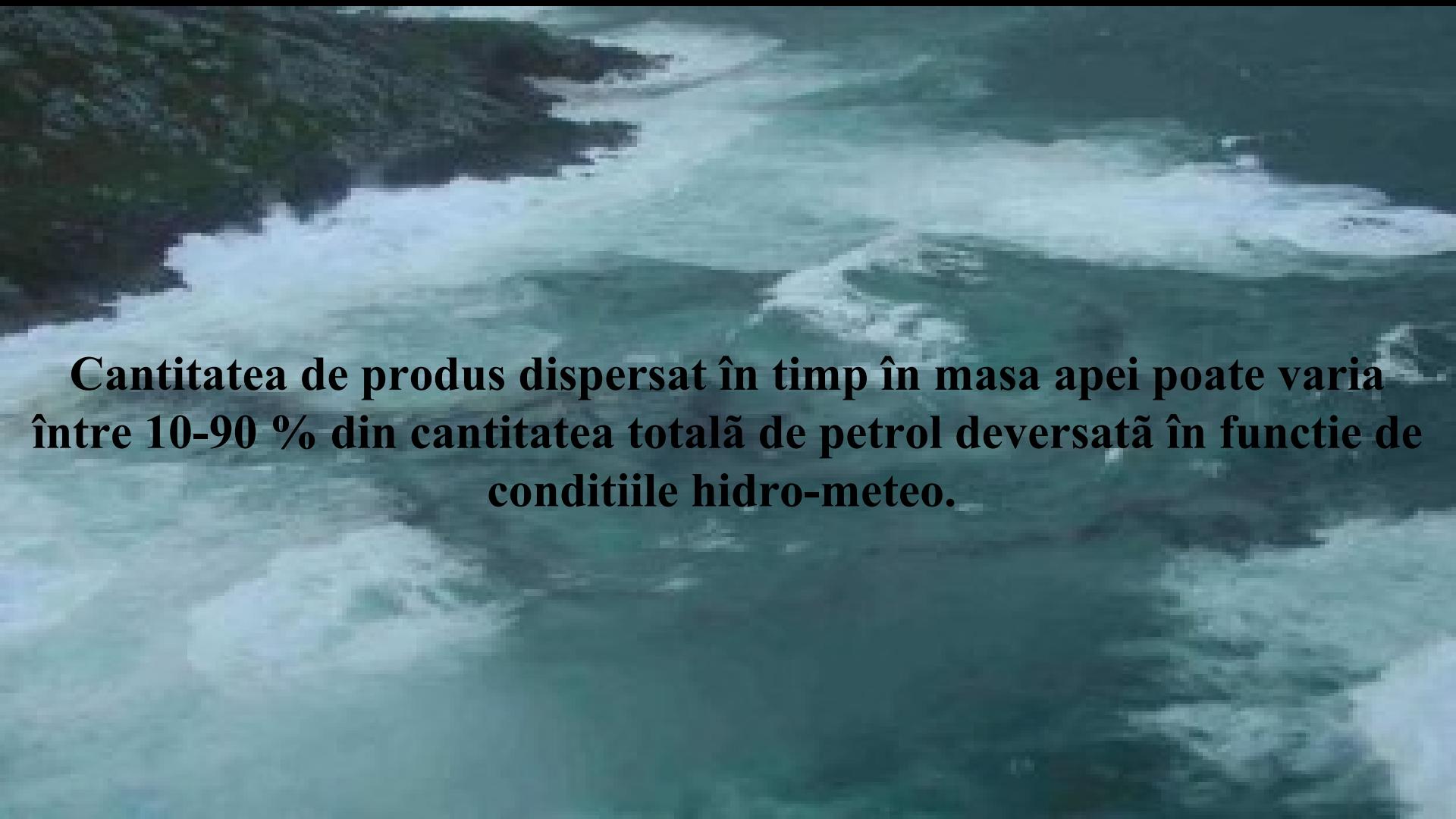
- Reducerea volumului de pe suprafața apei
- Modificarea proprietăților peliculei (cresc valori)
- Poluarea se transmite mai ușor

Factori care influentează dispersia

- Starea de agitație a marii
- Volumul de poluant
- Tipul poluantului(este



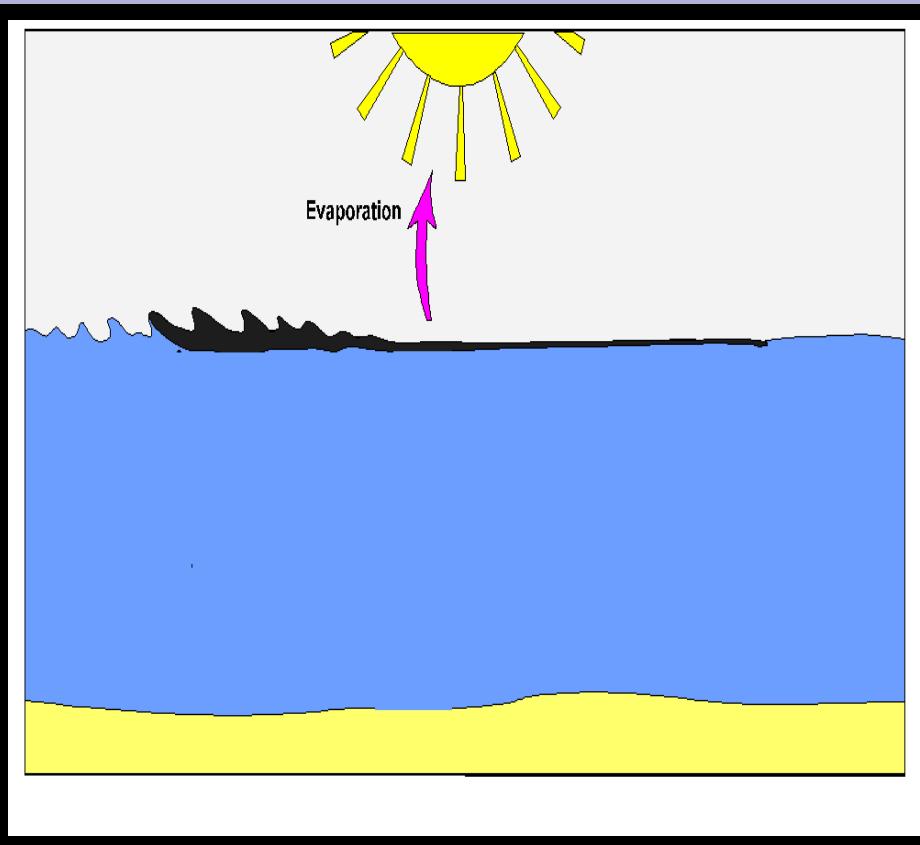
DISPERSIA



Cantitatea de produs dispersat în timp în masa apei poate varia între 10-90 % din cantitatea totală de petrol deversată în funcție de condițiile hidro-meteo.

Efectele evaporarii

- Reducere in volum
- Modificare proprietatilor
- Risc de incendiu/explozie
- Toxicitate in aer



EVAPORAREA

30-40%

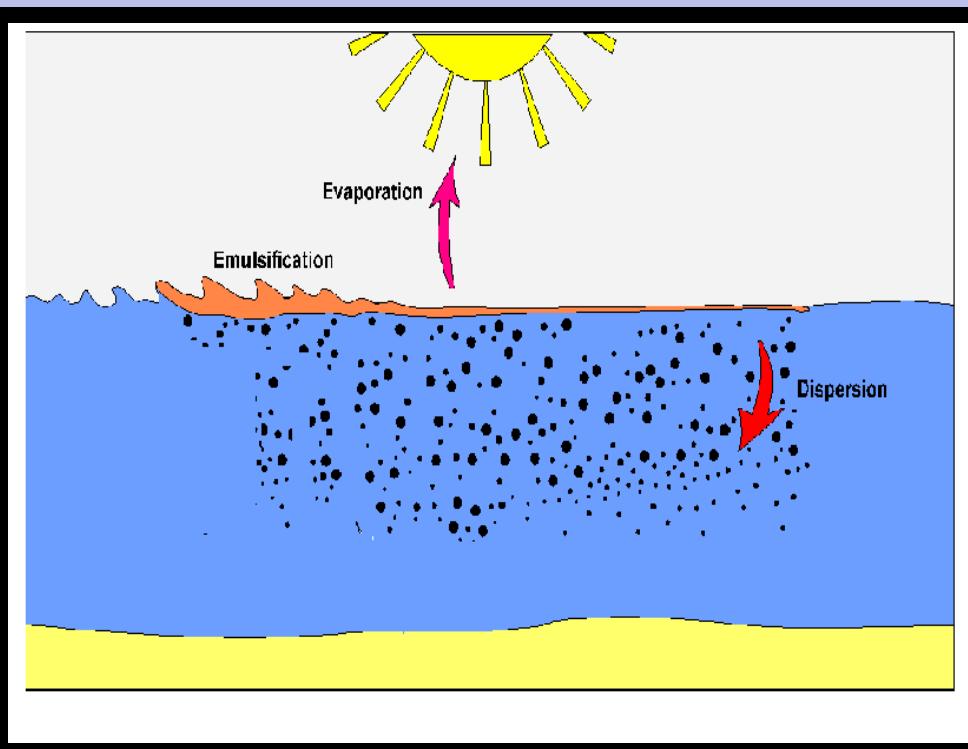
Factorii care influenteaza evaporarea

- Starea de agitatie a marii
- Volumul de poluant
- Tip petrolului
- Grosimea peliculei
- Suprafata peliculei
- Temperatura
- Viteza vantului

EMULSIONARE

Efectele emulsionarii

- Creste volumul cu 80 %
- Modificarea proprietatilor
- Schimbarea culorii



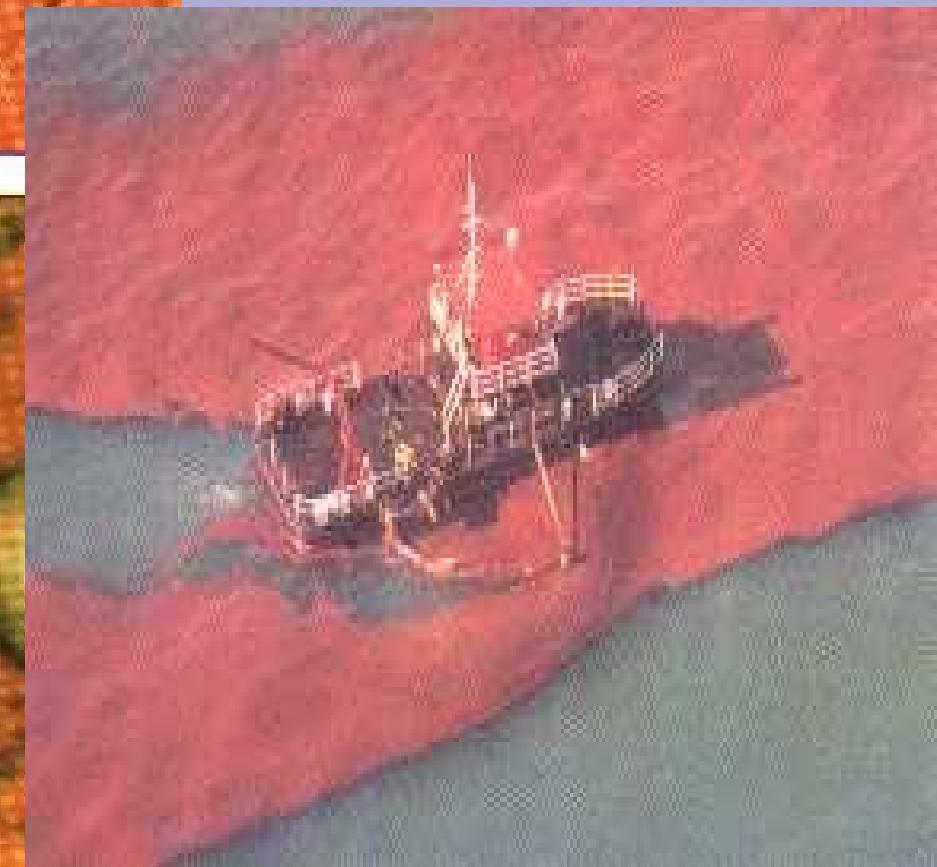
Factorii care influenteaza emulsionarea

- Tipul petrolului
- Starea de agitatie a marii

Emulsionare

Picaturi de apa emulsionata
in petrol (Vedere la microscop)

Poluant emulsionat
plutind pe apa



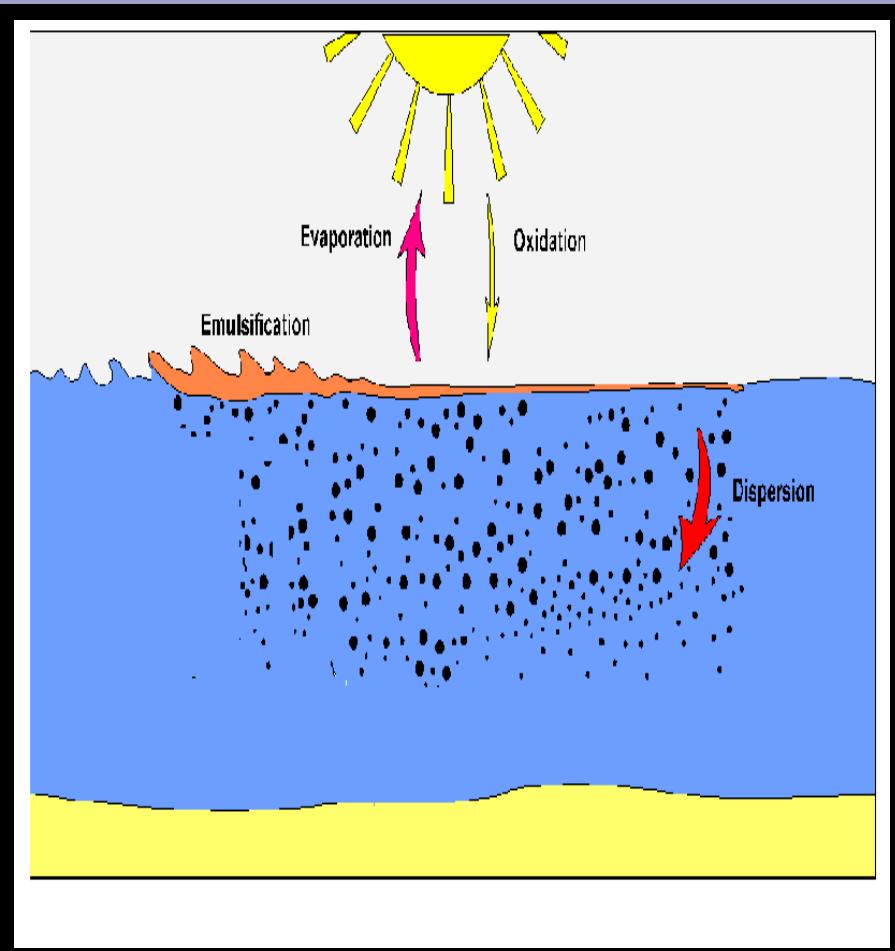


Poluant emulsionat cu
apa depus pe tarm

FOTO OXIDARE

(Proces de combinare a petrolului cu oxigenul)

Efecte : degradarea peliculei de petrol.



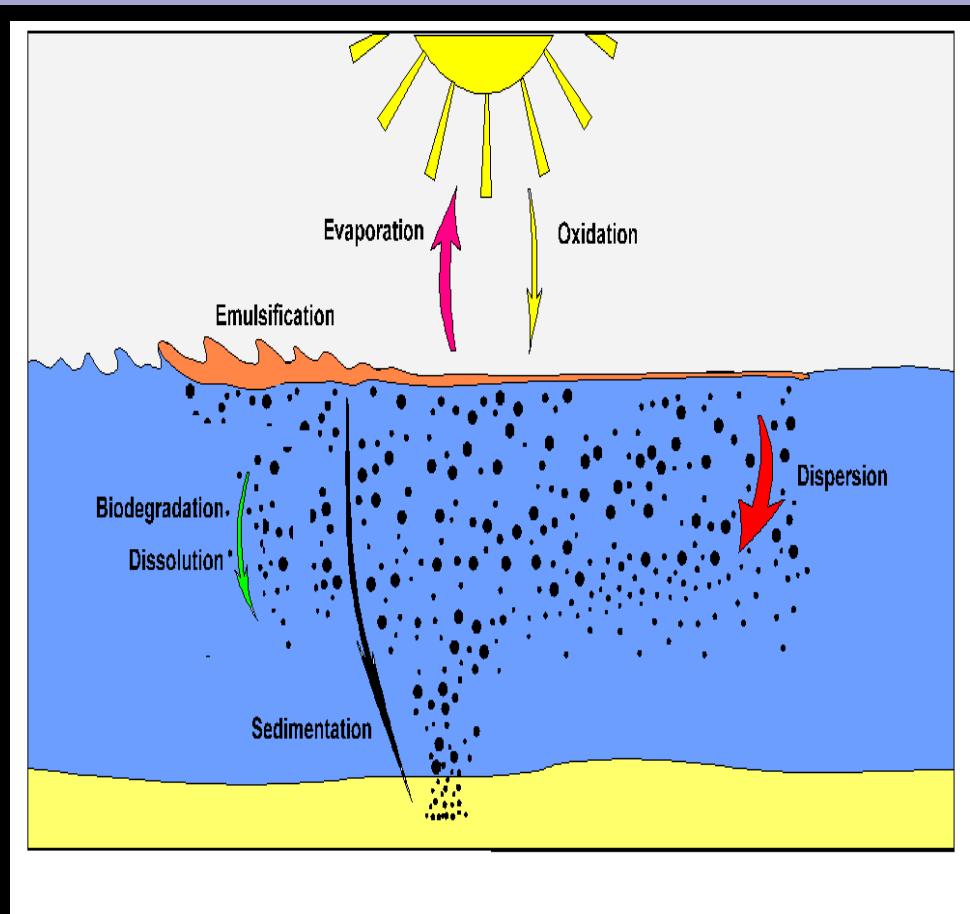
Factori care favorizeaza fotooxidarea

- Tipul petrolului (petrolul usor oxidabil, este in general cel solubil si dispersabil in masa apei)
- Radiatiile UV

BIODEGRADAREA

(oxidarea petrolului sub actiunea bacteriilor si ciupercilor)

Efecte : degradarea naturala,
reducerea volumului de poluant



Factori care influenteaza fenomenul

- Temperatura
- Procentul de oxigen din apa
- Procentul de nutrienti din apa(bacterii, ciuperci)
- Tipul petrolului

BIODEGRADAREA

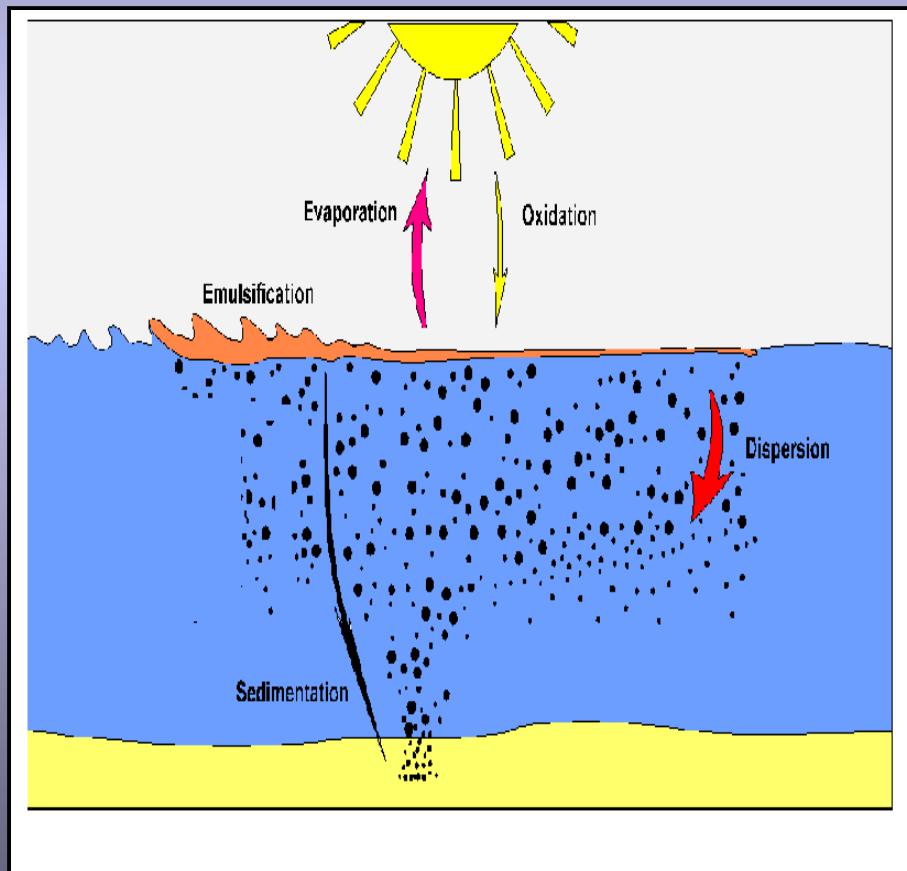
Coeficientul de degradare este dependent de temperatură,
de disponibilitatea O₂, a nutrientilor si
deasemeni de tipul hidrocarburii

1 kg HC	$+ 2,6 \text{ kg O}_2$	$+ 70 \text{ g N}$	Se transformă în	$1,6 \text{ kg CO}_2$	$1 \text{ kg H}_2\text{O}$	1 kg biomasa
-------------------	------------------------	--------------------	-----------------------------	-----------------------	----------------------------	------------------------

SEDIMENTARE

(aderarea particulelor de petrol la cele solide din masa apei)

Efecte : reducerea volumului
de petrol de la suprafața apei.



Factorii care amplifica sedimentarea

- Turbulenta din masa apei (0-1000g sediment/m³)
- Starea de agitatie a marii.



**Poluant amestecat cu sediment depus pe fundul
apei in apropierea unui tarm**

PROGRAM DE MODELARE ADIOS FURNIZEAZA DATE DESPRE

- EVOLUTIA IN TIMP PE VERTICALA A PELICULEI DE POLUANT: dispersie, evaporare, emulsionare**
- MODIFICAREA IN TIMP A CARACTERISTICILOR PELICULEI DE POLUANT: densitate vascozitate benzene**

DATE DE INTRARE

TIP SI CANTITATE DE POLUANT DEVERSAT

CONDITII HIDRO METEO

MOMENTUL DEVERSARII

DATE REZULTATE

- DISPERSAT (%)
- EVAPORAT (%)
- EMULSIONAT (%)
- RAMAS LA SUPRAFATA(%)
- EVOLUTIA BENZENELOR (ppm)
- DENSITATE (kg/mc)
- VASCOZITATE (cSt)

SUNT PREZENTATE DOUA CAZURI

CAZ 1
CANTITATE DEVERSATA
5000mc
VANT- 1m/s ,VAL-0,3m
TEMPERATURA +7° C

CAZ 2

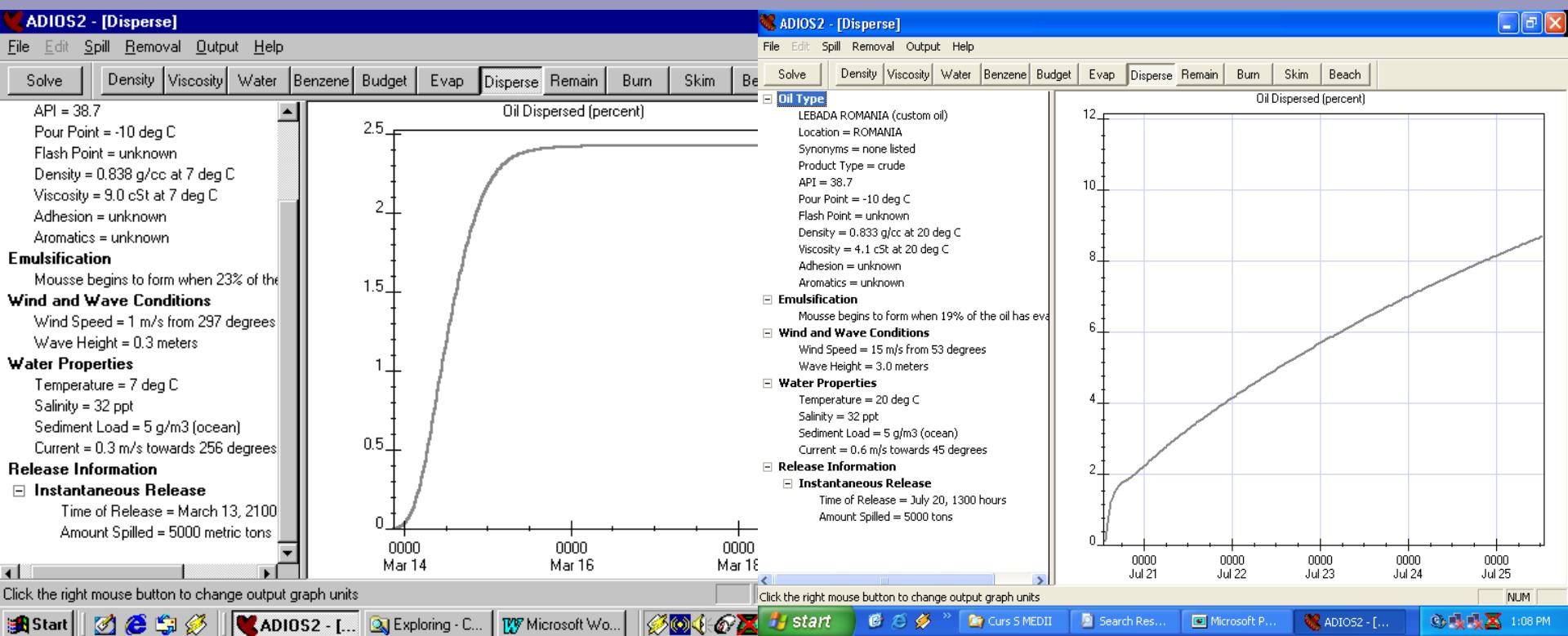
CANTITATE DEVERSATA

5000mc

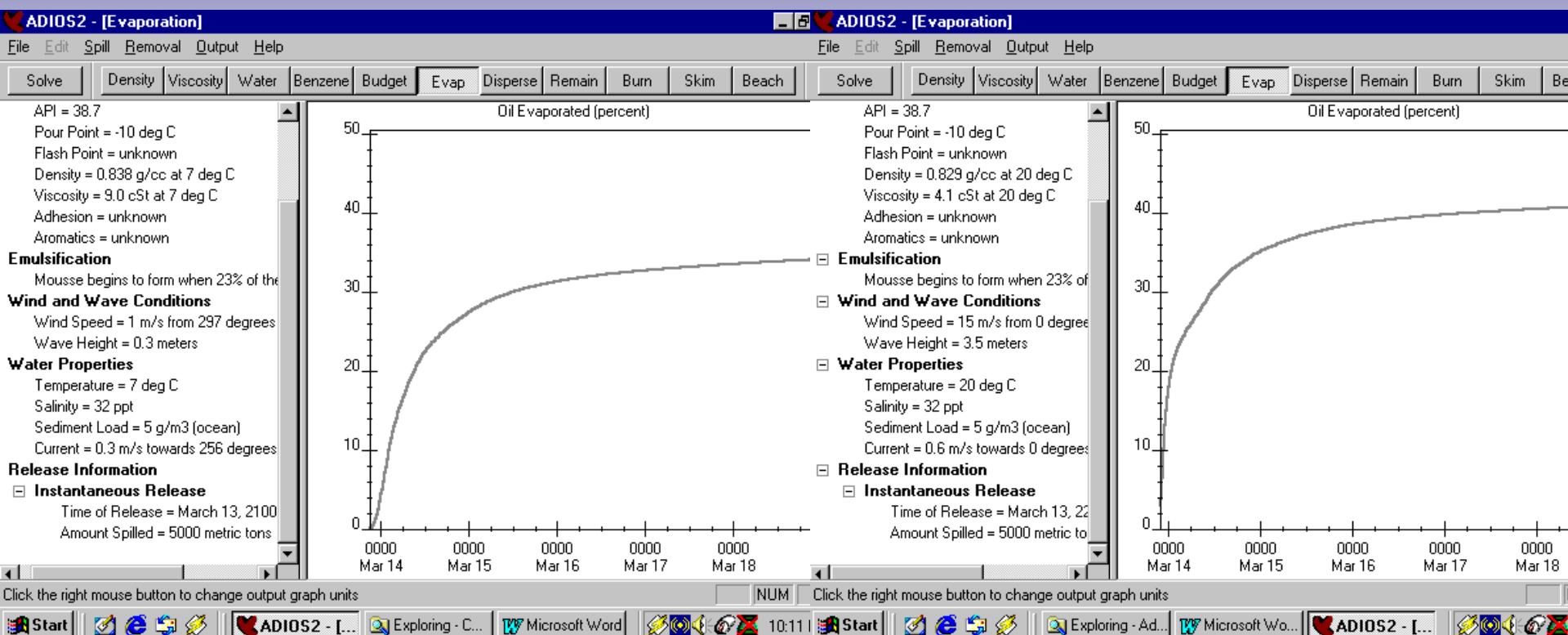
VANT- 15 m/s ,VAL-3,5 m

TEMPERATURA +20° C

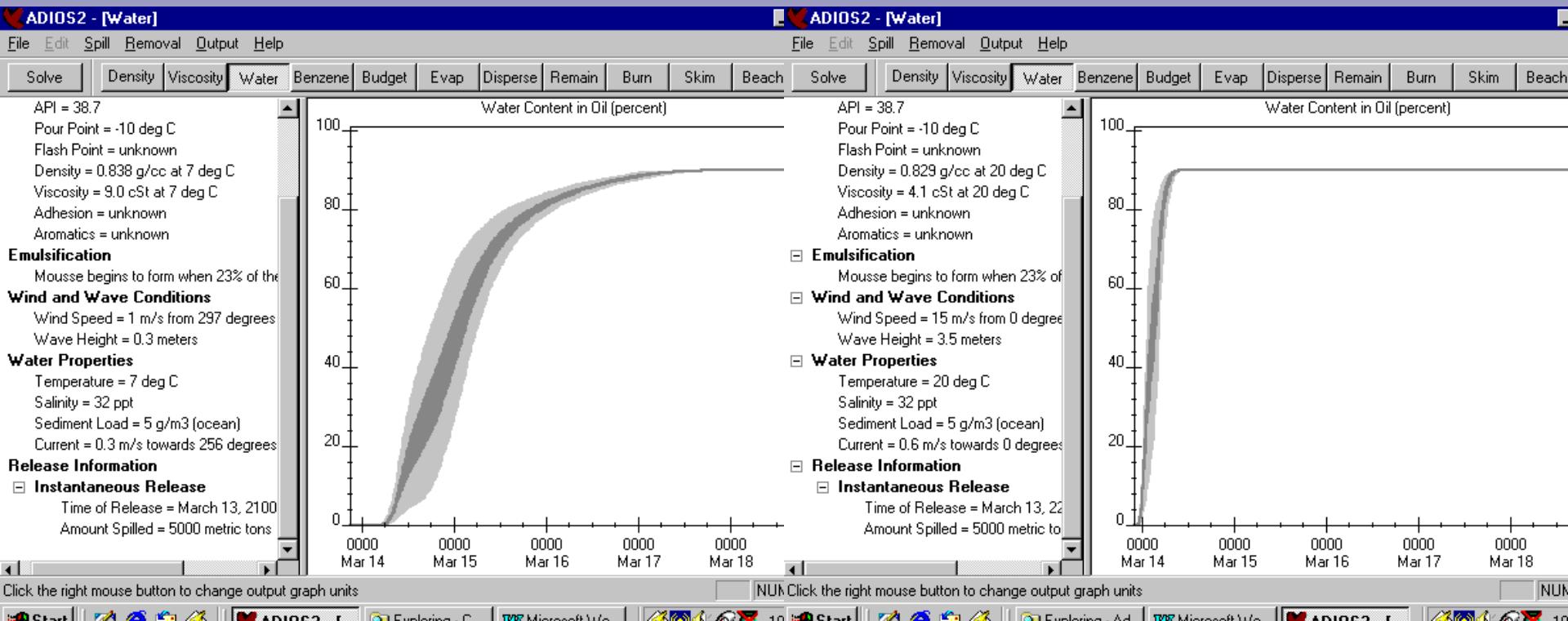
CANTITATE DISPERSATA



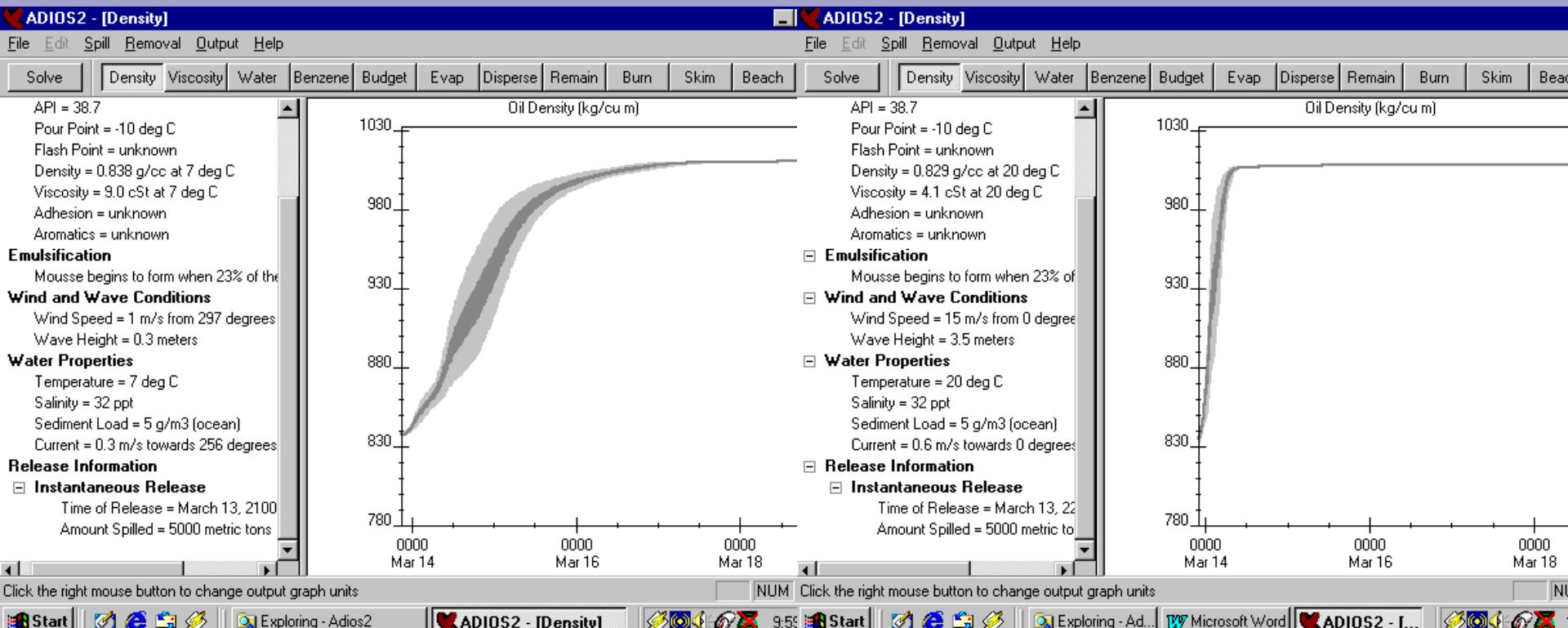
CANTITATE EVAPORATA



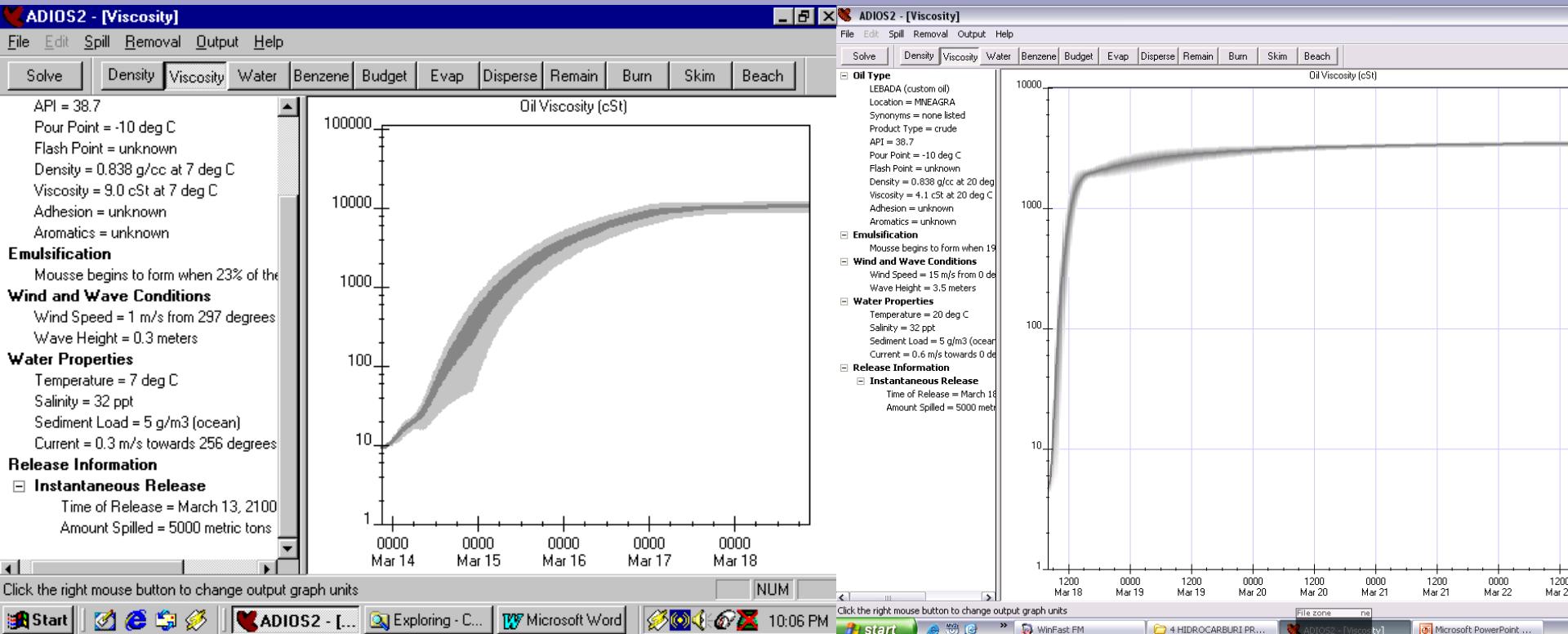
EMULSIONARE



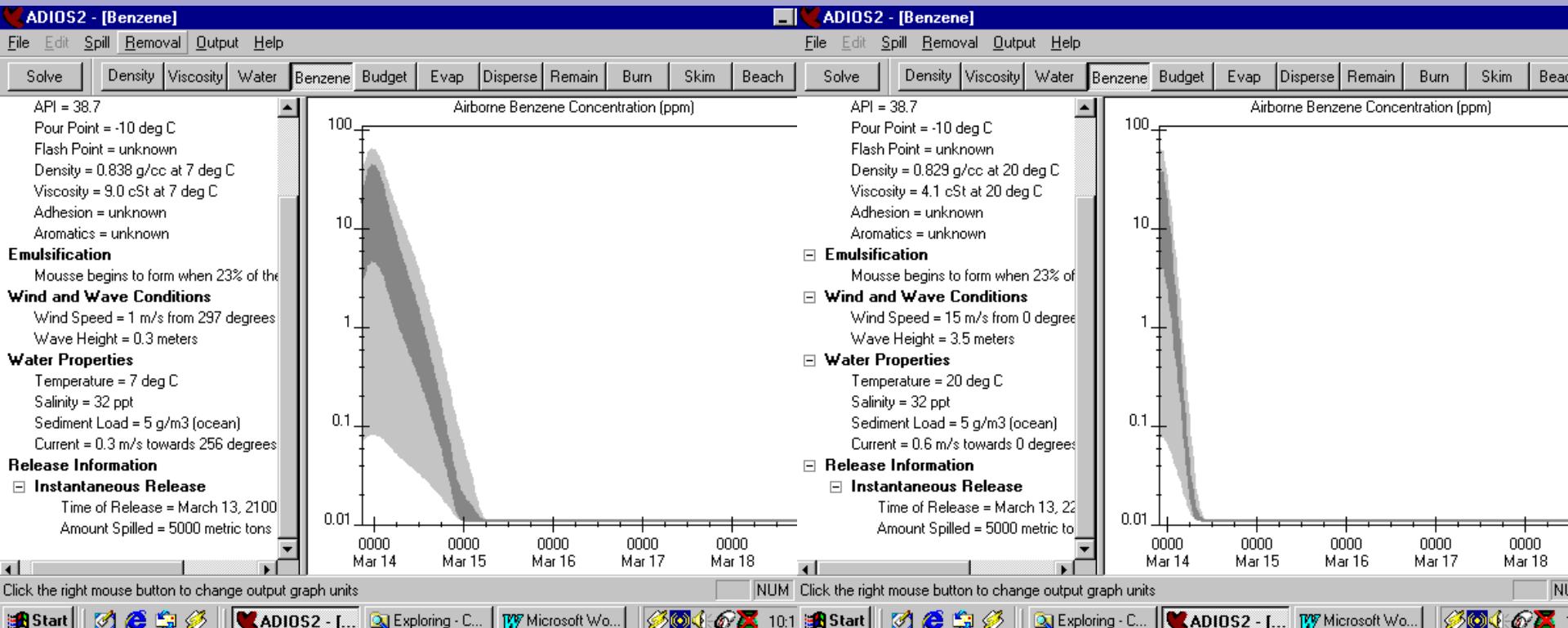
EVALUAREA DENSITATII



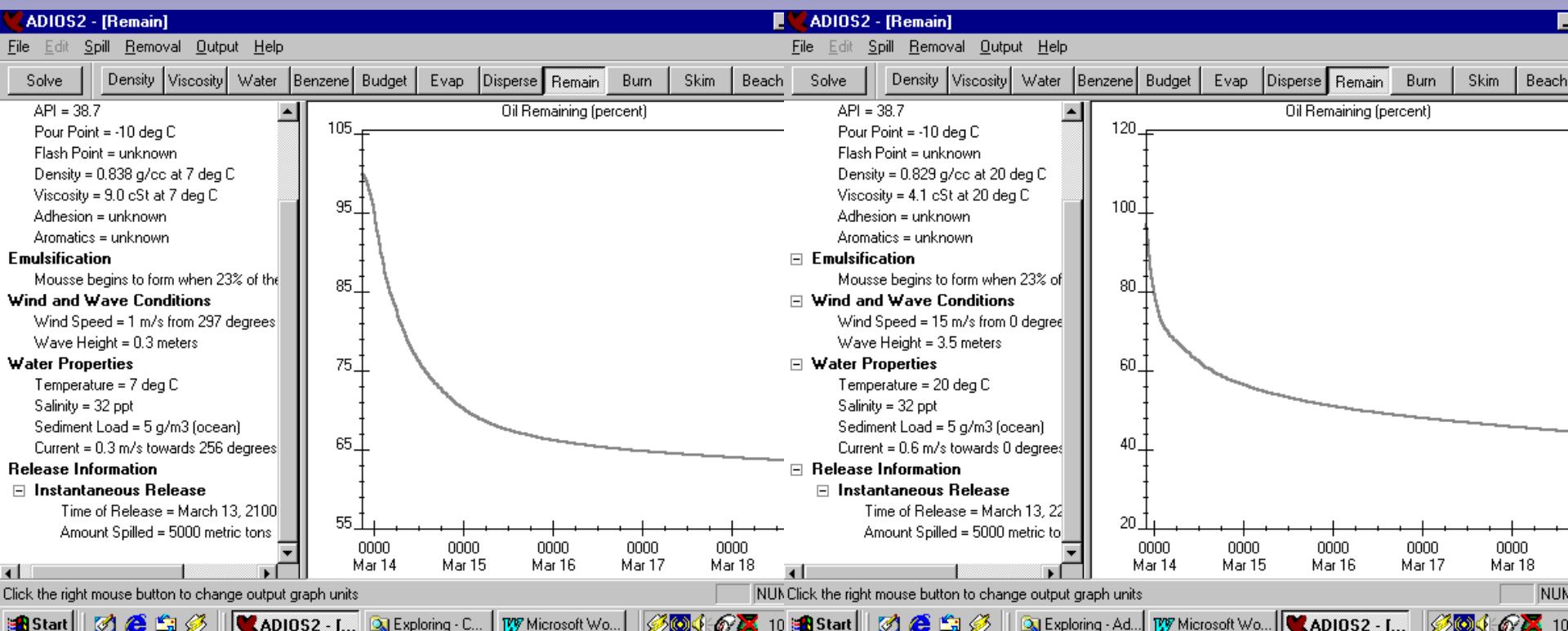
EVALUAREA VASCOZITATII



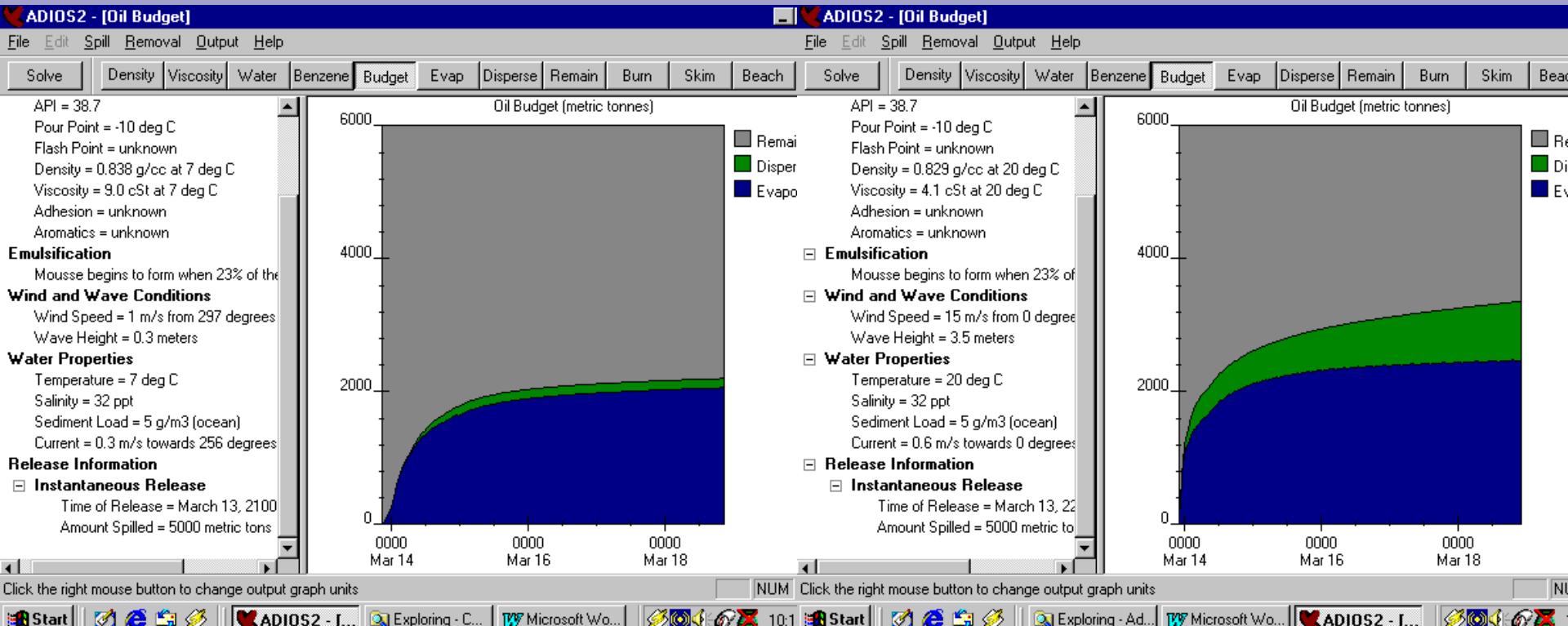
BENZENE



RAMAS LA SUPRAFATA



BUGETUL



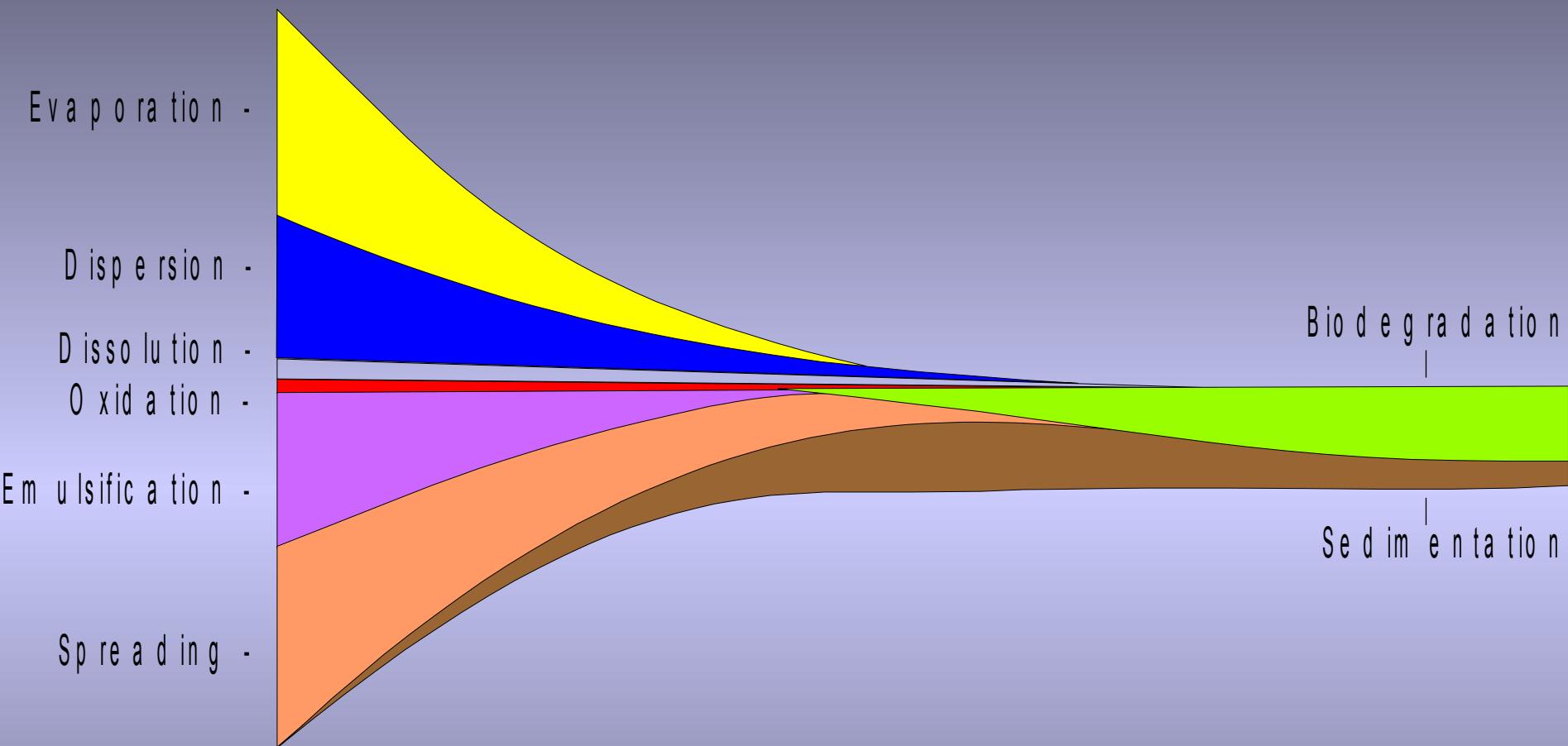
Hour

Day

Week

Month

Year



**Evolutia / transformarile suferite in timp de o
pelicula de titei deversata in mediul acvatic**

EVOLUTIA POLUANTULUI PE ORIZONTALA IN MEDIUL ACVATIC

Consta in:

**RASPANDIREA GRAVITATIONALA
DEPLASAREA PE SUPRAFATA APEI**

**FACTORI CARE INFLUENTEAZA
EVOLUTIA PE ORIZONTALA**

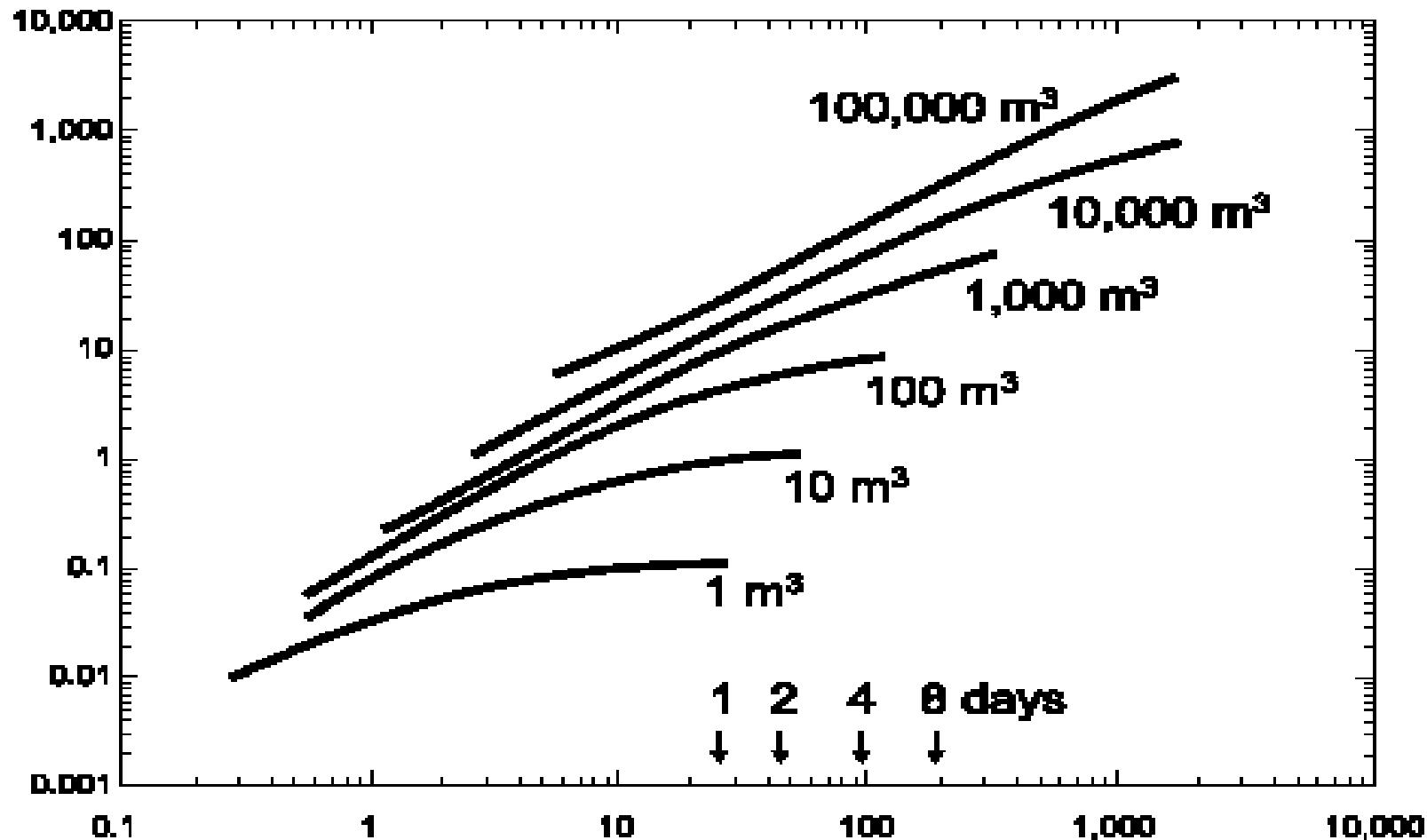
**FORTE GRAVITATIONALE
TENSIUNI SUPERFICIALE
CONDITII HIDRO-METEO
VASCOZITATEA**

Se consideră un mediu linistit fără vant și fără curenti de suprafață

	Timpul de la deversare	5t	50t	500t
Suprafata infestată kmp	1h	0,006	0,016	0,076
	2h	0,016	0,023	0,107
	5h	0,065	0,065	0,169
	10h	0,183	0,183	0,24
	24h		0,518	0,68
	48h			1,93
	72			3,54
	96			5,45
	500h			64,8
Grosime peliculă mm	1h	0,980	3,6	7,5
	2h	0,348	2,5	5,3
	5h	0,088	0,9	3,4
	10h	0,031	0,3	2,4
	24h		0,1	0,84
	48h			0,30
	72			0,16
	96			0,105
	500h		48	0,009

Aria ocupata, in timp, in functie de cantitatea de poluant deversata

A
r
i
a
in
km²



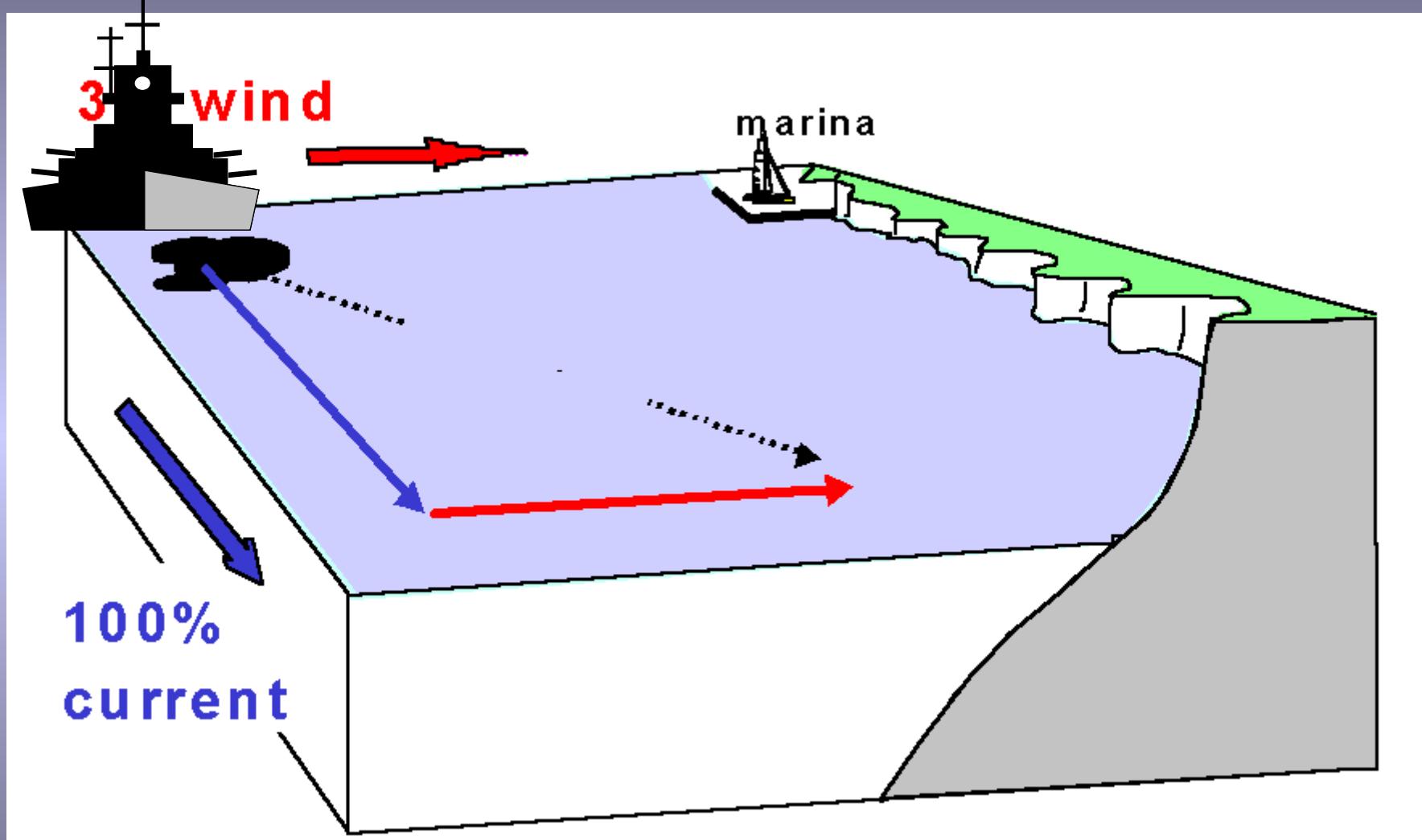
Timpul scurs din momentul initial al deversarii in ore

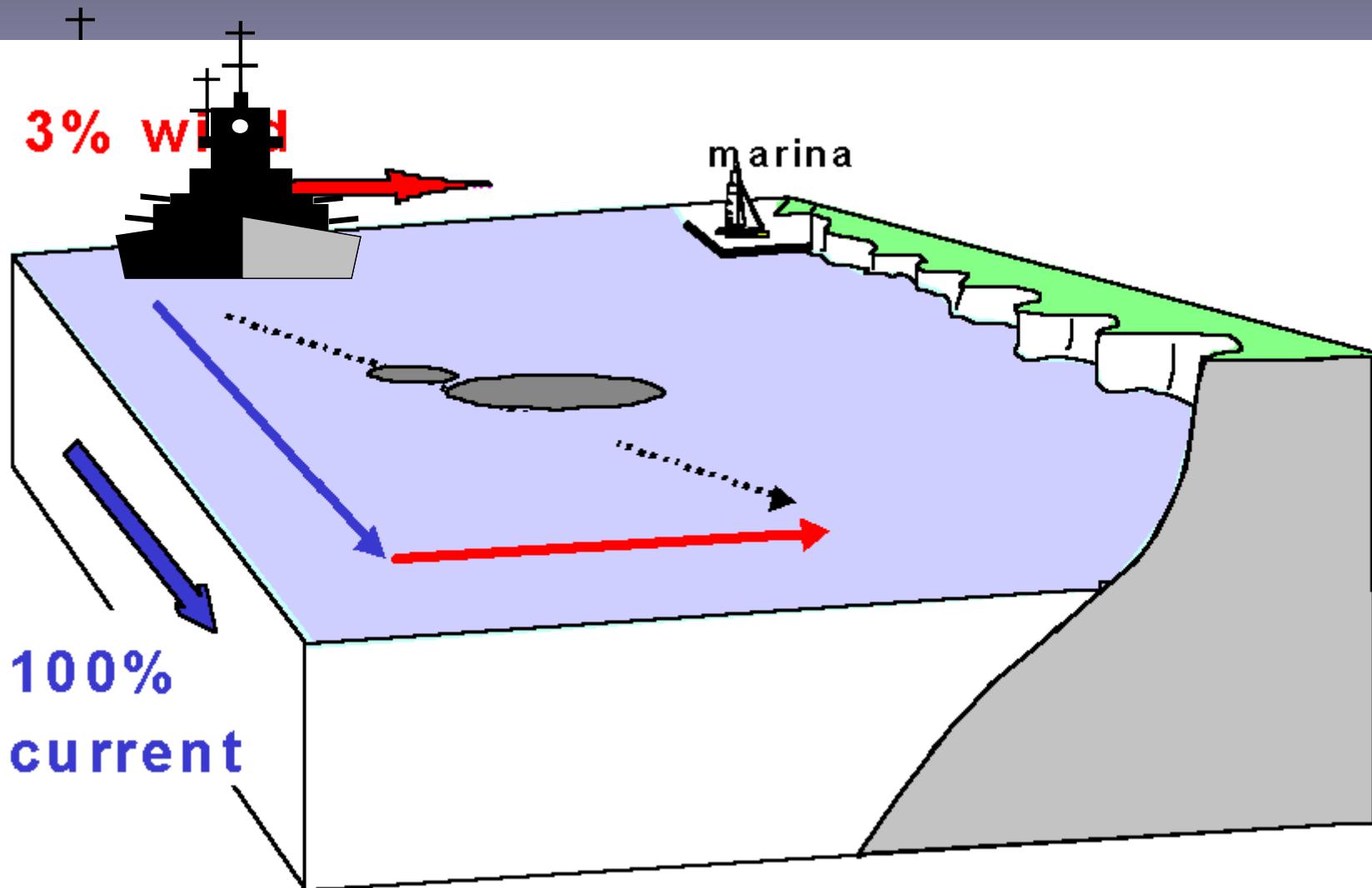
DEPLASAREA PE SUPRAFATA APEI

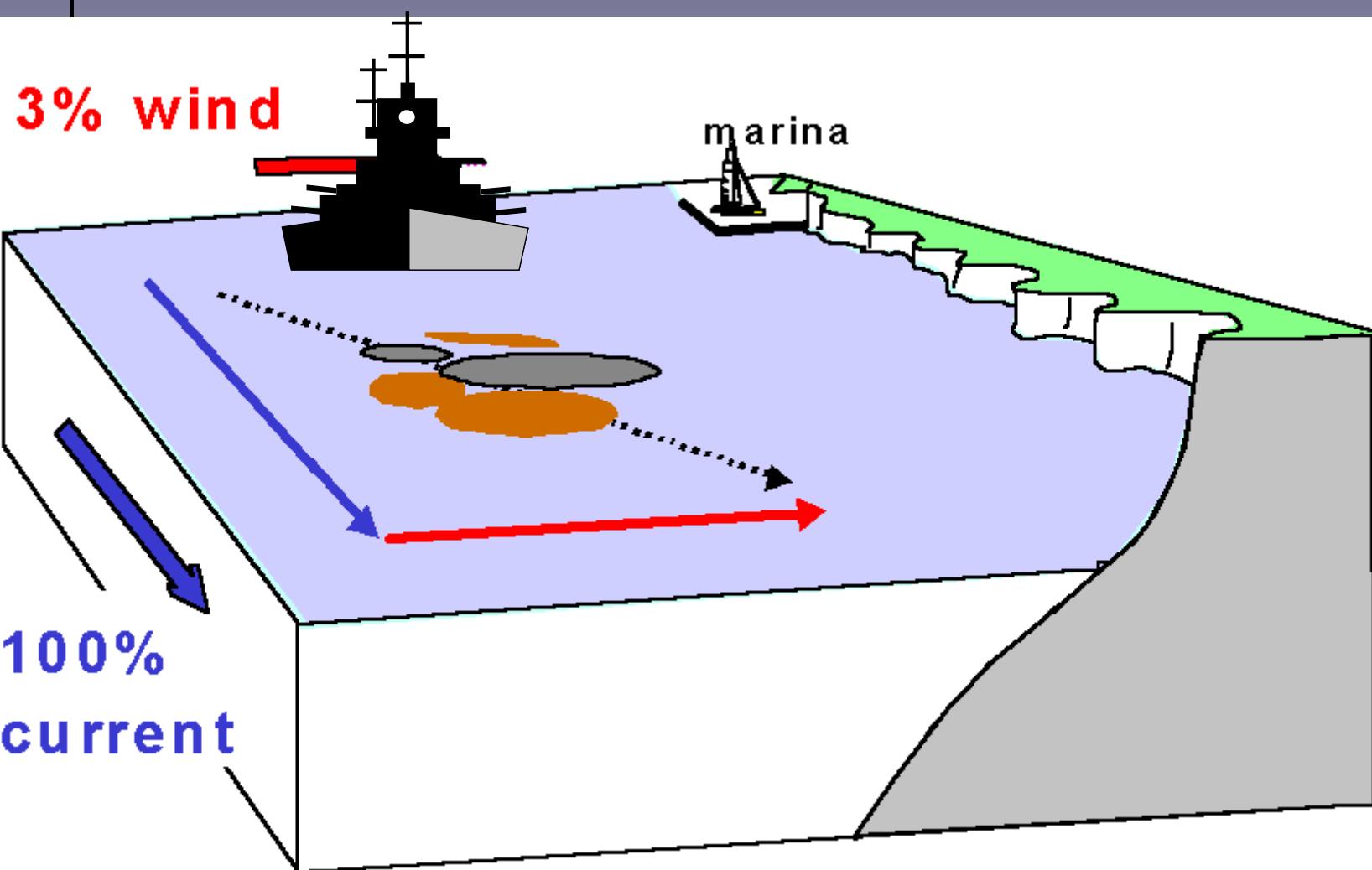
**VECTORUL DEPLASARII PELICULEI DE
POLUANT REZULTA DIN INSUMAREA
CELOR DOI VECTORI:**

**VECTORUL - CURENTULUI DE SUPRAFATA si
3% din VECTORUL VINT**

$$V_p = V_c + 3\% V_v$$





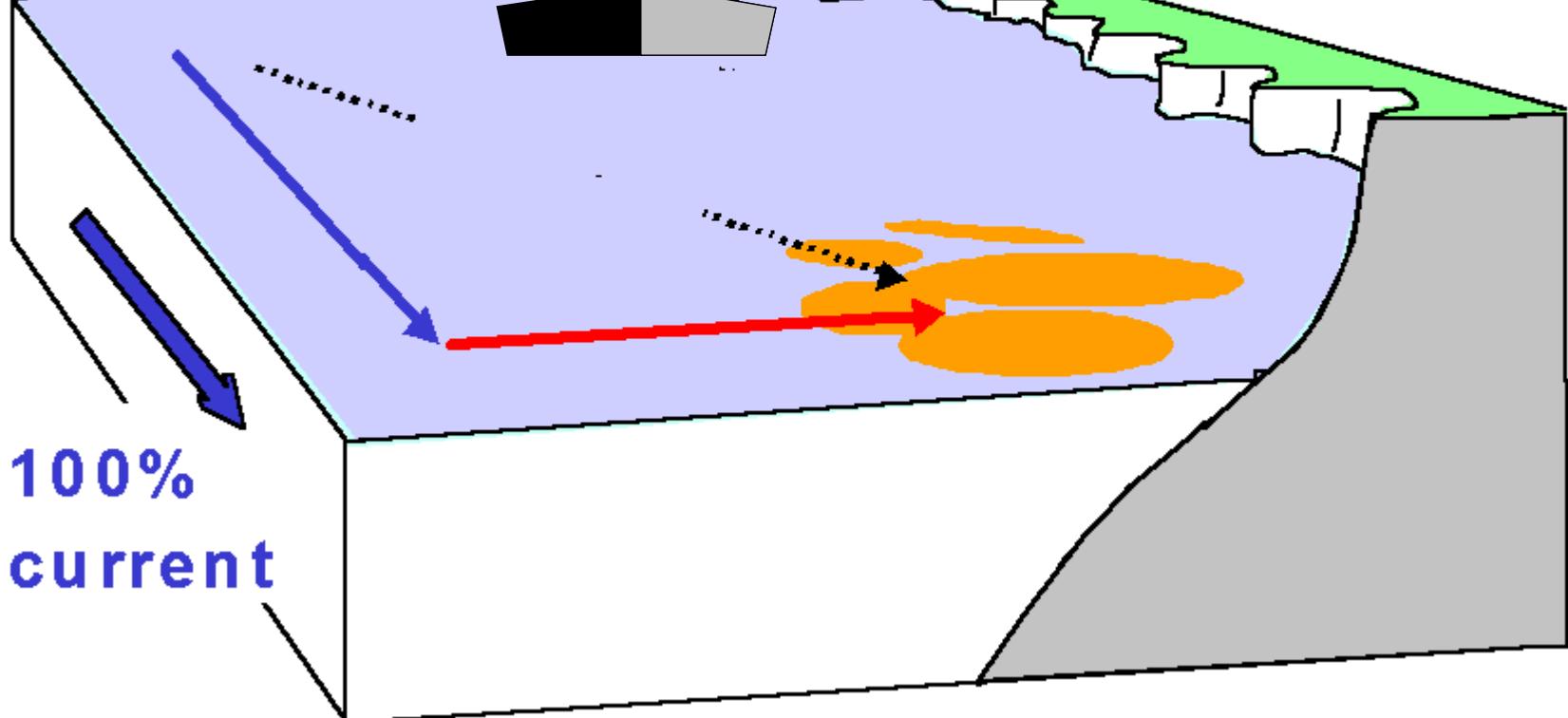


#

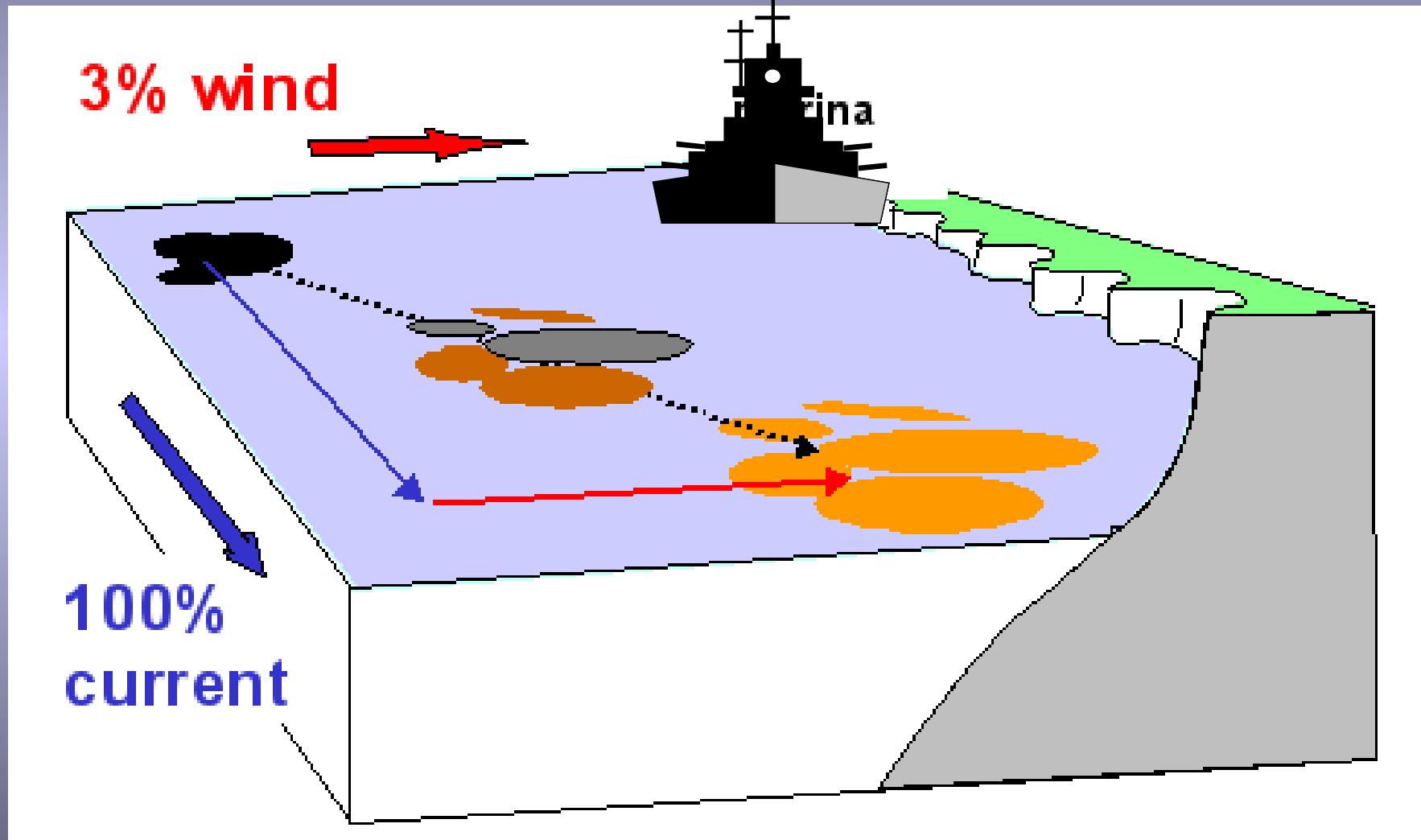
3% wind



marina



DEPLASAREA PE APA A POLUANTULUI

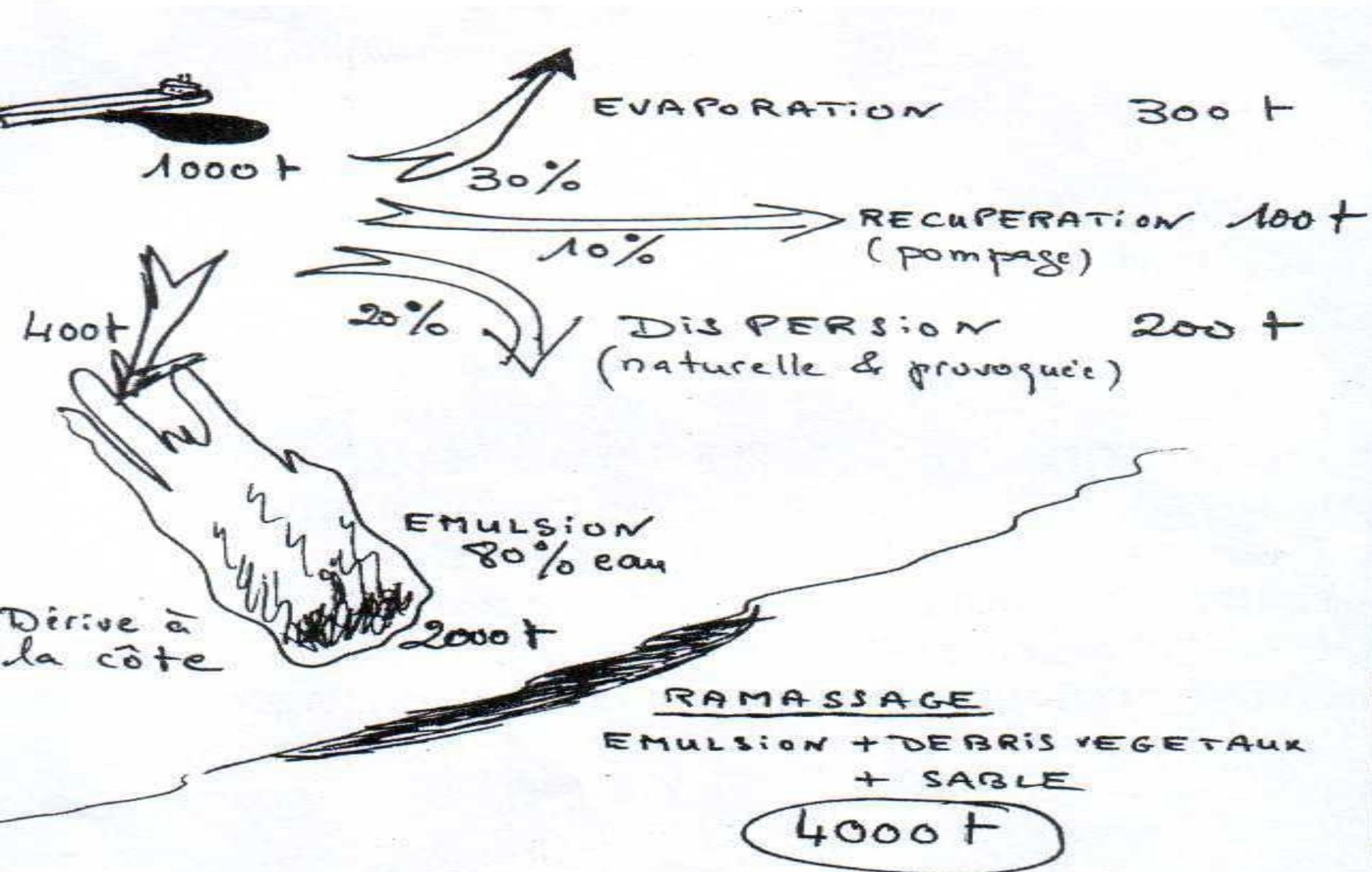


Evolutia volumului unei pete de poluant deversata pe apa

Deversarea unei cantitati de 1000t poluant in mediul acvatic poate produce pe termen lung 4000t material poluat

se considera urmatoarele:

Evaluarea volumului de poluant in deplasarea spre un tarm nisipos



SOFT PENTRU MODELAREA DEPLASARII POLUANTULUI IN MEDIUL MARIN (GNOME)

DATE DE INTRARE

- TIP SI CANTITATE DE POLUANT DEVERSAT
- CONDITII HIDRO-METEO
- LOCATIA

DATE OBTINUTE

- VECTORUL DEPLASARII PELICULEI
- SUPRAFATA PELICULEI
- FRONTUL DEPLASARII
- LOCALIZAREA PELICULEI LA UN MOMENT DAT
- ESTIMAREA TRASEULUI IN TIMP SI SPATIU

LOCATIE:44⁰35'N/29⁰41'E

DATA 21.09.2001 ORA 09 33 DEVERSAT

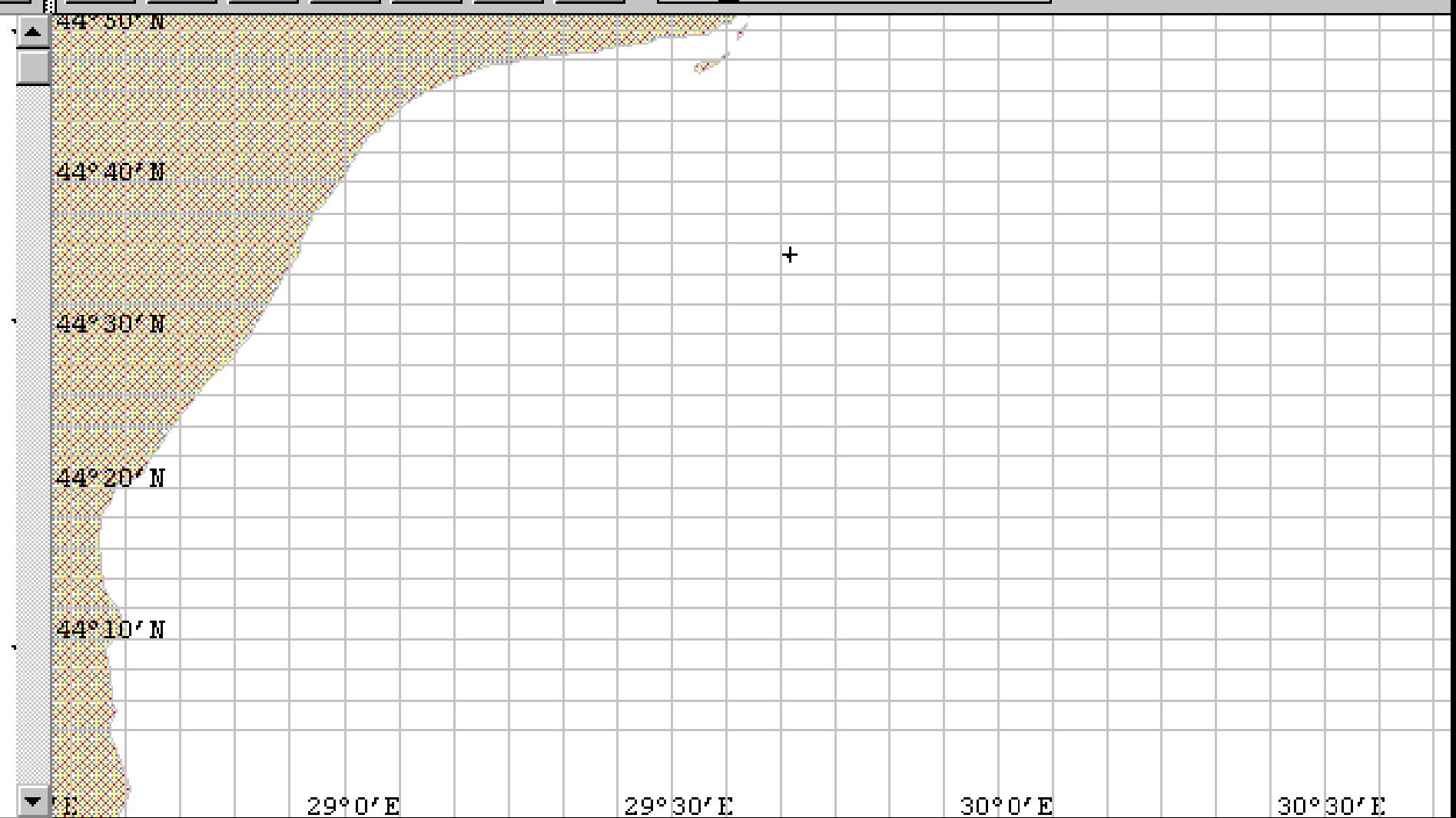
Cantitate: 5000mc

VINT = 10 m/s DIN W

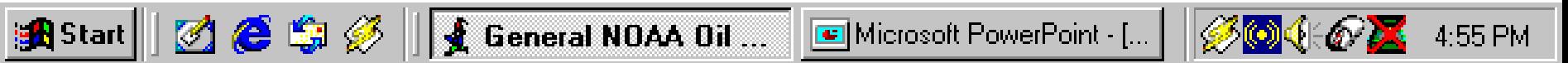
General NOAA Oil Modeling Environment - FANE-FIN7.loc



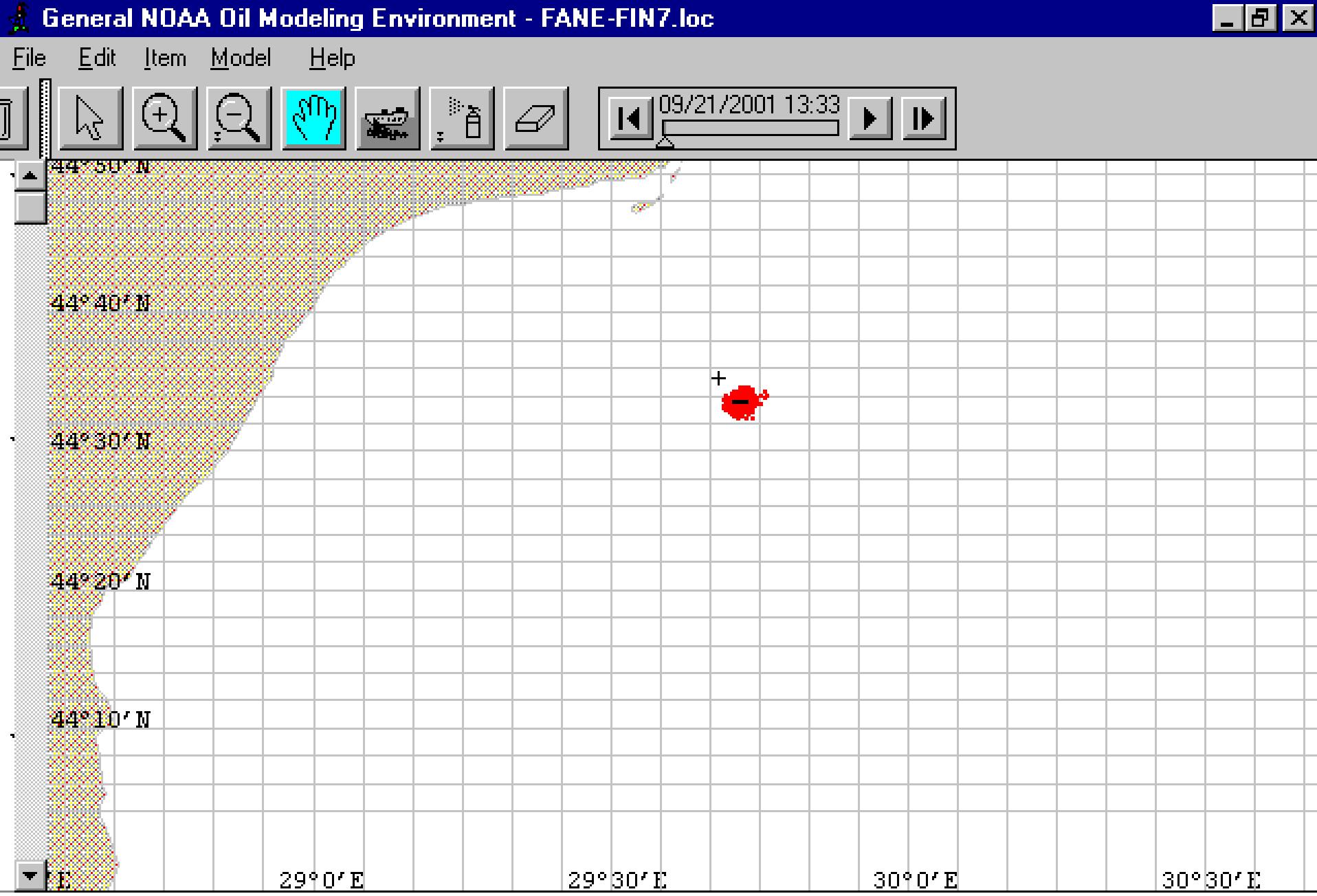
File Edit Item Model Help

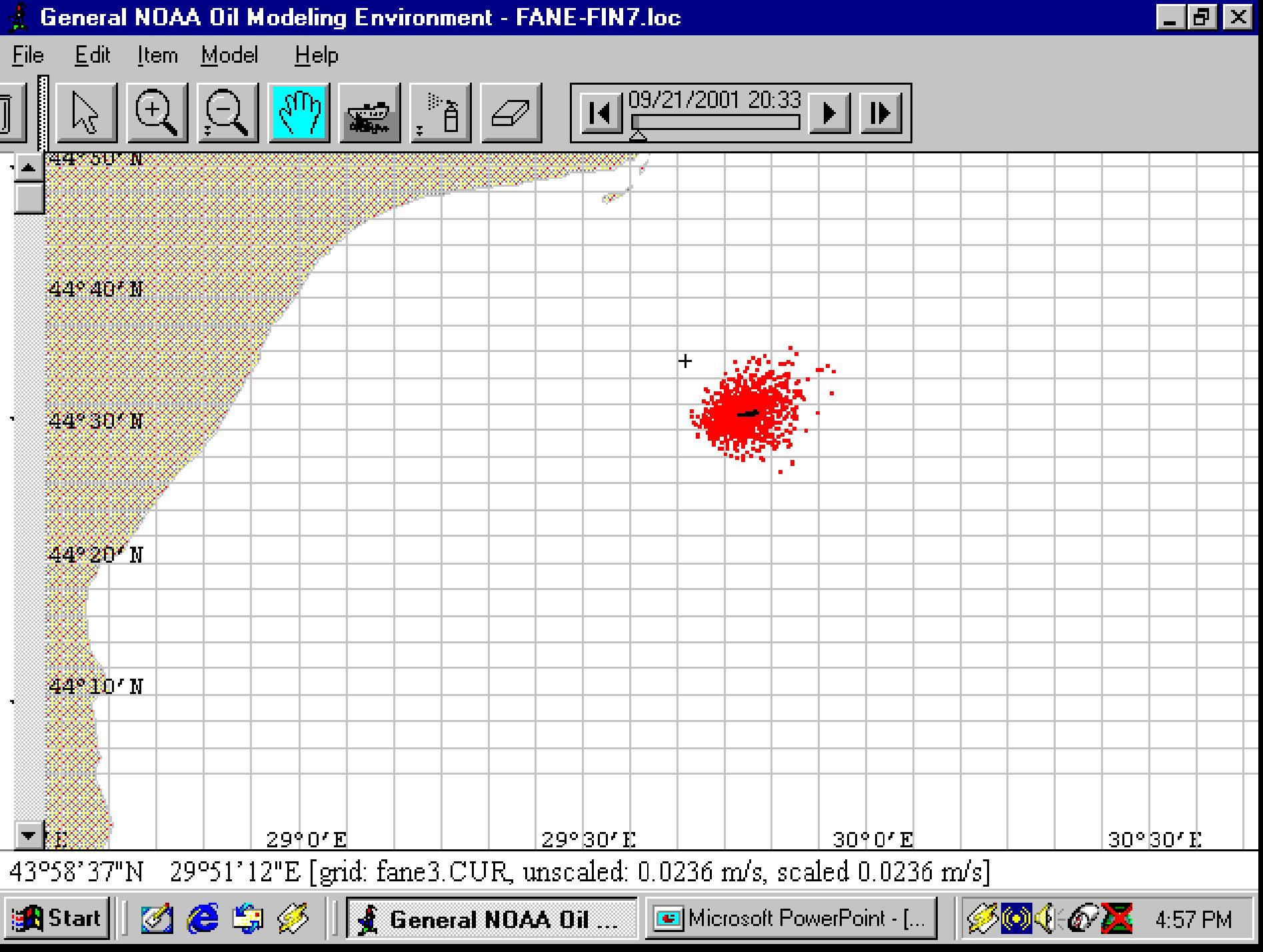


44°23'45"N 29°28'18"E [grid: fane3.CUR, unscaled: 0.1674 m/s, scaled 0.1674 m/s]



4:55 PM

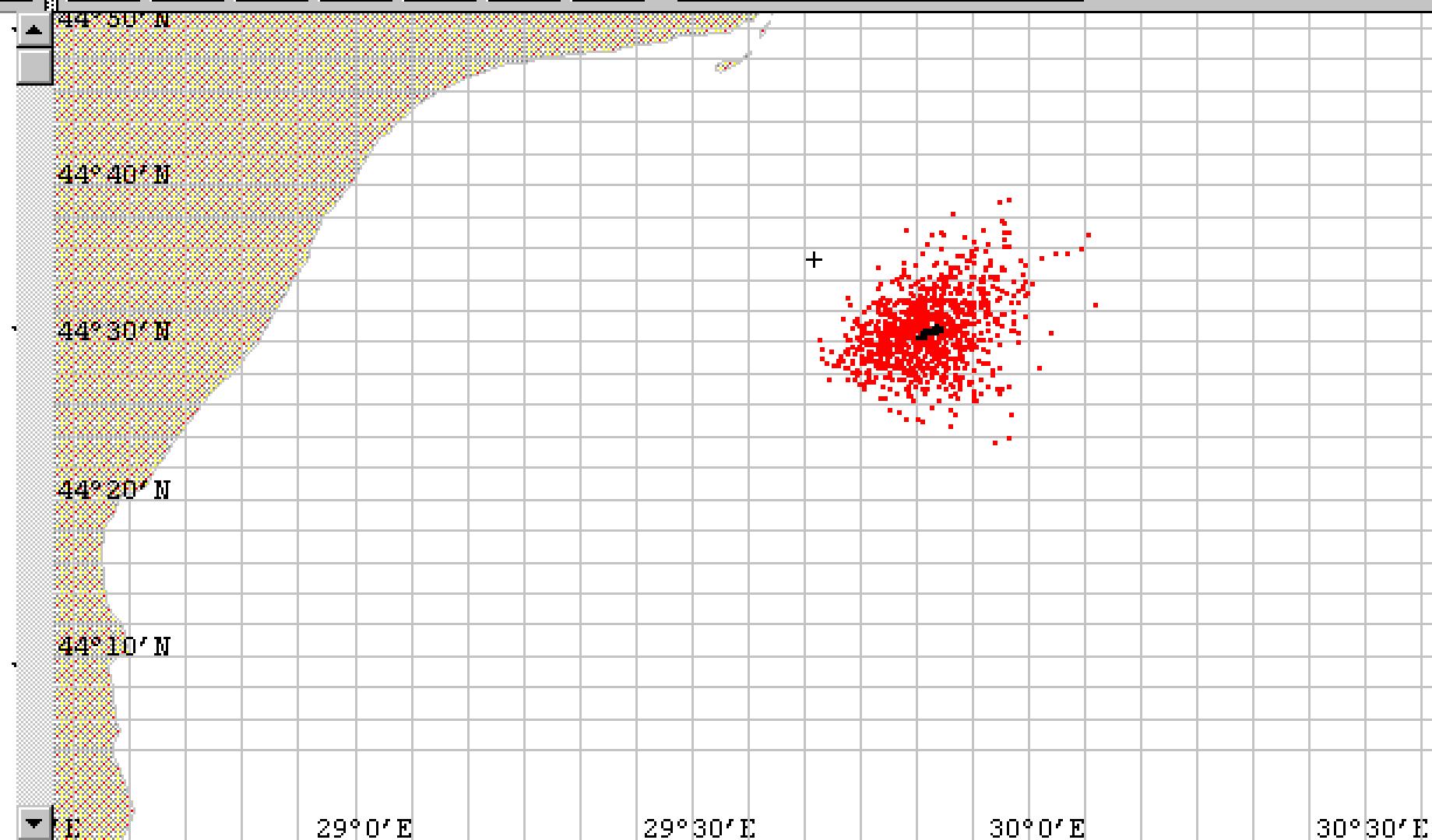


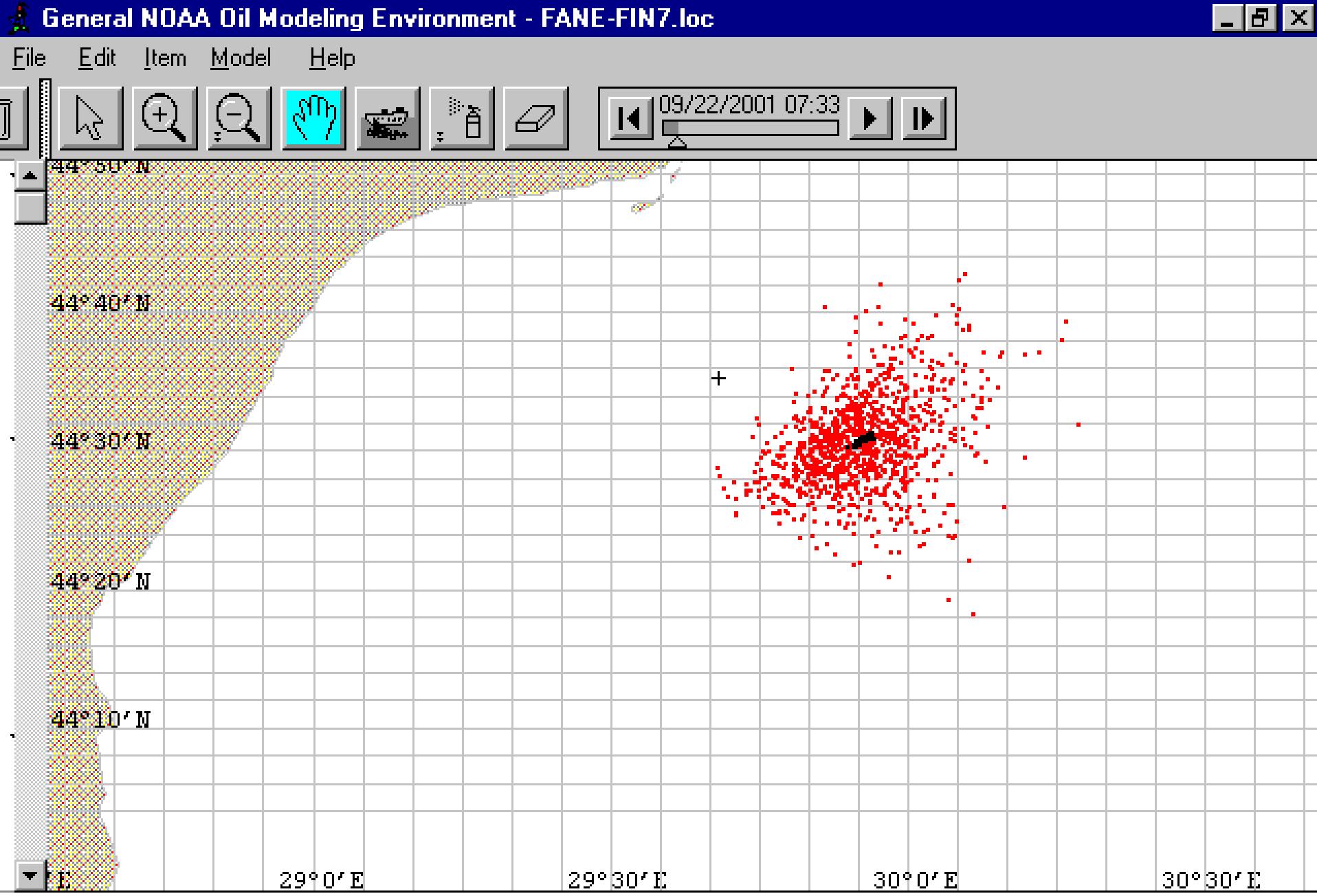


General NOAA Oil Modeling Environment - FANE-FIN7.loc



File Edit Item Model Help

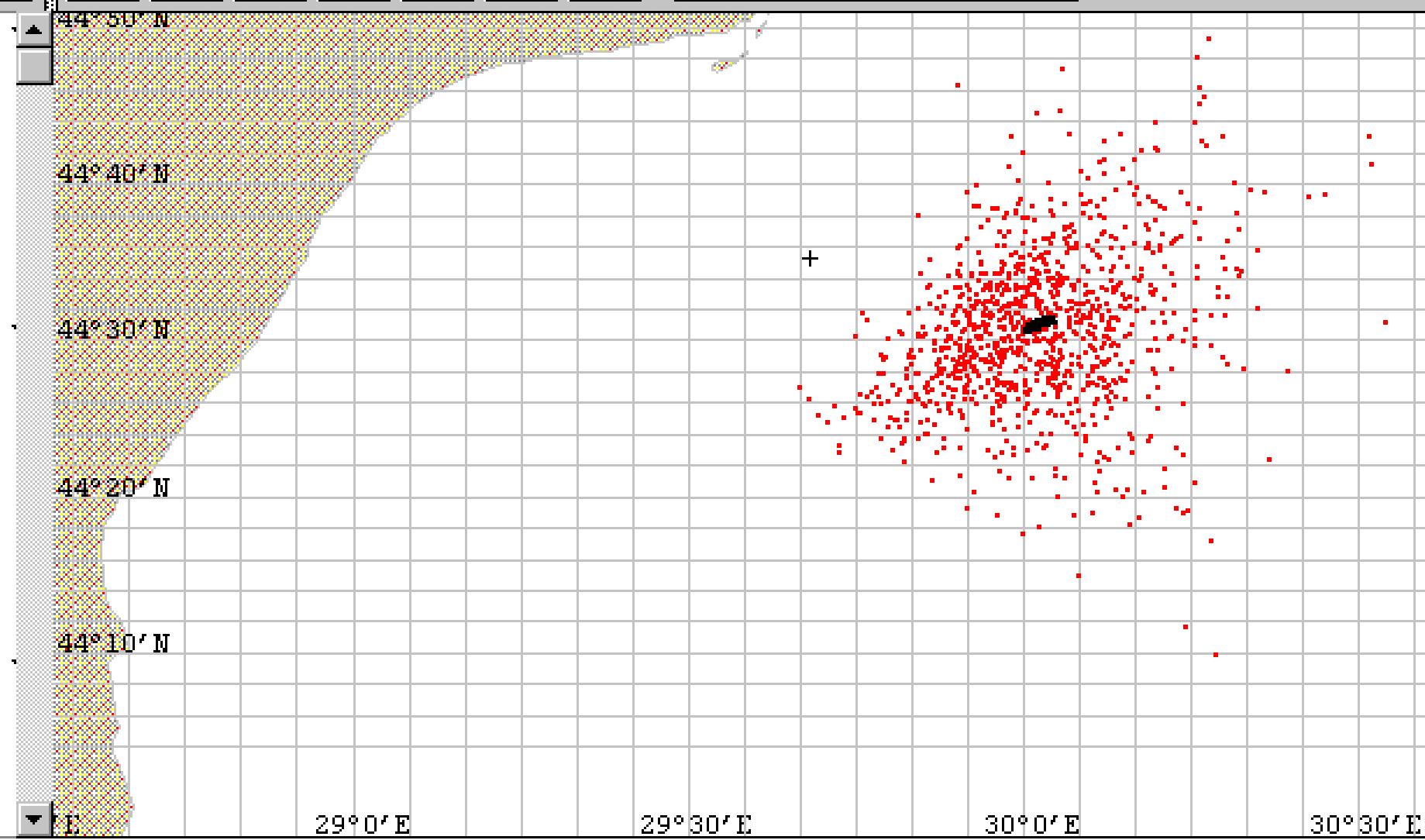




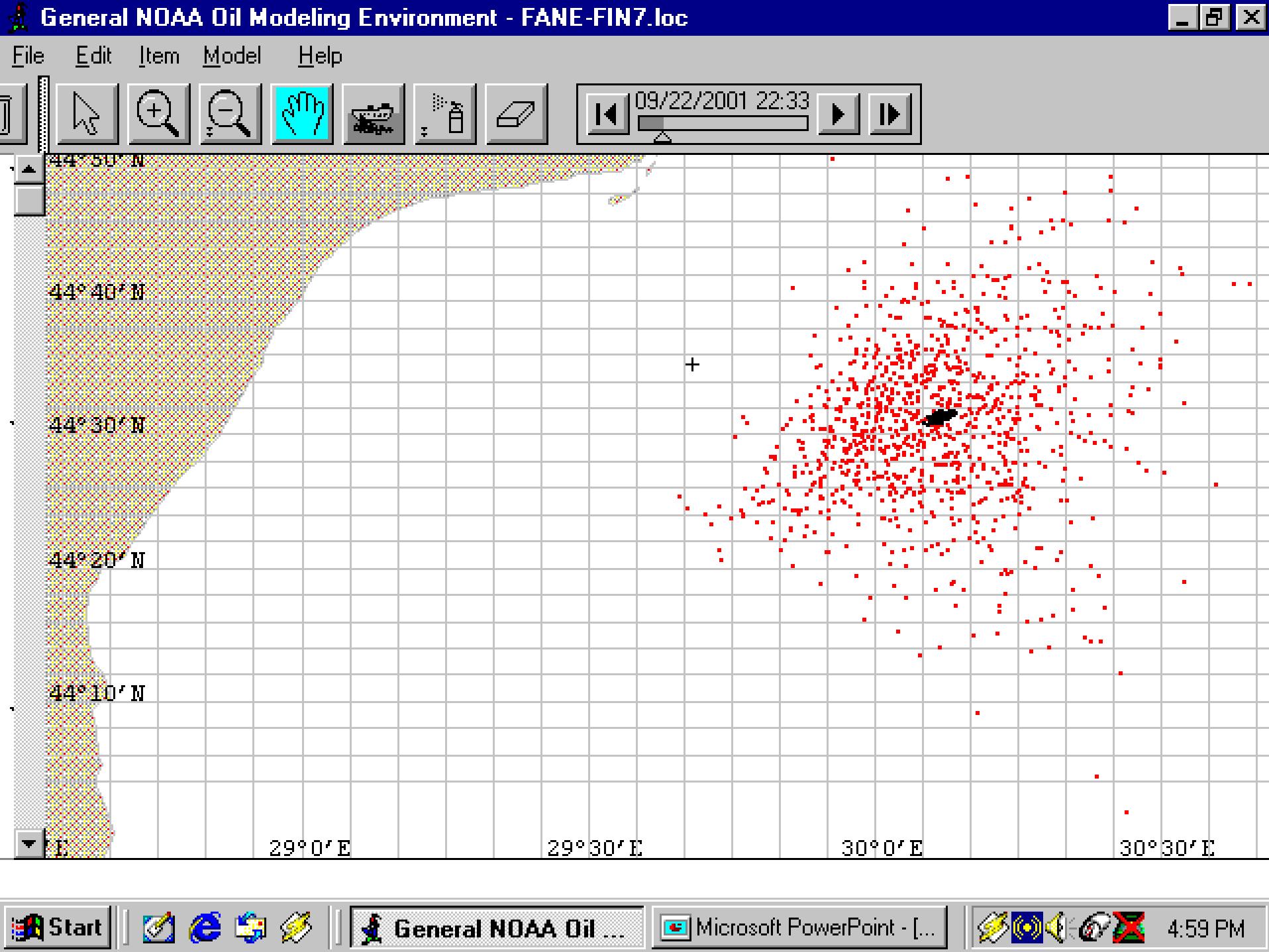
General NOAA Oil Modeling Environment - FANE-FIN7.loc



File Edit Item Model Help



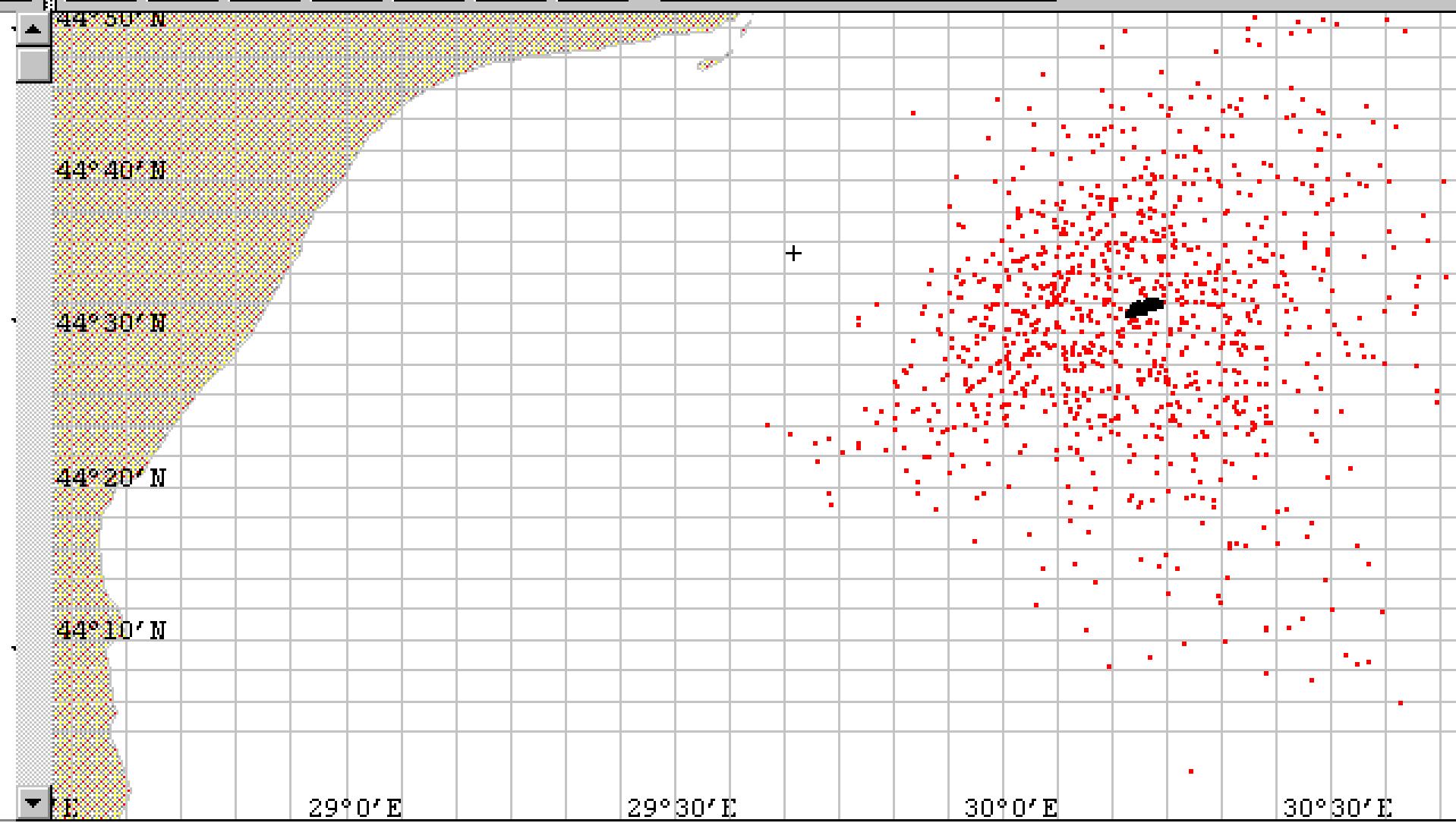
44°44'16"N 29°28'31"E [grid: fane3.CUR, unscaled: 0.3145 m/s, scaled 0.3145 m/s]



General NOAA Oil Modeling Environment - FANE-FIN7.loc



File Edit Item Model Help

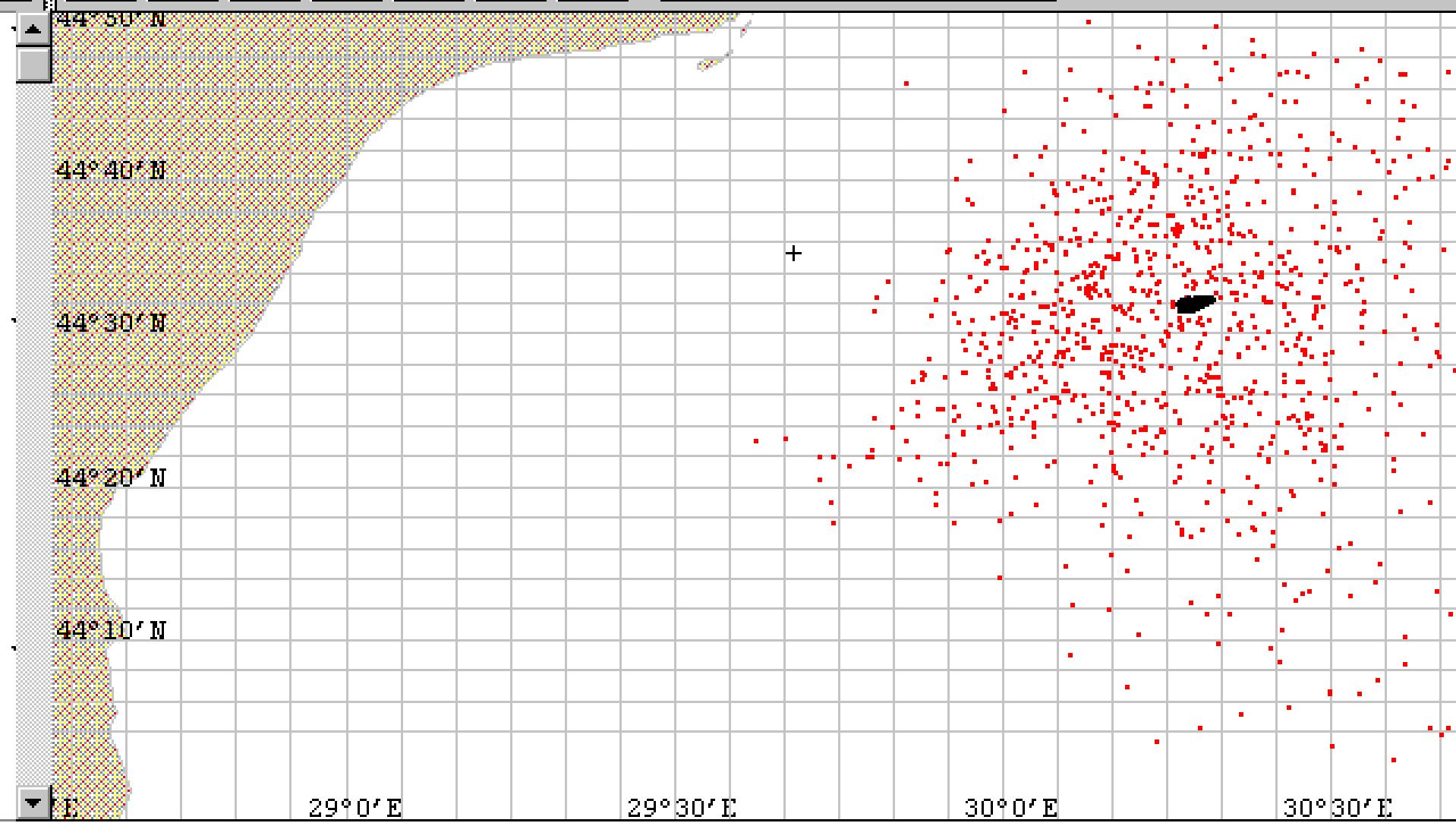


Reset model to start time.

General NOAA Oil Modeling Environment - FANE-FIN7.loc



File Edit Item Model Help

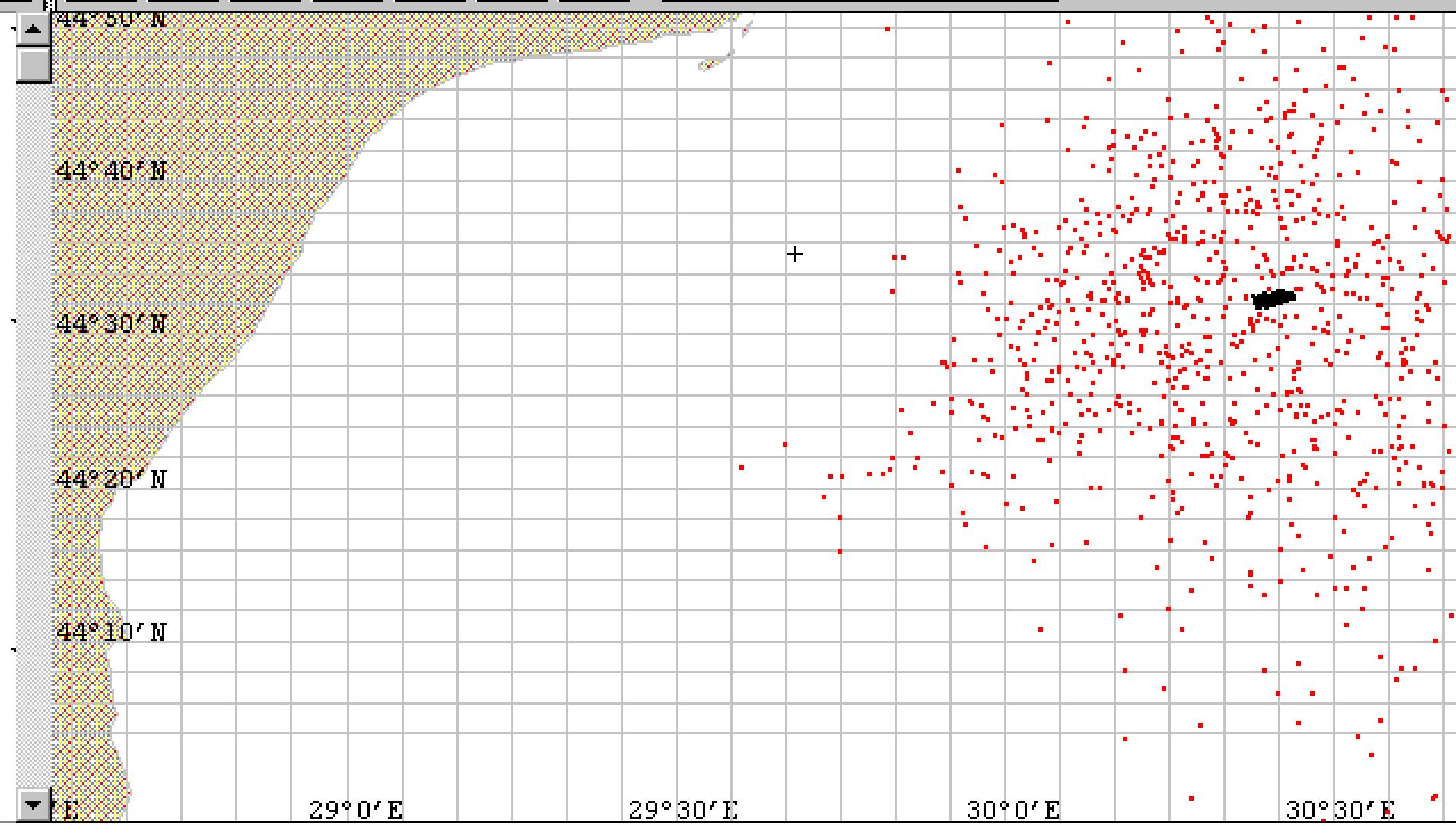


Reset model to start time.

General NOAA Oil Modeling Environment - FANE-FIN7.loc



File Edit Item Model Help



Reset model to start time.



General NOAA Oil ...

Microsoft PowerPoint - [...]

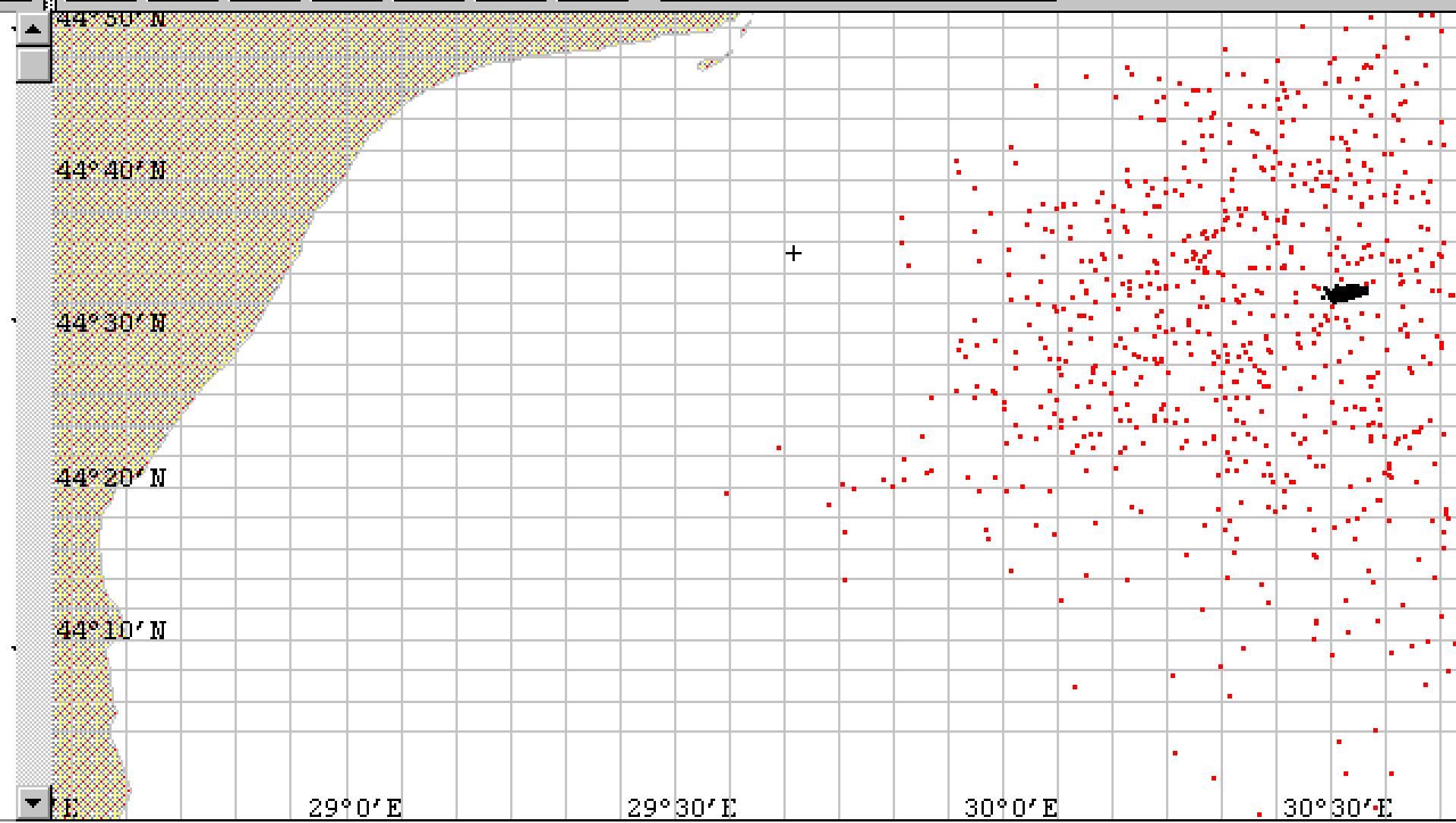


5:00 PM

General NOAA Oil Modeling Environment - FANE-FIN7.loc



File Edit Item Model Help

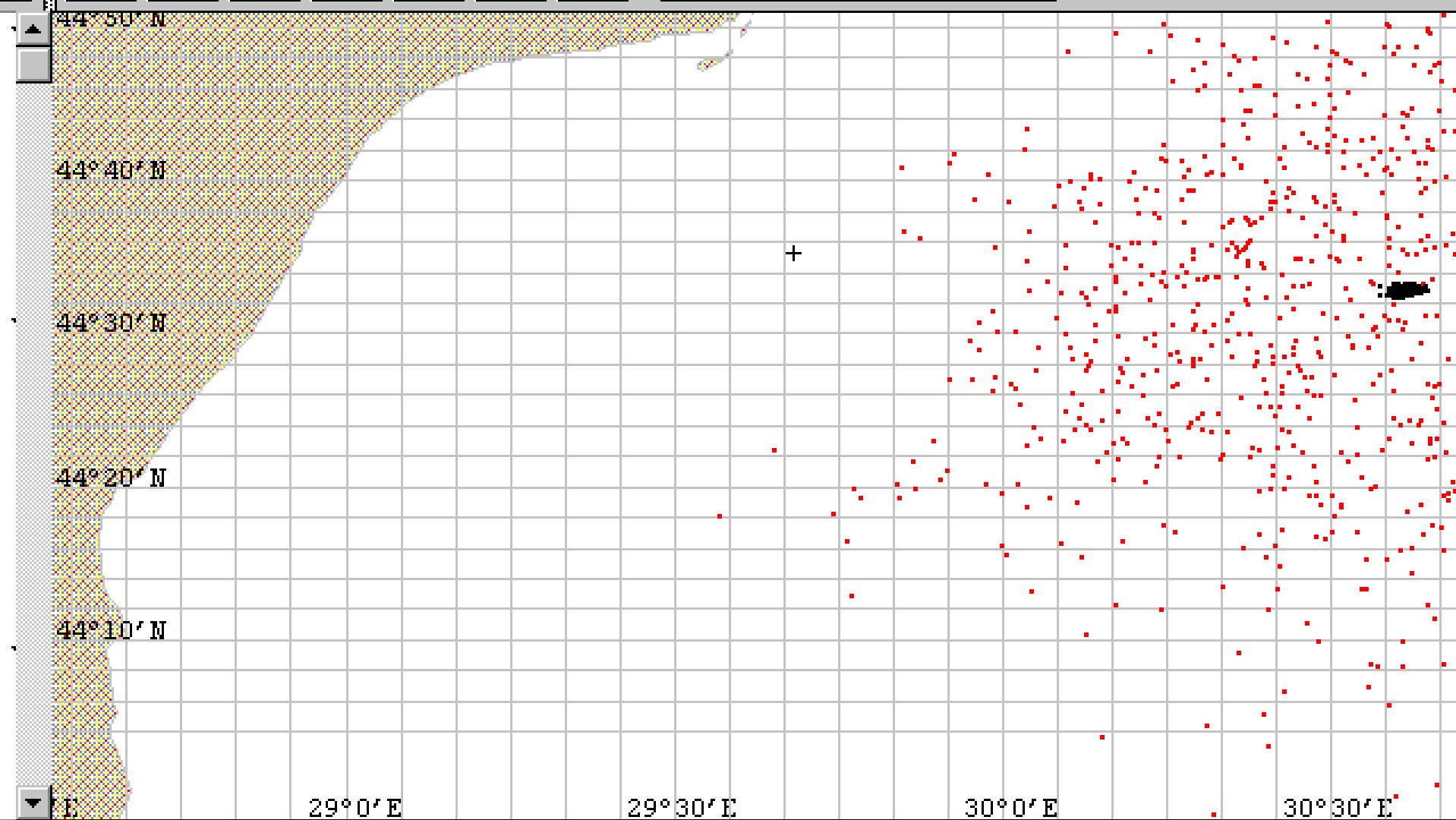


Reset model to start time.

General NOAA Oil Modeling Environment - FANE-FIN7.loc



File Edit Item Model Help



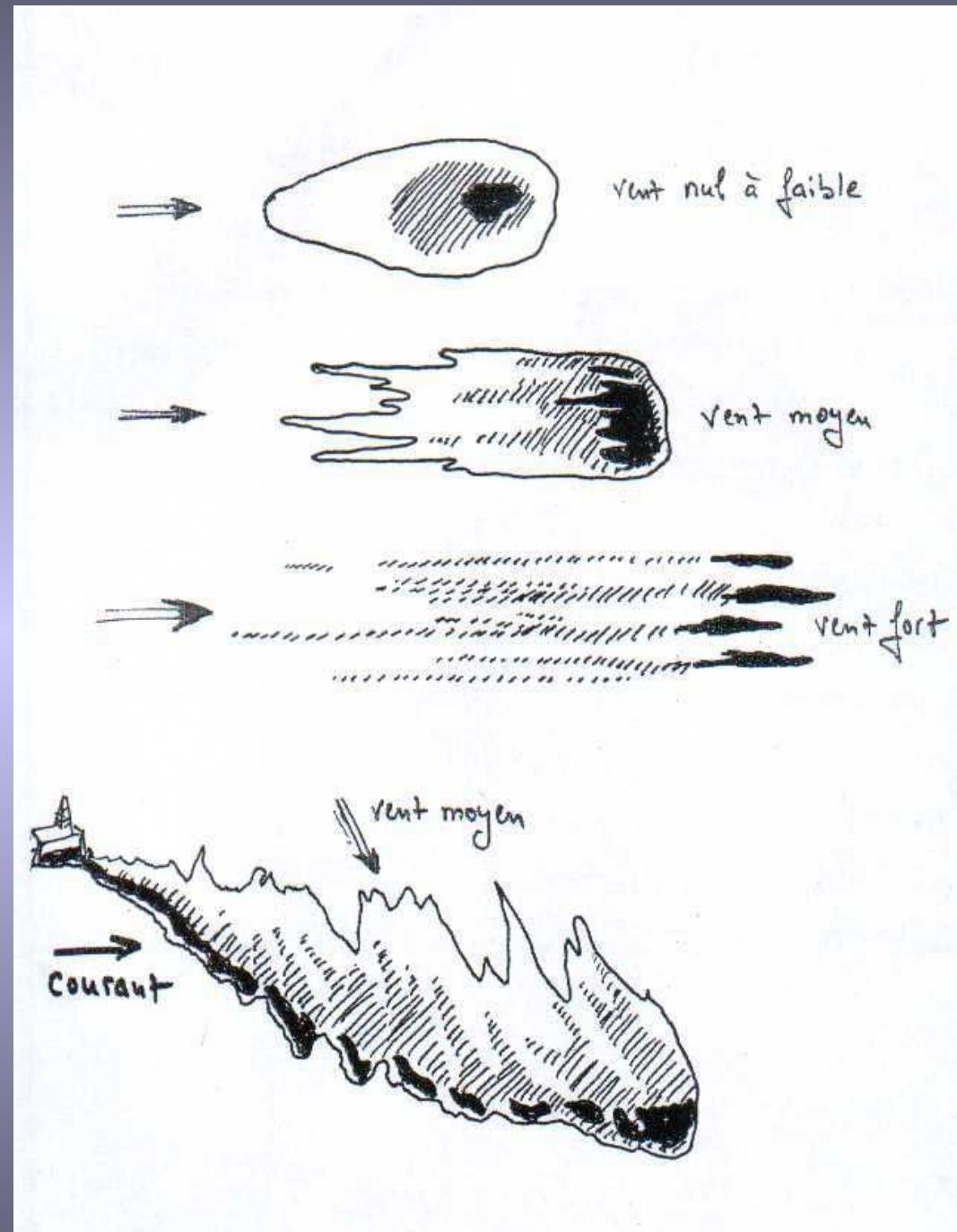
General NOAA Oil ...

Microsoft PowerPoint - [...]

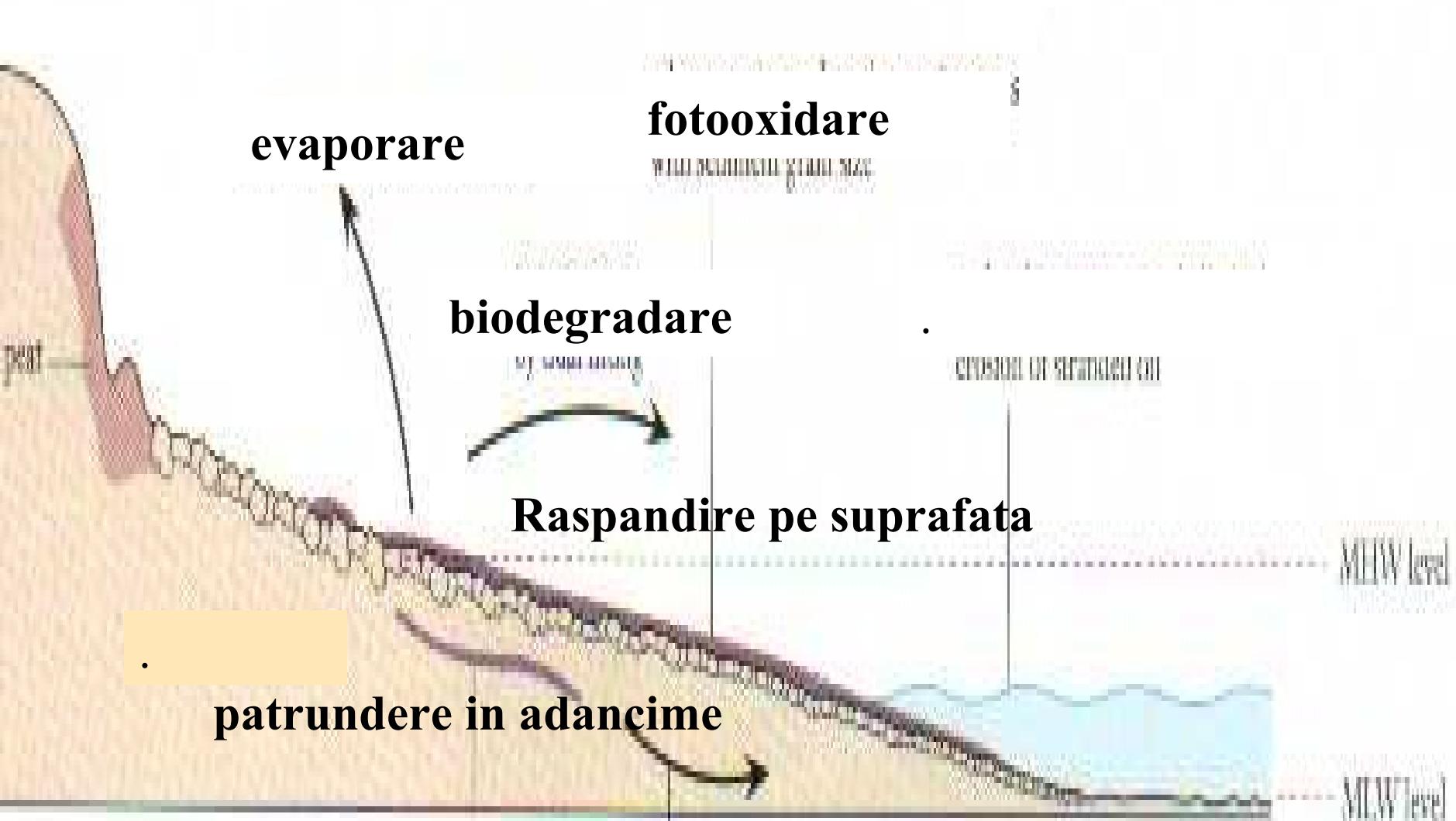


5:01 PM

In functie de viteza
vantului pelicula
este compacta
,alungita,sau
fragmentata in fasii.

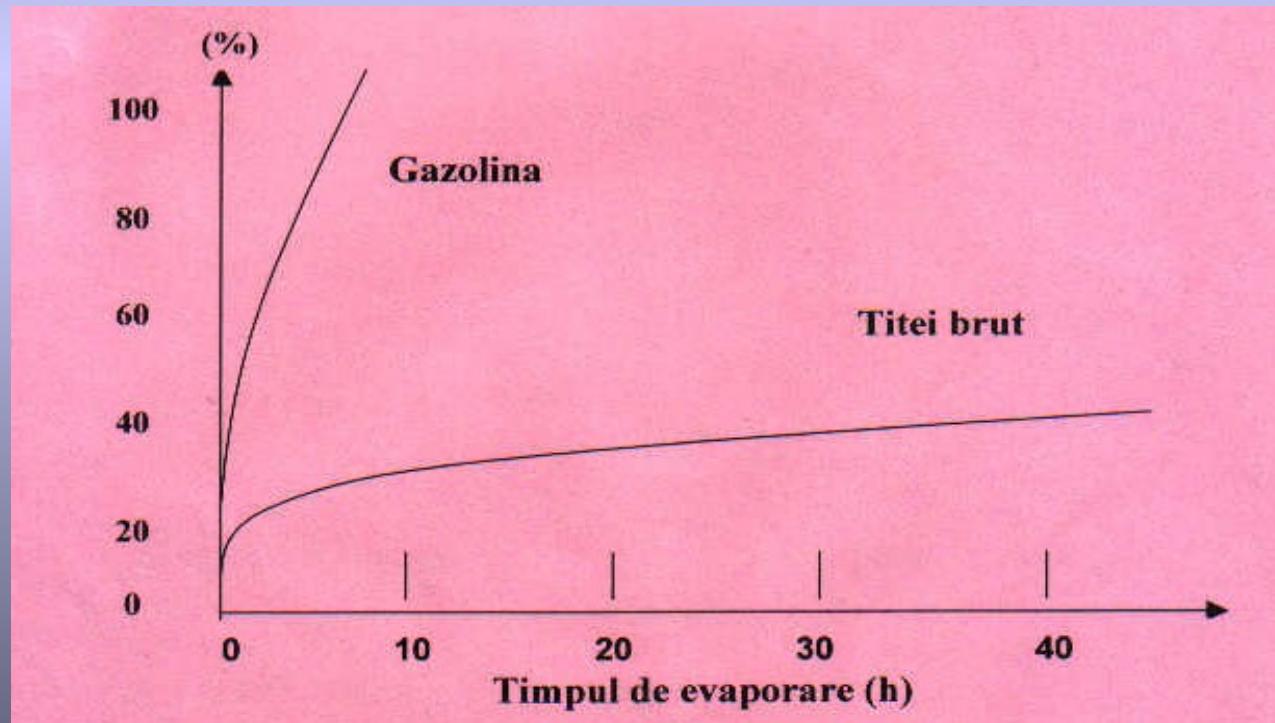


Evolutia pe sol a poluantului



EVOLUTIA POLUANTULUI DEVERSAT PE SOL (fenomene care au loc)

- EVAPORAREA POLUANTULUI este direct proportionala cu: temperartura solului, marimea suprafetei poluate, viteza vantului, tipul si cantitatea poluantului.



- **PATRUNDAREA IN ADINCIME** - depinde de:
tipul si umiditatea solului, tipul si cantitatea de produs deversat,
- **Gradul de permeabilitate** (in m/sec) masoara viteza de patrundere fiind diferit pt. tipurile de tarm:
bolovanis/pietris = 10m/s ; nisip fin = 0,0001 m/s

Capacitatea de retinere a poluantilor din sol este dată în functie de tipul solului, fiind prezentata in tabelul urmator:

Tipul de sol	Capacitatea de retentie (R), l/m²
Pietrisuri grosiere	5
Pietrisuri si nisipuri grosiere	8
Nisipuri medii grosiere	15
Nisipuri fine si medii	25
Nisipuri fine	40

- **RASPANDIREA PE SUPRAFATA** - datorita fortelelor gravitationale si inclinarii solului
- **BIODEGRADAREA** - dependenta de: temperatura, disponibilitatea de O_2 , a microorganismelor, de tipul si cantitatea de poluant.

CONCLUZII

- **Cand se deverseaza, petrolul sufera o serie de procese:**
 - transferul acestuia de pe suprafata apei in coloana acvatica si in atmosfera,
 - persistenta in timp,
 - modificarea caracteristicilor.
- **Transformarile poluantului depind de: conditiile hidro/meteo si de caracteristicile acestuia.**
- **Scara timpului dupa care se apreciaza persistenta la suprafata apei se masoara in saptamani. Petrolul nepersistent, nu ramane la suprafata apei mai mult decat cateva ore.**

CONCLUZII

- **Sedimentarea si biodegradarea determina ultima faza a transformarilor poluantului.**
- **In timpul transformarilor cresterea progresiva a vascozitatii implica alegerea tehnologiei optime de recuperare.**
- **Evaluarea transformarilor poluantului deversat este un element important in alegerea tehnologiei de depoluare.**