

Univerza  
v Ljubljani

Fakulteta  
*za gradbeništvo  
in geodezijo*



Jamova cesta 2  
1000 Ljubljana, Slovenija  
<http://www3.fgg.uni-lj.si/>

**DRUGG** – Digitalni repozitorij UL FGG  
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

To je izvorna različica zaključnega dela.

Prosimo, da se pri navajanju sklicujete na bibliografske podatke, kot je navedeno:

Šaponja, M., 2014. Modeliranje izhlapevanja nafte po metodi Fingas. Diplomski naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo. (mentor Žagar, M.): 48 str.

University  
of Ljubljana

Faculty of  
*Civil and Geodetic  
Engineering*



Jamova cesta 2  
SI – 1000 Ljubljana, Slovenia  
<http://www3.fgg.uni-lj.si/en/>

**DRUGG** – The Digital Repository  
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

This is original version of final thesis.

When citing, please refer to the publisher's bibliographic information as follows:

Šaponja, M., 2014. Modeliranje izhlapevanja nafte po metodi Fingas. B.Sc. Thesis. Ljubljana, University of Ljubljana, Faculty of civil and geodetic engineering. (supervisor Žagar, M.): 48 pp.

Univerza  
v Ljubljani

Fakulteta za  
*gradbeništvo in  
geodezijo*



Jamova 2  
1000 Ljubljana, Slovenija  
telefon (01) 47 68 500  
faks (01) 42 50 681  
fgg@fgg.uni-lj.si

UNIVERZITETNI ŠTUDIJ  
VODARSTVA IN  
KOMUNALNEGA  
INŽENIRSTVA

Kandidatka:

**MAJA ŠAPONJA**

**MODELIRANJE IZHLAPEVANJA NAFTE PO METODI  
FINGAS**

Diplomska naloga št.: 226/VKI

**MODELLINE OF OIL EVAPORATION BY THE FINGAS  
APPROACH**

Graduation thesis No.: 226/VKI

**Mentor:**

izr. prof. dr. Dušan Žagar

**Predsednik komisije:**

izr. prof. dr. Dušan Žagar

**Član komisije:**

doc. dr. Mojca Šraj

prof. dr. Mitja Brilly

asist. dr. Simon Rusjan

Ljubljana, 06. 05. 2014

## **STRAN ZA POPRAVKE, ERRATA**

**Stran z napako**

**Vrstica z napako**

**Namesto**

**Naj bo**

## **IZJAVE**

Podpisana Maja Šaponja izjavljam, da sem avtorica diplomske naloge z naslovom: »Modeliranje izhlapevanja nafte po metodi Fingas«.

Izjavljam, da je elektronska različica v vsem enaka tiskani različici.

Izjavljam, da dovoljujem objavo elektronske različice v digitalnem repozitoriju.

Ljubljana, april 2014

Maja Šaponja

**BIBLIOGRAFSKO – DOKUMENTACIJSKA STRAN Z IZVLEČKOM**

<b>UDK</b>	<b>519.61/.64:551.461:665.61(043.2)</b>
<b>Avtor:</b>	<b>Maja Šaponja</b>
<b>Mentor:</b>	<b>doc. dr. Dušan Žagar</b>
<b>Naslov:</b>	<b>Modeliranje izhlapevanja nafte po metodi Fingas</b>
<b>Tip dokumenta:</b>	<b>Diplomska naloga – univerzitetni študij</b>
<b>Obseg in oprema:</b>	<b>48 str., 7 pregl., 24 sl., 14 en., 1 pril.</b>
<b>Ključne besede:</b>	<b>razlitje nafte, izhlapevanje, matematično modeliranje, metoda Mackay, metoda Fingas</b>

**IZVLEČEK**

Izhlapevanje je eden izmed najpomembnejših procesov, ki potekajo med in po razlitju nafte. Zato je ključnega pomena, da pri modeliranju razlitja nafte izhlapevanje upoštevamo. Za opis procesa izhlapevanja nafte se v modelih največkrat uporabljata Mackayeva in Fingasova metoda. Mackayeva metoda temelji na opazovanju izhlapevanja vode in pri tem upošteva mejno plast. Pri Fingasovi metodi izhlapevanje nafte ni regulirano z mejno plastjo. Na UL FGG je bil izdelan tridimenzionalni model NAFTA3d, ki temelji na Lagrangeovi metodi sledenja delcev. V okviru diplomske naloge smo model NAFTA3d nadgradili. Metodo Mackay smo v modelu NAFTA3d dopolnili tako, da za račun izhlapevanja namesto številnih vhodnih podatkov zadošča API-indeks..Model smo dopolnili z metodo Fingas, ki temelji na laboratorijskih poizkusih in empiričnih enačbah, ki so funkcija temperature in časa. Obe metodi smo med seboj primerjali na istih podatkih v simulacijah razlitja nafte v Tržaškem zalivu. Uporabili smo nafto vrste Brent Blend in nafto vrste Prudhoe Bay. Iz dobljenih rezultatov smo ugotovili, da metoda Mackay daje znatno višje vrednosti izhlapevanja, kar posledično vpliva tudi na ostale procese, ki se zgodijo ob razlitju.

**BIBLIOGRAPHIC – DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT**

<b>UDC</b>	<b>519.61/.64:551.461:665.61(043.2)</b>
<b>Author:</b>	<b>Maja Šaponja</b>
<b>Supervisor:</b>	<b>Assist. Prof. Dušan Žagar, Ph. D.</b>
<b>Title:</b>	<b>Modelling of oil evaporation by Fingas approach</b>
<b>Document type:</b>	<b>Graduation Thesis – University studies</b>
<b>Notes:</b>	<b>48 p., 7 tab., 24 fig., 14 eq., 1 ann.</b>
<b>Key words:</b>	<b>oil spill, evaporation, numerical modelling, Mackay's method, Fingas method</b>

**ABSTRACT**

Evaporation is one of the most important processes during an oil spill and needs to be included into the oil spill models. The oil-spill models mostly employ either the Mackay or the Fingas method for description and simulations of evaporation. The Mackay method is a boundary-layer regulated method based on observations of water evaporation. The Fingas approach is not regulated with the boundary layer. NAFTA3d is a 3D Lagrangean numerical model for oil-spill simulations, developed at the UL FGG. The NAFTA3d model was upgraded by adjusting the Mackay method, which is now capable to calculate the evaporation solely from the API-index instead of using numerous input parameters. The model was upgraded by including the Fingas method, which is based on laboratory experiments. In this method the evaporation of oil is described by empirical equations, which are function of temperature and time. Both methods have been intercompared on the same set of input data. We simulated an oil spill in the Gulf of Trieste using two different types of oil: the Brent Blend crude and Prudhoe Bay crude. The simulation results showed significantly higher evaporation using the Mackay method, which affects the other process in the case of an oil spill.

## **ZAHVALA**

Za potrpežljivost in strokovno pomoč pri izdelavi seminarske in diplomske naloge se iskreno zahvaljujem mentorju doc. dr. Dušanu Žagarju.

Hvala tudi moji družini, ki mi je vedno stala ob strani, me spodbujala tekom študija in verjela vame.

»Ta stran je namenoma prazna«



## **KAZALO VSEBINE**

<b>IZJAVE</b>	<b>II</b>
<b>BIBLIOGRAFSKO – DOKUMENTACIJSKA STRAN Z IZVLEČKOM</b>	<b>III</b>
<b>BIBLIOGRAPHIC – DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT</b>	<b>IV</b>
<b>ZAHVALA</b>	<b>V</b>
<b>1 UVOD</b>	<b>1</b>
<b>2 TRANSPORT NAFTE V SREDOZEMLJU</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Tankerji</b>	<b>5</b>
<b>2.2 Vpliv morebitnega razlitja nafte v Severnem Jadranu</b>	<b>6</b>
<b>3 MATEMATIČNO MODELIRANJE ŠIRJENJA NAFTE Z MODELOM NAFTA3D</b>	<b>8</b>
<b>3.1 Lastnosti nafte</b>	<b>8</b>
3.1.1 Gostota	8
3.1.2 Viskoznost	9
<b>3.2 Procesi, ki vplivajo na razlito nafto</b>	<b>9</b>
3.2.1 Mehansko širjenje, emulzifikacija, disperzija	9
3.2.2 Metode za opis izhlapevanja nafte	10
3.2.3 Primerjava modelov izhlapevanja	11
<b>4 NADGRADNJA MODELA NAFTA3D</b>	<b>15</b>
<b>4.1 Modifikacija model NAFTA3d</b>	<b>15</b>
4.1.1 Izhlapevanje	15
4.1.1.1 Mackayeva metoda	15
4.1.1.2 Fingasova metoda	16
4.1.2 Spreminjanje fizikalnih lastnosti nafte zaradi izhlapevanja	18
4.1.2.1 Gostota	18
4.1.2.2 Viskoznost	19
<b>4.2 Podatki in zagon programa</b>	<b>19</b>
<b>5 SIMULACIJE</b>	<b>21</b>
<b>5.1 Vhodni podatki</b>	<b>21</b>
<b>6 REZULTATI IN DISKUSIJA</b>	<b>22</b>

---

<b>6.1</b>	<b>Simulacija 1</b>	<b>22</b>
<b>6.2</b>	<b>Simulacija 2</b>	<b>33</b>
<b>6.3</b>	<b>Diskusija</b>	<b>44</b>
<b>7</b>	<b>ZAKLJUČEK</b>	<b>45</b>
<b>VIRI</b>		<b>46</b>

## **KAZALO PREGLEDNIC**

Preglednica 1: Pristanišča, kjer se raztovarja surova nafta	<b>4</b>
Preglednica 2: Plovne poti surove nafte za leto 2006	<b>5</b>
Preglednica 3: Parametri izhlapevanja za najpogosteje uporabljene naftne frakcije pri $T_E = 283K$	<b>16</b>
Preglednica 4: Rezultati izhlapevanja za nafto Brent Blend izračunani z modelom NAFTA3d z uporabo metode Mackay	<b>30</b>
Preglednica 5: Rezultati izhlapevanja za nafto Brent Blend izračunani z modelom NAFTA3d z uporabo metode Fingas	<b>31</b>
Preglednica 6: Rezultati izhlapevanja za nafto Prudhoe Bay izračunani z modelom NAFTA3d z uporabo metode Mackay	<b>41</b>
Preglednica 7: Rezultati izhlapevanja za nafto Prudhoe Bay izračunani z modelom NAFTA3d z uporabo metode Fingas	<b>42</b>

**KAZALO SLIK**

Slika 1: Procesi pri razlitju nafte	7
Slika 2: Primerjava izhlapevanja dizelskega goriva med modelom, ki upošteva mejno plast (Mackay), in modelom, ki uporablja empirično krivuljo (Fingas)	11
Slika 3: Primerjava izhlapevanja nafte Prudhoe Bay med modelom, ki upošteva mejno plast (Mackay), in modelom, ki uporablja empirično krivuljo (Fingas)	12
Slika 4: Primerjava izhlapevanja nafte Pembina med modelom, ki upošteva mejno plast (Mackay), in modelom, ki uporablja empirično krivuljo (Fingas) ter z dejansko kemično analizo nafte po 30 letih	13
Slika 5: Primerjava krivulj izhlapevanje bencina po času po različnih metodah izhlapevanja	14
Slika 6: Vhodni podatki za račun izhlapevanja v datoteki <i>podatki.dat</i>	20
Slika 7: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Brent Blend v površinskem sloju debeline 30 cm 5 h po razlitju.	23
Slika 8: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Brent Blend v površinskem sloju debeline 30 cm 10 h po razlitju.	24
Slika 9: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Brent Blend v površinskem sloju debeline 30 cm 20 h po razlitju.	25
Slika 10: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Brent Blend v površinskem sloju debeline 30 cm 30 h po razlitju.	26
Slika 11: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Brent Blend v površinskem sloju debeline 30 cm 50 h po razlitju.	27
Slika 12: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Brent Blend v površinskem sloju debeline 30 cm v 70 h po razlitju.	28
Slika 13: Primerjava izhlapevanja nafte Brent Blend po metodi Mackay in metodi Fingas	29
Slika 14: Primerjava gostot nafte Brent Blend po metodi Mackay in metodi Fingas	32
Slika 15: Primerjava viskoznosti nafte Brent Blend po metodi Mackay in metodi Fingas	33
Slika 16: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Prudhoe Bay v površinskem sloju debeline 30 cm 5 h po razlitju.	34

Slika 17: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Prudhoe Bay v površinskem sloju debeline 30 cm 10 h po razlitju.	35
Slika 18: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Prudhoe Bay v površinskem sloju debeline 30 cm 20 h po razlitju.	36
Slika 19: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Prudhoe Bay v površinskem sloju debeline 30 cm 30 h po razlitju.	37
Slika 20: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Prudhoe Bay v površinskem sloju debeline 30 cm 50 h po razlitju.	38
Slika 21: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Prudhoe Bay v površinskem sloju debeline 30 cm 70 h po razlitju.	39
Slika 22: Primerjava izhlapevanja nafte Prudhoe Bay po metodi Mackay in metodi Fingas	40
Slika 23: Primerjava gostot nafte Prudhoe Bay po metodi Mackay in metodi Fingas	43
Slika 24: Primerjava viskoznosti nafte Prudhoe Bay po metodi Mackay in metodi Fingas	43

»Ta stran je namenoma prazna«

## 1 UVOD

Nafta je zmes ogljikovodikov. Pridobivamo jo s pomočjo črpanja ali vrtanja. Največje zaloge nafte so v državah Bližnjega vzhoda, Rusiji, ZDA, Mehiki, Venezueli, na Norveškem in v nekaterih ostalih državah na svetu. Surovo nafto lahko transportiramo po vodi s tankerji ali po kopnem preko naftovodov, po cesti ali po železnici.

Pri transportiranju nafte, od črpališča do rafinerije, se lahko zgodijo nesreče, naftna razlitja, ki povzročijo katastrofalne posledice v okolju. Število nesreč z naftnimi razlitji se iz leta v leto manjša zaradi strožje zakonodaje in naprednejše gradnje tankerjev. Največja razlitja surove nafte iz tankerjev, ki so povzročila škodo v morskem ekosistemu, so se zgodila na Aljaski (1989), v Mehiškem zalivu (2010), blizu Galapaških otokov (2001) in blizu Francije (1999) (WIKI, 2014).

Sredozemsko morje predstavlja 18 % svetovnega prometa, prevozov in raztovorov surove nafte po morju, a najpomembnejše pri tem je, da poteka ves tankerski promet v srednjo in vzhodno Evropo po Jadranskem morju. V Jadranskem morju doslej še ni bilo nobenega večjega razlitja nafte. Ena od večjih nesreč se je zgodila v bližini Rovinja leta 2008. Ladja je prevažala težka olja, vendar ni prišlo do razlitja (Dnevnik, 2008). Največja nevarnost za onesnaženje Jadranskega morja z nafto predstavljajo veliki tankerji, ki plujejo v tržaško pristanišče. Letno se v tržaško pristanišče pripelje okoli 33 milijonov ton nafte (REMPEC, 2008). V tržaškem pristanišču se nahaja pomol SIOT, ki je začetek transalpskega naftovoda in predstavlja pri transportu in raztovarjanju nafte veliko tveganje onesnaženja.

Zato je zelo pomembno, da lahko ob morebitnem razlitju ukrepamo in omejimo škodo. Zavedati se moramo, da je zaradi vsakodnevne plovbe tankerjev velika verjetnost, da do naftnega razlitja pride, zato moramo biti seznanjeni kako ob razlitju ukrepati in v čim večji meri omejiti škodo. Poznati moramo obnašanje naftnega madeža, ki se v morju razlije. V ta namen se po vsem svetu uporabljajo matematični modeli, ki lahko izračunajo obseg in širjenje naftnega madeža.

Razlitje nafte na morju predstavlja eno največjih nevarnosti za okolje, zato je zelo pomembno, da poznamo in razumemo procese, ki potekajo ob in po njenem razlitju. Proces, ki se zgodijo ob razlitju nafte so: mehansko širjenje, izhlapevanje, raztapljanje, emulzifikacija, fotooksidacija, disperzija, biološka razgradnja in absorbcija v sedimente. Eden izmed najpomembnejših procesov je izhlapevanje, zaradi katerega se lahko tudi bistveno zmanjša masa naftnega madeža. Vsi naštetih procesi so podrobno opisani v literaturi (Žagar, 1994; Fingas, 2011; Šaponja, 2013).

Glavni mehanizem za izgubo mase s površja madeža nafte je izhlapevanje, ki vpliva na naravne procese pa tudi na čiščenje naftnega madeža. Lahke frakcije običajno izhlapijo v nekaj urah ali največ nekaj dneh. V prvih dneh se pri lahki surovi nafti volumen madeža lahko zmanjša za 75%, pri srednji surovi nafti za 40%, pri težki surovi nafti pa za 5 % začetnega volumna (Fingas, 2011). Vremenski

pogoji so poleg kemijske in fizikalne narave nafte najpomembnejši dejavnik, ki vpliva na potek izhlapevanja. Izhlapevanje lahko razliti nafti spremeni fizikalne, kemične in toksikološke lastnosti, zlasti gostoto, viskoznost, itd. V seminarski nalogi (Šaponja, 2013) so bile predstavljene in opisane različne teorije in modeli: izhlapevanje nafte, ki je regulirano z mejno plastjo in izhlapevanje, ki ni regulirano z mejno plastjo. Večina opisanih teorij temelji na predpostavki, da je proces izhlapevanja nafte reguliran z mejno plastjo (pseudokomponentni in analitični pristop). Pri pseudokomponentnem ali večkomponentnem pristopu nafto razdelimo na frakcije, ki jih lahko združimo po številu ogljikovih atomov ali po temperaturah vrelišča. Pogosto se uporablja pseudokomponentni pristop, ki temelji na podlagi destilacijskih podatkov o temperaturi vrelišča. Analitični pristop nam zagotavlja lažje računanje, vendar rezultati niso tako natančni kot pri pseudokomponentnem pristopu. Nekateri modeli (npr. ADIOS2 (NOAA, 2014) in MEDSLIK (MEDSLIK, 2014)) še danes uporabljajo Stiver in Mackayev (1984) analitični pristop. Enačbe temeljijo na teoriji masnega prenosa, ki se nanaša na delež izpostavljene izhlapele frakcije in konstante Henryjevega zakona. Brezdimenzijska izpostavljenost izhlapevanja karakterizira izpostavljenost atmosferski turbulenci, razlitemu volumnu in površini. Brezdimenzijska Henryjeva konstanta je funkcija sestave kapljevine, temperature in frakcije kapljevine, ki je izhlapela. Pri obeh pristopih (pseudokomponentnem in analitičnem) potrebujemo za izračun izhlapevanja koeficient masnega prenosa, ki sta ga predlagala Mackay in Matsugu (1973). Koeficient masnega prenosa je povezan s Schmidtovim številom, ki predstavlja razmerje med kinematično viskoznostjo in molekularno difuzijo. Teoretično bi potrebovali različne koeficiente masnega prenosa zaradi različnih vrednosti Schmidtovega števila za vsako pseudokomponento. V praksi je povprečna vrednost Schmidtovega števila  $7/9$ , saj je povezana z hitrostjo vetra (Sutton, 1934).

Nekateri modeli (npr. MEDSLIK2 (MEDSLIK, 2014) in OILTRANS (Arcopol, 2014)) imajo že implementirano »novejšo« Fingasovo metodo, ki temelji na laboratorijskih poizkusih. Fingas predpostavlja, da izhlapevanje nafte ni regulirano z mejno plastjo, ampak je opisano z enačbami, ki so funkcija temperature in časa. Dokazal je (Fingas, 2004) da se z večanjem hitrosti vetra odstotek izhlapevanja ne spremeni bistveno. Dokazal je tudi (Fingas, 2004), da na zmanjšanje mase nafte zaradi izhlapevanja ne vpliva velikost površine madeža.

Za sodobne modele je zanimivejši Fingasov pristop, ker je potrebno poznati kot vhodni podatek samo čas od razlitja nafte ter vrsto in temperaturo nafte. Pri ostalih pristopih je potrebno poznati več različnih vhodnih podatkov, kot npr. koeficient masnega prenosa, parni tlak za vsako komponento, gostoto in viskoznost, kar pa pri večini razlitij ni takoj na voljo.



Na UL Fakulteti za gradbeništvo in geodezijo so bili doslej razviti trije modeli za simulacijo širjenja nafte v morju (Nafta, Nafta2 in NAFTA3d), ki temeljijo na predpostavki, da je izhlapevanje nafte regulirano z mejno plastjo (Mackay, 1980).

Cilj diplomske naloge je modificirati model NAFTA3d z novejšo Fingasovo teorijo, pri kateri izhlapevanje nafte ni regulirano z mejno plastjo. Izvedli bomo dve simulaciji morebitnega razlitja nafte z dvema različnima vrstama nafte v Tržaškem zalivu. Pri prvi simulaciji bomo primerjali potek izhlapevanja nafte Brent Blend. Primerjali bomo rezultate po Mackayevem načinu izhlapevanja z rezultati po Fingasovi metodi. Na isti način bomo primerjali potek izhlapevanja nafte Prudhoe Bay. Nafta Brent Blend je lahka surova nafta, ki jo črpajo v Severnem morju. Uporablja se jo kot merilo za ceno drugih surovih naft na trgu. Prudhoe Bay je tudi lahka surova nafta, pri tej bomo rezultate simulacij lahko primerjali z rezultati drugih avtorjev. Rezultate izhlapevanja dobljene z modelom NAFTA3d po metodi Mackay in metodi Fingas bomo primerjali med seboj. Predpostavljamo, da bo po Fingasovi metodi procent izhlapevanja pri določenem času manjši kot po Mackayevi metodi in zato količina preostale nafte z upoštevanjem Fingasove metode večja kot po Mackayevi metodi.

## 2 TRANSPORT NAFTE V SREDOZEMLJU

Evropska unija (EU) je zelo odvisna od uvoza nafte in zemeljskega plina iz držav nečlanic. Največje uvoznice so države članice z največ prebivalci (Nemčija, Francija...) z izjemo Združenega kraljestva in Poljske, ki imajo na voljo domače rezerve nafte. Največji delež (58,5 % za leto 2010) uvožene nafte v Evropsko unijo prihaja iz Rusije, Norveške in Libije. Ostale države, ki izvažajo nafto v EU so: Saudska Arabija, Iran (do leta 2010), Kazahstan, Nigerija, Azerbajdžan, Irak in drugi (Energy, 2013).

Sredozemsko morje predstavlja 18 % svetovnega prometa vseh prevozov in raztovorov surove nafte po morju, a najpomembnejše pri tem je, da poteka ves ladijski promet v srednjo in vzhodno Evropo po Jadranskem morju. Ladijske poti za surovo nafto in LNG (utekočinjen zemeljski plin) so večinoma skoncentrirane samo na določena pristanišča. Italijanska pristanišča raztovarjajo skoraj polovico vse surove nafte, ki pluje po Sredozemskem morju. V letu 2006 (REMPEC, 2008) je bilo raztovorjeno v sredozemskih pristaniščih Evropske unije 255 milijonov ton surove nafte. Iz preglednice 1 lahko vidimo, da je po številu raztovarjanj surove nafte na prvem mestu pristanišče Trst, kateremu sledi pristanišče Marseille Fos (Francija).

Preglednica 1: Pristanišča, kjer se raztovarja surova nafta (REMPEC, 2008)

<b>Pristanišče</b>	<b>Število raztovarjanj</b>	<b>Masa (ton)</b>
Trst (Italija)	395	33.838.000
Marseille Fos (Francija)	373	35.195.000
Augusta (Italija)	255	20.341.500
Genova	185	15.189.500
Sarroch (Sardinija-Italija)	163	12.774.000
Algesciras (Španjia)	102	12.337.500
Savona (Italija)	97	7.583.000
Benetke (Italija)	96	6.151.000

Sredozemsko morje je po številu plovnih poti eno izmed najbolj obremenjenih morij na svetu. Samo v letu 2006 se je v Sredozemskih pristaniščih zadržalo 252.000 plovil od tega je bilo kar 60% tankerjev. V letu 2006 so zaznali 4224 tankerjev obremenjenih z 421 milijoni ton surove nafte, ki so potovali po Sredozemskem morju. Večina nafte, ki pluje po Sredozemskem morju se naloži na tankerje v Perzijskem zalivu, severni Afriki in v Črnem morju. Večina nafte je iz pristanišča Sidi Kerir (Egipt) ali Novorossiysk (Rusija). Iz preglednic 1 in 2 je razvidno, da je bilo v letu 2006 pristanišče Trst najbolj obremenjeno pristanišče po številu raztovarjanj surove nafte in po količini v Sredozemskem morju.

Preglednica 2: Plovne poti surove nafte za leto 2006 (REMPEC, 2008)

<b>Pristanišče (naložena nafta)</b>	<b>Pristanišče (raztovorjena nafta)</b>	<b>Število raztovorjanj (letno)</b>	<b>Masa (ton)</b>
Novorossiysk (Rusija)	Trst (Italija)	110	10.797.500
Novorossiysk (Rusija)	Marseille Fos (Francija)	85	8.777.500
Novorossiysk (Rusija)	Augusta (Italija)	53	5.047.500
Sidi Kerir (Egipt)	Augusta (Italija)	52	3.760.000
Sidi Kerir (Egipt)	Rotterdam (Nizozemska)	44	10.410.000
Ras Lanuf (Libija)	Sarroch (Sardinija- Italija)	40	3.140.000

## 2.1 Tankerji

Svetovno floto ladij sestavlja približno 35.000 - 40.000 ladij, od tega je približno 8.000 tankerjev. Tržišče tankerjev se je v zadnjem desetletju močno povečalo, saj transport nafte poteka po vsem svetu.

Večina surove nafte se do rafinerij prevaža s tankerji, manjši delež pa potuje po podzemnih ali nadzemnih naftovodih v bližini črpališč.

Tankerje delimo na »čiste« in »umazane«. »Čisti« tankerji prevažajo rafinirano nafto (bencin, kerozin...). Tako imenovani »umazani« tankerji, ki so po navadi veliki, pa prevažajo predvsem težko surovo nafto. Tankerje delimo tudi po velikosti glede na nosilnost (Deadweight tonnage - DWT): Aframax (80.000 – 120.000 DWT), Suezmax (120.000 – 200.000 DWT), VLCC (200.000 – 320.000 DWT) in Ultra Large Crude Carrier (320.000 – 550.000 DWT) (Connector, 2013).

V tankerski plovbi je trend gradnje vedno večjih ladij, tako danes pogosto srečujemo tako imenovane ULCC (ultra large crude carrier), to so tankerji z nosilnostjo nad 300.000 ton. Večja nosilnost pomeni manjše stroške prevoza, predstavlja pa omejitev glede možnosti pristanka v posameznih pristaniščih (večji ugrez) (WIKI, 2013).

Tankerji pogosto povzročajo onesnaženje, kadar čistijo svoje rezervoarje in balastno vodo izpustijo v morje. Takšno početje je nezakonito, vendar najpogosteje tanker izpusti nafto v morje in odpluje ne da bi bili odgovorni za to kaznovani (Klemenčič, 2003).

## 2.2 Vpliv morebitnega razlitja nafte v Severnem Jadranu

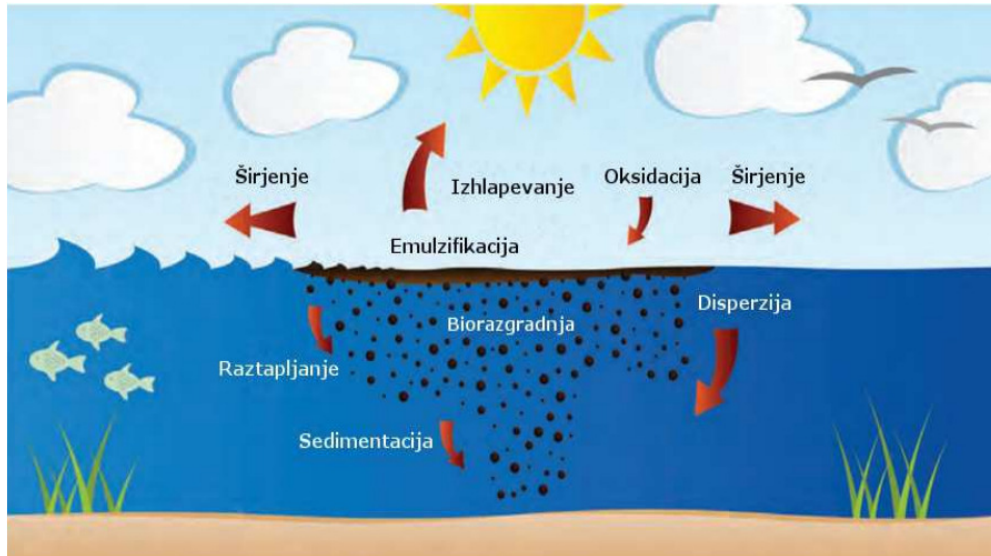
Severni Jadran je morje zalivskega tipa, zato so negativni vplivi posameznih dejavnikov na njegovo kakovost bolj izraziti, kot v globljih in bolj odprtih morjih. Severni Jadran postaja v svetovnem merilu ena najpomembnejših plovnih poti za nafto in njene derivate, ki se v pristaniščih (Benetke, Trst, Koper, Reka) pretovarjajo, skladiščijo in transportirajo naprej na celino (TAL, 2013).

Tržaški zaliv ima stalne vire onesnaženja obalnega morja, ki so posledica urbanizacije in ostalih gospodarskih dejavnosti. Obstajajo še nevarnejši potencialni viri onesnaženja, kot so nenadna razlitja večjih količin raznih nevarnih snovi v ladijskem transportu. Največje in najpogostejše onesnažilo, ki se prevaža po morju s tankerji je nafta.

V Tržaškem zalivu predstavljajo potencialno velike vire onesnaženja nenadna razlitja velikih količin nafte in naftnih derivatov (Sotlar, 2013):

- tovari nafte, ki se transportirajo v Luko Koper, cca 1-2 milijonov ton letno (tankerji do 60.000 ton),
- tovari nafte, letno 30-31 milijonov ton in drugih nevarnih snovi, ki se transportirajo v ali iz tržaškega pristanišča,
- izpuščanje odpadnih olj iz ladij, ki plujejo v ali iz tržaškega pristanišča.

Ogroženost zaradi razlitij nafte v tržaškem in koprskem pristanišču je vsako leto večje, saj tja pripluje vsako leto večje število tankerjev s surovo nafto ali naftnimi derivati. Doslej večjih naftnih razlitij v Tržaškem zalivu ni bilo, vendar ne smemo zanemariti niti manjših razlitij nafte. Nazadnje se je manjša nesreča zgodila v Luki Koper leta 2008, ko se je pri raztovarjanju, zaradi človeške napake, razlilo približno 100 litrov nafte. Zaradi potopitve večjega turističnega plovila ali zaradi izpusta balastnih voda s tankerjev, so lahko hude posledice v Tržaškem zalivu, zaradi njegovih majhnih dimenzij, zaprtosti območja in bogate biotske raznovrstnosti. Nevarnost razlitij se poveča pozimi, ko so na območju Tržaškega zaliva pogosti močni vetrovi in zmanjšana vidljivost. Poleti se možnosti nesreč povečajo zaradi turizma, ko je povečan potniški pomorski promet (Ličer in sod., 2012; Žagar in sod., 2012).



Slika 1: Procesi pri razlitju nafte (povzeto po ITOPF, 2011)

Na procese transporta in razgradnje pri razlitju surove nafte vplivajo vremenski pojavi, ki lahko kemično in fizikalno vplivajo na vodo, zrak in mikroorganizme v sveže razliti surovi nafti. Posledice teh pojavov so različni procesi: izhlapevanje, raztapljanje, disperzija, fotooksidacija, emulzifikacija, absorpcija v sedimente in mikrobna razgradnja (slika 1). Na nafti se lahko tvori tudi tanek film, lahko pa se nafta preoblikuje v katranske kroglice (Wang in sod., 2003). Vsi ti procesi so podrobno opisani v literaturi (Žagar, 1994; Žagar in Četina, 2011; Fingas, 2011; Šaponja, 2013). Fizikalne lastnosti nafte, kot so gostota, viskoznost in točka kjer začne nafta izhlapevati, so ene izmed glavnih lastnosti, ki nam povedo kako se bo naftni madež obnašal na morju (Betancourt in sod., 2005). Da bi omejili škodo, ki jo razlitje nafte povzroči, je zelo pomembno, da znamo predvideti, v katero smer se bo naftni madež razširil ter na kakšen način ga sanirati. Pri napovedovanju širjenja naftnega madeža so nam v pomoč matematični modeli. Takšen matematični model je tudi model NAFTA3d. V naslednjem poglavju si bomo pobližje pogledali, kateri procesi so obravnavani v modelu NAFTA3d.

### 3 MATEMATIČNO MODELIRANJE ŠIRJENJA NAFTE Z MODELOM NAFTA3D

Na Fakulteti za gradbeništvo in geodezijo Univerze v Ljubljani je bilo izdelanih več modelov za simulacijo razlitja nafte na morju. Prvi je bil model SIMON (Žagar, 1994), kateremu je leta 1996 sledila nadgradnja z imenom Nafta. Model Nafta je bil kasneje prirejen za OS Windows (Galuf, 2005) in poimenovan NAFTA2. Zadnje posodobitev je model doživel leta 2011 (Žagar in Četina, 2011), v sodelovanju z NIB ter v okviru EU FP7 projekta »Hydronet«, ko so ga povezali s cirkulacijskimi modeli POM (Princeton Ocean Model) in ga nadgradili z nekaterimi pomembnimi procesi razgradnje nafte (Žagar in Četina, 2011). Model NAFTA3d je tridimenzionalni model, ki simulira razlitje nafte na morju in je zapisan v jeziku Fortran 77. Model temelji na Lagrangeovem principu in metodi sledenja delcev. Maso onesnažila (nafte) razdelimo na končno število diskretnih delcev, katerih širjenje v prostoru nato opišemo z deterministično in stohastično komponento vektorja hitrosti, ki predstavljata advekcijo in turbulentno difuzijo (Žagar in sod., 2012). Leta 2012 (Šoško) je bil model nadgrajen z metodo trajektorij, ki deluje po principu statistike dotika trajektorije naftnega delca in celice numerične mreže. Model nam poda statistično značilne verjetnosti pojava naftnega madeža na definiranim območju. Vse enačbe, ki jih model upošteva pri simulaciji posameznih procesov, so podrobno opisane v literaturi (Širca, 1992; Žagar, 1994; Galuf, 2005; Žagar in Četina, 2011).

#### 3.1 Lastnosti nafte

Surova nafta se glede na izvor črpanja razlikuje v svojih fizikalnih in kemijskih lastnosti, ki vplivajo na njeno obnašanje ob morebitnem razlitju. Glavne fizikalne lastnosti, ki vplivajo na vedenje in obstoj razlite nafte, so: gostota, viskoznost, temperatura vrelišča, topnost, temperatura tečenja in temperatura strdišča. Najpomembnejši lastnosti, ki vplivata na obnašanje razlitega madeža in ki ju upoštevamo pri modeliranju, sta gostota in viskoznost.

##### 3.1.1 Gostota

Specifična gostota nafte je gostota snovi v primerjavi z gostoto vode. Ker je večina nafte lažja od vode, plava na njej. Specifična gostota se ob izlitju lahko poveča, saj lažje frakcije izhlapijo (EPA, 2012). Ker je gostota, tako vode kot nafte, odvisna od temperature, je količina lahko zelo spremenljiva. Večina nafte bo plavala na vodi, ker je gostota nafte v povprečju od 0,7 do 0,99 g/cm<sup>3</sup> pri 15 °C, gostota vode pa je 1,0 g/cm<sup>3</sup>. Slana voda ima gostoto večjo od 1 g/cm<sup>3</sup>, zato večinoma tudi težka nafta plava na morski vodi. Gostota nafte se veča s časom, saj lažje frakcije izhlapijo (Fingas, 2011).

### 3.1.2 Viskoznost

Viskoznost nam podaja odpor tekočine na strižno deformacijo. Nižja kot je viskoznost, lažje kapljevina teče in obratno. Viskoznost je zelo povezana s temperaturo, saj imajo kapljevine pri nizkih temperaturah večjo viskoznost. Viskoznost nafte določajo njene lahke in težke frakcije. Večji kot je odstotek lažjih frakcij, manjša je njena viskoznost (Fingas, 2011), zato se viskoznost povečuje z izhlapevanjem oziroma z izgubo mase (Yuying in Bing, 2011).

## 3.2 Procesi, ki vplivajo na razlito nafto

Procesi širjenja in razgradnje nafte so razdeljeni na kratkotrajne in dolgotrajne procese. Kratkotrajni se zgodijo takoj po razlitju in trajajo nekaj ur. Čez čas pa se začnejo dolgotrajni procesi, ki lahko trajajo tudi več let. Med dolgotrajne procese štejemo: emulzifikacijo, disperzijo naftnih kapljic v vodnem stolpcu, mešanje s suspendirano snovjo v vodi in tonjenje (sinking), procese ob stiku z obalo (odlaganje in sproščanje), spremembo gostote nafte zaradi izhlapevanja, fotodegradacijo ter biološko razgradnjo. Takoj po razlitju nafte se začeta izhlapevanje in mehansko širjenje, ki sta najpomembnejša procesa pri obravnavanem modeliranju. Med kratkoročne procese sodijo še advekcija, disperzija in raztapljanje vodotopnih frakcij nafte, ki ga običajno zanemarimo zaradi visoke stopnje hlapnosti frakcij in majhne količine. Modeli, ki delujejo po metodi sledenja delcev, upoštevajo mehansko širjenje nafte v okviru same metode in z upoštevanjem strižne difuzije, ki izvira iz cirkulacijskega modela (Žagar, 1994).

### 3.2.1 Mehansko širjenje, emulzifikacija, disperzija

Mehansko širjenje nafte se lahko računa po metodi strižne difuzije (Elliott in sod., 1986), ki pri tridimenzijskih modelih daje znatno boljše rezultate od Fayeve in modificirane Fayeve metode (Fay, 1971). Glavni vzrok za po globini neenakomerno širjenje naftnega madeža so po Elliottovem modelu tokovi, ki nastajajo zaradi plimovanja, vetrov in valov ter turbulentne difuzije in vzgona. Glavna značilnost modela je medsebojni vpliv med vzgonom in turbulentno difuzijo v vertikalni smeri. Delci z večjim vzgonom se premikajo s tokovi na površini v smeri vetra in valov. Delci z manjšim vzgonom lahko zaradi turbulentne difuzije potonejo. Nekateri potopljeni delci zaradi difuzije ponovno pridejo na površje za gladino madeža in tako lahko tvorijo značilni »rep«, ki se vleče za glavnino madeža (Žagar, 1994 cit. po Elliott in sod., 1986).

Procesa emulzifikacije in disperzije sta opisana kvalitativno (na nivoju celotnega madeža) in upoštevana po enačbah, navedenih v Delgado in sod. (2006). Tudi sprememba viskoznosti je opisana po enačbah opisanih v (Delgado in sod., 2006).

### 3.2.2 Metode za opis izhlapevanja nafte

Izhlapevanje kapljevine lahko upoštevamo kot gibanje molekul s površja v paro in je eden izmed bolj kompliciranih pojavov, ki se zgodijo zaradi vremenskih vplivov. Dejstvo je, da je nafta mešanica različnih spojin, ki se pod različnimi dejanskimi vremenskimi pogoji obnaša drugače, kot v laboratorijskih razmerah. Izhlapevanje spremeni kemično sestavo nafte, saj lahke frakcije izhlapijo hitreje od težjih ogljikovodikov (Lehr, 2001).

V seminarski nalogi (Šaponja, 2013) smo predstavili različne metode, ki jih lahko upoštevamo za račun izhlapevanja nafte. Ugotovili smo, da so regulacijski mehanizmi najpomembnejši za razumevanje izhlapevanja. Razdelili smo jih na izhlapevanje, ki je regulirano z mejno plastjo in na izhlapevanje, ki ni regulirano z mejno plastjo. Večina modelov temelji na predpostavki, da je izhlapevanje nafte regulirano z mejno plastjo, tako kot pri vodi, kjer parni tlak z izhlapevanjem pada.

Pri modeliranju se še vedno največ uporablja Stiver in Mackayev (1984) analitični pristop, ki temelji na predpostavki, da je izhlapevanje regulirano z mejno plastjo. Metoda temelji na procesu izhlapevanja vode. Pri izhlapevanju vode se tik nad gladino naredi mejna plast nasičenega zraka, ki upočasnjuje izhlapevanje. Izhlapevanje je v grobem po Mackayevi metodi odvisno od temperature okolice, hitrosti vetra in površine naftnega madeža. Mejna plast se z večanjem hitrosti vetra hitreje odstranjuje in je tako izhlapevanje učinkovitejše. Ta način je bil uporabljen tudi v modelu NAFTA3d. Enačbe temeljijo na teoriji masnega prenosa, ki se nanaša na delež izpostavljene izhlapele frakcije in konstante Henryjevega zakona. Pri uporabi analitičnega pristopa potrebujemo številne vhodne podatke, kot so koeficient masnega prenosa, parni tlak za vsako komponento, temperaturo, gostoto in viskoznost. Pri modelih, ki upoštevajo mejno plast, ne moremo pravilno napovedovati dolgoročnega izhlapevanja, saj lahko pri različnih hitrostih vetra dobimo nerealne vrednosti. Ta in vsi ostali pristopi izhlapevanja (psevdokomponentni, analitični in Fingasov pristop) so podrobno opisani v literaturi (Fingas, 1995; Žagar, 2011; Šaponja, 2013).

Šaponja (2013) podrobno opisuje novejši pristop, ki ga je pokazal Fingas (1994; 1995; 1996; 1997; 1998; 1999; 2004; 2010; 2011). Fingas (2004) je eksperimentalno dokazal, da izhlapevanje nafte ni regulirano z mejno plastjo. V laboratoriju je opazoval kako na hitrost izhlapevanja vplivajo veter, velikost površine naftnega madeža in temperatura. Prišel je do zaključkov, da je izhlapevanje šibko regulirano z mejno plastjo, saj šibak veter odpravi mejno plast. Da mejna plast ne vpliva na



izhlapevanje je preverjal pri korelaciji med hitrostjo izhlapevanja in maso nafte. Tu je ugotovil, da je hitrost izhlapevanja premo sorazmerna z maso nafte (velja za zelo majhne debeline madeža). Fingas (2004) ugotavlja, da je izhlapevanje nafte odvisno samo od temperature nafte in časa. Eksperimentalne podatke za časovno odvisnost izhlapevanja je koreliral z vrednostjo odstotka destilacije pri 180 °C. Na podlagi eksperimentalnih podatkov je zapisal približno 200 empiričnih enačb za vsako nafto posebej.

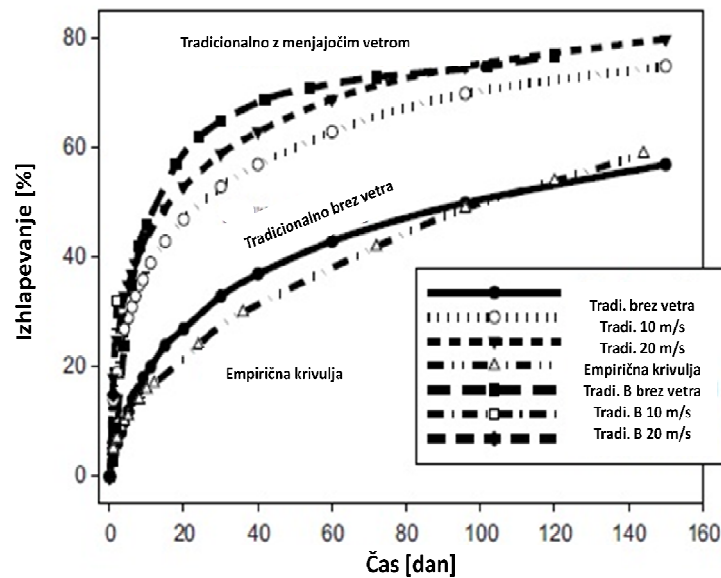
V nadaljevanju bomo predstavili Mackayev (1980) in Fingasov (2004) model, ki smo ju implementirali v okviru diplomske naloge.

### 3.2.3 Primerjava modelov izhlapevanja

Fingas (2011) je primerjal svoj model (empirične enačbe) z modelom, ki upošteva izhlapevanje regulirano z mejno plastjo (Stiver in Mackay, 1984). Modela je primerjal s tremi različnimi vrstami nafte: dizel, Prudhoe Bay in nafte Pembina. Zanimalo ga je, kako se obnašajo krivulje izhlapevanja nafte v brezvetrju in pri različnih hitrostih vetra. Nafto Pembina pa je poleg tradicionalnega modela (Mackay) in empiričnih enačb (Fingas) primerjal še z modelom, ki upošteva kemično analizo nafte po 30 letih.

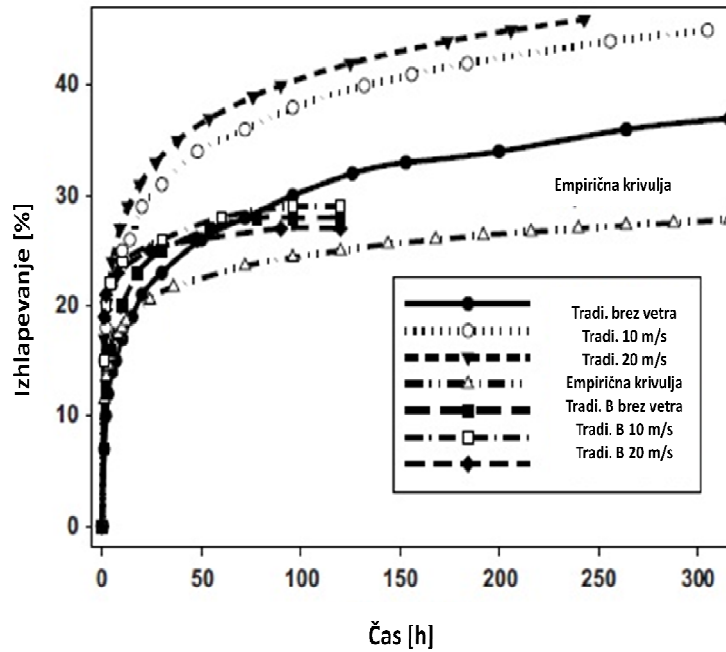
Krivulje je primerjal med sabo in prišel do ugotovitve, da se krivulji (tradicionalna in empirična) med seboj najbolj približata v brezvetrju in tako prišel do zaključka, da je izhlapevanje šibko regulirano z mejno plastjo, saj šibak veter odpravi mejno plast.

Pri različnih hitrostih vetra pa se po 200 urah izhlapevanja pri vseh vzorcih pojavijo napake, ki niso zanemarljive.

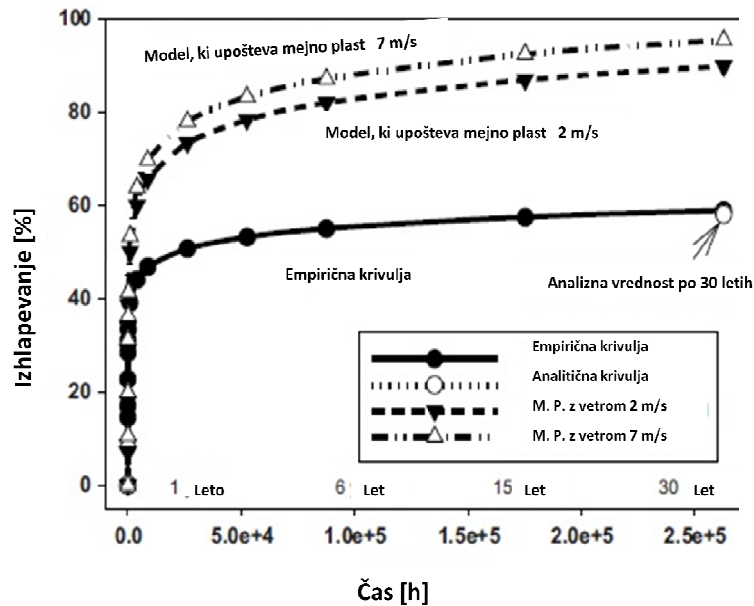


Slika 2: Primerjava izhlapevanja dizelskega goriva med modelom, ki upošteva mejno plast (Mackay), in modelom, ki uporablja empirično krivuljo (Fingas) (Fingas, 2011: str. 236)

Slika 2 prikazuje krivulje izhlapevanja dizelskega goriva. Opazimo lahko, da se krivulji (tradicionalna in empirična) najbolj približata v brezvetrju. Iz slike 2 vidimo, da je razlika med metodama ko je Fingas (2011) upošteval veter pri tradicionalni Mackayevi metodi, po 200 urah večja od 100 %. Podobno odstopanje lahko vidimo tudi na sliki 3 za nafto Prudhoe Bay.



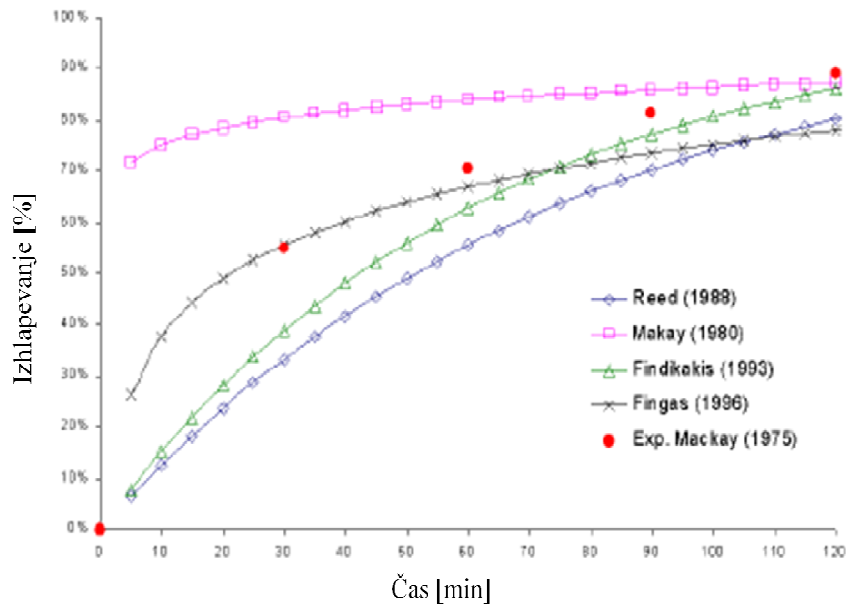
Slika 3: Primerjava izhlapevanja nafte Prudhoe Bay med modelom, ki upošteva mejno plast (Mackay), in modelom, ki uporablja empirično krivuljo (Fingas) (Fingas, 2011: str. 238)



Slika 4: Primerjava izhlapevanja nafte Pembina med modelom, ki upošteva mejno plast (Mackay), in modelom, ki uporablja empirično krivuljo (Fingas) ter z dejansko kemično analizo nafte po 30 letih (Fingas, 2011: str. 239)

Slika 4 prikazuje primerjavo dejanskega izhlapevanja nafte Pembina, empirične vrednosti in vrednosti, ki upoštevajo mejno plasti. Fingas (2011) je rezultate (tradicionalne in empirične krivulje) nafte Pembina primerjal s študijo (Wang in sod. (2004), ki opisuje analizo 30 let starega vzorca iste nafte. Podrobnosti so opisane v literaturi (Wang in sod., 2004). Vidimo (slika 4) lahko, da se z upoštevanjem mejne plasti izhlapevanje poveča za 60 %, kljub majhni hitrosti vetra (2 m/s in 7 m/s). Pri večjih hitrostih vetra bi bila odstopanja še večja (> 100 %). Tako visoke vrednosti izhlapevanja, kot jih napoveduje model z mejno plastjo z upoštevanjem vetra, niso realne (Fingas, 2011). To še enkrat dokazuje, da na nafto mejna plast zraka nima vpliva, kakor je opisano v (Fingas, 2011).

Betancourt in sod. (2005) so prav tako naredili primerjavo modelov izhlapevanja z laboratorijskimi meritvami na primeru bencina. Laboratorijske meritve so pridobljene iz literature (Mackay in Matsugu, 1973). Slika 5 prikazuje rezultate izhlapevanja bencina po različnih metodah. Izvedena je primerjava z Reedovim, Mackayevim, Findicakisovim in Fingasovim modelom izhlapevanja. Podrobnosti raziskave so navede v Betancourt in sod. (2005).



Slika 5: Primerjava krivulj izhlapevanje bencina po času po različnih metodah izhlapevanja

Prav tako, kot Fingas (2004) so Betancourt in sod. (2005) ugotovili, da se laboratorijskim meritvam najbolj prilega Fingasova metoda. Za vsa nadaljnja modeliranja izhlapevanja torej priporočajo uporabo Fingasove metode, ker se najbolj prilega eksperimentalnim podatkom (Betancourt in sod., 2005).

Modeliranje izhlapevanja je zelo pomembno, saj je pogosto najpomembnejši proces pri razlitju nafte. Pri modeliranju nas zanima predvsem dolgoročno izhlapevanje, saj bomo le tako poznali obnašanje naftnega madeža tudi po daljšem časovnem obdobju. Nekateri modeli, ki upoštevajo mejno plast, so bili prilagojeni tako, da so lahko napovedovali dolgoročno izhlapevanje, pri čemer je bila umetno določena maksimalna vrednost izhlapevanja.

## 4 NADGRADNJA MODELA NAFTA3D

### 4.1 Modifikacija model NAFTA3d

#### 4.1.1 Izhlapevanje

##### 4.1.1.1 Mackayeva metoda

Mackay in sod. (1980) so razvili enostaven model, s katerim lahko izračunamo vrednosti izhlapevanja hlapnih kapljev. Noben predhodni model, ki je temeljil na psevdokomponentnem načinu (Yang in Wang, 1977; Mackay in Matsugu, 1973; Stiver in Mackay, 1984) ni mogel zajeti vseh različnih vrst nafte. Za izračun vrednosti izhlapevanja potrebujemo številne podatke (temperatura, hitrost vetra, velikost razlitega madeža). S pomočjo uporabljenega analitičnega pristopa (Mackay in sod., 1980), lahko izračunamo volumski delež izhlapevanja frakcije  $F$  kot:

$$F = \frac{1}{C} \left[ \ln P_0 + \ln \left( CE + \frac{1}{P_0} \right) \right] \quad (1)$$

$$E = \frac{k_m A v t}{RTV_0} \quad (2)$$

kjer je  $C$  konstanta, ki jo izračunamo iz enačbe (5). Izpostavljenost izhlapevanja  $E$  lahko izračunamo, če poznamo koeficient masnega prenosa  $k_m$ , površino  $A$  ( $\text{m}^2$ ), čas  $t$  (s), začetni volumen madeža  $V_0$  ( $\text{m}^3$ ), in temperaturo  $T$  (K) na površini naftnega madeža, ki je običajno zelo blizu temperaturi zraka v okolici  $T_E$ ,  $R$  je plinska konstanta  $8,2 \cdot 10^{-5}$  bar  $\text{m}^3/(\text{mol K})$ . Za vrednost molarne prostornine  $v$  je Mackay (1980) uporabil kar povprečno vrednost ( $200 \cdot 10^{-6}$   $\text{m}^3/\text{mol}$ ) za ogljikovodike (Shen in sod., 1993). Začetni parni tlak  $P_0$  lahko izračunamo pri začetni temperaturi vrelišča  $T_0$  in temperaturi okolice  $T_E$  razlite surove nafte:

$$\ln P_0 = 10,6 \left( 1 - \frac{T_0}{T_E} \right) \quad (3)$$

Za izračun koeficienta masnega prenosa  $k_m$  sta uporabila poenostavljeno enačbo (Mackay in Matsugu, 1973), pri čemer je  $U$  hitrost vetra 10 m nad morsko gladino (m/s):

$$k_m = 0,0025 U^{0,78} \quad (4)$$

Konstanto  $C$  je možno izračunati iz relacije (Shen in sod., 1993):

$$C = 1158,9 API^{-1,1435} \quad (5)$$

Temperaturo vrelišča določene vrste nafte lahko izračunamo po enačbi:

$$T_0 = 542,6 - 30,275 API + 1,565 API^2 - 0,03439 API^3 + 0,0002604 API^4 \quad (6)$$

API-indeks pa izračunamo po enačbi:

$$^{\circ} API = \frac{141,5}{\text{specifična teža}} - 131,5 \quad (7)$$

Doslej so se v modelu NAFTA3d uporabljali za modeliranje podatki, prikazani v preglednici 3.

Preglednica 3: Parametri izhlapevanja za najpogosteje uporabljene naftne frakcije pri  $T_E = 283K$  (Mackay, 1980: str. 365)

Vrsta derivata	$T_0$ (°K)	C	$P_0$ (bar)
bencin poleti	314	5.99	0.313
bencin pozimi	308	6.23	0.39
dizel	496	5.57	0.00034
kurilno olje	465	7.88	0.0011

Prva nadgradnja modela NAFTA3d, ki smo jo izdelali v okviru te diplomske naloge zajema možnost izračuna izhlapevanja nafte po Mackayu, tudi če poznamo samo API – indeks nafte, ostalih podatkov, ki so v preglednici 3 pa ne. Manjkajoče podatke izračunamo iz enačb (3), (5) in (6).

#### 4.1.1.2 Fingasova metoda

Fingas (1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2004, 2010, 2011) je na podlagi laboratorijskih poizkusov dokazal, da izhlapevanje nafte ni regulirano z mejno plastjo. Enačbe izhlapevanja je zapisal tako, da so funkcija časa, temperature nafte in procenta destilacije pri 180 °C. Enačbe temeljijo na laboratorijskih poizkusih, s katerimi je dokazal, da se z večanjem hitrosti vetra odstotek izhlapevanja nafte ne spremeni bistveno. Dokazal je tudi, da zmanjšanje mase nafte zaradi izhlapevanja ne vpliva na velikost površine madeža.

Za približno 200 različnih vrst nafte je izdelal empirične enačbe, ki imajo obliko:

$$\%Ev = (\alpha + \beta * T)\ln(t) \quad (8)$$

ali

$$\%Ev = (\alpha + \beta * T)\sqrt{t} \quad (9)$$

kjer je  $\%Ev$  procent izhlapevanja (glede na maso),  $\alpha$  in  $\beta$  pa sta specifični empirični konstanti za vsako vrsto nafte posebej,  $T$  je temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) nafte v času razlitja  $t$  (v minutah). Večina nafte izhlapeva po logaritemski krivulji, nekatere, večinoma težke surove nafte (in Bunker C) pa po korenski krivulji

Če poznamo destilacijski podatek ( $\%D$  pri  $180^{\circ}\text{C}$ ) za določeno nafto pa lahko uporabimo enačbi (10 in 11). Za logaritemsko časovno odvisnost lahko zapišemo:

$$\%Ev = [0,165 (\%D) + 0,045(T - 15)]\ln(t) \quad (10)$$

Podobno lahko za korensko časovno odvisnost zapišemo:

$$\%Ev = [0,0254 (\%D) + 0,01(T - 15)]\sqrt{t} \quad (11)$$

Destilacijski podatki so običajno eden od načinov karakteriziranja nafte, ki so dostopni. Enačbi (10) in (11) za izračun potrebujejo samo čas in temperaturo oz. v najslabšem primeru odstotek destilirane nafte pri  $180^{\circ}\text{C}$ , če ta ni znana za določeno vrsto nafte. Kadar poznamo vse podatke, ki so v enačbah (10 in 11) je nadaljnja uporaba enačb razmeroma enostavna. Ta način bistveno poenostavi modeliranje v primerjavi s starejšimi modeli, kjer je izhlapevanje regulirano z mejno plastjo. Za opis procesa izhlapevanja z upoštevanjem mejne plasti namreč potrebujemo številne dodatne parametre, površino madeža, njegovo debelina, hitrost vetra, stopnjo turbulence...

Fingas (2004) je izdelal preglednico za 218 različnih vrst nafte in za vsako velja drugačna empirična zveza. Ugotovil je, da za lahke in srednje težke nafte odstotek izhlapele snovi narašča logaritemsko s časom. Pri težki surovi nafti (pa tudi dizlih, kerozinu ...) odstotek izhlapele snovi narašča korensko s časom. Težka surova nafta ima manjši razpon hlapnih komponent, enačba izhlapevanja pa je »uporabna« samo za kratek čas (5 do 10 dni). Logaritemsko enačbo za lahke in srednje nafte pa lahko uporabimo tudi za napovedovanje dolgoročnega izhlapevanja (Fingas, 1996).

Primer uporabe enačb:

nafta Brent, čas izhlapevanja od 8 do 10 ur pri temperaturi 15 °C

$$\% E = (3,39 + 0,48T)\ln(t) \quad (12)$$

$$\%E_8 = 65,38$$

$$\%E_{10} = 67,74$$

Razlika v dveh urah (med osmo in deseto uro po razlitju) je 2,36 %.

V model NAFTA3d smo implementirali enačbe izhlapevanja za 170 različnih vrst nafte, ki so v prilogi A1. Tipi nafte so razvrščeni po abecednem redu in oštevilčeni z referenčno številko. Vsak tip nafte ima podano začetno gostoto ( $\text{kg/m}^3$ ) in viskoznost (mPas) ter API – indeks.

#### 4.1.2 Spreminjanje fizikalnih lastnosti nafte zaradi izhlapevanja

Z izhlapevanjem se spremenijo tudi fizikalne (gostota, viskoznost...) in kemijske lastnosti nafte. Kako se bo madež obnašal na morju pa določata viskoznost in gostota.

##### 4.1.2.1 Gostota

Zaradi procesov ob razlitju nafte na morju se nafti spremenijo fizikalne in kemijske lastnosti. Gostota nafte se z večanjem temperature manjša. Na spreminjanje gostote vplivata tudi emulzifikacija in izhlapevanje. Ko molekule z nižjo molekulsko maso izhlapijo, se začne gostota nafte povečevati (Yuying in Bing, 2011).

Korigirano gostoto zaradi vpliva temperature, emulzifikacije in izhlapevanja (Buchanan, 1988, cit. po Lehr in sod., 2002) lahko izračunamo:

$$\rho_{nafte} = (Y\rho_v) + \rho_{ref}(1 - Y)(1 + C_{DE}F_{ev}) \left(1 - C_{DT}(T - T_{ref})\right) \quad (13)$$

pri čemer je  $\rho_{nafte}$  ( $\text{g/cm}^3$ ) gostota nafte pri dani temperaturi morja  $T$ ,  $Y$  (%) je končni delež vode v emulziji,  $\rho_v$  je gostota morske vode,  $\rho_{ref}$  ( $\text{g/cm}^3$ ) je gostota nafte pri referenčni temperaturi  $T_{ref}$ ,  $C_{DE}$  je empirična konstanta, ki upošteva vpliv izhlapevanja in ima vrednost 0,18 ter  $C_{DT}$  je empirična konstanta zaradi spremembe temperature in ima vrednost  $8 \cdot 10^{-4}$  (Lehr in sod., 2002).

Pri Mackayevi metodi moramo gostoto nafte podati v vhodnih podatkih, pri Fingasovi metodi pa je za račun izhlapevanja ne potrebujemo. Vendar moramo gostoto nafte vseeno poznati, da lahko



izračunamo volumen iz mase delcev, predvsem pa za račun vzgona, ki je pri modeliranju nafte s 3D modeli zelo pomemben podatek. Fingasov model vključuje račun izhlapevanja za vsak tip nafte posebej, zato smo v model dodali za vsak tip nafte njeno specifično gostoto pri 15 °C.

#### 4.1.2.2 Viskoznost

Viskoznost se spreminja zaradi spremembe temperature, procesa emulzifikacije in izhlapevanja.

V modelu NAFTA3d je bila za viskoznost uporabljena enačba povzeta po literaturi Delgado (2006):

$$\eta = \eta_0 \exp \left[ \frac{C_V * F_{em}}{1 - C_M * F_{em}} + C_E * F_{ev} + C_T \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (14)$$

pri čemer je začetna viskoznost  $\eta_0 = 5$  pri temperaturi  $T_0 = 293$  K,  $T$  je temperatura surove nafte (K),  $F_{em}$  nam pove vrednost emulzifikacija,  $F_{ev}$  pa izhlapevanja. Empirične konstante imajo vrednost  $C_V = 2.5$ ,  $C_M = 0.65$  in  $C_T = 5.0$ . Konstanta  $C_E$  je lahko vrednosti 1 za surovo nafto in vrednosti 10 za rafinirano nafto.

V dopolnjenem modelu je viskoznost modificirana le toliko, da ko želimo uporabiti Fingasovo metodo za izhlapevanje, uporabimo začetno vrednost viskoznosti, merjeno pri 15 °C za določen tip nafte.

## 4.2 Podatki in zagon programa

Za zagon programa potrebujemo vhodni datoteki *Podatki.dat* ter *param.for*, kjer podamo dimenzije numerične mreže in števila delcev. Podatke za simulacijo z modulom NAFTA3d pripravimo v datoteki *Podatki.dat*. Datoteka vsebuje vse potrebne podatke za izračun, vključno z imeni datotek, ki vsebujejo hitrostno polje in geometrijo domene ter izhodnimi datotekami za kasnejšo vizualizacijo rezultatov. Za zagon modela potrebujemo tudi datoteko z zapisanimi 3D podatki o tokovih v pravilnem formatu ter aplikacijo s končnico *.exe*. Rezultati se zapišejo v ASCII datoteko poljubnega izbranega imena in binarno datoteko *binary.bin*, ki služi kot vhodni podatek za vizualizacijo rezultatov. V ACSII datoteko *scr.rez* se izpisuje potek računa, v vsakem koraku računa pa se izpiše površina naftnega madeža, preostala masa (zmanjšana zaradi izhlapevanja) ter količina emulzificirane in dispergirane nafte. V datoteki *izhlapevanje.rez* pa se izpišejo rezultati, v vsakem koraku za izhlapevanje (%), gostoto in viskoznost.

V model NAFTA3d smo implementirali Fingasovo metodo za izhlapevanje, tako da lahko pri izračunu izhlapevanja v modelu NAFTA3d uporabimo bodisi Mackayevo bodisi Fingasovo metodo. V vhodni datoteki *podatki.dat* izberemo željeno metodo izhlapevanja.

V vhodni datoteki *Podatki.dat* v prvem sklopu podamo podatke o vetru, o skupnem trajanju simulacije, časovnem koraku med podanimi vnaprej pripravljenimi hitrostnimi polji ter časovnem koraku simulacije. V naslednjem sklopu podamo podatke o geometriji, robnih pogojih, hitrostnih poljih. V tretjem sklopu pa podamo lastnosti razlite nafte. Podamo (konstantni vrednosti) gostote in temperature vode na gladini. Vpišemo koordinate izpusta v lokalnem koordinatnem sistemu ter globino izpusta. Nato podamo koliko nafte se je razlilo (število delcev in količino nafte v kg). Prav tako določimo vrsto razlitja, ali bo izpust trenutni ali pa bo trajal dalj časa.

V zadnjem delu podajanja podatkov o razlitju nafte modul dopušča obravnavo vnaprej pripravljenih derivatov (bencin, dizel), kot tudi poljubno vrsto naftnih derivatov ali surove nafte. Te vnaprej pripravljene podatke potrebujemo za izračun izhlapevanja po metodi Mackay, ki je opisana v poglavju 4.2.1. Vhodno datoteko *Podatki.dat* smo prilagodili še Fingasovi metodi (glej poglavje 4.2.2). Z ukazom NNAFTE (slika 6) izberemo željeno metodo.

```
NNAFTE - vrsta derivata (0 = noevap, Mackay: 1 = podatki v naslednjih vrsticah, 2 = bencin, 3 = dizel, > 3 ... Fingas)
1
c0,  p0,  t0,  vmol,  pizp,  ron,  sig,  fmi0,  femf,  ce - lastnosti nafte API
5.570 3.4E-04 496. 2.E-04 100. 887. 28. 5. 0.25 10 27.4
```

Slika 6: Vhodni podatki za račun izhlapevanja v datoteki *podatki.dat*

Z uporabo Mackaye metode bo NNAFTE=1, program pa bo prebral vrstico s podatki, kjer je  $c0$  konstanta, določena iz API indeksa,  $p0$  je specifični parni tlak (bar),  $t0$  je začetno vrelišče nafte (K),  $vmol$  je molarni volumen nafte,  $pizp$  je končni odstotek izhlapevanja (%),  $rho$  je gostota nafte (kg/m<sup>3</sup>),  $sig$  je površinska napetost (oil/water surface tension) (dyne/cm),  $fmi0$  je dinamična viskoznost nafte pri 20 °C (cP),  $femf$  je končni delež vode v emulziji ( $femf = 25$  (rafinirana) in  $femf = 75$  (surova nafta)) ter  $ce$  je empirična konstanta za račun viskoznosti ( $ce = 10$  (rafinirana) in  $ce = 1$  (surova nafta)). S temi podatki lahko izračunamo izhlapevanje po Mackayevi metodi (glej enačbi 1 in 2).

V večini primerov pa nimamo vseh podatkov ( $c0$ ,  $p0$ ), ki jih zahteva metoda Mackay. Teh vrednosti ne potrebujemo, če poznamo API-indeks, ki je dostopen podatek za vsako nafto. Na ta način model izračuna manjkajoče podatke, ki jih metoda Mackay potrebuje za pravilno računanje (po enačbah 3-5). Poznati pa moramo gostoto in viskoznost.

Če želimo upoštevati izhlapevanje madeža po metodi Fingas, moramo vedeti katera nafta se je razlila ter na podlagi tega podatka izbrati ustrezen tip nafte (podane v prilogi A). Vsak tip nafte ima svojo identifikacijsko številko, ki jo vnesemo v datoteko *podatki.dat*. Kot primer: če želimo uporabiti nafto Arabian Light, bo podatek NNAFTE=12.

## 5 SIMULACIJE

### 5.1 Vhodni podatki

Hidrodinamična cirkulacija za Tržaški zaliv je bila izračunana z modelom TSPOM za tridnevno vremensko situacijo med 19. in 21. marcem 2009. V teh treh dneh sta se zgodila dva vetrna obrata (jugo – burja – jugo) ter povečan pretok reke Soče. Na odprtem robu so bili upoštevani podatki za Jadransko morje, ki so bili pridobljeni z modelom NAPOM (Žagar in sod., 2012; Ramšak in sod., 2013).

Hitrostna polja so podana tridimenzionalno v časovnih razmikih ene ure. V horizontalni ravnini je numerična mreža dimenzij približno 150x150 m, v vertikalni smeri pa je računsko območje razdeljeno na 13 z-slojev različnih debelin od 30 cm na površju do 5 m ob dnu. Hitrostna polja so v računu dodatno interpolirana po času in prostoru na konkretno lokacijo vsakega računskega delca.

V nadaljevanju sta prikazani dve simulaciji razlitja nafte na gladini ( $z = 0$ ) na območju Tržaškega zaliva, v realni meteorološki situaciji med 19. in 21. marcem 2009. Celotni volumen razlite nafte v obeh primerih znaša 500.000 kg, uporabljenih pa je bilo 5.000 delcev. Izbrali smo izpust nafte, ki traja 5 ur in se zgodi na robu Koprškega zaliva. Število delcev, ki se izlijejo v časovnem koraku se izračuna iz skupne mase in končnega časa izpusta. Temperatura morja je bila nastavljena na 17 °C. Celoten čas trajanja ene simulacij je bil nastavljen na 70 ur s 6 minutnim časovnim korakom. S časovnim korakom smo definirali časovni interval, v katerem bomo izračunali nov položaj vsakega delca. V vsakem koraku dobimo nove koordinate delcev, ki opisujejo širjenje naftnega madeža. Osnova za določitev časovnega koraka računa je gostota oziroma dimenzije celice v numerični mreži, s katero izvajamo simulacije. Pri kvalitetno izvedenih simulacijah namreč delec v enem časovnem koraku ne sme »preskočiti« nobene celice (Žagar in sod., 2012; Ramšak in sod. 2013).

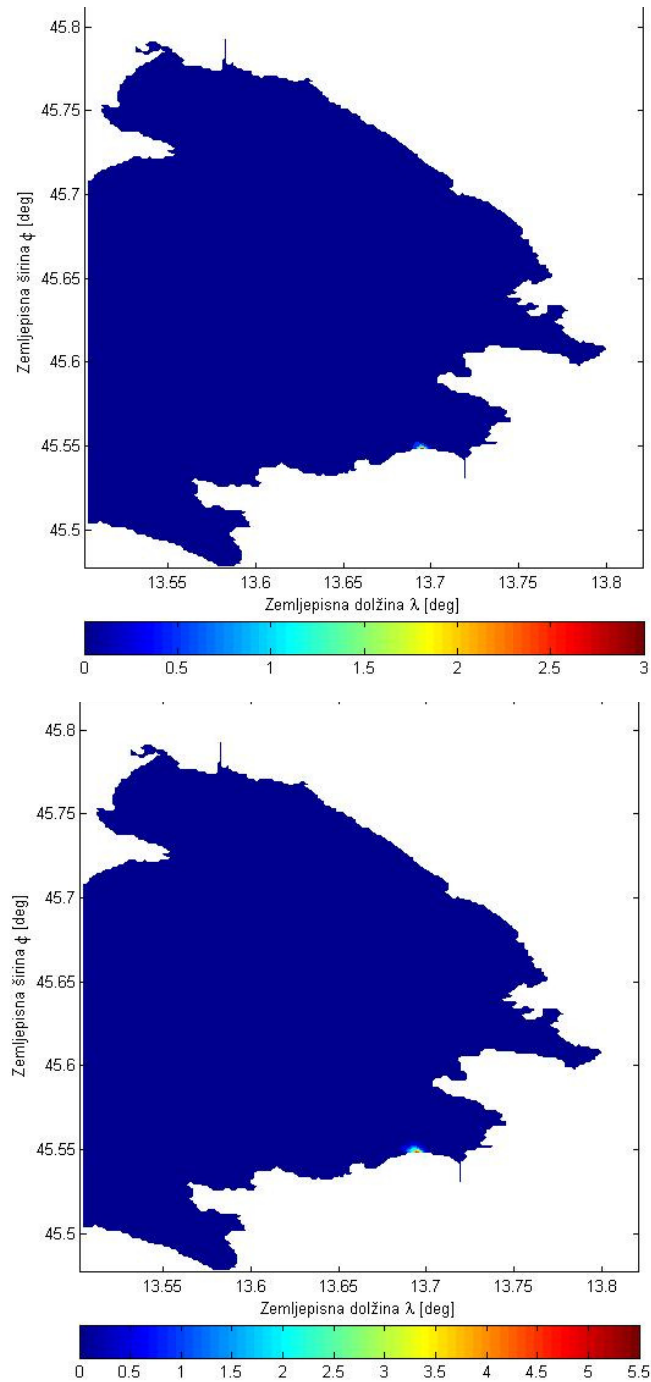
Vse izračune smo izvedli na povprečno zmogljivem računalniku, povprečni čas izračunov ni presegal 20 minut. Omenjeni čas bi bil na zmogljivejšem računalniku bistveno krajši, tako da je z modelom možno v relativno kratkem času narediti večje število simulacij.

Simulaciji smo izvedli z naftama Brent Blend in Prudhoe Bay. Nafta Brent Blend ima API- indeks 38,3 in gostoto 835,1 kg/m<sup>3</sup> ter viskoznost 6 mPas. Nafta Prudhoe Bay z API – indeksom 28,5 in gostoto 883,7 kg/m<sup>3</sup> ter viskoznostjo 22 mPas. Primerjali smo rezultate širjenja madeža obeh tipov nafte, izračunane po metodi Mackay in metodi Fingas. Vsi drugi vhodni podatki pri obeh simulacijah so bili enaki. Podobne simulacije so bile po metodi Mackay že narejene in so podrobno opisane v literaturi (Žagar in sod., 2012; Ramšak in sod. 2013).

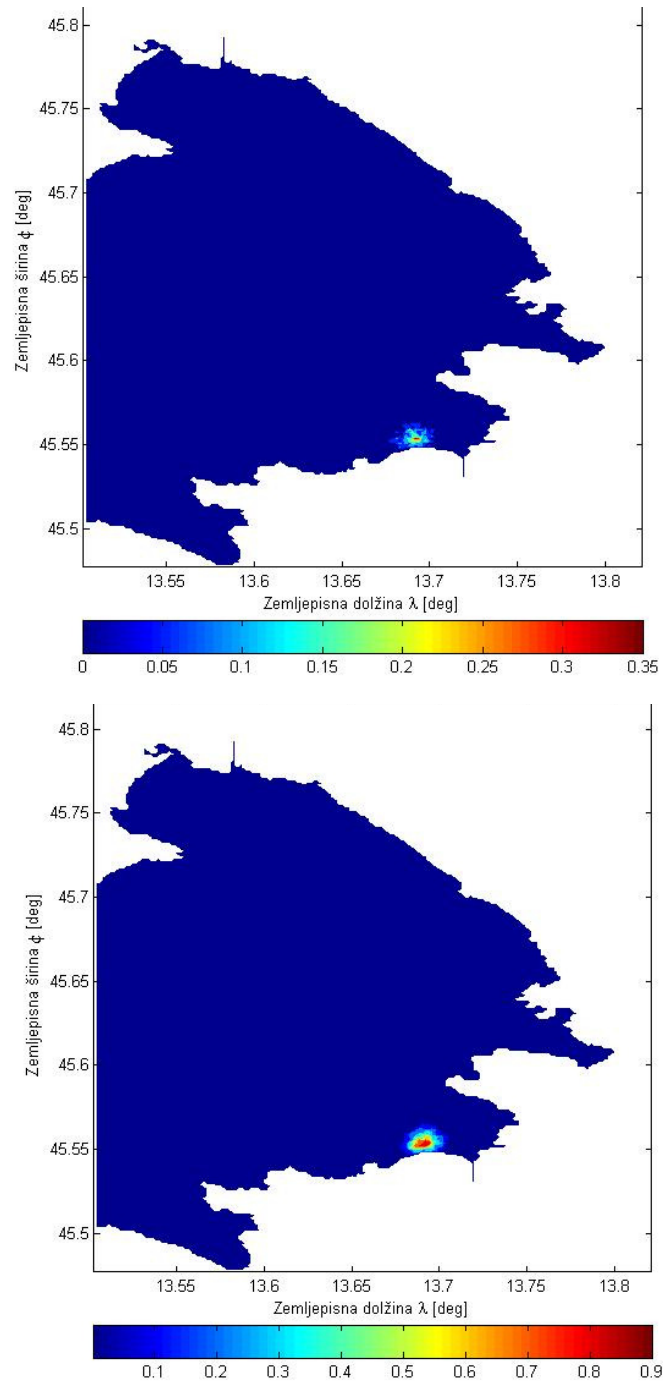
## **6 REZULTATI IN DISKUSIJA**

### **6.1 Simulacija 1**

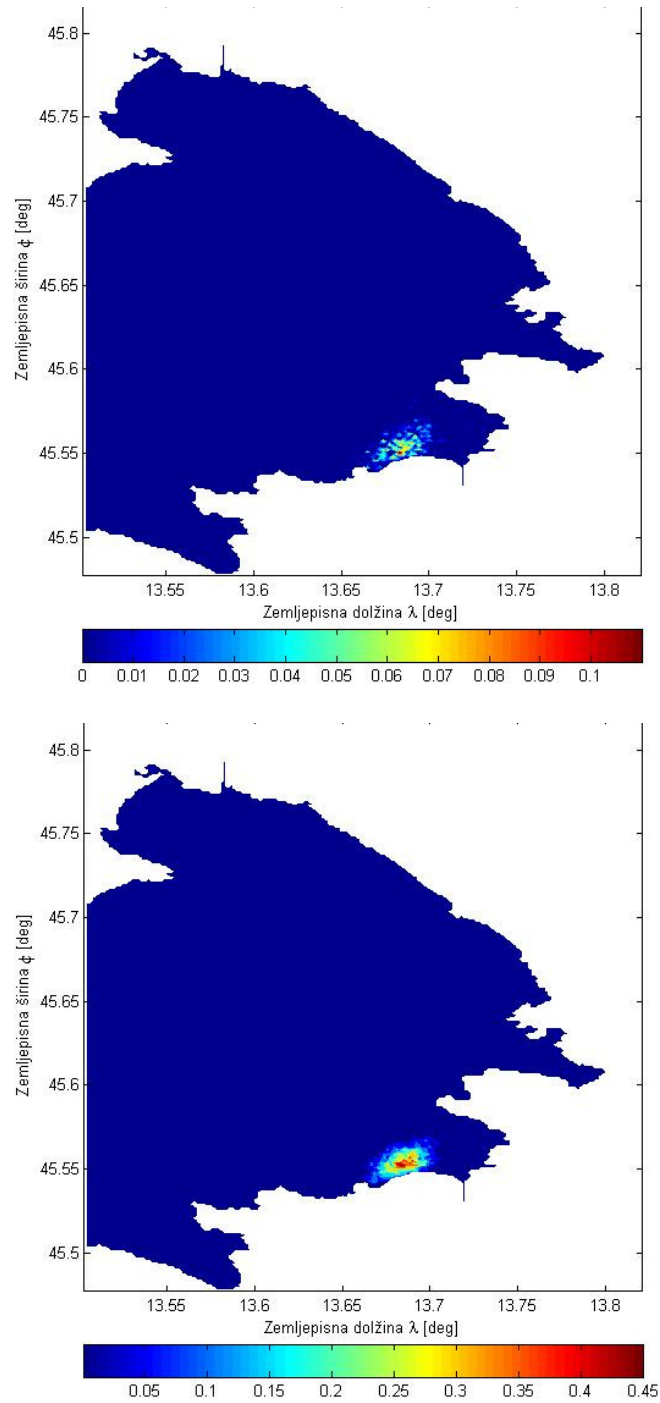
Pri prvi simulaciji se razlije nafta Brent Blend pred Koprskim zalivom. Opazujemo koncentracije nafte Brent Blend v 30 cm debelem površinskem sloju. Slike 7-12 prikazujejo koncentracije nafte pri različnih časih razlitja (po 1 h, 10 h, 20 h, 30 h, 50 h in 70 h) po metodi Mackay in po metodi Fingas. Vidimo, da je izhlapevanje manjše in so koncentracije višje pri metodi Fingas.



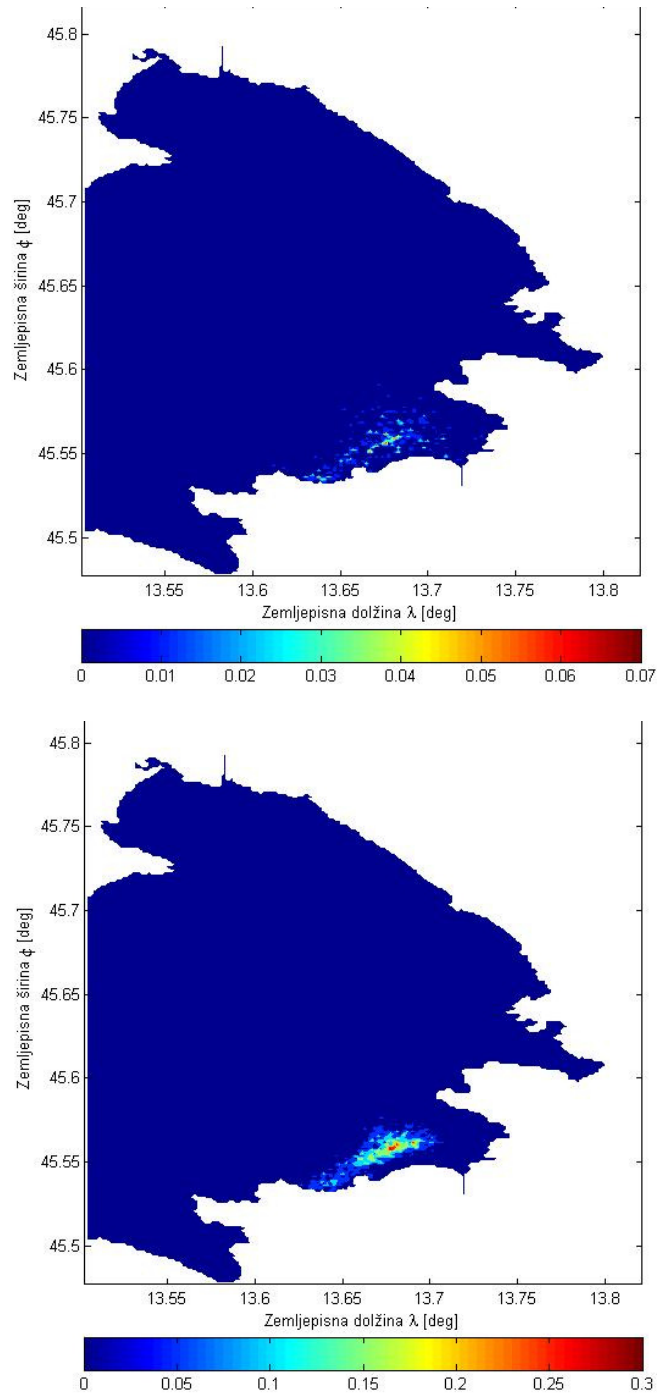
Slika 7: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Brent Blend v površinskem sloju debeline 30 cm 5 h po razlitju. Zgornja slika prikazuje izračunane koncentracije po metodi Mackay z najvišjo koncentracijo  $0,3 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ . Spodnja slika prikazuje koncentracije izračunane po metodi Fingas, najvišja koncentracija je  $5,5 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ .



Slika 8: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Brent Blend v površinskem sloju debeline 30 cm 10 h po razlitju. Zgornja slika prikazuje izračunane koncentracije po metodi Mackay z najvišjo koncentracijo  $0,35 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ . Spodnja slika prikazuje koncentracije izračunane po metodi Fingas, najvišja koncentracija je  $0,9 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ .

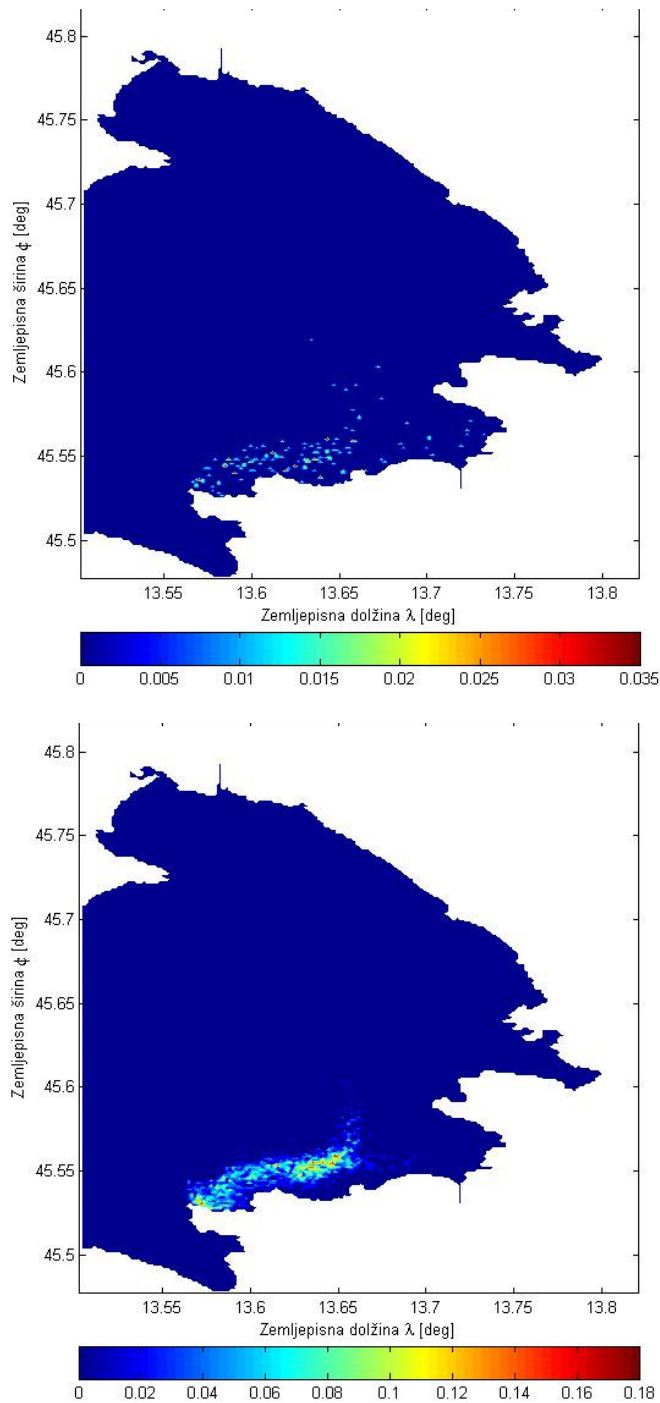


Slika 9: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Brent Blend v površinskem sloju debeline 30 cm 20 h po razlitju. Zgornja slika prikazuje izračunane koncentracije po metodi Mackay z najvišjo koncentracijo 0,11 ( $\text{kg/m}^3$ ). Spodnja slika prikazuje koncentracije izračunane po metodi Fingas, najvišja koncentracija je 0,45 ( $\text{kg/m}^3$ ).

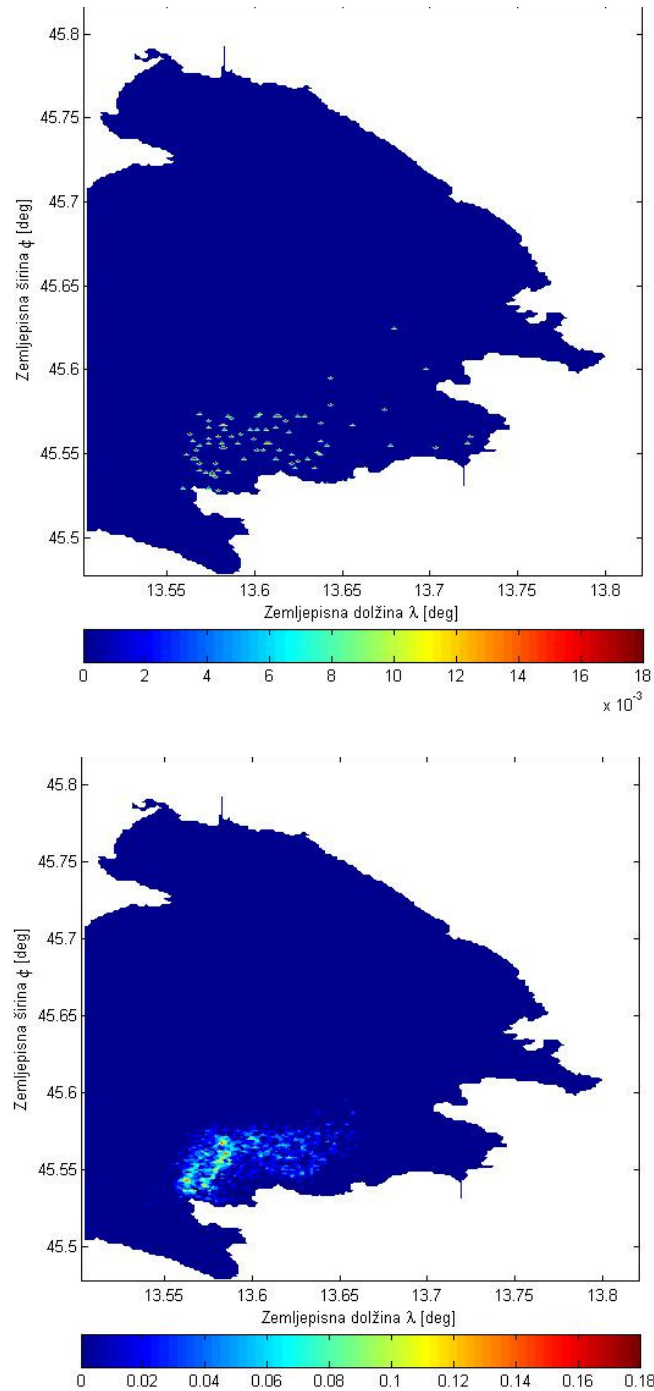


Slika 10: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Brent Blend v površinskem sloju debeline 30 cm 30 h po razlitju. Zgornja slika prikazuje izračunane koncentracije po metodi Mackay z najvišjo koncentracijo  $0,07 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ . Spodnja slika prikazuje koncentracije izračunane po metodi Fingas, najvišja koncentracija je  $0,3 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ .





Slika 11: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Brent Blend v površinskem sloju debeline 30 cm 50 h po razlitju. Zgornja slika prikazuje izračunane koncentracije po metodi Mackay z najvišjo koncentracijo  $0,035 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ . Spodnja slika prikazuje koncentracije izračunane po metodi Fingas, najvišja koncentracija je  $0,18 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ .

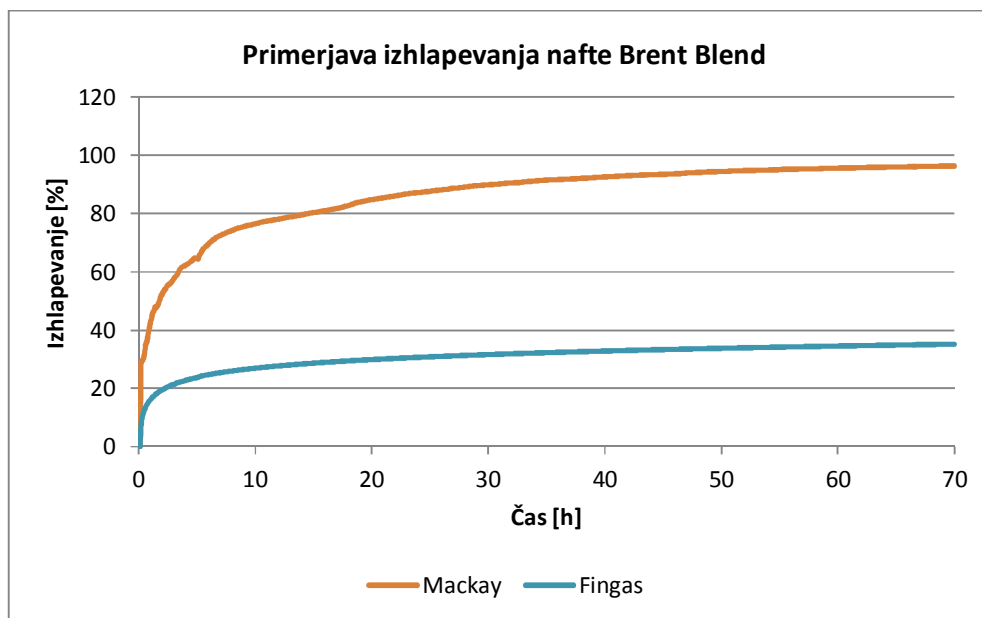


Slika 12: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Brent Blend v površinskem sloju debeline 30 cm v 70 h po razlitju. Zgornja slika prikazuje izračunane koncentracije po metodi Mackay z najvišjo koncentracijo 0,018 ( $\text{kg/m}^3$ ). Spodnja slika pa prikazuje koncentracije izračunane po metodi Fingas, najvišja koncentracija je 0,18 ( $\text{kg/m}^3$ ).

V preglednici 4 so rezultati po metodi Mackay, koliko nafte je ostalo v madežu ter koliko nafte je izhlapelo po določenem času. Po metodi Mackay je izhlapelo 43,87 % nafte po 1 uri. Po metodi Fingas (preglednica 5) po 1 uri izhlapi 16,54 %. Razlika med količinama izhlapele nafte med metodama je očitna in velika.

Iz preglednic 4 in 5 vidimo, da je največja masa nafte v morju po 5 urah, kolikor traja kontinualni izpust. Masa do 5 ur narašča, zaradi stalnega dotoka nafte, po 5 urah pa se začne masa zmanjševati.

Iz slike 13 vidimo zelo veliko razliko v izhlapevanju med metodama, kar lahko razberemo tudi iz preglednic 4 in 5. Po 70 urah pri Mackayevi metodi izhlapi 96,32 % nafte, kar pomeni, da bi nafta »izginila« razmeroma hitro in zato sploh ne bi imeli problemov z omejitvijo madeža, saj bi po že po nekaj dneh nafte v okolju sploh ne bilo več. Pri Fingasovi metodi po 70 urah izhlapi 35,08 %. Nafte, kar vsekakor pomeni ob istem času znatno večjo količino nafte v okolju in bistveno večje probleme pri omejevanju in odstranjevanju naftnega madeža. Glede na to, da je bila Fingasova metoda preverjena eksperimentalno, sklepamo, da Mackayeva metoda daje pretirane vrednosti izhlapevanja.



Slika 13: Primerjava izhlapevanja nafte Brent Blend po metodi Mackay in metodi Fingas

Preglednica 4: Rezultati izhlapevanja za nafto Brent Blend izračunani z modelom NAFTA3d z uporabo metode Mackay

Čas [h]	Masa madeža [kg]	Izhlapela masa [kg]	Izhlapevanje [%]
1	56125,7	43874,2	43,87
5	177954,3	322045,8	64,41
10	116862,1	383137,9	76,62
15	98069,1	401930,9	80,38
20	75781,8	424218,2	84,84
25	61664,05	438335,9	87,67
30	50496,9	449503	89,9
35	42350,8	457649,2	91,53
40	36997,5	463002,5	92,6
45	32550,1	467449,9	93,49
50	27706,5	472293,5	94,46
55	24559,3	475440,7	95,09
60	21926,2	478073,8	95,61
65	19972,6	480027,4	96,0
70	18401,0	481598,9	96,32

Preglednica 5: Rezultati izhlapevanja za nafto Brent Blend izračunani z modelom NAFTA3d z uporabo metode Fingas

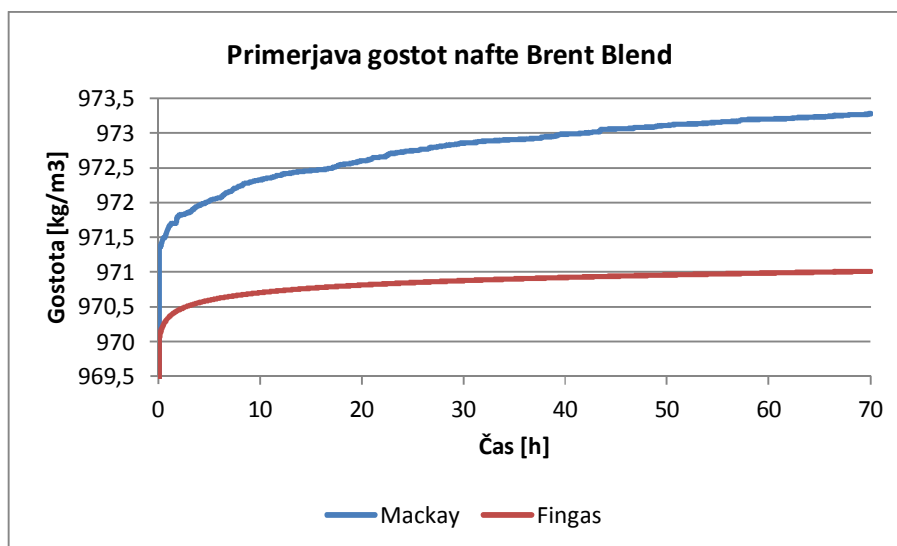
Čas [h]	Masa madeža [kg]	Izhlapela masa [kg]	Izhlapevanje [%]
1	83456,5	16543,5	16,54
5	381411,5	118588,5	23,71
10	365591,5	134408,5	26,88
15	357031,3	142968,7	28,59
20	350957,5	149042,5	29,80
25	346253,3	153746,7	30,74
30	342411,2	157588,8	31,51
35	339161,7	160838,3	32,16
40	336349,4	163650,6	32,73
45	333867,8	166132,2	33,22
50	331650,2	168349,8	33,67
55	329642,5	170357,5	34,07
60	327811,8	172188,2	34,44
65	326126,3	173873,7	34,77
70	324567,8	175432,2	35,08

V modelu NAFTA3d smo upoštevali, da se zaradi izhlapevanja spreminjajo tudi fizikalne lastnosti nafte. Najpomembnejši sta gostota in viskoznost (glej poglavje 4.1.3), ki vplivata na potek širjenja naftnega madeža.

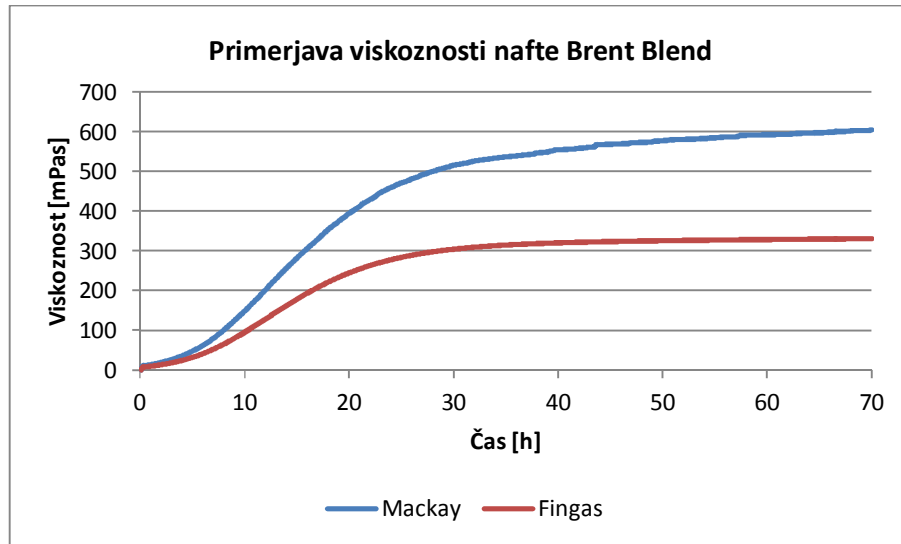
Korigirano gostoto na katero vplivajo spreminjanje temperature morja, emulzifikacija ter izhlapevanje, smo v modelu NAFTA3d izračunali po enačbi (13). Gostota se s časom povečuje, saj lažje frakcije izhlapijo in za seboj pustijo »težje« frakcije. To lahko vidimo na sliki 14. Opazimo lahko, da je že začetna vrednost gostote pri obeh metodah različna, kljub temu da smo dali kot vhodni podatek enako začetno vrednost gostote pri obeh metodah. Prav tako vidimo (slika 14), da se po 70 urah simulacije gostota pri Fingasovi metodi poveča za približno  $1 \text{ kg/m}^3$ , medtem ko se pri Mackayevi metodi poveča za približno  $2 \text{ kg/m}^3$ . Razlika v izračunanih vrednostih gostote med metodama je predvsem posledica izhlapevanja. Razlika se zdi majhna, vendar je z vidika modeliranja velika, saj gostota vpliva tudi na proces emulzifikacije in disperzije ter na potek širjenja madeža.

Viskoznost smo korigirali po enačbi (14) (glej 4.1.3.2), kjer smo pri izračunu upoštevali začetno viskoznost nafte, temperaturo morja, emulzifikacijo in izhlapevanje. Slika 15 prikazuje viskoznost (mPas) v odvisnosti od časa (h). Opazimo lahko, da so si vrednosti viskoznosti na začetku simulacije zelo blizu, s časom pa se razlika vrednosti viskoznosti med metodama povečuje.

Viskoznost se prav tako kot gostota povečuje zaradi izhlapevanja in diktira kako se bo madež obnašal. Največja razlika je prav tako pri 70 h kot pri gostoti in tudi tukaj je krivec večji procent izhlapele mase po metodi Mackay.



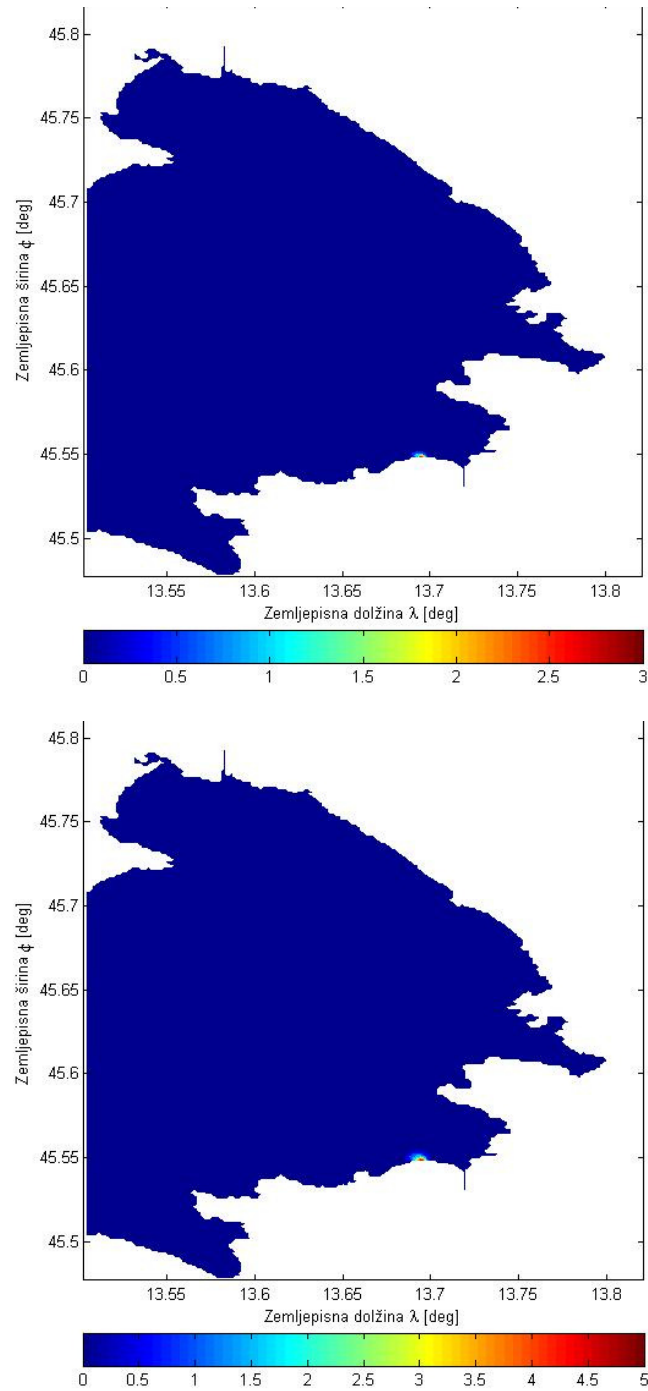
Slika 14: Primerjava gostot nafte Brent Blend po metodi Mackay in metodi Fingas



Slika 15: Primerjava viskoznosti nafte Brent Blend po metodi Mackay in metodi Fingas

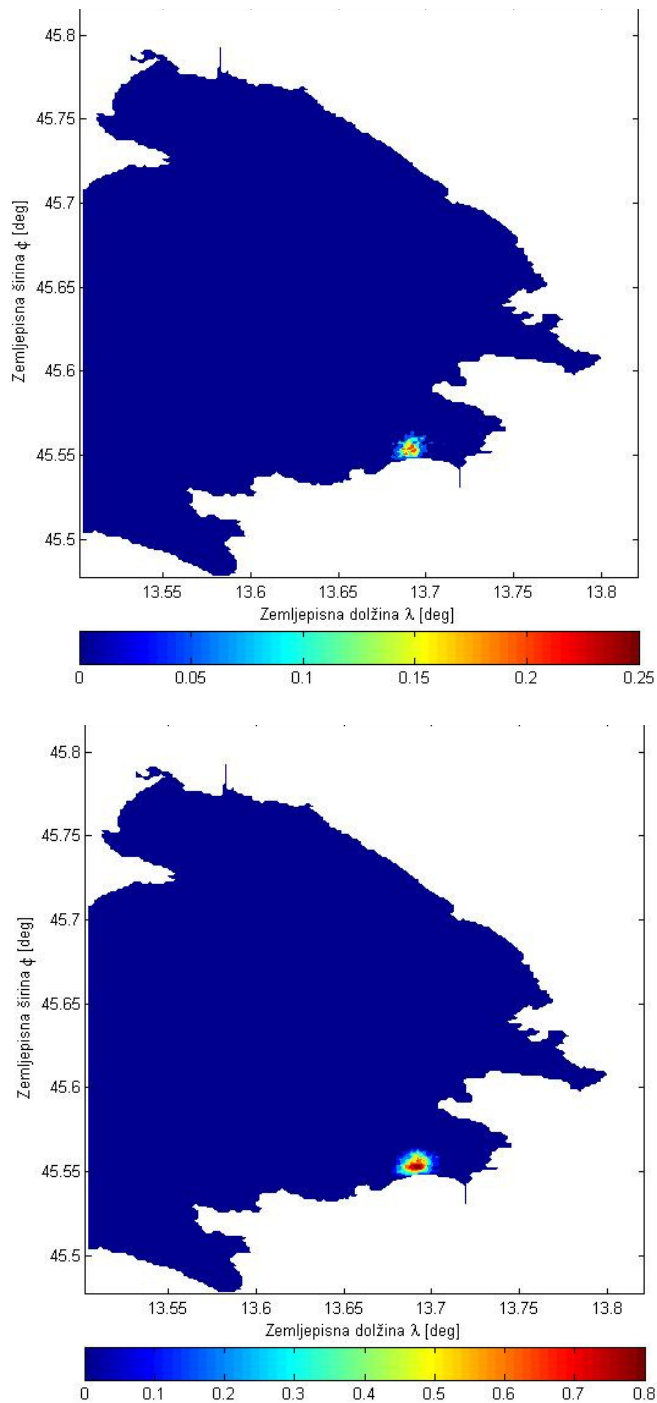
## 6.2 Simulacija 2

Pred Koprskim zalivom se hipotetično razlije nafta Prudhoe Bay. Tudi tukaj smo primerjali izhlapevanje madeža po metodi Fingas in po metodi Mackay. Enako kot pri prvi simulaciji smo tudi tukaj uporabili enake vhodne podatke (hitrost vetra, teža, število delce...). V nadaljevanju prikazujemo koncentracije nafte Prudhoe Bay po 5 h (slika 16), po 10 h (slika 17), po 20 h (slika 18), 30 h (slika 19), 50 h (slika 20) in po 70 h (slika 21), izračunane z modelom NAFTA3d.

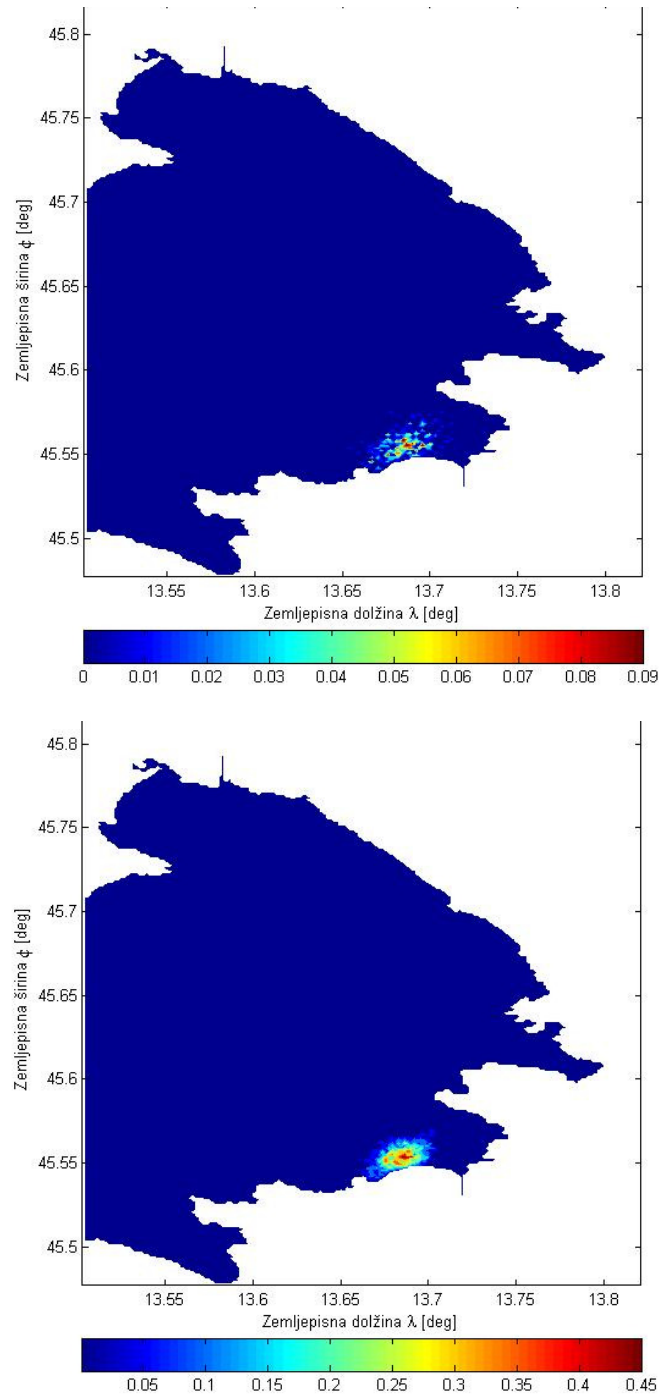


Slika 16: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Prudhoe Bay v površinskem sloju debeline 30 cm 5 h po razlitju. Zgornja slika prikazuje izračunane koncentracije po metodi Mackay z najvišjo koncentracijo 3 ( $\text{kg/m}^3$ ). Spodnja slika prikazuje koncentracije izračunane po metodi Fingas, najvišja koncentracija je 5,0 ( $\text{kg/m}^3$ ).

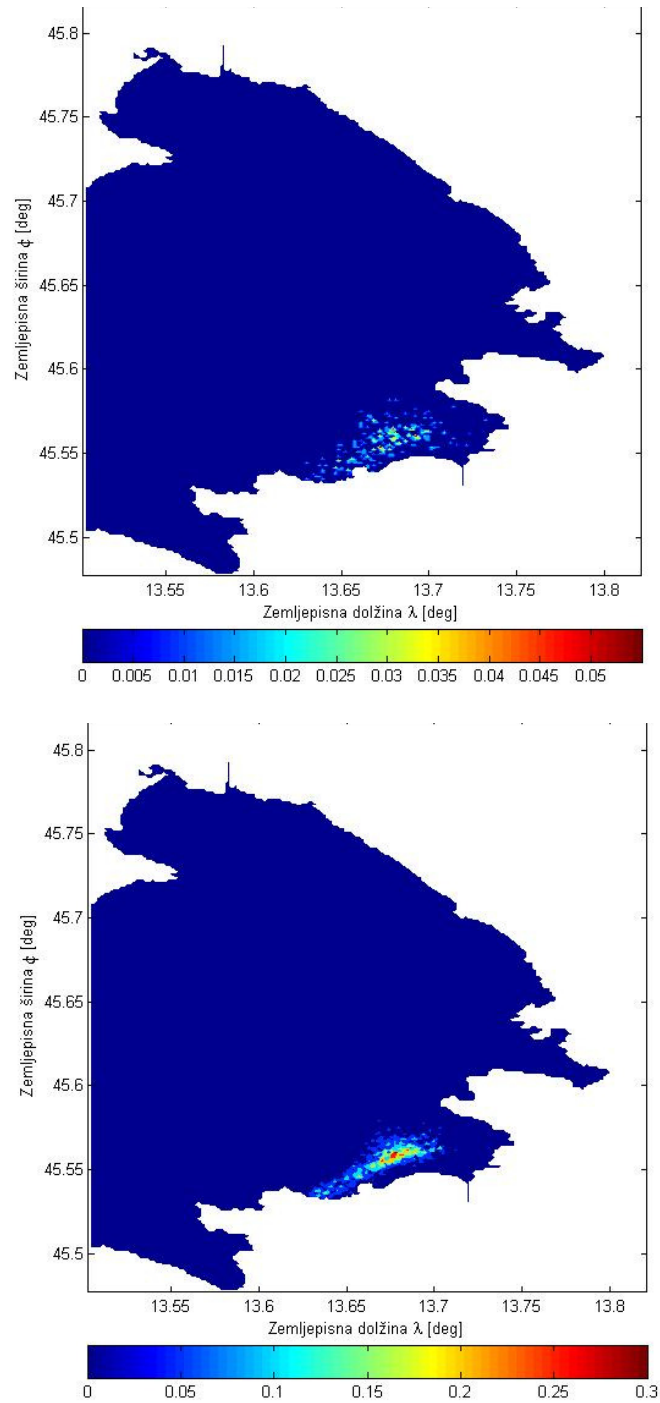




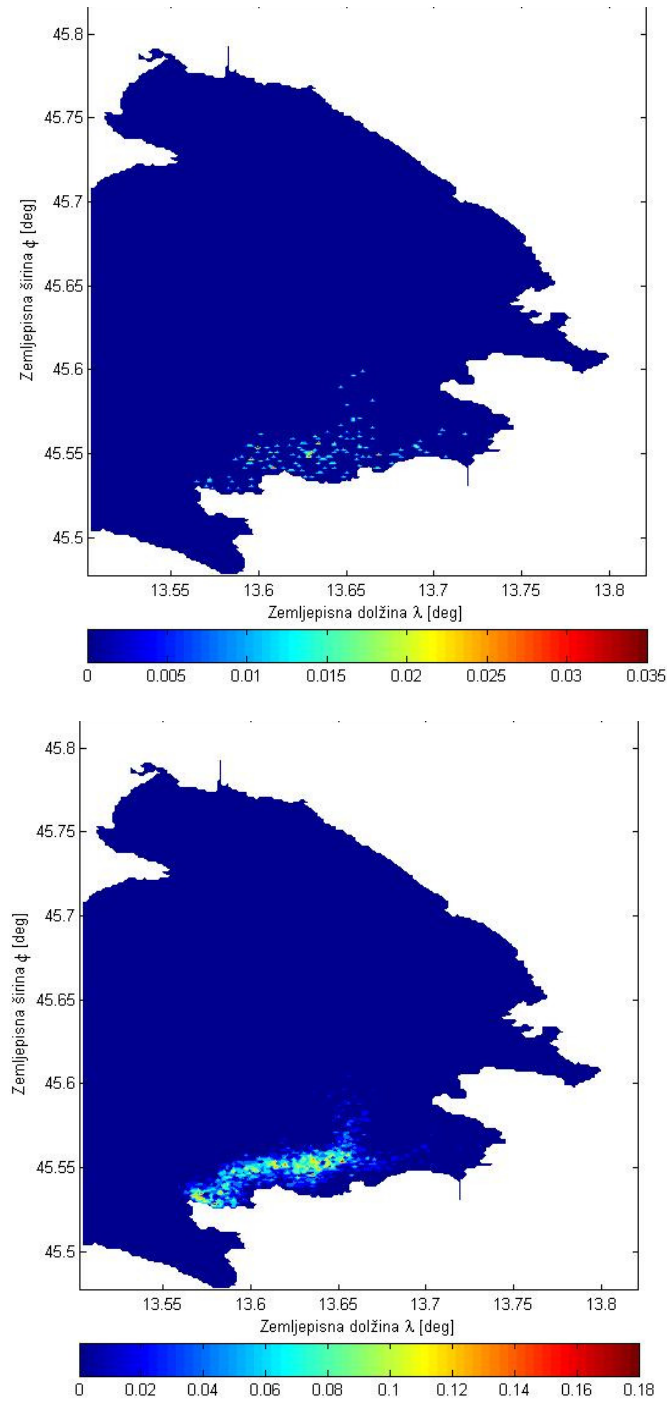
Slika 17: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Prudhoe Bay v površinskem sloju debeline 30 cm 10 h po razlitju. Zgornja slika prikazuje izračunane koncentracije po metodi Mackay z najvišjo koncentracijo  $0,25 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ . Spodnja slika prikazuje koncentracije izračunane po metodi Fingas, najvišja koncentracija je  $0,8 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ .



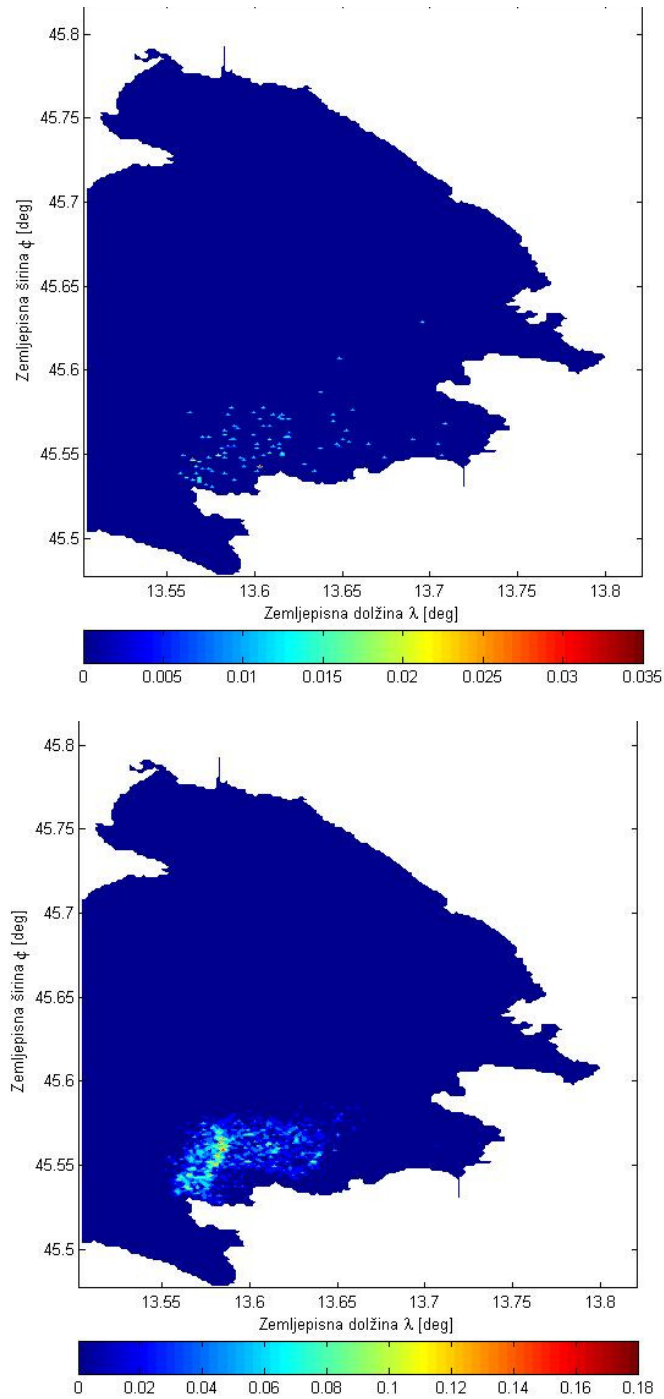
Slika 18: Koncentracije (kg/m<sup>3</sup>) nafte Prudhoe Bay v površinskem sloju debeline 30 cm 20 h po razlitju. Zgornja slika prikazuje izračunane koncentracije po metodi Mackay z najvišjo koncentracijo 0,09 (kg/m<sup>3</sup>). Spodnja slika prikazuje koncentracije izračunane po metodi Fingas, najvišja koncentracija je 0,45 (kg/m<sup>3</sup>).



Slika 19: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Prudhoe Bay v površinskem sloju debeline 30 cm 30 h po razlitju. Zgornja slika prikazuje izračunane koncentracije po metodi Mackay z najvišjo koncentracijo  $0,05 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ . Spodnja slika prikazuje koncentracije izračunane po metodi Fingas, najvišja koncentracija je  $0,3 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ .

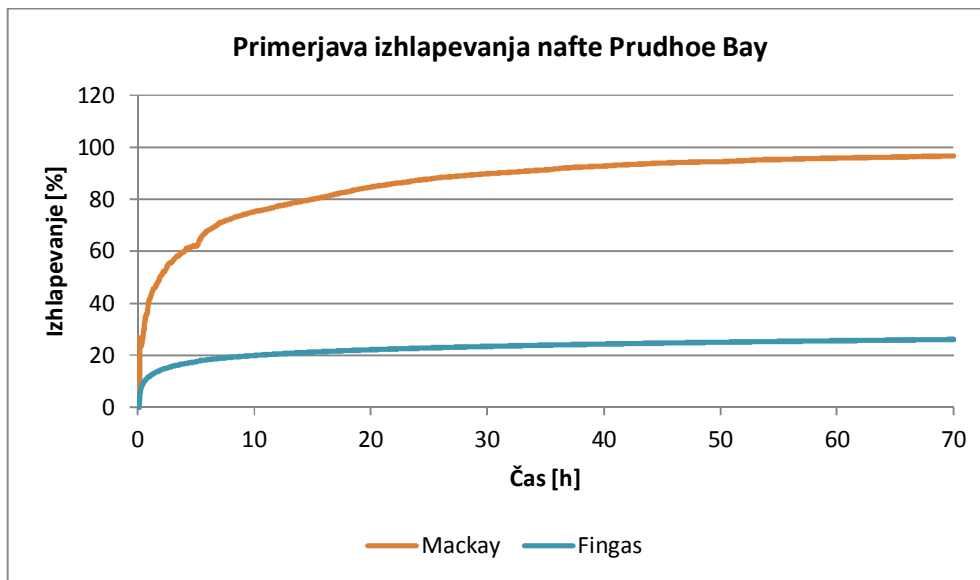


Slika 20: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Prudhoe Bay v površinskem sloju debeline 30 cm 50 h po razlitju. Zgornja slika prikazuje izračunane koncentracije po metodi Mackay z najvišjo koncentracijo  $0,035 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ . Spodnja slika prikazuje koncentracije izračunane po metodi Fingas, najvišja koncentracija je  $0,18 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ .



Slika 21: Koncentracije ( $\text{kg/m}^3$ ) nafte Prudhoe Bay v površinskem sloju debeline 30 cm 70 h po razlitju. Zgornja slika prikazuje izračunane koncentracije po metodi Mackay z najvišjo koncentracijo  $0,035 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ . Spodnja slika prikazuje koncentracije izračunane po metodi Fingas, najvišja koncentracija je  $0,18 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ .

Rezultati druge simulacije so zelo podobni prvi simulaciji. Iz rezultatov modela NAFTA3d (slike 16-21) vidimo, da se je madež že po nekaj urah močno razširil. Iz slike 22 lahko vidimo, da je procent izhlapevanja po metodi Mackaye višji kot pri metodi Fingas. Že po 1 uri po Mackayu izhlapi 42,43 %, po Fingas pa le 12,32 %. S časom se razlika v vrednostih izhlapevanja še povečuje. Številčne vrednosti so prikazane v preglednici 6 za metodo Mackay in v preglednici 7 za metodo Fingas. Po 70 urah daje metoda Mackay 96,65% izhlapele mase, po metodi Fingas pa izhlapi 26,15 % skupne mase nafte. Vidimo, da je razlika zelo velika, glede na eksperimentalno ozadje metode Fingas pa sklepamo, da metoda Mackay daje pretirane vrednosti izhlapevanja.



Slika 22: Primerjava izhlapevanja nafte Prudhoe Bay po metodi Mackay in metodi Fingas

Preglednica 6: Rezultati izhlapevanja za nafto Prudhoe Bay izračunani z modelom NAFTA3d z uporabo metode Mackay

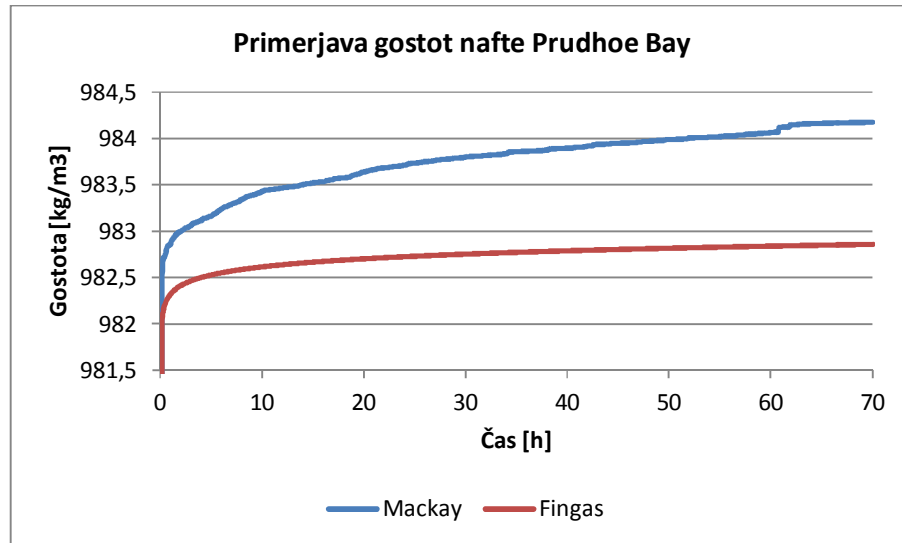
Čas [h]	Masa madeža [kg]	Izhlapela masa [kg]	Izhlapenje [%]
1	57567,1	42432,8	42,43
5	189268,7	310731,3	62,15
10	123057,4	376942,6	75,39
15	99113,4	400886,5	80,18
20	76243,7	423756,2	84,75
25	60747,8	439252,2	87,85
30	50681,3	449318,7	89,86
35	43219,4	456780,6	91,36
40	36162,3	463837,7	92,77
45	30399,8	469600,2	93,92
50	27741,7	472258,3	94,45
55	23302,3	476697,7	95,34
60	20622,5	479377,5	95,87
65	18658,9	481341	96,27
70	16755,6	483244,4	96,65

Preglednica 7: Rezultati izhlapevanja za nafto Prudhoe Bay izračunani z modelom NAFTA3d z uporabo metode Fingas

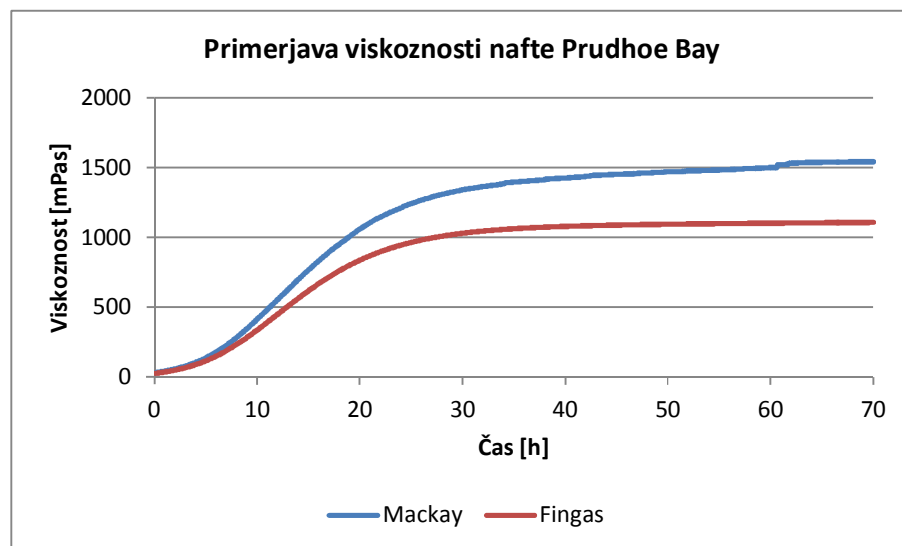
Čas [h]	Masa madeža [kg]	Izhlapela masa [kg]	Izhlapenost [%]
1	87678,31	12321,69	12,32
5	411815,9	88184,09	17,63
10	399841,1	100158,9	20,03
15	393452,2	106547,8	21,31
20	388922,2	111077,8	22,22
25	385413,3	114586,7	22,92
30	382547,6	117452,4	23,49
35	380124,6	119875,4	23,97
40	378028,2	121971,8	24,39
45	376177,5	123822,5	24,76
50	374523,3	125476,7	25,09
55	373027,8	126972,2	25,39
60	371661,2	128338,8	25,67
65	370404,4	129595,6	25,92
70	369243,1	130756,9	26,15



Tudi pri drugi simulaciji smo upoštevali, da se zaradi izhlapevanja spreminjata tako gostota kot tudi viskoznost. Tudi tukaj pridemo do podobnih zaključkov, da se vrednosti gostote in viskoznosti razlikujeta med metodama, kljub enakim začetnim vrednostim gostote in viskoznosti. Korigirano gostoto smo izračunali s pomočjo enačbe (13), korigirano viskoznost pa z enačbo (14).



Slika 23: Primerjava gostot nafte Prudhoe Bay po metodi Mackay in metodi Fingas



Slika 24: Primerjava viskoznosti nafte Prudhoe Bay po metodi Mackay in metodi Fingas

### 6.3 Diskusija

Z modelom NAFTA3d smo izvedli simulacije razlitja nafte za dve vrsti nafte. Pri prvi simulaciji smo uporabil nafto Brent Blend, pri drugi pa Prudhoe Bay. Pri obeh simulacijah z isto nafto smo uporabili enake vhodne podatke (veter, končni čas kontinualnega izpusta, lokacija...).

Rezultati, ki smo jih dobili iz prve in druge simulacije so med seboj zelo podobni. Ugotovili smo, da je količina nafte, ki ostane v madežu, večja pri metodi Fingas. Mackayeva metoda izračuna višje vrednosti izhlapevanja zaradi upoštevanja vpliva hitrosti vetra, na izhlapevanje. Fingasova metoda pokaže ravno nasprotno, da veter nima velikega vpliva na izhlapevanje nafte.

V svoji študiji je Fingas (2011) primerjal obe metodi: tradicionalno metodo (Mackay) z empiričnimi enačbami (Fingas) (glej 3.2.3). Metodi je primerjal na nafti Prudhoe Bay, tako kot mi. Dobljeni rezultati z modelom NAFTA3d (slika 22) so primerljivi z rezultati, ki jih je dobil Fingas (2011) (slika 3).

Primerjavo obeh metod (Mackay in Fingas) so naredili tudi Betancourt in sod. (2005), ki so primerjali obe metodi izhlapevanja na primeru bencina in prišli do enakih zaključkov, da tradicionalna metoda (Mackay) daje pretirane vrednosti izhlapevanja.

Pretirano izhlapevanje pa vodi tudi do drugih napak, ki se pojavljajo pri modeliranju širjenja nafte. Predvsem se to opazi na spreminjanju fizikalnih lastnosti nafte, kot sta gostota in viskoznost. Izhlapevanje seveda vpliva tudi na ostale procese, ki se zgodijo ob razlitju naftnega madeža, na emulzifikacijo in disperzijo ter seveda na samo širjenje naftnega madeža. Zato je zelo pomembno, da pri simulacijah izberemo primerno metodo izhlapevanja.

V modelu NAFTA3d smo upoštevali tudi, da se z izhlapevanjem spreminjata gostota in viskoznost. Gostota in viskoznost se zaradi izhlapevanja s časom povečujeta, saj nafta z izhlapevanjem za seboj pusti težje molekule, lažje molekule pa izhlapijo. Tudi spremembo gostote in viskoznosti lahko vidimo iz dobljenih rezultatov (slike 14, 15, 23 in 24)..

Iz dobljenih rezultatov gostote (slika 14 in slika 23) in viskoznosti (slika 15 in slika 24), vidimo da so že kmalu po začetku simulacije vrednosti različne. Predvsem je to posledica različnih izračunanih vrednosti izhlapevanja že na samem začetku modeliranja, ki pa se s časom še povečujejo. Pri Mackayu je količina izhlapevanja veliko večja kot pri Fingas.

## 7 ZAKLJUČEK

Na začetku diplomske naloge smo obe metodi izhlapevanja, Fingasovo in Mackayevo, podrobno opisali. V diplomski nalogi smo dopolnili model NAFTA3d s Fingasovo metodo izhlapevanja nafte, obstoječo Mackayevo metodo pa smo nekoliko dopolnili.

V model NAFTA3d smo za uporabo Fingasove metode, vgradili 169 empiričnih enačb za vsak tip nafte posebej. Vsaki nafti je podana začetna vrednost viskoznosti in gostote merjene pri 15 °C, prav tako pa tudi API – indeks za lažjo orientacijo kakšna nafta je (lahka, srednja, težka). Da bi lahko v modelu NAFTA3d primerjali metodi med seboj, smo Mackayevo metodo dopolnili. Pred nadgradnjo Mackayeve metode je bilo potrebno poznati številne parametre nafte (npr. specifični parni tlak, začetno vrelišče), ki niso vedno na voljo. Veliko lažje dostopen podatek je API – indeks, ki ga ima vsaka nafta. Tako je sedaj za simulacije po Mackayevi metodi dovolj, če poznamo API – indeks, gostoto in viskoznost, ki jih vnesemo kot vhodni podatek v model NAFTA3d.

Fingasova metoda izhlapevanja ne potrebuje vhodnih podatkov, kot sta gostota in viskoznost, vendar ju kljub temu potrebujemo za izračun ostalih procesov, ki so vgrajeni v model NAFTA3d. Pred nadgradnjo modela sta bili gostota in viskoznost konstantni, vemo pa, da se z izhlapevanjem spreminjata, zato smo enačbe odvisnosti gostote in viskoznosti od izhlapevanja vgradili v model.

Nadgrajeni model smo preizkusili na hipotetičnem primeru razlitja nafte Brent Blend in nafte Prudhoe Bay v Koprskem zalivu. Dobljene rezultate po obeh metodah smo primerjali med seboj. Ugotovili smo, da daje metoda Mackay znatno višje in zelo verjetno precenjene vrednosti izhlapevanja, kar lahko vpliva tudi na ostale procese ob razlitju nafte, kot sta emulzifikacija in disperzija. Prav tako pa prevelike vrednosti izhlapevanja vplivajo na odstopanje pri gostoti in viskoznosti.

Kljub temu, da so Fingasove empirične enačbe zasnovane na laboratorijskih preizkusih, jih trenutno uporablja le malo modelov s katerimi lahko napovedujemo širjenje razlitja nafte na morju. Prav tako nismo zasledili, da bi metodo potrdili na dejanskem razlitju nafte na morju. Z uporabniškega vidika pa je ta metoda uporabnikom prijaznejša, saj moramo kot vhodni podatek poznati samo tip razlite nafte. Vse ostalo je že vgrajeno v modelu.

**VIRI**

Arcopol. 2014. OILTRANS.

<http://www.arcopol.eu/arcopol/fichaDocumento.aspx?id=102> (Pridobljeno 13 .1. 2014.)

Betancourt, F., Palacio, A., Rodruguez, A. 2005. Effects of the Mass Transfer Process in Oil Spill. American Journal of Applied Sciences. 2, 5: 939-946.

Connector, M. 2013. Tankerji.

<http://maritime-connector.com/wiki/vlcc/> (Pridobljeno 23. 10. 2013.)

Delgado, L., Kumzerova, E., Martynov, M. 2006. Simulation of oil spill behaviour and response operations in PISCES. WIT Transactions on Ecology and the Environment. 88: 279-292.

Dnevnik. 2008. Požar na turški ladji pri Rovinju bi lahko ogrozil tudi slovenske vode.

<http://www.dnevnik.si/kronika/297374> (Pridobljeno 18.11.2013.)

Elliott, A., Hurford, N., Penn, C. 1986. Shear diffusion and the spreading of oil slicks. Marine Pollution Bulletin. 17: 308-313.

Energy, E.C. 2013. EU Crude oil imports.

[http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics\\_explained/index.php/Energy\\_production\\_and\\_imports/sl](http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Energy_production_and_imports/sl)  
(Pridobljeno 5. 6. 2013.)

EPA. 2012. Lastnosti nafte.

<http://www.epa.gov/oem/content/learning/oilprops.htm> (Pridobljeno 20. 4. 2012.)

Fay, J. 1971. Physical Processes in the Spread of Oil on Water Surface. Proc. of the Joint Conf. on Prevention and Control of Oil Spills, Amer. Petroleum Institute, Washington, D.C.: 463-468.

Fingas, M.F. 1994. Studies on the evaporation of oil spills. Proceedings of the Seventeenth Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar. ENVIRONMENT CANADA, OTTAWA, ON(CANADA). 1: 189 - 212.

Fingas, M.F. 1995. A literature review of the physics and redictive modeling of oil spill evaporation. Journal of Hazardous Materials. 42: 157-175.

Fingas, M.F. 1996. The Evaporation of Oil Spills: Variation with Temperature and Correlation with Distillation Data. ARCTIC AND MARINE OILSPILL PROGRAM TECHNICAL SEMINAR. 1: 29-72.

Fingas, M.F. 1997. Studies on the evaporation of crude oil and petroleum products: I. the relationship between evaporation rate and time. Journal of Hazardous Materials 56, 3: 227-236.

Fingas, M.F. 1998. Studies on the evaporation of crude oil and petroleum products II. Boundary layer regulation. *Journal of Hazardous Materials*. 57, 1-3: 41-58.

Fingas, M.F. 1999. The evaporation of oil spills: development and implementation of new prediction methodology *International Oil Spill Conference*. 1999, 1: 281-287.

Fingas, M.F. 2004. Modeling evaporation using models that are not boundary-layer regulated. *Journal of Hazardous Materials*. 107, 1-2: 27-36.

Fingas, M.F. 2010. Review of the North Slope Oil Properties Relevant to Environmental Assessment and Prediction. Prince William Sound Regional Citizens' Advisory Council (PWSRCAC) Anchorage, Alaska: 84 str.

Fingas, M.F. 2011. Oil spill science and technology : prevention, response, and cleanup. Elsevier/Gulf Professional Pub., Burlington, MA, xxxi, 1156 str.

Galuf, S. 2005. Simulacija razlitja nafte v Tržaškem zalivu. Diplomski naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (samozaložba S. Galuf): 71 str.

Klemenčič, I. 2003. Na ladji ni samoupravljanja (Voznik supertankerja Jože Mužerlin) *Mladina*. 22: 28-30.

Lehr, W.J. 2001. Review of modeling procedures for oil spill weathering behavior. In: B. C.A. (Editor), *Oil spill modelling and processes*: 40 str.

Lehr, W.J., Jones, R., Evans, M., Simecek-Betty, D., Overstreet, R. 2002. Revisions of the ADIOS oil spill model. *Environmental Modelling & Software*. 17: 191-199.

Ličer, M., Žagar, D., Jeromel, M., Vodopivec, M. 2012. Numerični modeli za določanje stanja morja v Jadranskem bazenu. *Ujma* 2012: 164-167.

Mackay, D., Matsugu, R.S. 1973. Evaporation Rates of Liquid Hydrocarbon Spills On Land and Water. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 51, 4: 434-439.

MEDSLIK. 2014. Medslik II.

<http://gnoo.bo.ingv.it/MEDSLIKII/> (Pridobljeno 13. 1. 2014.)

NOAA. 2014. ADIOS2.

<http://response.restoration.noaa.gov/oil-and-chemical-spills/oil-spills/response-tools/adios.html> (Pridobljeno 13. 1. 2014.)

REMPEC. 2008. Study of Maritime Traffic Flows in the Mediterranean Sea. Regional Marine Pollution Emergency Response Centre for the Mediterranean Sea - Final Report. 1: 39.

Shen, H., Yapa, P., Wang, D., Yang, X. 1993. A Mathematical Model for Oil Slick Transport and Mixing in Rivers. U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory. Special Report. 93, 21: 75-80.

Sotlar, Z. 2013. Skrb za kakovost slovenskega morja.  
[http://slovensko-morje.net/?page=info&info\\_id=32](http://slovensko-morje.net/?page=info&info_id=32) (Pridobljeno 26.6.2013.)

Stiver, W., Mackay, D. 1984. Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures. Environ Sci Technol. 18, 11: 834-40.

Sutton, O.G. 1934. Wind Structure and Evaporation in a Turbulent Atmosphere. Proceedings of the Royal Society of London. 146, 858: 701-722.

Šaponja, M. 2013. Izhlapevanje nafte iz morja. Seminarska naloga. Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (samozaložba M. Šaponja): 68 str.

Šoško, H. 2012. Modeliranje širjenja nafte v morskem okolju po metodi trajektorij. Diplomski naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (samozaložba H. Šoško): 44 str.

TAL. 2013. Transalpski naftovod.  
<http://www.tal-oil.com/en/> (Pridobljeno 15.10.2013.)

Wang, Z. in sod. 2003. Characteristics of Spilled Oils, Fuels, and Petroleum Products: 1. Composition and Properties of Selected Oils. Washington, DC: USEPA: 286 str.

WIKI. 2013. Tankerji.  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Ultra\\_Large\\_Crude\\_Carrier#Size\\_categories](http://en.wikipedia.org/wiki/Ultra_Large_Crude_Carrier#Size_categories) (Pridobljeno 26.6.2013.)

WIKI. 2014. Razlitje nafte.  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Oil\\_spill](http://en.wikipedia.org/wiki/Oil_spill) (Pridobljeno 12. 1. 2014.)

Yuying, L., Bing, L. 2011. The Changes of Crude Oil during Evaporation Process in Environment. Bioinformatics and Biomedical Engineering, (iCBBE) 2011 5th International Conference on: 1-4.

Žagar, D. 1994. Matematični model za simuliranje razlitja nafte na morju in njegova aplikacija. Magistrska naloga, Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za arhitekturo, gradbeništvo in geodezijo, Oddelek za gradbeništvo in geodezijo, Podiplomski študij Hidrotehnične smeri 68 f.

Žagar, D., Četina, M. 2011. Končno poročilo o izdelavi strokovne naloge NAFTA3d. Poročilo UL-FGG Ljubljana, Katedra za mehaniko tekočin: 22 str.

Žagar, D., Ramšak, V., Ličer, M., Petelin, B., Malačič, V. 2012. Uporaba numeričnih modelov ob razlitjih nafte na morju. Ujma 2012: 168-174.

## **SEZNAM PRILOG**

**PRILOGA A: EMPIRIČNE ENAČBE, KI PODAJAJO ČASOVNI POTEK IZHLAPEVANJA ZA POSAMEZNE VRSTE NAFTE**





**PRILOGA B: Empirične enačbe, ki podajajo časovni potek izhlapevanja za posamezne vrste nafte**

	Tip nafte	Država porekla	API	Gostota [kg/m <sup>3</sup> ]	Visko-znost [mPa s]	Enačba izhlapevanja
4	Adgo – short term	Kanada	16,8	953	62	$\%Ev = (0,11 + 0,013T)\sqrt{t}$
5	Adgo –long term	Kanada	16,8	953	62	$\%Ev = (0,68 + 0,045T)\ln(t)$
6	Alaska North Slope (2002)	Aljaska ZDA	25	889,9	11,5	$\%Ev = (2,86 + 0,045T)\ln(t)$
7	Albert Sweet Mixed Blend	Kanada	36,1	843,4	7	$\%Ev = (3,24 + 0,054T)\ln(t)$
8	Amauligak	Kanada	27,4	883,6	14	$\%Ev = (1,63 + 0,045T)\ln(t)$
9	Arabian Medium	Savdska Arabija	29,5	878,3	29	$\%Ev = (1,89 + 0,045T)\ln(t)$
10	Arabian Heavy	Savdska Arabija	27,4	887	41	$\%Ev = (1,31 + 0,045T)\ln(t)$
11	Arabian Heavy 1	Savdska Arabija	27,4	887	43	$\%Ev = (2,71 + 0,045T)\ln(t)$
12	Arabian Light	Savdska Arabija	31,8	865,8	14	$\%Ev = (2,52 + 0,037T)\ln(t)$
13	Arabian Light I	Savdska Arabija	31,3	864,1	13	$\%Ev = (3,41 + 0,045T)\ln(t)$
14	ASMB Standard #5	Kanada	35,72	840,4	6,1	$\%Ev = (3,35 + 0,045T)\ln(t)$
15	ASMB (offshore)	Kanada	35,1	848,7	7	$\%Ev = (2,2 + 0,045T)\ln(t)$
16	Avalon	Kanada (Hibernia)	36	844	11	$\%Ev = (1,41 + 0,045T)\ln(t)$
17	Avalon J – 34	Kanada (Hibernia)	36	871	11	$\%Ev = (1,58 + 0,045T)\ln(t)$
18	Aviation Gasoline 100 LL	Letalski bencin 100 oktanski	66,6	714,3	1	$\%Ev = (0,5 + 0,045T)\ln(t)$
19	Barrow Island	Avstralija	36,7	841	2	$\%Ev = (4,67 + 0,045T)\ln(t)$
20	BCF – 24	Venezuela	23,4	912,9	125	$\%Ev = (1,08 + 0,045T)\ln(t)$
21	Belridge Crude	ZDA-Kalifornija	13,6	974,6	1261	$\%Ev = (0,03 + 0,013T)\sqrt{t}$
22	Bent Horn A – 02	Kanada	41,5	817,7	12	$\%Ev = (3,19 + 0,045T)\ln(t)$

23	Beta	ni podatka	13,7	973,8	1338	$%Ev = (-0,08 + 0,013T)\sqrt{t}$
24	Boscan	Venezuela	10,9	993	4855	$%Ev = (-0,15 + 0,013T)\sqrt{t}$
25	Brent Blend	Velika Britanija	38,3	835,1	6	$%Ev = (3,39 + 0,048T)\ln(t)$
26	Bunker C – Light (IFO-250)	Kurilno olje	11,4	989,1	8706	$%Ev = (0,0035 + 0,0026T)\sqrt{t}$
27	Bunker C – long term	Kurilno olje	14,1	983	4503	$%Ev = (-0,21 + 0,045T)\ln(t)$
28	Bunker C – Light (2002)	Kurilno olje	11,6	987,9	4034	$%Ev = (-0,16 + 0,013T)\sqrt{t}$
29	Bunker C – short term	Kurilno olje	14,1	983	4503	$%Ev = (0,35 + 0,013T)\sqrt{t}$
30	California API 11	ZDA	10,3	988,2	3400	$%Ev = (-0,13 + 0,013T)\sqrt{t}$
31	California API 15	ZDA	13,2	977	6400	$%Ev = (-0,14 + 0,013T)\sqrt{t}$
32	Cano Limon	Kolumbija	28,8	881,7	46	$%Ev = (1,71 + 0,045T)\ln(t)$
33	Carpenteria	ZDA - Kalifornija	22,9	915,5	164	$%Ev = (1,68 + 0,045T)\ln(t)$
34	Catalytic Cracking	ni podatka	23,2	913,9	780	$%Ev = (-0,18 + 0,013T)\sqrt{t}$
35	Chayvo	Rusija	27,9	834,5	4	$%Ev = (3,52 + 0,045T)\ln(t)$
36	Cold Lake Bitumen	Kanada	9,8	1000,2	$\frac{2350}{0}$	$%Ev = (-0,16 + 0,013T)\sqrt{t}$
37	Corrosion Inhibitor Solvent	Antikorozijsko topilo	32,3	863,1	5	$%Ev = (-0,02 + 0,013T)\sqrt{t}$
38	Cusiana	Kolumbija	38,3	832,8	7	$%Ev = (3,39 + 0,045T)\ln(t)$
39	Delta West Block 97	ni podatka	38,3	832,8	7	$%Ev = (6,57 + 0,045T)\ln(t)$
40	Diesel – Anchorage – long term	ZDA – Aljaska	38,8	830	2	$%Ev = (4,54 + 0,045T)\ln(t)$
41	Diesel – Anchorage – short term	ZDA – Aljaska	38,8	830	2	$%Ev = (0,51 + 0,013T)\sqrt{t}$
42	Diesel – long term	ni podatka	39,4	838	2	$%Ev = (5,8 + 0,045T)\ln(t)$
43	Diesel (regular stock) – short term	ni podatka	39,4	838	2	$%Ev = (0,31 + 0,018T)\sqrt{t}$
44	Diesel Mobile	ni podatka	37,6	846,7	4	$%Ev = (0,03 + 0,013T)\sqrt{t}$

	1997 short term					
45	Diesel Mobile 1997 long term	ni podatka	37,6	846,7	4	$%Ev = (-0,02 + 0,013T)\sqrt{t}$
46	Diesel (2002)	ni podatka	37,52	846,8	2,76	$%Ev = (0,02 + 0,013T)\sqrt{t}$
47	Diesel fuel – Southern – long term	ZDA – Louisiana	37,2	849,5	5	$%Ev = (2,18 + 0,045T)\ln(t)$
48	Diesel fuel – Southern – short term	ZDA – Louisiana	37,2	849,5	5	$%Ev = (-0,02 + 0,013T)\sqrt{t}$
51	Dos Cuadros	ZDA – Kalifornija	25,6	900	51	$%Ev = (1,88 + 0,045T)\ln(t)$
52	Ekofisk	Norveška	39,2	828,3	5	$%Ev = (4,92 + 0,045T)\ln(t)$
53	Empire Crude	ZDA – Louisiana	33,8	855,4	11	$%Ev = (2,21 + 0,045T)\ln(t)$
54	Endicott	ZDA – Aljaska	23	914,9	84	$%Ev = (0,9 + 0,045T)\ln(t)$
55	Eugene Island Block 32	ZDA	36,9	839,9	10	$%Ev = (0,77 + 0,045T)\ln(t)$
56	Eugene Island Block 43	ZDA	36,8	840,4	13	$%v = (1,57 + 0,045T)\ln(t)$
57	Everdell	Kanada	30,1	806,4	4	$%Ev = (3,38 + 0,045T)\ln(t)$
58	FCC heavy cycle	Fluid catalytic cracking	24,3	907,5	3	$%Ev = (0,17 + 0,013T)\sqrt{t}$
59	FCC Light	ni podatka	1,6	1062	7418	$%Ev = (-0,17 + 0,013T)\sqrt{t}$
60	FCC Medium cycle	ni podatka	12,3	983,5	31	$%Ev = (-0,16 + 0,013T)\sqrt{t}$
61	FCC – VGO	ni podatka	31,8	866,2	1	$%Ev = (2,5 + 0,013T)\sqrt{t}$
62	Federated	Kanada (Alberta)	38,9	829,8	5	$%Ev = (3,47 + 0,045T)\ln(t)$
63	Federated (new-1999)	Kanada (Alberta)	39	829,3	4	$%Ev = (3,45 + 0,045T)\ln(t)$
64	Fuel Oil #5	ni podatka	11,55	988,3	1410	$%Ev = (-0,14 + 0,013T)\sqrt{t}$
65	Garden Banks Block 387	ZDA – Mehiški zaliv	29,5	878,2	29	$%Ev = (1,84 + 0,045)\ln(t)$
66	Garden Banks Block 426	ZDA – Mehiški zaliv	Ni	828,5	6	$%Ev = (3,44 + 0,045T)\ln(t)$
67	Gasoline (unleaded)	Standardni neosvinčen bencin	62,4	750	0,6	$%Ev = (13,2 + 0,21T)\ln(t)$

68	Genesis	ZDA – Teksas	28,4	884,1	26	$\%Ev = (2,12 + 0,045T)\ln(t)$
69	Green Canyon Block 109	ZDA – Mehiški zaliv	27	891,4	5	$\%Ev = (1,58 + 0,045T)\ln(t)$
70	Green Canyon Block 184	ZDA – Mehiški zaliv	39,4	831,4	5	$\%Ev = (3,55 + 0,045T)\ln(t)$
71	Green Canyon Block 200	ZDA – Mehiški zaliv	33,9	850,1	11,4	$\%Ev = (3,11 + 0,045T)\ln(t)$
72	Green Canyon Block 65	ZDA – Mehiški zaliv	19,5	936,5	177	$\%Ev = (1,56 + 0,045T)\ln(t)$
73	Gulfaks	Norveška	31	870,1	13	$\%Ev = (2,29 + 0,034T)\ln(t)$
74	Heavy Reformate	ni podatka	10,1	922,6	1321	$\%Ev = (-0,17 + 0,013T)\sqrt{t}$
75	Hebron MD-4	Kanada	20,1	918,9	154	$\%Ev = (1,01 + 0,045T)\ln(t)$
76	Heidrun	Norveška	28,6	883,3	18	$\%Ev = (1,95 + 0,045T)\ln(t)$
77	Hibernia	Kanada	35	850,4	49	$\%Ev = (2,18 + 0,045T)\ln(t)$
78	High Viscosity Fuel Oil	ni podatka	8	1014	1346	$\%Ev = (-0,12 + 0,013T)\sqrt{t}$
79	Hondo Blend	ZDA – Kalifornija	19,6	935,6	735	$\%Ev = (1,49 + 0,045T)\ln(t)$
80	Hout	Kuvajt in Savdska Arabija	32,4	862,8	15	$\%Ev = (2,29 + 0,045T)\ln(t)$
81	IFO – 180	Kurilno olje	14,7	967	2324	$\%Ev = (-0,12 + 0,013T)\sqrt{t}$
82	IFO – 30 (Svalbard)	Norveška	18,3	943,7	760	$\%Ev = (-0,04 + 0,045T)\ln(t)$
83	IFO – 300 (old Bunker C)	ni podatka	11,9	985,9	1447	$\%Ev = (-0,015 + 0,013T)\sqrt{t}$
84	Iranian Heavy	Iran	30	875,6	20	$\%Ev = (2,27 + 0,045T)\ln(t)$
85	Issungnak	Kanada	35	849	7	$\%Ev = (1,56 + 0,045T)\ln(t)$
86	Isthmus	Mehika	32	864,5	13	$\%Ev = (2,48 + 0,045T)\ln(t)$
87	Jet A1	Kerozin	41,8	815,9	2	$\%Ev = (0,59 + 0,013T)\sqrt{t}$
88	Jet Fuel (Anch)	ZDA – Aljaska	42,9	811,1	2	$\%Ev = (7,19 + 0,045T)\ln(t)$
89	Jet Fuel (Anch) short time	ZDA – Aljaska	42,9	811,1	2	$\%Ev = (1,06 + 0,013T)\sqrt{t}$
90	Komineft	Rusija –	36,7	840,9	58	$\%Ev = (2,73 + 0,045T)\ln(t)$

		Komi republika				
91	Lago	Venezuela	27,3	890,7	153	$%Ev = (1,13 + 0,045T)\ln(t)$
92	Lago Treco	Venezuela	22,6	923	272	$%Ev = (1,12 + 0,045T)\ln(t)$
93	Lucula	Angola	33,4	857,4	43	$%Ev = (2,17 + 0,045T)\ln(t)$
94	Main Pass Block 306	ZDA – Mehiški zaliv	32,8	860,6	9	$%Ev = (2,86 + 0,045T)\ln(t)$
95	Main Pass Block 37	ZDA – Mehiški zaliv	33	831,1	7	$%Ev = (3,04 + 0,045T)\ln(t)$
96	Malongo	Angola	31	870,1	63	$%Ev = (1,67 + 0,045T)\ln(t)$
97	Mars TLP	ZDA	27,6	888,3	33	$%Ev = (2,18 + 0,045T)\ln(t)$
98	Maui	Nova Zelandija	44,3	804,7	15	$%Ev = (-0,14 + 0,013T)\sqrt{t}$
99	Maya (1997)	Mehika	21,8	921,9	299	$%Ev = (1,38 + 0,045T)\ln(t)$
100	Maya 1	Mehika	21,3	925,5	280	$%Ev = (1,45 + 0,045T)\ln(t)$
101	Mississippi Canyon Block 72	ZDA – Mehiški zaliv	32	864,9	16	$%Ev = (2,15 + 0,045T)\ln(t)$
102	Mississippi Canyon Block 194	ZDA – Mehiški zaliv	35,2	848,3	7	$%Ev = (2,62 + 0,045T)\ln(t)$
103	Mississippi Canyon Block 807	ZDA – Mehiški zaliv	27,5	889,4	41	$%Ev = (2,05 + 0,045T)\ln(t)$
104	Morpeth	ZDA – Mehiški zaliv	25,1	889,4	45,1	$%Ev = (1,58 + 0,013T)\sqrt{t}$
105	Nektoralik	Kanada	24,5	906	30	$%Ev = (0,62 + 0,045T)\ln(t)$
106	Neptun Spar (Viosca Knoll 826)	ZDA – Mehiški zaliv	31,2	868,7	17	$%Ev = (3,75 + 0,045T)\ln(t)$
107	Nerlerk	Kanada	23,9	909,5	32	$%Ev = (2,01 + 0,045T)\ln(t)$
108	Ninian	Velika Britanija (Brent)	36,1	843,5	8	$%Ev = (2,65 + 0,045T)\ln(t)$
109	Norman Wells	Aljaska	38,4	832	5	$%Ev = (3,11 + 0,045T)\ln(t)$
110	Odoptu	Rusija	32,87	855,6	5	$%Ev = (4,27 + 0,045T)\ln(t)$
111	Oriente 1	Ekvador	25,9	898,1	85	$%Ev = (1,32 + 0,045T)\ln(t)$
112	Orimulsion plus water – bitumen	Venezuela	8,2	1012,3	623	$%Ev = (3,0 + 0,045T)\ln(t)$

113	Oseberg	Norveška	33,7	852,2	10	$%Ev = (2,68 + 0,045T)\ln(t)$
114	Panuke	Kanada	50,8	775,7	1	$%Ev = (7,12 + 0,045T)\ln(t)$
115	Petronius VK981A	ZDA – Mehiški zaliv	30	871,3	27,6	$%Ev = (2,27 + 0,013T)\sqrt{t}$
116	Pitas Point	ZDA - Kalifornija	38	834,1	2	$%Ev = (7,04 + 0,045T)\ln(t)$
117	Platform Gail (Sockeye)	ZDA - Kalifornija	20,6	929,7	406	$%Ev = (1,68 + 0,045T)\ln(t)$
118	Platform Holly	ZDA - Kalifornija	11	992,8	3314	$%Ev = (1,09 + 0,045T)\ln(t)$
119	Platform Irene – Long term	ZDA - Kalifornija	11,2	990,7	7600	$%Ev = (0,74 + 0,045T)\ln(t)$
120	Platform Irene – Short term	ZDA - Kalifornija	11,2	990,7	7600	$%Ev = (-0,05 + 0,013T)\sqrt{t}$
121	Point Arguello –	ZDA - Kalifornija	21,4	924,8	533	$%Ev = (1,43 + 0,045T)\ln(t)$
122	Point Arguello – Heavy	ZDA - Kalifornija	18,2	944,7	3250	$%Ev = (0,94 + 0,045)\ln(t)$
123	Point Arguello – Light	ZDA - Kalifornija	30,3	873,9	22	$%Ev = (2,44 + 0,045T)\ln(t)$
124	Point Arguello – Light b	ZDA - Kalifornija	30,3	966,2	4131	$%Ev = (2,3 + 0,045T)\ln(t)$
125	Port Hueneme	ZDA - Kalifornija	14,8	966,2	4131	$%Ev = (0,3 + 0,045T)\ln(t)$
126	Prudhoe Bay – Old Stock	ZDA – Aljaska	24,8	905	68	$%Ev = (1,69 + 0,045T)\ln(t)$
127	Prudhoe Bay – New Stock	ZDA – Aljaska	28,5	883,7	22	$%Ev = (2,37 + 0,045T)\ln(t)$
128	Prudhoe Bay – Stock b	ZDA – Aljaska	26,6	894,7	38,9	$%Ev = (1,4 + 0,045T)\ln(t)$
129	Rangely	ZDA – Kolorado	33,7	865,7	33	$%Ev = (1,89 + 0,045T)\ln(t)$
130	Saharan Blend – short term	Alžirija	43,6	807,8	4	$%Ev = (0,001 + 0,013T)\sqrt{t}$
131	Saharan Blend – Long Term	Alžirija	43,6	807,8	4	$%Ev = (1,09 + 0,045T)\ln(t)$
132	Sakhalin	Rusija	32,3	863,2	4	$%Ev = (4,16 + 0,045T)\ln(t)$
133	Santa Clara	ZDA - Kalifornija	22,1	920,2	304	$%Ev = (1,63 + 0,045T)\ln(t)$
134	Scotian Light 1	Kanada	53,2	765,5	1	$%Ev = (6,87 + 0,045T)\ln(t)$

135	Scotian Light 2	Kanada	53,2	765,5	1	$%Ev = (6,92 + 0,045T)\ln(t)$
136	Ship Shoal Block 239	ZDA – Mehiški zaliv	26,1	897,2	34	$%Ev = (2,71 + 0,045T)\ln(t)$
137	Ship Shoal Block 269	ZDA – Mehiški zaliv	38,7	830,9	5	$%Ev = (3,37 + 0,045T)\ln(t)$
138	Sockeye	ZDA – Kalifornija	26,2	896,5	45	$%Ev = (2,14 + 0,045T)\ln(t)$
139	Sockeye (2001)	ZDA – Kalifornija	19,8	935	550	$%Ev = (1,38 + 0,045T)\ln(t)$
140	Sockeye Comingled	ZDA – Kalifornija	19,32	935,4	761	$%Ev = (1,67 + 0,045T)\ln(t)$
141	Sockeye Sour	ZDA – Kalifornija	18,8	940,9	821	$%Ev = (1,32 + 0,045T)\ln(t)$
142	Sockeye Sweet	ZDA – Kalifornija	29,4	879,2	20	$%Ev = (2,39 + 0,045T)\ln(t)$
143	South Louisiana	ZDA – Louisiana	37	839	8	$%Ev = (2,39 + 0,045T)\ln(t)$
144	South Louisiana (2001)	ZDA – Louisiana	32,72	856,2	10,1	$%Ev = (2,74 + 0,045T)\ln(t)$
145	South Pass Block 60	ZDA – Mehiški zaliv	35,8	845,3	9	$%Ev = (2,91 + 0,045T)\ln(t)$
146	South Pass Block 67	ZDA – Mehiški zaliv	16,4	956,4	29	$%Ev = (2,17 + 0,045T)\ln(t)$
147	South Pass Block 93	ZDA – Mehiški zaliv	33,4	857,4	19	$%Ev = (1,5 + 0,045T)\ln(t)$
148	South Timbalier Block 130	ZDA – Mehiški zaliv	35,1	848,7	7	$%Ev = (2,77 + 0,045T)\ln(t)$
149	Statfjord	Norveška	37,8	835,4	6	$%Ev = (2,67 + 0,06T)\ln(t)$
150	Sumatran Heavy	Indonezija	20,3	931,2	1330 0	$%Ev = (-0,11 + 0,013T)\sqrt{t}$
151	Sumatran Light	Indonezija	32,9	860	4148 0	$%Ev = (0,96 + 0,045T)\ln(t)$
152	Taching	Kitajska	31	870	ni	$%Ev = (-0,11 + 0,013T)\sqrt{t}$
153	Takula	Angola	32,2	863,7	110	$%Ev = (1,95 + 0,045T)\ln(t)$
154	Tapis Blend	Malezija	44,9	802	8	$%Ev = (3,04 + 0,045T)\ln(t)$
155	Tchatamba Crude	Gabon	32,9	860	ni	$%Ev = (3,8 + 0,045T)\ln(t)$

156	Terra Nova	Kanada	33,7	856	22	$%Ev = (1,36 + 0,045T)\ln(t)$
157	Terra Nova (1994)	Kanada	35,7	845,7	11	$%Ev = (1,36 + 0,045T)\ln(t)$
158	Thevenard Island	Avstralija	48,6	785,5	1	$%Ev = (5,74 + 0,045T)\ln(t)$
159	Troll	Norveška	28,3	885,2	23,5	$%Ev = (2,26 + 0,045T)\ln(t)$
160	Trading Bay	ZDA – Aljaska	32,8	860,2	10	$%Ev = (3,15 + 0,045T)\ln(t)$
161	Udang – Short term	Indonezija	14,3	970,1	1070 0	$%Ev = (-0,14 + 0,013T)\sqrt{t}$
162	Ugang – Long Term	Indonezija	14,3	970,1	1070 0	$%Ev = (0,06 + 0,045T)\ln(t)$
163	Vasconia	Kolumbija	26,3	895,8	72	$%Ev = (0,84 + 0,045T)\ln(t)$
164	Viosca Knoll Block 826	ZDA – Mehiški zaliv	31,6	866,8	16	$%Ev = (2,04 + 0,045T)\ln(t)$
165	Viosca Knoll Block 990	ZDA – Mehiški zaliv	38,1	833,7	7	$%Ev = (3,16 + 0,045T)\ln(t)$
166	Waxy Light Heavy Blend	ZDA – Kalifornija	20,4	931,1	184	$%Ev = (1,52 + 0,045T)\ln(t)$
167	West delta Block 143	ZDA – Mehiški zaliv	29,1	880,6	28,8	$%Ev = (2,18 + 0,045T)\ln(t)$
168	West delta Block 30 w/water	ZDA – Mehiški zaliv	11,4	989,4	1180	$%Ev = (-0,04 + 0,013T)\sqrt{t}$
169	West Texas Intermediate 1	ZDA – Teksas	36,4	842	7	$%Ev = (2,77 + 0,045T)\ln(t)$
170	West Texas Intermediate 2000	ZDA – Teksas	34,38	827,4	8,6	$%Ev = (3,08 + 0,045T)\ln(t)$
171	West Texas Sour	ZDA – Teksas	30,2	874,3	13	$%Ev = (2,57 + 0,045T)\ln(t)$
172	White Rose	ZDA – Nova Fundlandija	Ni	873,8	30	$%Ev = (1,44 + 0,045T)\ln(t)$
173	Zaire	Kongo	30,7	872	362	$%Ev = (1,36 + 0,045T)\ln(t)$