

# Удаление жидкой парафиновой пленки с поверхности воды короткими импульсами CO<sub>2</sub>-лазера

Л.И.Антонова, С.В.Дробязко, И.А.Евдокимов, А.Г.Красюков, В.В.Лиханский, А.И.Лобойко, Ю.М.Сенаторов

*Экспериментально и теоретически изучены закономерности удаления жидкой парафиновой пленки с поверхности воды под действием импульсного излучения CO<sub>2</sub>-лазера при длительностях импульса от 40 до 270 мкс. Впервые установлено, что масса удаленного парафина может превышать массу парафина, находящегося в зоне действия лазерного импульса. Предложена теоретическая модель, позволяющая объяснить полученные результаты.*

**Ключевые слова:** парафиновые пленки, поверхность воды, короткие импульсы.

## 1. Введение

При авариях, сопровождающихся разливом нефтепродуктов по водной поверхности, очистка осуществляется, как правило, механическими способами (см., напр., [1]). Тонкие (менее 100 мкм) пленки нефтепродуктов эффективно собирать этими способами не удается, поэтому для их удаления было предложено использовать лазерное излучение. Рассматривались такие способы, как сжигание или испарение пленок под действием излучения [2, 3]. Возможно также удаление пленок с водной поверхности в результате вскипания воды на границе раздела [2] и выброса материала пленки давлением пара.

Использование излучения CO<sub>2</sub>-лазера для удаления тонких пленок за счет вскипания воды представляется наиболее приемлемым. Дело в том, что излучение с длиной волны 10.6 мкм существенно сильнее поглощается в воде (длина поглощения ~ 20 мкм), чем в нефтепродуктах (длина поглощения ~ 100–200 мкм). Следовательно, для пленок толщиной менее 100 мкм основное поглощение CO<sub>2</sub>-излучения происходит в воде и вынос нефтепродуктов осуществляется из-за вскипания воды на границе раздела с пленкой. Методы, связанные с испарением или сжиганием нефти, требуют больших энергетических затрат и являются менее эффективными. Быстрого нагрева воды на границе раздела с пленкой нефтепродуктов можно достичь, используя излучение импульсно-периодических лазеров.

Свойства нефти существенно зависят от составляющих ее фракций. В тонких пленках происходит достаточно быстрое испарение легких фракций, и для развития теоретической модели при проведении экспериментов желательно использовать вещество, обладающее стабильными свойствами. Известно, что физические и оптические свойства парафинов (на длине волны 10 мкм) при температуре более 60 °С несущественно отличаются от аналогичных свойств нефти. Эксперименты с парафино-

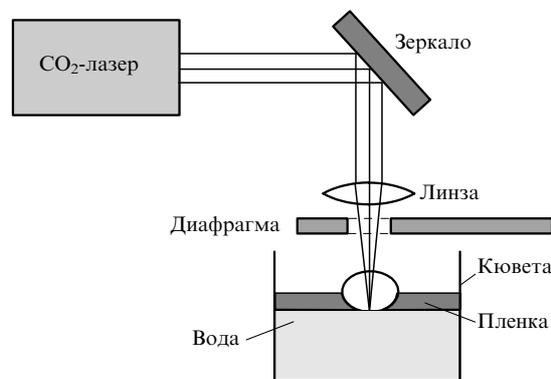


Рис.1. Схема эксперимента по удалению парафиновой пленки с поверхности воды.

выми пленками позволяют получить количественные данные для построения моделей физических процессов, определяющих эффективность удаления нефтепродуктов с водной поверхности с помощью лазерного излучения.

Данная работа посвящена экспериментальному и теоретическому анализу режимов удаления парафиновых пленок с поверхности воды при воздействии CO<sub>2</sub>-излучения с длительностью импульсов от 40 до 270 мкс.

## 2. Экспериментальные результаты

В качестве источника лазерного излучения использовался быстропотоочный импульсно-периодический CO<sub>2</sub>-лазер (ИПЛ) с поперечным разрядом, конструкция которого описана в [4]. ИПЛ имеет следующие параметры: максимальная средняя мощность 1 кВт, частота следования импульсов 0.1–350 Гц, энергия лазерного импульса 0.1–8 Дж, длительность импульса 20–500 мкс. В экспериментах применялся устойчивый трехпроходный резонатор с коэффициентом отражения выходного зеркала  $R = 40 - 92 \%$ . Схема эксперимента показана на рис.1. Лазерный пучок направлялся поворотным металлическим зеркалом и фокусировался линзой из КСl на поверхность воды, налитой в кювету и покрытой пленкой парафина известной толщины. Над кюветой на расстоянии 15–30 мм от поверхности парафиновой пленки установ-

ливалась диафрагма из оргстекла с диаметром отверстия, на 2–4 мм превышающим диаметр лазерного пучка.

Как отмечалось выше, в пленке поглощается меньшая часть лазерного излучения (при толщине пленки  $H = 100$  мкм – около 30%). Остальная энергия импульса поглощается в тонком слое воды толщиной порядка 20 мкм, что приводит к ее вскипанию. Образовавшаяся паровая подушка под действием своего давления расширяется вверх и по радиусу от центра пятна, разгоняя парафиновую пленку. Это будет продолжаться до тех пор, пока развитие неустойчивости не приведет к разрушению пленки на отдельные капли. Сталкиваясь с поверхностью диафрагмы, капли парафина оседают на ней и застывают. Из приведенной схемы удаления парафиновой пленки ясно, что это явление пороговое. Выноса парафиновой пленки не будет, если плотность энергии излучения недостаточна для вскипания поверхностного слоя воды.

В экспериментах использовался парафин высокой очистки В-2 с температурой плавления 52–54 °С. Для получения однородной парафиновой пленки в воду, нагретую до 70–75 °С, помещался твердый парафин, который плавился и покрывал поверхность воды однородной пленкой. Полная площадь парафиновой пленки на воде составляла 25 см<sup>2</sup>. Пленка облучалась в различных местах несколькими ( $N = 10 - 50$ ) импульсами с частотой следования 0.5 Гц, так что полная «обработанная» площадь составляла 5–7 см<sup>2</sup>. За время между импульсами (2 с) парафиновая пленка восстанавливала свою видимую однородность на всей поверхности воды. После облучения кювета охлаждалась, застывший парафин собирался механическим путем и взвешивался. По разнице между начальным и конечным весом определялась удаленная масса парафина  $m_e$ . Измерения проводились при различных значениях энергии  $E$  и длительностях лазерного импульса  $\tau_p$ . Диаметр лазерного пятна варьировался от 3.5 до 8 мм.

На рис.2 приведены зависимости  $m_e$  от плотности энергии в пятне  $E/S$  для парафиновой пленки толщиной  $H = 87$  мкм при разных длительностях импульса  $\tau_p$ . Видно, что с уменьшением  $\tau_p$  пороговое отношение  $E/S$ , при котором начинается удаление парафиновой пленки, уменьшается, а удаленная масса при тех же  $E/S$  увеличивается в несколько раз. Таким образом, с уменьшением длительности лазерного импульса эффективность удаления пленки растет. Особенно хорошо это видно на рис.3 по зависимости удаленной массы парафина, отнесенной

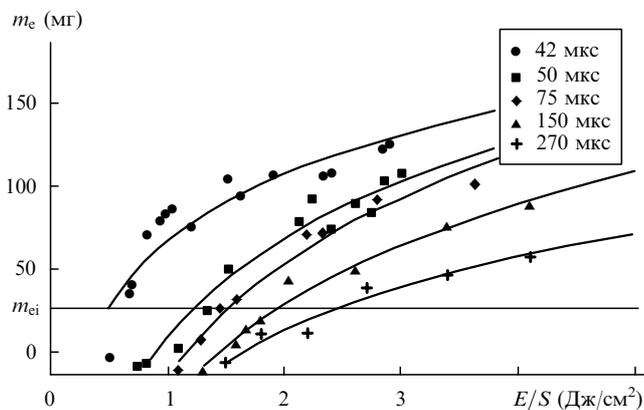


Рис.2. Зависимости удаленной массы парафина  $m_e$  от плотности энергии  $E/S$  в лазерном пятне при разных длительностях лазерного импульса,  $S = 0.1$  см<sup>2</sup>,  $N = 50$ ,  $H = 87$  мкм.

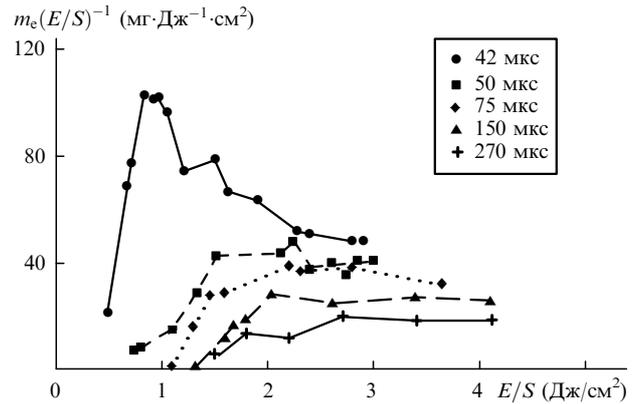


Рис.3. Зависимости  $m_e(E/S)^{-1}$  от плотности энергии в пятне при разных длительностях лазерного импульса,  $S = 0.1$  см<sup>2</sup>,  $N = 50$ ,  $H = 87$  мкм.

к 1 Дж/см<sup>2</sup>, от плотности энергии. Из рис.3 следует, что наиболее эффективным является использование коротких импульсов с относительно невысокой плотностью энергии.

Другой важный результат, следующий из анализа экспериментальных данных рис.2, заключается в том, что удаленная масса при  $E/S > 3$  Дж/см<sup>2</sup>, как правило, в 2–3 раза превышает  $m_{ei}$  ( $m_{ei} = HNS\rho$  – масса парафиновой пленки, которая находится непосредственно под воздействием лазерного излучения, где  $N$  – число импульсов,  $S$  – площадь пятна,  $\rho$  – плотность парафина).

Зависимости  $m_e$  от  $E/S$  при разных толщинах парафиновой пленки приведены на рис.4. Видно, что с уменьшением толщины пленки (при  $H = 65, 44$  и 22 мкм) удаленная масса, начиная с некоторого значения  $E/S$ , не меняется и  $m_e$  в насыщении пропорционально толщине пленки. Отметим, что при всех толщинах пленок и  $E/S > 1.5$  Дж/см<sup>2</sup> удаленная масса также существенно превышает  $m_{ei}$ .

В результате экспериментов с вариацией площади лазерного пятна при сохранении полной облученной площади пленки ( $S_{tot} = \text{const} = SN$ ) было установлено, что при одинаковой плотности энергии удаленная масса парафина тем больше, чем меньше лазерное пятно. Эффективность удаления парафиновой пленки зависит также от распределения плотности энергии в пятне. Измерение неоднородности распределения энергии в пятне проводилось по отпечатку на оргстекле. Неоднородность

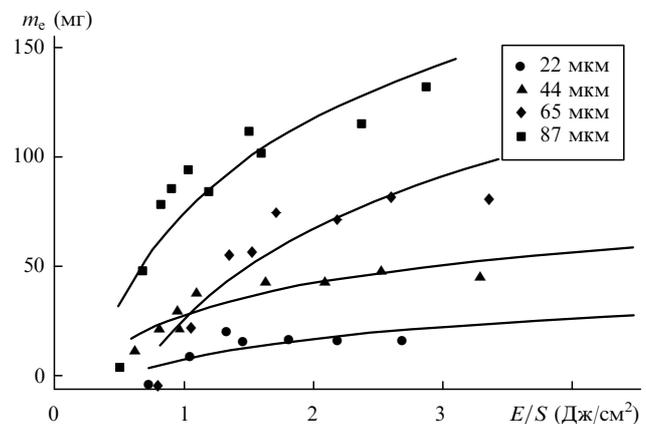


Рис.4. Зависимости удаленной массы парафина  $m_e$  от плотности энергии в пятне при разных толщинах парафиновой пленки,  $S = 0.1$  см<sup>2</sup>,  $N = 50$ ,  $\tau_p = 42$  мкс.

варьировалась от 30 до 80%. В экспериментах эффективнее удалялась пленка при более однородном распределении плотности энергии. При уменьшении исходной температуры воды от 75 до 57 °С (при температуре менее 52–54 °С парафиновая пленка становится твердой)  $m_e$  уменьшалось в 2 раза и становилось близким к  $m_{ei}$ . Это может быть связано как с необходимостью тратить больше энергии на нагрев воды до температуры кипения, так и с изменением свойств парафиновой пленки при более низких температурах.

### 3. Численное моделирование

Для проведения расчетов по динамике подъема нефтяной пленки были разработаны численные одномерная и двумерная программы, учитывающие форму лазерного импульса, пространственную и временную динамику нагрева поверхностного слоя воды, теплопроводность и вскипание воды.

В одномерном приближении полагается, что парафиновая пленка (с толщиной  $H$  и плотностью  $\rho$ ) при воздействии на нее паров воды остается плоской. Уравнение динамики, учитывающее инерционность парафиновой пленки и противодействие внешнего давления  $p_0$ , имеет вид

$$\frac{d^2h}{dt^2} = \frac{1}{H\rho}(p - p_0), \quad (1)$$

где  $h$  – толщина паровой прослойки. Давление в паровой прослойке можно определить из уравнения состояния идеального газа

$$p = \frac{m RT}{\mu_w Sh}. \quad (2)$$

Здесь  $m$  – масса пара под парафиновой пленкой;  $\mu_w$  – молярная масса воды;  $T$  – температура пара в кельвинах;  $R = 8.31$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> – газовая постоянная. Изменение массы пара определяется из решения уравнения теплопроводности в поверхностном слое воды

$$\frac{dm}{dt} = \frac{S\kappa_w}{r} \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0}, \quad (3)$$

$$c_w \rho_w \frac{\partial T}{\partial t} = e(t)S \exp\left(-\frac{H}{A}\right) \exp\left(-\frac{z}{A_w}\right) + \kappa_w \Delta T, \quad (4)$$

$$T|_{z=0} \leq T_{\text{boil}}. \quad (5)$$

Здесь координатная ось  $z$  направлена в глубь слоя воды;  $e(t)$  – плотность мощности лазерного излучения;  $r$  – теплота парообразования;  $A, A_w$  – длины поглощения в парафине и воде;  $c_w, \rho_w, \kappa_w, T_{\text{boil}}$  – теплоемкость, плотность, теплопроводность и температура кипения воды соответственно. Система уравнений (1)–(5) с начальными условиями  $h(0) = 0, p(0) = p_0, m(0) = 0, T(0) = T_0$  определяет решение одномерной задачи.

В двумерной расчетной программе рассматривается приближение осевой симметрии лазерного пучка. Высота подъема пленки зависит от радиуса. В каждой точке справедлива система уравнений (1)–(5). Масса пара и его объем суммируются по всей поверхности вскипания, и

считается, что давление в объеме пара под оторвавшейся пленкой одинаково во всех точках. Как в одномерном, так и в двумерном случае ускорение жидкой пленки рассчитывается до момента ее разрушения на капли.

### 4. Разрушение парафиновой пленки на капли

Время разрушения пленки на капли определялось на основе решения задачи о рэлей-тейлоровской неустойчивости ускоряющегося слоя тяжелой жидкости, находящегося между двумя слоями легкой жидкости. Пренебрегая вязкостью, инкремент и масштаб наиболее неустойчивых возмущений можно определить из дисперсионного уравнения для капиллярных волн в парафиновой пленке

$$\omega^4 - 2\omega^2 \frac{\sigma k^3 \cosh(kH)}{\rho \sinh(kH)} + \left(\frac{\sigma k^3}{\rho}\right)^2 - (ak)^2 = 0, \quad (6)$$

где  $a$  – ускорение слоя парафина. При моделировании реального лазерного импульса ускорение парафиновой пленки меняется со временем. Для оценки времени разрушения пленки рассматривалась интегральная характеристика рэлей-тейлоровской неустойчивости, зависящая от волнового вектора:

$$I_k = \int_{\omega_k^2 < 0} \text{Im}(\omega_k) dt. \quad (7)$$

Характерное время развития неустойчивости может быть оценено как минимальное время, когда при некотором волновом числе интеграл  $I_k$  становится порядка единицы.

### 5. Результаты расчетов

Для сравнения приведем результаты расчетов для двух предельных длительностей лазерного импульса – 20 мс и 20 мкс. Толщина парафиновой пленки при расчетах изменялась от 10 до 100 мкм, плотность энергии – от 2 до 20 Дж/см<sup>2</sup>. В случае длинного импульса в поглощающем слое воды достигается невысокий перегрев порядка 10–20 °С. Избыточное давление под пленкой быстро (за времена порядка 10<sup>-7</sup>–10<sup>-6</sup> с) становится малым по сравнению с атмосферным. При этом ускорение пленки оказывается невысоким; за время до разрушения пленки на капли 10<sup>-4</sup>–10<sup>-3</sup> с достигается скорость 0.2–1 м/с и высота подлета капель составляет всего 0.1–5 см.

В случае короткого импульса перегрев воды в поглощающем слое достигает 100–150 °С. Давление под пленкой превышает атмосферное в несколько раз за времена 1–10 мкс (рис.5). Для характерных времен разрыва пленки 0.5–5 мкс расчетная скорость ее подъема составляет 5–50 м/с.

Приведенные результаты расчетов подтверждают вывод о более эффективном удалении пленки при использовании коротких импульсов. При длительности импульса  $\tau_p = 20$  мс соотношение между временем действия лазерного импульса и временем разрыва пленки  $\tau_{br}/\tau_p \approx (0.5 - 5) \times 10^{-2}$ . После разрушения пленки на капли давление по обе стороны парафинового слоя выравнивается и силовое воздействие на него прекращается. Следовательно, большая часть энергии в длинном импульсе рас-

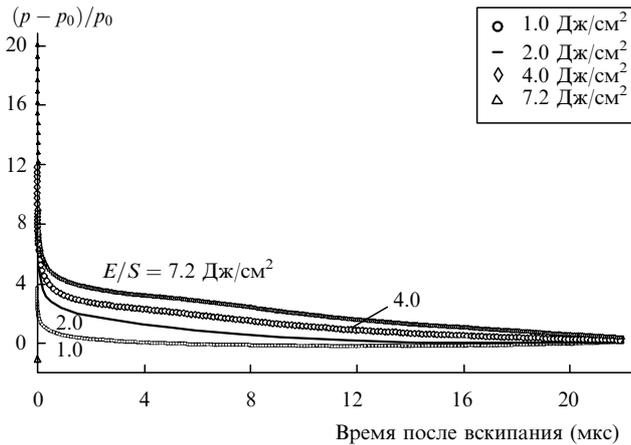


Рис. 5. Пример расчета динамики давления пара под пленкой в зависимости от плотности энергии импульса при  $\tau_p = 20$  мкс,  $H = 30$  мкм.

ходуется впустую. При  $\tau_p = 20$  мкс соотношение  $\tau_{br}/\tau_p$  оказывается выше примерно в пять раз и энергия импульса более эффективно используется для разгона парафиновой пленки.

## 6. Качественный анализ отрыва пленки от водной поверхности

Эксперименты с короткими импульсами показали, что масса удаленного парафина может превышать массу парафина, находящегося в зоне действия лазерного импульса. Одним из возможных объяснений этого эффекта является распространение прослойки пара между пленкой парафина и водной поверхностью.

Рассмотрим на качественном уровне динамику роста парового пузыря под пленкой после того, как его размер в основании превысил диаметр лазерного пучка. Будем считать, что форма пузыря при расширении не меняется, представляя собой сегмент сферы с высотой купола  $h(t)$  и радиусом круга на поверхности воды  $L(t)$ . При этом объем пузыря  $V_0 = \pi L^2 h/2$  и радиус кривизны  $R_0 \approx L^2/2h$  (предполагается, что  $h/L \ll 1$ ). Пусть  $V_f = \dot{h}$  – скорость движения пленки парафина,  $V_{fr} = (L/2h)V_f$  – скорость распространения фронта волны отрыва пленки от поверхности воды, а разность давлений внутри и снаружи пузыря  $\delta p$  превышает капиллярное давление  $4\sigma_f/R_0$ .

При расширении пузыря за промежуток времени  $\delta t$  пар производит работу  $\delta W_v \approx \delta p \delta V_0 = \delta p V_0 (2V_{fr}/L + V_f/h) \delta t$ . Эта работа тратится на увеличение кинетической энергии пленки  $\delta W_{kin} \approx \delta(mV_f^2/2) \approx 2\pi L V_{fr} \delta t \rho H \times (V_f^2/2 + h\dot{V}_f)$  и на приращение поверхностной энергии  $\delta W_s \approx 2\pi L V_{fr} \delta t \sigma$ , где  $\sigma = \sigma_w + \sigma_f - \sigma_{wf}$ . Из баланса энергии находим уравнение для роста пузыря

$$\frac{\dot{h}^2}{2} + h\ddot{h} = \frac{\delta p h - \sigma}{\rho H}. \quad (8)$$

Проведенные расчеты показали, что для коротких импульсов давление в пузыре намного превышает атмосферное вплоть до разрыва пленки. Таким образом, для импульса лазерного излучения  $e(t) = E_0 t$  можно записать

$$\delta p \approx \rho_v \frac{RT}{\mu_w} \approx E_0 e^{-H/\Lambda} \frac{RT}{r_{\mu_w} \pi R_0 h^2}. \quad (9)$$

Решением уравнений (8) и (9) является постоянная скорость роста пузыря

$$\dot{h} = V_f \approx \left[ \frac{2h}{\rho H} \left( \delta p - \frac{\sigma}{h} \right) \right]^{1/2} = \text{const}. \quad (10)$$

При этом кинетическая энергия пленки возрастает за счет вовлечения дополнительной массы парафина в равномерное движение. Из (10) видно, что для отрыва пленки от поверхности воды необходимо достаточное превышение давления,  $\delta p > \sigma/h$ .

Подставляя значения коэффициентов поверхностного натяжения, получаем для  $h \sim 10^{-2} - 10^{-1}$  см невысокое критическое превышение давления – порядка  $10^{-3} - 10^{-2}$  атм. С уменьшением длительности лазерного импульса давление пара под пленкой увеличивается. Вместе с этим растут скорость расширения пузыря и скорость фронта отрыва. В результате при одинаковой плотности энергии отношение  $m_e/m_{ei}$  должно быть выше для более коротких импульсов, что и наблюдалось в экспериментах (см. рис.2). Приведем оценки для скоростей движения пленки и фронта разрыва границы. Если перепад давления составляет 1 атм, диаметр лазерного пятна 0.5 см, высота подъема пленки  $h = 10^{-2}$  см, толщина пленки  $H = 50$  мкм, то  $V_f \approx 20$  м/с и  $V_{fr} \approx 260$  м/с.

Таким образом, парафиновая пленка удаляется с водной поверхности не только в тех областях, где достигается температура кипения воды. Она может удаляться и там, где под давлением пара происходит разрыв поверхности при раздувании парафинового пузыря. Такой механизм работает при превышении давлением пара критического значения и прекращается при разрыве пленки и ее распаде на капли.

## 7. Заключение

Впервые экспериментально и теоретически изучены закономерности удаления жидкой парафиновой пленки с поверхности воды под действием импульсного излучения CO<sub>2</sub>-лазера при длительностях импульса от 40 до 270 мкс. С уменьшением времени локального воздействия лазерного излучения на поверхность воды пороговая плотность энергии, при которой начинаются кипение воды и удаление парафиновой пленки, уменьшается, так же как и удельные энергозатраты. При неподвижном лазерном пучке время воздействия определяется длительностью импульса излучения. Удаленная масса парафина, начиная с некоторой плотности энергии в пучке излучения, превышает массу, находящуюся в зоне действия лазерного импульса, и растет с ростом плотности энергии без выхода на насыщение. Предложенная теоретическая модель позволяет объяснить полученные результаты.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 99-02-17241 и № 00-02-16161).

1. Никитин Б.А., Ровнин Л.И. *Организация борьбы с аварийными разливами нефти* (М.: Недра, 1996).
2. Аскарьян Г.А., Карлов Е.К., Петров Р.П., Студенов В.Б. *Письма в ЖЭТФ*, **18**, 665 (1973).
3. Куценко А.И., Гурашвили В.А., Красюков А.Г. и др. *Труды междунар. конф. «Лазер' 96»* (Портленд, Орегон, США, 1996); Патент SU 1702872 А3, МК<sup>5</sup> E02B17/00 от 16.03.90.
4. Дробязко С.В., Павлович Ю.В., Сенаторов Ю.М. *Квантовая электроника*, **12**, 2467 (1985).