

海上溢油防治技术研究进展

Progress in oil spill recovery technology

濮文虹, 周李鑫, 杨帆, 杨昌柱

(华中科技大学 环境学院, 湖北 武汉 430074)

中图分类号: X55

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2005)06-0073-04

随着石油资源的不断开发利用,接踵而来的海洋水体油污染问题日趋严重,已对人们的生产生活造成严重危害。海洋污染科学研究所(GESAMP)的调查和评估表明,石油是海洋环境中最普遍的污染物之一^[1]。据统计,每年因突发性溢油事故而流入江河、海洋的石油约为 $300\sim 500\times 10^4\text{ t}$ ^[2]。目前我国海上的石油运输量仅次于美国、日本,居世界第三位,海上船舶溢油事故呈上升趋势,面临的海上防油污形势日趋严峻。由此看见,解决溢油污染的问题已刻不容缓。

作者结合国内外研究成果,回顾了当前国内外海面溢油的处理技术及其应用现状,着重介绍了近几年溢油技术的发展状况,针对将来在防止海洋溢油的前提下,如何采取有效的措施控制油污染,提出了自己的看法。

1 海洋油污染

1.1 海洋油污染的来源

海洋油污染主要来自于工业、农业、运输业及生活污水的排放、油泄漏,逸入大气的石油烃沉降及海底自然溢油。其中,在海洋运输的油污染中,由油轮事故引起的污染最为严重^[1,3],表1介绍了各种污染源的情况。

表1 各种污染源产生的污染

污染源	所占比例(%)	石油 $10^5(\text{t/a})$
工、农、运输及生活污水	36.3	1.18
油泄漏	45.2	1.47
大气中的石油烃	9.2	0.30
自然溢油	7.7	0.25
其它	1.5	0.05
合计		3.20

1.2 油污染的危害

溢油在海面迅速散开,形成油膜,油膜会隔绝空气中的氧气,使海洋中大量的浮游生物窒息而死^[4];另外油膜和油块能粘住大量的鱼卵和幼鱼,使其死亡;油被鱼虾等进食后,使其产生石油臭味,降低海产品的经济价值^[5]。有些鸟类误食油块而导致消化系统阻塞,¹而且油块中有害物质可造成水生生物的畸变,甚至可通过食物链进入人体,使人体内脏发生病变;某些海域溢油污染的危害性可持续多年,对海洋生物进食规律及生殖规律等造成严重影响^[1,5]。此外,油污染还会破坏海滩休养地,风景区及其景观。

2 海洋溢油的处理技术

海洋溢油的治理方法按其性质可分为3种,物理方法、化学方法和生物方法。

2.1 物理回收方法

2.1.1 围油栏

当发生溢油事故时,可用围油栏将这些油包围起来,缩小面积,防止其扩散。优质的围油栏必须具备易于展开和收回,易洗,耐磨,具有一定的强度以及抗风浪等性质^[6]。围油栏的材料一般有耐油的聚乙烯、氯丁橡胶等。近几年,围油栏向快速、轻便、便于操作方向发展。在安特卫普港 35 000 t 漏油事故中,英国 Vikoma 公司生产的围油栏成功地围住了海

收稿日期:2003-12-12;修回日期:2004-05-09

作者简介:濮文虹(1960-),女,湖北武汉人,副教授,主要研究方向:海上溢油回收防治技术及其设备, E-mail: whpu@vip.sina.com

面上溢油^[7]。Boom Vane 是获得瑞典专利的新型围油栏,曾在 1999 年成功地处理美国哥伦比亚海岸的漏油事故^[8]。青岛华海公司研制开发的橡胶防火围油栏,在灾害性污染防危反应论坛会议中的演示结果,获得了专家的一致好评^[9]。

2.1.2 机械式撇油器

这些年来已经有几十种适用于浅水处的机械式撇油器相继研制诞生,而且许多产品已经在国内国际市场上得到广泛应用。但对于在开放海域的应急应用,总体上看只有少数几种类型应用较为广泛。

根据撇油器的物理学原理不同和采用不同的结构形式,可设计多种多样的撇油器,其技术性能和特点也大不相同。通常将撇油器按照收油的原理进行分类,主要包括以下几种。

2.1.2.1 粘附式撇油器

该撇油器工作原理是利用对油具有粘附性质的材料(如聚丙烯、PVC 和铝便是很好的吸附物质)让浮油吸附在一个运动的表面上,然后被运动部件带出水面,通过刮擦或挤压转移至贮油槽或输油泵中。这种形式的撇油器可以是旋转的盘片、鼓或刷子,也可以是吸油带、拖绳或硬毛刷。

2.1.2.2 抽吸式撇油器

这类撇油器工作原理是运用真空油槽车或小型真空设备,通过吸管连接一个撇油头,吸油的同时吸入空气,吸管口及管内空气高速流动,高速空气从水面上将油带走,然后转移到回收槽。由于吸管内的摩擦损耗,真空抽吸只是对轻质油有效,对于重质的油品几乎是无效的。

2.1.2.3 堰式撇油器^[10]

堰式撇油器的工作原理就是通过特别设计的带折堰的堰缘使油溢入撇油器中,而水则被拦截在撇油器外。堰缘可以根据油水界面的变化而在水的作用下在垂直方向上调整,溢油通过堰缘不断进入收油器的腔体中,大多数堰式撇油器是通过自调节型的堰缘来完成的,它可以随泵流量而或高或低。

2.1.2.4 其它的撇油器^[3]

有些撇油器是利用过滤、机械截留以及吸附的原理工作的,例如油拖网等,随着油水的流动,油水一起进入网袋中,由于油的粘滞性被截留下来,水则通过网眼流出,而油则被截留下来。不同类型的撇油器性能评价对比,见表 2。

表 2 各种类型撇油器特点及适应性对比

撇油器类型	适用粘度	适用场合	运行效果
粘附式撇油器	高、中	相对平静的水面,有些可用在含碎冰的水域	盘、绳式对中粘度、较厚油层效果好;带、刷式对高粘度厚油层效果好;如果油层较薄则效果差
抽吸式撇油器	中、低	用在静水中,在波动的水面上效率低	平静水面下含水率低,存在波浪时含水率大。油的粘度越高、比重越大,效果越差
堰式撇油器	高、中、低	用在 12 m/s 的风和 2~2.5 m 的大浪中	静水下效果好;油层较薄,风浪较大时容易回收较多水
网袋	高、中	对波浪不太敏感,可连续回收溢油	随油粘度的增加含水率增加,一般情况下回收的水很秒

2.2 化学法

2.2.1 燃烧法

用火点燃溢油,减少其污染也称为就地燃烧法。其优点是后勤支持少,高效,迅速;缺点是可能会对生态平衡造成不良影响,并且浪费能源^[11]。在美国,就地燃烧法多次应用于湿地、浅湖、内河以及其它处理方法不适用的场合中,其结果证明在含水率、油层厚度等合适的情况下就地燃烧是一种潜在的、有效地处理溢油的方式^[12]。

2.2.2 吸附法

利用吸油材料吸附海面溢油,是一种简单有效的

治理溢油的方法,使用安全,材料简单易得且价格低廉。但这种方法吸油量较小,适用于浅海和海岸边等海况相对较平静的场所。目前,国内外的吸油材料主要有聚乙烯、聚氨酯泡沫、聚苯乙烯纤维等人工合成的材料,以及锯末、麦杆等天然吸油材料^[13]。加拿大 Cooper^[14]曾经针对聚氨酯吸油材料对不同粘度的原油的进行吸油试验说明,对于粘度较大原油,吸油所需的时间短,吸油量是粘度小的原油的几十倍;在粘度 $\leq 38\ 000\ \text{mm}^2/\text{s}$ 时,吸油量可达 47 g/g。日本^[15]1999 年研究发现雪松树皮具有很大的潜在吸油能力,试验表明随着树皮纤维组织尺寸的增大吸油量也随之增

加,当纤维尺寸为 600 μm 时其吸油量达 10.3 g/g;其中,干燥的树皮吸油效率是湿树皮两倍;并且,针对低、高粘度的原油其吸油量分别为 10~15 g/g 和 15~20 g/g。2001 年,日本考虑其巨大的经济效益,已经开始正式生产这种新型的吸油材料。路建美^[16]等在多孔性高吸油型树脂的合成、改进工作中取得了阶段性进展。

2.2.3 化学试剂法

2.2.3.1 消油剂

对于厚度 $\leq 3\text{ mm}$ 的薄油层,通过喷洒消油剂,改变油水界面的表面张力,使溢油分散,油膜消失。自从第一次使用消油剂至今已有 30 多年的历史,其发展经历三代^[17]:第一代是毒性很大的阴离子表面活性剂;第二代是非离子的表面活性剂,由醚型变为酯型,毒性变小;第三代是浓缩型的消油剂,有效成分为乳化剂、润湿剂和氧化剂等,其活性大、效率高。

消油剂的优点是见效快,在恶劣的天气下,可以在短时间内处理大面积的溢油。其缺点是使用消油剂浪费能源;可能产生二次污染;使用条件受到限制,在低于 5 $^{\circ}\text{C}$ 的水中几乎不能应用^[18];且只对中低粘度的油有效,所以各个国家对其使用都有专门的条例限制。Corexit 9 500 和 9 527^[19]、HSP60^[20]是目前国外主要使用的消油剂,经过一系列的试验证明消油剂可以作为溢油事件的有效处理手段,天气、温度、盐度是影响消油剂使用效果的主要因素^[21],不同的消油剂的有各自最佳的使用条件。但是,消油剂会通过食物链影响海洋动植物生态环境,所以,美国、德国、挪威等国家在对于使用消油剂后,其对海洋生物的可能产生的毒性影响一直进行跟踪观察。

2.2.3.2 凝油剂

凝油剂是通过增大油水界面张力将溢油包起来。近几年国外报道的凝油剂有聚丙烯醇醚和聚氧烷基乙二醇醚^[22]、皮革纤维等,但尚未在实际中得到应用,仍处于实验阶段。在国内,从 90 年代后期才将溢油凝油剂的研究列入国家级研究项目,如李忠义^[23]研制的氨基酸型凝油剂、姚重华^[24]研制的山梨糖醇型凝油剂等,陈国华等系统研究并合成了聚乙烯醇型^[25]、大豆蛋白^[26]及淀粉系列^[25]凝油剂,但是离实际应用还有一段距离。目前使用较多的酵母蛋白凝油剂,凝油性能较低且生产工艺复杂,成本偏高,价格昂贵,难以在实际中得到应用。不难看出,以后应主要研究开发起效快,低污染,低用量,低毒性,易于回收,不

易受周围环境影响的新型凝油剂。

2.2.3.3 集油剂

凝油剂是使溢油变成胶凝状凝固,而集油剂是将扩散的油聚集起来但不使其胶凝^[25]。集油剂的扩散速度,决定了其集油效果;而扩散速度取决于温度、集油剂的活性成份及溶剂的性质。向海面溢油喷洒集油剂,降低水的表面张力,使油聚集。可以说集油剂是一种化学围栏,适用于港湾、海域内,可作为未铺设围油栏的一种辅助手段^[27]。目前国外主要使用的集油剂有:聚丙烯酰胺系列,丙烯酸胺系列^[28]聚乙烯醇系列以及早期的间苯二酚,木素磺化盐,这些产品在满足环境毒性容忍度的条件下,在不同的场合中使用,取得良好的效果。中国目前研制开发出的集油剂有国产 QS 系列,N,N-二烷基胺类表面活性剂等^[29]。

2.3 生物处理法

生物法是通过微生物利用油类作为新陈代谢的营养物质将其降解,从而达到去除溢油污染的目的。目前,已知可降解石油的细菌和真菌有 70 多个属,约 200 多种。其优点是高效、经济、安全、无二次污染;特别是对机械装置无法清除的薄油层而且化学药剂被限制使用时,生物法处理溢油的优越性更加显著。缺点是一旦出现大规模的溢油或是油层比较厚时,营养和氧气供应不足,细菌的生长受到抑制由此会影响生物法处理溢油的效果。李进道^[31]等向海水中添加一定的亲油性的肥料来补充海水中缺乏的 P、N 促进微生物的降解,取得了良好的效果。Chakacarty^[30]将三种降解烃类质粒转移并合成一个含多种 DNA 的假单胞杆菌,从而提高其降解能力。1992 日本制成由 4 种菌组合成的混合菌叫“N 菌”,它利用石油成份烃作惟一营养源,专门吞噬海面浮油,即可清除浮油,又可回收大量的菌体,处理溢油收到较好的效果。

3 结束语

(1) 根据现代灰色系统理论预测,未来溢油将以大的溢油事件为主,海洋石油污染不会减弱而会日益严重。目前,我国渤海、黄海的石油污染比较严重。随着海上油田的不断开发、开采,石油运输量大幅度增加,溢油事故及开采过程中的跑冒滴漏将会有增无减,这对于我国的海洋生态环境是很大的挑战。

(2) 21 世纪海面溢油污染防治的主旨是:在不牺牲环境资源的情况下,实现经济的可持续发展。所以在以后的时间里,根据我国的资金短缺、设备不足的

实际情况,紧跟国际最新动态,不断开发新技术新工艺,发展回收率高,结构简单方便操作灵活,维修保养费用低的回收装置是当务之急。

(3) 在实际溢油事故处理过程中,单一技术或设备往往难以达到理想的处理效果。未来的海面溢油防治应因地制宜将能够调用的多种技术优化组合以达到最佳效果。开发模糊数学理论模型,综合评判各种影响因素,针对不同的气象、海况等实际情况,选择最佳的溢油回收手段是十分有意义的。

参考文献:

- [1] 陈贵峰,杜铭华. 海洋浮油污染及处理技术 [J]. 环境保护, 1997, 1: 10-13.
- [2] 刘天齐. 环境保护概论 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1997.
- [3] 陈国华. 水体油污染治理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [4] Bucas G. Saliot A. Sea transport of animal and vegetable oils and its environmental consequences [J]. **Marine Pollution Bulletin**, 2002, 44(12): 388-1396.
- [5] 张国乐. 环境保护概论 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [6] 林建. 朱跃姿. 蔡俊清, 等. 海上溢油的回收及处理 [J]. 福建能源开发与节约, 2001, 1: 6-8.
- [7] 王忠贤. 国外水面浮油污染处理介绍 [J]. 船舶, 1994, 1: 26-36.
- [8] Vanderkooy N, MacKenzie B. Fast Water oil spill control technology for rivers and vessel sweep systems [J]. **Spill Science & Technology Bulletin**, 2001, 6(5-6): 363-364.
- [9] 丁立荣. 新型围油栏和水面溢油回收设备演示获得圆满成功 [J]. 交通环保, 2001, 22(3): 36-37.
- [10] Nordvik A B. Summary of Development and field testing of the transrec oil recovery system [J]. **Spill Science and Technology Bulletin**, 1999, 5(5-6): 309-322.
- [11] Mullin J. Chamf M.A. Introduction/overview to in situ burning of oil spills [J]. **Spill Science & Technology Bulletin**, 2003, 8(4): 232-330.
- [12] Zengel S A, Michel J. Environmental effects of in situ burning of oil spills in inland and upland habitat [J]. **Spill Science & Technology Bulletin**, 2003, 8(4): 373-377.
- [13] 白景峰, 周斌, 杨秀研, 等. DX 型高效天然吸油材料对海上溢油治理的研究 [J]. 交通环保, 2002, 23(3): 8-11.
- [14] Nordvik A B. The technology window - of - opportunity for marine oil spill response as related to oil weathering and operations [J]. **Spill Science & Technology Bulletin**, 1995, 2(1): 17-46.
- [15] Saito M. Ishil N. Ogura S, et al. Development and water tank tests of suig bark sorbent(SBS) [J]. **Spill Science & Technology Bulletin**, 2003, 8(5-6): 475-482.
- [16] 纪顺俊, 狄海生, 朱秀林, 等. 丙烯酸 2-乙基己酯与丙烯酸羟乙酯共聚合成高吸油性树脂的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(4): 446-449.
- [17] 李品芳, 陈鹭玲. 关于化学消油剂的几点思考 [J]. 交通环保, 2002, 23(3): 30-32.
- [18] 于沉鱼, 曹立新. 消油剂乳化率影响因素的研究 [J]. 交通环保, 2000, 21(1): 18-23.
- [19] Adam M. Larry H. S. Jeffrey. Effectiveness in the laboratory of corexit 9500 and 9527 in dispersing fresh, weathered, and emulsion of Alaska North Slope Grude oil under subarctic conditions [J]. **Spill Science & Technology Bulletin**, 2002, 7(5-6): 241-247.
- [20] Wolfe M F, Olsen H E, Gasuad K A, et al. Induction of heat shock protein(hsp) 60 in *Isochysis galbana* exposed to sublethal preparations of dispersant and Prudhoe Bay Crude Oil [J]. **Marine Environmental Research**, 1999, 47(5): 473-489.
- [21] Wolfe M F, Schwartz G T, Singarram S, et al. Influence of dispersants on Trophic transfer of petroleum hydrocarbons in marine food chain [J]. **Spill Science & Technology Bulletin**, 1996, 3(4): 255-258.
- [22] Laux H, Rahimian I, Butz T. Theoretical and practical approach to the selection of asphaltence dispersing agents [J]. **Fuel Processing Technology**, 2000, 231(2): 79-89.
- [23] 李忠义. 油凝胶剂-G1 的合成 [J]. 大连理工大学学报, 1996, 36(1): 120-122.
- [24] 姚重华. 山梨醇型凝油剂的制备与性能 [J]. 上海环境科学, 1993, 12(11): 24-25.
- [25] 陈国华, 宋金明, 孙云明. 淀粉系列海上溢油凝油剂的制备与凝油性能 [J]. 海洋科学, 2001, 25(8): 37-41.
- [26] 陈国华, 宋金明, 孙云明. 改性大豆蛋白海上溢油凝油剂的制备与性能 [J]. 海洋环境科学, 2001, 20(4): 9-12.
- [27] 金跃波. 消油剂在海上油污处理上的应用 [J]. 渔业现代化, 1998, 4: 38-42.
- [28] Moradi A. Araghi. A review of Thermally Stable gels for fluid diversion in petroleum production [J]. **Journal of Petroleum Science and Engineer**, 2000, 26: 1-10.
- [29] 李世珍, 侯正田. 沿海地区溢油污染防治技术研究 [J]. 海洋技术, 1995, 14(3): 105-114.
- [30] 易少金, 向兴发, 肖稳发. 海面浮油的生物处理技术 [J]. 油气田环境保护, 2002, 12(2): 4-6.

(本文编辑:张培新)