

浅海原油净化过程的模拟实验 ——分散油的挥发降解过程*

王永辰 祝陈坚 孙秉一 史致丽

于圣睿 郝恩良 李 铁 石晓勇

(青岛海洋大学化学系, 青岛 266003)

提 要 于1989年3—7月在青岛海洋大学进行“河口”原油和“东营”原油实验室模拟实验,以了解海上溢油进入海水中的分散(溶解和乳化)油的挥发降解过程。结果表明,分散油的蒸发速率除与原油本身性质有关外,还与环境温度、水体盐度和水面风速有关。水体中油含量随时间变化可表示为: $C = C_0 e^{-K_0 t}$, 温度、盐度和风速增大时,均有助于分散油的挥发,其中风速变化对 K_0 的影响最大,而盐度变化的影响最小。

关键词 海洋石油污染 水中油挥发

由于海上作业或事故等因素,往往会导致溢油。原油进入海洋后,在风浪等外力作用下,部分原油以溶解或乳化油形式较稳定地存在于海水之中,这部分原油总称为分散油。据估计,进入海洋的溢油总量中,分散油仅占1%—3%(Mackay et al., 1988),因此,对总体石油的风化不起主导作用。但是,它们对海洋生物却具有毒害作用,其毒性不仅与油的浓度有关,而且还与其在水中停留的时间密切相关,所以研究海水中分散油的挥发是人们较为关注的问题。对海水中石油的挥发进行过许多研究(Mackay et al., 1988; Gearing et al., 1980),但由于石油是多组分混合物,挥发程度与组分的蒸汽压有关,随着易挥发组分的首先溢出,剩余部分蒸汽压逐渐降低。蒸汽压的变化给研究工作带来困难。为此,Stiver 和 Mackay (1984)曾设计3种方法求得一些烃类的蒸发实量(evaporative exposure),用于计算烃类的蒸汽压,以求得蒸发速率。为接近实际情况,亦有人在受控围隔生态系(MERL)或室内进行一些模拟实验(Lee et al., 1987; Wakeham et al., 1983)。国内目前是以室内实验为主(张珞平等,1988)。

本文为“河口”和“东营”原油实验室内模拟海水自净能力的研究报告。

1 实验理论

石油是一多组分体系,为便于讨论,将水体中可挥发分散油视为一整体,其挥发速率必然与水中油的含量(C)成正比,假定此过程为一级反应,则其挥发速率可表示为:

$$dC/dt = -K_0 \cdot C \quad (1)$$

* 国家环保局资助项目,896701号。王永辰,生于1952年9月,副教授。

收稿日期:1994年4月20日,接受日期:1994年5月25日。

式中, K_v 为挥发衰减系数; t 为时间。将(1)式积分可得:

$$C = C_0 e^{-K_v t} \quad (2)$$

式中, C_0 为 $t = 0$ 时水中分散油的浓度。当 C 降至二分之一, C_0 所需时间为水中油挥发半衰减期, 以 $t_{1/2}$ 表示:

$$t_{1/2} = -\ln 0.5 / K_v \quad (3)$$

由此可知, $t_{1/2}$ 与衰减系数 K_v 有关, 而 K_v 除与油本身的性质有关外, 还是温度、盐度和风速的函数。

水体中分散油挥发, 由水面溢出, 近似于气体在海空界面交换过程, 因此可采用滞膜扩散模式加以处理。水体中挥发烃类在水面的交换通量可表示为:

$$F_s = dQ/dt = -DA(C_w - C_a)/Z_m \quad (4)$$

式中, Q 为烃类的交换量; D 为烃类分子在水中的扩散系数; A 代表面积; C_w , C_a 分别表示烃类在滞膜下界面(水体中)和上界面(空气中)的浓度。令 $\lambda = D/Z_m$, 则:

$$F_s = -A\lambda(C_w - C_a) \quad (5)$$

通常大气中的挥发烃浓度较低, 假定滞膜上界面处与大气是处于平衡状态的, 则 $C_a \rightarrow 0$, 式(5)可表示为:

$$F_s = -A\lambda C \quad (6)$$

假如滞膜下界面水体在一定深度(h)内均匀混合, 则混合层中单位时间内油的挥发量可由式(1)得出:

$$F_v = -K_v \cdot C \cdot V \quad (7)$$

式中, F_v 为单位时间内油的挥发量, V 代表水体体积。因为单位时间内油的挥发量即为油在水面的交换通量, 即: $F_v = F_s$, 则: $-K_v \cdot C \cdot V = -A \cdot \lambda \cdot C$, 将 $V = A \cdot h$ 代入式中可得:

$$\lambda = K_v \cdot h \quad (8)$$

或

$$K_v = \lambda/h \quad (9)$$

Broecker 将式中的入值称之为气泵速度 (piston velocity), 单位为长度/时间, 当温度、盐度和风速一定时, λ 为一常数。将式(9)代入式(3)可得:

$$t_{1/2} = -\ln 0.5 \cdot h/\lambda = 0.693h/\lambda \quad (10)$$

由式(9)可知, K_v 值受水体混合深度影响, 而 λ 值不受混合深度影响, 可直接反映油的挥发速率。

2 实验方法

“河口”和“东营”两种原油油种采自胜利油田, 取样后于冰柜中低温保存。于 1989 年 3—7 月, 在青岛海洋大学进行室内模拟实验。

2.1 “饱和”海水的制备 为配制不同盐度饱和油的海水, 将 $S = 30$ 饱和油的海水与饱和油的蒸馏水按比例进行混合。取 $S = 30$ 的海水 30L 经砂芯漏斗过滤后, 置于玻璃瓶中, 加入 35g 原油, 3g $HgCl_2$ 灭菌, 在密封后用电动搅拌器剧烈搅拌 1.5h, 静置 2d, 取瓶内下部清液进行实验。

饱和油蒸馏水制备方法同海水, 但不加 $HgCl_2$ 。盐度值以 HD-2 型盐度计测定。

2.2 实验装置及方法 将不同盐度饱和海水置于风洞恒温水槽中(图 1), 控制环境及水槽温度和风速, 测定水体中油含量随时间的变化。取 5 个温度系列(5, 15, 20, 25, 30℃), 6 种风速(0, 1.9, 3.5, 5.9, 6.6, 8.8m/s)和 4 个盐度(0, 10, 20, 30)。取样深度固定在液面下 2cm 处。

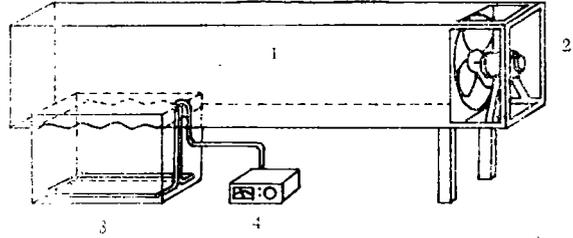


图 1 风洞恒温水槽示意图

Fig.1 Sketch of thermostat water bath with wind tunnel for oil evaporation experiment
1.风洞; 2.风机; 3.水槽; 4.恒温仪。

3 结果与讨论

3.1 影响水体中油初始浓度 (C₀) 的因素

由式(2)可知, 水体中油的初始浓度越大, 风化所需时间就越长。水中油的溶解规律是, C₀ 值随温度升高和盐度降低而增加。在实验条件下, “河口”原油 C₀ 值处于 2.8(*t* = 5℃, *S* = 30) 至 8.6(*t* = 30℃, *S* = 0)mg/L 范围内; “东营”原油在 4.3(*t* = 5℃, *S* = 30) 至 9.5(*t* = 30℃, *S* = 0) mg/L 之间。但这些 C₀ 值似乎不能完全代表溶解度, 其中可能包括部分乳化油 (Lee et al., 1978), 由于油种不同, 环境条件不同, C₀ 值是存在变化的, 难以给出恒定值。

3.2 水体中分散油的挥发与时间的关系 水体中“河口”和“东营”分散油的浓度随时间的延长而逐渐变小, 并且在相同时间内分散油挥发速率随温度的升高、风速的增加而增加(图 2)。

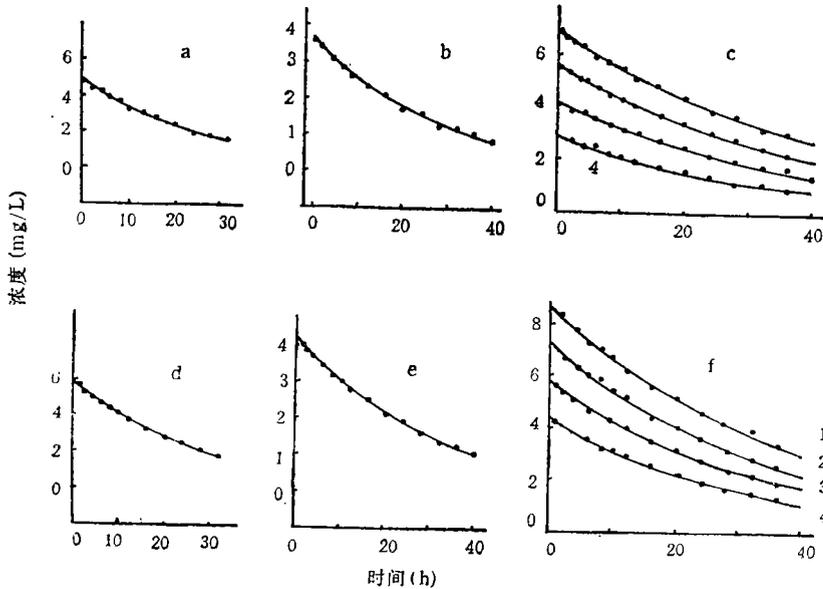


图 2 不同温度、风速和盐度时, 河口分散油(a,b,c) 和“东营”分散油 (d,e,f) 浓度随时间的变化

Fig.2 The changes of the dispersed Hekou Oil (a,b,c) and Dongying Oil(d,e,f) concentrations with time under different temperatures, wind speeds and salinities
a, d. *t* = 20℃, *S* = 20, *W* = 6.6m/s; b, e. *t* = 25℃, *S* = 30, *W* = 3.5m/s; c, f. *t* = 5℃, *W* = 6.6m/s, *S*: ①0, ②10, ③20, ④30。

表 1 不同温度、盐度和风速时，“河口”油的 K_p 值

Tab.1 The K_p value of Hekou Oil under different temperatures, salinities and wind speeds

W (m/s)	S	T (°C)	K_p (h ⁻¹)	λ (cm/h)	$t_{1/2}$ (h)	ΔH (kJ/mol)	W (m/s)	S	T (°C)	K_p (h ⁻¹)	λ (cm/h)	$t_{1/2}$ (h)	ΔH (kJ/mol)
0	0	5	0.0091	0.155	76	31	6.0	0	5	0.0250	0.425	28	11
		15	0.0164	0.278	42				15	0.0296	0.504	23	
		20	0.0200	0.340	35				20	0.0320	0.544	22	
		25	0.0236	0.401	29				25	0.0343	0.583	20	
		30	0.0272	0.463	26				30	0.0367	0.623	19	
	10	5	0.0107	0.182	65	28		10	5	0.0272	0.463	25	10
		15	0.0179	0.305	39				15	0.0319	0.542	22	
		20	0.0216	0.367	32				20	0.0342	0.582	20	
		25	0.0252	0.428	28				25	0.0366	0.622	19	
		30	0.0288	0.490	24				30	0.0389	0.662	18	
	20	5	0.0123	0.209	56	25		20	5	0.0295	0.502	24	9
		15	0.0195	0.332	36				15	0.0342	0.581	20	
		20	0.0231	0.393	30				20	0.0365	0.621	19	
		25	0.0268	0.455	26				25	0.0388	0.660	18	
		30	0.0304	0.516	23				30	0.0412	0.700	17	
	30	5	0.0139	0.236	50	24		30	5	0.0318	0.540	22	8.8
		15	0.0211	0.359	33				15	0.0364	0.619	19	
		20	0.0247	0.420	28				20	0.0388	0.659	18	
		25	0.0283	0.482	24				25	0.0411	0.699	17	
		30	0.0319	0.543	22				30	0.0434	0.739	16	
1.9	0	5	0.0135	0.229	51	24	8.8	0	5	0.0308	0.524	23	9.0
		15	0.0207	0.352	34				15	0.0355	0.603	20	
		20	0.0243	0.414	29				20	0.0378	0.643	18	
		25	0.0280	0.475	25				25	0.0402	0.683	17	
		30	0.0316	0.537	22				30	0.0425	0.722	16	
	10	5	0.0151	0.256	46	22		10	5	0.0331	0.562	21	8.5
		15	0.0223	0.379	31				15	0.0377	0.642	18	
		20	0.0259	0.441	27				20	0.0401	0.681	17	
		25	0.0295	0.502	24				25	0.0424	0.721	16	
		30	0.0331	0.564	21				30	0.0448	0.761	16	
	20	5	0.0166	0.283	42	21		20	5	0.0353	0.601	20	8.0
		15	0.0239	0.406	29				15	0.0400	0.680	17	
		20	0.0275	0.467	25				20	0.0423	0.720	16	
		25	0.0311	0.529	22				25	0.0447	0.760	16	
		30	0.0347	0.590	20				30	0.0470	0.799	15	
	30	5	0.0182	0.310	38	19		30	5	0.0376	0.639	18	7.8
		15	0.0254	0.433	27				15	0.0423	0.719	16	
		20	0.0291	0.494	24				20	0.0446	0.758	16	
		25	0.0327	0.556	21				25	0.0469	0.798	15	
		30	0.0363	0.617	19				30	0.0493	0.838	14	
3.5	0	5	0.0191	0.325	36	13	3.5	0	5	0.0237	0.402	29	11
		15	0.0238	0.405	29				15	0.0283	0.482	25	
		20	0.0261	0.444	27				20	0.0307	0.521	23	
		25	0.0285	0.484	24				25	0.0330	0.561	21	
		30	0.0308	0.524	23				30	0.0353	0.601	20	
	10	5	0.0214	0.364	32	12		10	5	0.0259	0.441	27	10
		15	0.0261	0.443	27				15	0.0306	0.520	23	
		20	0.0284	0.483	24				20	0.0329	0.560	21	
		25	0.0307	0.523	23				25	0.0353	0.600	20	
		30	0.0331	0.562	21				30	0.0376	0.639	18	

表 2 不同温度、盐度和风速时,“东营”油的 K_p 值
 Tab. 2 The K_p value of Dongying Oil under different temperatures, salinities and wind speeds

W (m/s)	S	T (°C)	K_p (h ⁻¹)	λ (cm/h)	$t_{1/2}$ (h)	ΔH (kJ/mol)	W (m/s)	S	T (°C)	K_p (h ⁻¹)	λ (cm/h)	$t_{1/2}$ (h)	ΔH (kJ/mol)
0	0	5	0.0075	0.127	93	27	6.0	0	5	0.0222	0.377	31	17
		15	0.0121	0.206	57				15	0.0294	0.500	24	
		20	0.0145	0.246	48				20	0.0330	0.562	21	
		25	0.0168	0.286	41				25	0.0367	0.623	19	
		30	0.0191	0.325	36				30	0.0403	0.685	17	
	10	5	0.0097	0.165	71	22		10	5	0.0238	0.404	29	16
		15	0.0144	0.245	48				15	0.0310	0.527	22	
		20	0.0167	0.284	41				20	0.0346	0.589	20	
		25	0.0191	0.324	36				25	0.0382	0.650	18	
		30	0.0214	0.364	32				30	0.0419	0.712	17	
	20	5	0.0120	0.204	58	19		20	5	0.0253	0.431	27	15
		15	0.0167	0.283	42				15	0.0326	0.554	21	
20		0.0190	0.323	37	20		0.0362		0.615	19			
25		0.0213	0.363	33	25		0.0398		0.677	17			
30		0.0237	0.402	29	30		0.0344		0.738	16			
30	5	0.0142	0.242	49	17	30	5	0.0269	0.458	26	14		
	15	0.0189	0.322	37			15	0.0342	0.581	20			
	20	0.0213	0.361	33			20	0.0378	0.642	18			
	25	0.0236	0.401	29			25	0.0414	0.704	17			
	30	0.0259	0.441	27			30	0.0450	0.765	15			
1.9	0	5	0.0133	0.226	52	18	8.8	0	5	0.0265	0.451	26	15
		15	0.0180	0.306	39				15	0.0338	0.574	21	
		20	0.0203	0.345	34				20	0.0374	0.636	19	
		25	0.0226	0.385	31				25	0.0410	0.697	17	
		30	0.0250	0.425	28				30	0.0446	0.759	16	
	10	5	0.0156	0.265	45	16		10	5	0.0281	0.478	25	14
		15	0.0202	0.344	34				15	0.0354	0.601	20	
		20	0.0226	0.384	31				20	0.0390	0.663	18	
		25	0.0249	0.423	28				25	0.0426	0.724	16	
		30	0.0272	0.463	25				30	0.0462	0.786	15	
	20	5	0.0178	0.303	39	14		20	5	0.0297	0.505	23	13
		15	0.0225	0.382	31				15	0.0369	0.628	19	
20		0.0248	0.422	28	20		0.0406		0.689	17			
25		0.0272	0.462	26	25		0.0442		0.751	16			
30		0.0295	0.502	24	30		0.0478		0.812	15			
30	5	0.0201	0.341	35	13	30	5	0.0313	0.532	22	13		
	15	0.0248	0.421	28			15	0.0385	0.655	18			
	20	0.0271	0.461	26			20	0.0421	0.716	17			
	25	0.0294	0.500	24			25	0.0457	0.778	15			
	30	0.0318	0.540	22			30	0.0494	0.839	14			
3.5	0	5	0.0178	0.303	39	20	3.5	0	5	0.0210	0.357	33	18
		15	0.0251	0.426	28				15	0.0282	0.480	25	
		20	0.0287	0.483	24				20	0.0318	0.541	22	
		25	0.0323	0.549	22				25	0.0355	0.603	20	
		30	0.0359	0.611	19				30	0.0391	0.664	18	
	10	5	0.0194	0.330	36	19		10	5	0.0226	0.384	31	17
		15	0.0267	0.453	26				15	0.0298	0.507	23	
		20	0.0303	0.515	23				20	0.0334	0.568	21	
		25	0.0339	0.576	21				25	0.0370	0.630	19	
		30	0.0375	0.638	19				30	0.0407	0.691	17	

将实验结果以 $\ln(C/C_0)$ 对时间 t 作图, 具有良好线性关系(图 3), 表明实验结果与式(2)理论基本相符。图中斜率即为 $-K_v$ 值。

3.3 衰减系数 K_v 与温度、盐度、风速的关系 将实验结果代入上述公式, 求得“河口”和“东营”分散油的 K_v 值、 λ 值以及 t 值(表 1、表 2), 采用多元拟合, 得出 K_v 与温度(T , $^{\circ}\text{C}$)、盐度(S)和风速(W)的关系为:

$$K_v = B_0 + B_1T + B_2W + B_3S \quad (B_i \text{ 常数见表 3}) \quad (11)$$

由表 3 可知, 水体中分散油的挥发速率受风速影响最大, 而盐度影响最小。当风速增大时, 滞膜厚度 (Z_m)[式(4)]降低, 而使挥发加速。

表 3 式(11)中常数项 B_i 数值表

Tab. 3 The constants B_i in equation (11)

原 油	B_0	B_1	B_2	B_3
“河口”原油	0.005 515	0.000 7235	0.002 177	0.000 1575
“东营”原油	0.005 127	0.000 4670	0.002 919	0.000 2262

3.4 K_v 与温度值的关系 平衡常数与温度的关系可表示为:

$$\ln K_{v_2} - \ln K_{v_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (12)$$

式中, ΔH 为反应热。

根据同一条件下 K_v 与 $T(^{\circ}\text{K})$ 回归分析得出“河口”和“东营”分散油的 ΔH 值, 在表 2、表 3 中同时给出。所得 $\Delta H > 0$, 表明是吸热反应, 温度升高有利于挥发, 符合 Arrhenius 规律。张珞平等(1988)利用 20# 柴油测得 $\Delta H = 48\text{kJ/mol}$, $t_{1/2}$ 为 4.8—7.5d, 比“河口”、“东营”分散油的 ΔH 大, $t_{1/2}$ 也长, 说明 20# 柴油的轻组分含量比本研究用油料低, 显然是符合实际情况的。

3.5 λ 值与生物降解等因素的关系 衰减系数 K_v 受实验水深影响, 所以不同深度所得的结果难以进行比较。但 λ 值不受深度变化影响, 可直接进行比较。“河口”分散油的 λ 值为 0.16—0.84cm/h; “东营”分散油为 0.13—0.84cm/h。1983 年 Wakeham 等在 MERL 中型围隔系(深 5.5m, 直径 1.8m)中分别进行多种有机物挥发实验, 得到 λ 值范围为 0.5—1.5cm/h; Gschwend 等(1982)在近岸海水和滩水中实验结果 λ 值约为 1cm/h, 他们认为这是由于环境情况不同造成的, 大洋水油的挥发速率要大于 MERL。与上述相比, 本研究的 λ 值似乎略低于大洋现场值。这是正常的, 因为现场测定时, 水体中油的减少不仅仅是由于挥发, 生物降解和悬浮物吸附等也会有一定的影响。Wakeham(1983)曾在春季进行两组实验, 一组加入 HgCl_2 以阻止生物降解作用, 另一组未加 HgCl_2 , 结果是未加 HgCl_2 的实验中, 除含氯烃外, 其余烃类均比加入 HgCl_2 者更易降解。因此, 本实验结果是比较符合实际情况的。

4 结论

水体中分散油的挥发与水体盐度、环境温度及水面风速有关, 与水体中油的初始浓度亦有关。对“河口”和“东营”原油模拟实验结果表明, 油挥发量符合 $C = C_0 e^{-K_v t}$ 式。当

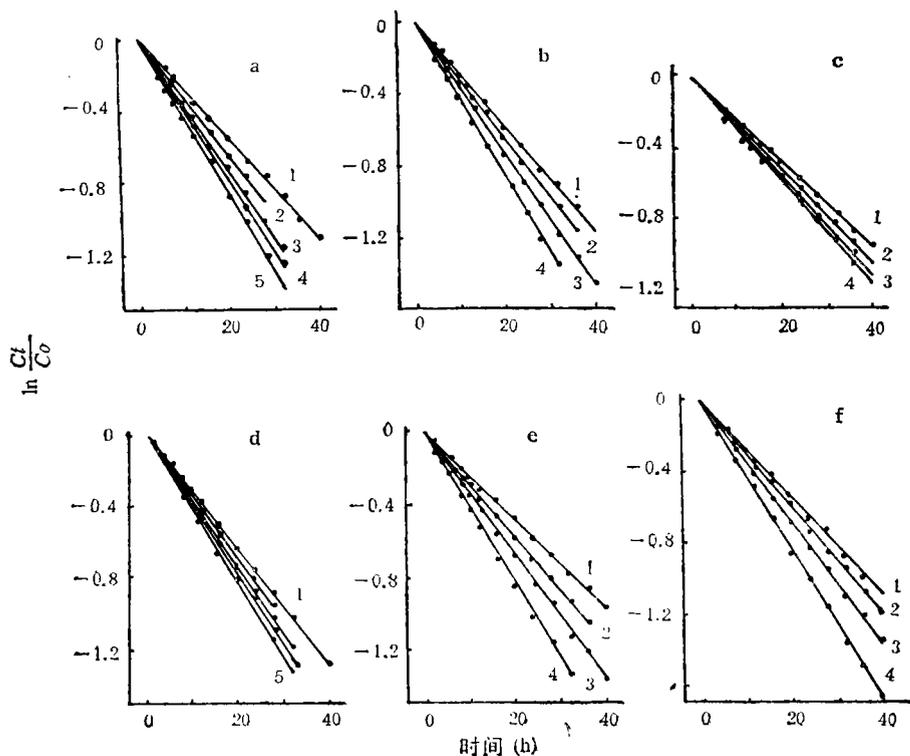


图3 不同温度、风速和盐度时,水体中河口分散油(a,b,c)、“东营”分散油(d,e,f)相对浓度随时间变化

Fig.3 The relative concentrations of the dispersed Hekou Oil (a,b,c) and Dongying Oil (d,e,f) changes with time under different temperatures, wind speeds and salinities

a,d. $S = 20$, $W = 6.6\text{m/s}$, $t(^{\circ}\text{C})$: ①5, ②15, ③20, ④25, ⑤30; b, e. $t = 25^{\circ}\text{C}$, $S = 30$, $W(\text{m/s})$: ①0, ②1.9, ③3.5, ④6.0; c,f. $t = 5^{\circ}\text{C}$, $W = 6.6\text{m/s}$, S : ①0, ②10, ③20, ④30.

温度、盐度或风速增大时,挥发速率增加。实验所得 K_v 范围:“河口”原油为 9.1×10^{-3} ($W = 0\text{m/s}$, $S = 0$, $T = 5^{\circ}\text{C}$)至 49.3×10^{-3} ($W = 8.8\text{m/s}$, $S = 30$, $T = 30^{\circ}\text{C}$), 相对应的 λ 值为 $0.16\text{—}0.84\text{cm/h}$;“东营”原油为 7.5×10^{-3} ($W = 0\text{m/s}$, $S = 0$, $T = 5^{\circ}\text{C}$)至 49.4×10^{-3} ($W = 8.8\text{m/s}$, $S = 30$, $T = 30^{\circ}\text{C}$), 相对应的 λ 值为 $0.13\text{—}0.84\text{cm/h}$ 。

计算表明,原油挥发为一吸热过程,温度升高有利于挥发进行,符合 Arrhenius 规律。

本研究为实验模拟结果,大洋现场因环境条件与实验室不同,通常风程比实验室要长得多,并且还包 括生物降解等,所以自然海域分散油的降解速率应比实验室中快得多。

参 考 文 献

- 张珞平等,1988,河口港湾海水中石油烃的风化模式,海洋学报,10: 117—121。
 Gearing, P. T. et al., 1980, Partitioning of No. 2 Fuel Oil in controlled ecosystems, sediments, and suspended particulate matter, *Environ. Sci. Technol.*, 14: 1129—1136。
 Gschwend, P. M. et al., 1982, Volatile organic compounds at a coastal site 1. Seasonal variations, *Environ. Sci. Technol.*, 16:31—38。
 Lee, R. F. et al., 1978, Fate of polycyclic hydrocarbons in controlled ecosystem enclosures, *Environ.*

Sci. Technol., **12**: 832—836.

Mackay, D. and McAuliffe, C. D., 1988, Fate of hydrocarbons discharged at sea, *Oil Chem. Pollu.*, **5**: 1—20.

Stiver, W. and Mackay, D., 1984, Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures, *Environ. Sci. Technol.*, **18**: 834—840.

Wakeham, S. G. et al., 1983, Mesocosm experiment to determine the fate and persistence of volatile organic compounds in coastal seawater, *Environ. Sci. Technol.*, **17**: 611—617.

SIMULANT EXPERIMENTS OF CRUDE OIL PURIFICATION IN SHALLOW SEA AREA—THE EVAPORATION AND DEGRADATION PROCESS OF DISPERSED OIL

Wang Yongchen, Zhu Chenjian, Sun Bingyi, Shi Zhili, Yu Shengrui,
Hao Enliang, Li Tie, Shi Xiaoyong

(Department of Chemistry, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003)

ABSTRACT

Simulation experiments conducted with Hekou and Dongying Crude Oil during March—July 1989, to gain understanding of the evaporation and degradation processes of dispersed (including dissolved and emulsive) oil spilled in seawater showed that besides the property of the oil, the evaporation rate of dispersed oil in water is related to the environmental temperature, salinity, and wind speed on the surface of the water. The change of oil content with time can be expressed with the equation as follows:

$$C = C_0 \cdot e^{-K_p \cdot t}$$

Where K_p is evaporation and decline coefficient which is a function of temperature, salinity and wind speed:

$$K_p = B_0 + B_1 \cdot T + B_2 \cdot W + B_3 \cdot S$$

Here, the constants B_i are related to the type of oil.

The experiment showed that the evaporation rate of dispersed oil increases with increase of surrounding temperature, salinity and wind speed, and that the influence of the wind speed variation on K_p is greatest among them while the influence of salinity is the smallest.

The initial concentration of the dispersed oil in seawater with different salinities and temperatures, and piston velocity (λ) are also discussed in the paper.

Key words Oil pollution in ocean Evaporation of oil in seawater