

海洋泄漏油类的最终归属

导言

油类泄漏到海洋中后,会经历很多物理和化学变化,其中一些变化会导致其从 海面上消失,还有一些变化则会导致其持久存留。所泄漏的油类在海洋环境 中的最终归属取决于诸多因素,例如泄漏的数量、油类最初的物理和化学特性、 盛行的气候和海洋条件,以及油类是一直留在海上还是被冲到海岸上。

了解所涉及的过程以及这些过程随着时间的推移如何相互作用来改变油类的性质、构成情况和行为,是油类泄漏应对工作所有方面的基础。例如,或许由于自然消散的原因可以很有信心地预测油类将不会扩散到脆弱的资源,因此将没有必要开展清理作业。当需要积极应对时,油的类型及其可能表现出来的行为将决定哪些可选应对方案有可能是最有效的。

本篇论文介绍了作用于所泄漏油类的各种自然过程的综合效果,这些自然过程统称为"风化"。决定油类是否有可能在海洋环境中持久存留的因素将与应对作业的影响一起考虑。所泄漏的油类在海洋环境中的最终归属对应对工作的所有方面都有重要影响,鉴于此,应将本篇论文与此系列的技术资料论文结合起来阅读。

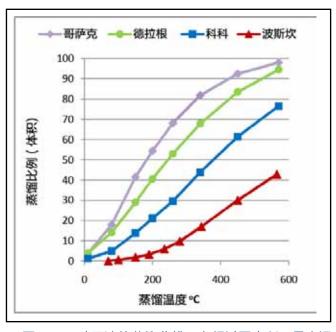
油类的属性

来源不同的原油在物理属性和化学属性方面差别非常大,而很多精炼出来的油品则往往有着明确的属性,而与用来提炼它们的原油无关。由不同比例的精炼工艺残渣与较轻的精炼油品混合成的中间级燃油和重质燃油在属性方面也相差非常大。

影响在海上泄漏的油类的行为和持久性的主要物理属性是比重、蒸馏特性、蒸汽压、粘度和倾点。所有这些属性都取决于化学构成情况,例如挥发成分所占的比例以及沥青质、树脂和石蜡的含量。

油类的**比重或相对密度**是指其相对于纯水的密度,纯水的比重为 1。大多数油类在密度或重量上面都不如海水,海水的比重通常为 1.025 左右。美国石油学会的比重标度 API 通常被用来描述原油及石油产品的比重,具体如下:

除了判断油类是否会浮起来以外,比重还可以大 致指示出油类的其他一些属性。例如,比重低 (API 高)的油类往往包含高比例的挥发成分且 粘度低。

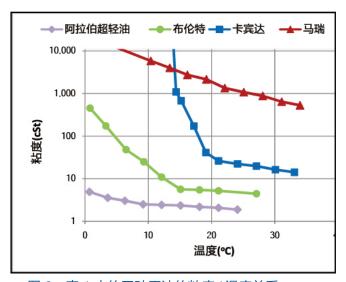


▲ 图 1: 四种原油的蒸馏曲线。在超过图中所示最高温度的条件下依然存留下来的油类主要是残渣。数据通过原油化验得到。

油类的**蒸馏特性**描述了其挥发性。在蒸馏过程中,随着油类温度的升高,不同成分相继到达各自的沸点,于是蒸发,然后冷却下来并凝结。对蒸馏特性的表述为:亲油中在给定温度范围内蒸馏出来的部分(图 1)。有些油类包含沥青、石蜡或沥青质残渣,这些残渣即使在高温下也不容易蒸馏出来,并且还很有可能在海洋环境中长期存留(例如图 1 中的波斯坎 (Boscan) 原油)。

	组 1	组 2	组 3	组 4
	阿拉伯超轻油	布仑特	卡宾达	马瑞
原产国	沙 特	英 国	安哥拉	委内瑞拉
•API	50.7	37.9	32.5	17.3
15℃时 SG	0.79	0.83	0.86	0.96
含蜡量	12%	无数据	10.4%	10%
沥青质	7%	0.5	0.16	9%
倾点	-39·C	-3°C	12°C	-21°C

▲ 表 1: 四种典型原油的物理特征。颜色和分组与表 2 (第8页)中的分类相对应。



▲ 图 2:表 1 中的四种原油的粘度/温度关系。

蒸汽压进一步指示了油类的挥发性,通常用在 100°F (37.8°C)条件下测得的雷德蒸气压来表示。在大多数情况下,蒸汽压高于 3 千帕 (23 毫米汞柱)是发生蒸发的条件。蒸汽压高于 100 千帕 (760 毫米汞柱)的物质就会像气体一样。例如,汽油的蒸汽压介于 40-80 千帕 (300-600 毫米汞柱)之间。哥萨克 (Cossack)原油的雷德蒸气压为 44 千帕,由于包含很高比例的低沸点成分,非常容易挥发;而波斯坎 (Boscan)原油的雷德蒸气压仅为 1.7 千帕,因此远不如哥萨克 (Cossack)原油那么容易挥发。

油类的**粘度**是指其抗流动性。高粘度油类与粘度较低的油类相比,更不容易流动。所有油类的粘度都会随着温度的降低而增大(即更容易流动),有些油类的增大幅度大于其他油类,具体取决于它们的构成情况。图 2 中显示了四种原油的温度与粘度间关系。本篇论文中采用的是以厘沲 (cSt = mm² s⁻¹) 表示的运动粘度单位*。

倾点是一种温度,低于此温度时油类便不再流动,倾点的高低取决于油类的石蜡和沥青质含



▲ 图 3: 在低于倾点的温度条件下泄漏到海中的油类 形成半固态碎片状。此图显示的是倾点为 +33°C 的 Nile Blend 原油在温度为 28°C 的海水中的情况。这 种油持久性很强,可以漂移很远的距离。

量。经过冷却,油类将达到一个称作**浊点**的温度,此时石蜡成分将开始形成晶体结构。晶体的形成会越发阻碍油类流动,直到进一步冷却至倾点,此时流动停止,油类从液态变为半固态(图 3)。图 2 以卡宾达 (Cabinda) 原油为例显示了这种行为。随着这种油从 30° C 开始冷却,其粘度缓慢增加,但一旦冷却至其浊点 20° C 以下,它便开始以指数级速度变稠。达到倾点 12° C 时,粘度已增加到足以阻止流动的地步。

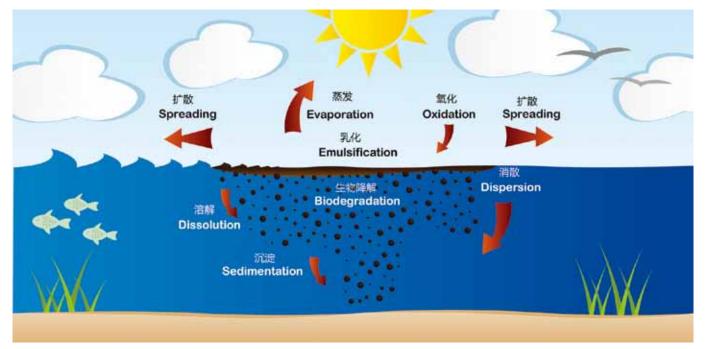
风化过程

接下来的一节中所讨论的各个过程一起发挥作用,使所泄漏的油类发生风化(图 4)。不过,每个过程的相对重要性将随着时间的推移而发生变化。图 6 中以在温和海洋条件下泄漏典型中质原油为例对此进行了说明。除了这些过程之外,油类漂浮层还将根据风和水流发生漂移,有关说明,请参阅另一篇关于"海洋油类泄漏的空中观察"的论文。

扩散

油类泄漏后,便立即开始在海面上扩散。这种扩散的速度在很大程度上取决于油类的粘度和泄漏的体积。液态的低粘度油类在扩散速度上远远快于高粘度油类。液态油类最初以粘在一起的漂浮层形式进行扩散,但很快就会开始分解。随着油类的扩散和厚度的降低,其外观将从呈黑色或深棕色且很厚的成片油类变为漂浮层边缘处的彩虹色和银色油膜(图 5)。半固态或高粘度油类并

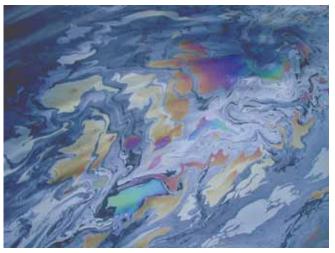
* 运动粘度 = 动态粘度 ÷ 密度。动态粘度的测量单位是厘泊 (cP),等同于国际单位制中的每秒毫帕数 (mPa s)。



▲ 图 4: 作用于海上的油类的各个风化过程。一旦油类搁浅到海岸线上,其中的一些过程便不再适用。

非以稀薄油层的形式进行扩散,而是破裂成片状,这些成片油类会相互分离,其厚度有时可能达数 厘米。在开阔水域,各种形式的风环流往往会使油类形成与风向平行的狭窄带状或"排状",久而久之,油类的属性在决定漂浮层如何移动方面就变得不太重要了。

油类扩散或破裂的速度还受波浪、湍流、潮汐流和水流影响,这些因素的综合力量越大,过程就越快。油类只用几个小时就扩散到几平方干米、只用几天就扩散到几百平方干米的例子比比皆是。除泄漏少量低粘度油类的情况以外,扩散并不是均匀进行的,油类在厚度方面可能极不均等,从不到一微米到几毫米乃至更厚,都有可能。



▲ 图 5: 当中质和轻质油类不受阻碍地扩散时,最终会 形成非常稀薄的薄膜。这些薄膜呈现为彩虹色和银色 的油膜,会快速消散。

蒸发

油类中更容易挥发的成分将蒸发到大气中。蒸发速度取决于环境温度和风速。一般而言,在温和条件下,油类中这些沸点低于 200°C 的成分将在 24 小时内蒸发掉。沸点低的成分所占的比例越大,正如油类的蒸馏特性所表现出来的那样,蒸发程度也就越高。例如,在图 1 中,哥萨克 (Cossack) 原油中有 55% 的成分是沸点低于200°C 的成分;而对于波斯坎 (Boscan) 原油,这样的成分仅占 4%。

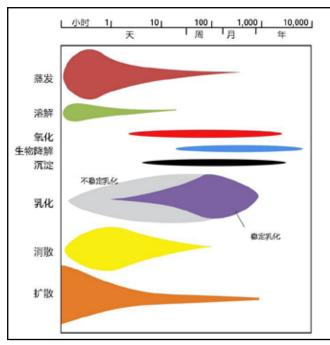
油类的初始扩散速度也会影响蒸发速度,因为表面 面积越大,轻质成分的蒸发速度就越快。波涛汹涌 的海面、高风速以及暖和的温度也会促进蒸发。

蒸发后存留的油类残渣在密度和粘度上都会增大,这会影响之后的风化过程和清理方法。

所泄漏的精炼油品(例如煤油和汽油)可能会在几个小时内全部蒸发掉,而轻质原油(如哥萨克)则可能第一天就会在体积上减少 50% 以上。当在封闭的区域内泄漏这种极易挥发的油类时,可能会有发生火灾和爆炸或者危害人类健康的风险。相比之下,重质燃油即使会蒸发,蒸发量也微乎其微,因而造成爆炸的风险小之又小。不过,重质燃油可能会带来发生火灾的风险。如果在风平浪静的条件下点燃了一大滩油类中的残骸,则可以形成足以产生燎原之势的星星之火。

消散

消散速度在很大程度上取决于油类的性质和海面状况,在存在破碎的波浪且油类粘度很低的情况



▲ 图 6: 表示典型的第 2/3 组原油泄漏后最终归属的示意图。该图显示了随着时间的推移各风化过程在相对重要性方面的变化 – 每个带子的宽度表示对应过程的重要性(供图: SINTEF)。

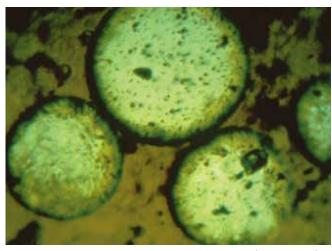
下消散速度最快。海面上的波浪和湍流可能会造成全部或部分漂浮层分解成大小不等的滴状,这些油滴会混入到水体的较上层中。较小的油滴依然处于悬浮状态,而较大的油滴则重新升到海面上。在海面上它们会与其他油滴融合,从而重新形成漂浮层;或者以非常薄的薄膜形式扩散开重。对于那些直径小于 70 微米的油滴,它们向海面上升的速度会被海中的湍流冲抵掉,因而它们将保持悬浮状态。这种被冲散的油类会混入到更大体积的海水中,从而导致油类浓度快速大幅降低。被冲散的油类会导致表面面积增大,从而也促进了诸如生物降解、溶解和沉淀等过程。

在温和的海洋条件下,依然保持液态且在扩散方面不受其他风化过程羁绊的油类可能会在几天内完全消散。使用消散剂可以加快这种自然过程。相反,粘性油类往往会在水面上形成厚实的碎片,即使加了消散剂,这些碎片也几乎不会表现出消散倾向。

乳化

很多油类都会吸收水分,形成水混油乳状液。这 可能会使污染物的体积增加五倍之多。在泄漏后 镍/钒综合浓度超过 15 ppm 或者沥青质含量超过 0.5% 的油类最容易形成乳状液。这些化合物存在 与否以及风力通常达到蒲福 3 级(风速 3-5ms-1 或 7-10 海里 / 小时)以上的海面状况决定着乳状 液的形成速度。诸如重质燃油等粘性油类在吸水 速度上往往慢于流动性较高的油类。随着乳状液 的形成,油类在波浪中的移动会导致已被吸收到 油类中的水滴在大小上缩减(图7),从而使乳 状液越来越粘稠。同时,沥青质化合物可能会从 油类中沉淀下来,包裹在这些水滴上,从而增加 了乳状液的稳定性。随着吸入的水量的增加,乳 状液的密度会接近海水密度, 但如果不添加固体 颗粒,是不可能超过海水密度的。稳定的乳状液 可能包含多达 70% - 80% 的水分, 常常是半固态 的, 月具有浓烈的红/棕色、橙色或黄色(图8)。 它们会十分持久地存留下来,可能会无期限地保 持乳化状态。稳定性较差的乳状液在风平浪静的 条件下或者搁浅到海岸线上后,经过阳光加热可 能会分离成油类和水。

水混油乳状液的形成减慢了其他风化过程的速度, 也是轻质和中质原油在海面和海岸线上持久存留 的主要原因。尽管稳定的水混油乳状液在行为上 与粘性油类相似,但二者构成情况的差异对有效 的可选应对方案会有影响。



▲ 图 7: 经过高倍放大的水混油乳状液图(1,000 倍)。 该图显示了被油类包围的各个水滴。



▲ 图 8: 回收已经乳化、呈现出典型红/棕色的重质燃油。 分析表明,乳状液的含水量高达 50%。

溶解

油类溶解的速度和程度取决于其构成情况、扩散情况、水温、湍流和消散程度。原油的重质成分是几乎不溶于海水的,而较轻的成分(尤其是芳烃,如苯和甲苯)则是微溶的。不过,这些化合物也是最易挥发的,会因为蒸发而非常快地消失,蒸发速度通常比它们的溶解速度快 10 至 1,000 倍。因此,海水中溶解的烃的浓度很少会超过 1 ppm,且溶解对将油类从海面上清除无显著作用。

光氧化

烃可以与氧发生反应,从而可能导致形成可溶解的产物或会持久存留的焦油。阳光会促进氧化作用;尽管在整个泄漏事件中,自始至终都会发生氧化,但氧化在对消散的总体影响方面要比其他风化过程更轻。甚至是在强烈的阳光下,稀薄的油膜也只是缓慢分解,分解速度通常是每天不足0.1%。由非常粘稠的油类形成的厚实油层或水混油乳状液往往氧化成持久存留的残渣,而不是发生降解,因为将形成分子量较高的化合物,这些化合物会产生一种表面保护层。在搁浅到海岸线上的油块中可以看到这种表面保护层,这些油块通常包括由氧化油和沉淀物颗粒组成的固态外壳,外壳内包裹的内容则较为柔软、风化程度较低。

沉淀和沉隆

消散的油滴可能会与水体中悬浮的沉淀物颗粒和有机物相互作用,这样油滴密度将变得足够大,可以使其缓慢沉淀到海底。沿岸的浅海区以及河口和江湾的水体常常充满固态悬浮物,这些悬浮物可以与消散的油滴结合起来,从而为油类颗粒沉淀提供了有利条件。在淡盐水中,来自河流的淡水会降低海水的盐度,从而降低其比重,这样具有中性浮力的油滴可能就会沉降下来。油类也可能会被浮游生物摄取,从而进入粪粒中,粪粒随后会沉到海底。在极少数情况下,油类可能会在发生风暴期间与大量的固态悬浮物夹杂在一起,从而沉到海底。同样,风吹起的沙子有时可能会堆积在浮油上,从而导致其下沉。

大多数油类的比重足够低,除非它们与密度更高的材料相互作用或者吸附到这些材料上,否则就会保持漂浮状态。不过,一些重质原油、大多数重质燃油以及水混油乳状液的比重都接近于海水,因此即使是与沉淀物发生最小程度的相互作用,也足以导致沉降。只有极少数残油的比重大于海水 (>1.025),因此它们一旦泄漏就会沉降。

有些油类在着火后可能会沉降,着火不但会消耗 掉较轻的成分,还会因为产生高温而导致形成较 重的焦化产物。如果考虑采用人为现场燃烧作为 应对方法,那么就需要注意这一点。



▲ 图 9: 人工回收已经下沉的重质燃油。

在波涛汹涌的海面,高密度油类可能会被淹没,有相当长的时间都在海面下面一点,从而使从空中观察油类的工作变得十分困难。这种现象有时会与油类沉降混淆,但当恢复风平浪静的条件后,这些油类又会重新浮上海面。

沉淀是导致泄漏的油类在海洋环境中积聚的主要长期过程之一。不过,除了在接近海岸的浅水域以外,极少会观察到油类大规模沉降,接近海岸的浅水域出现这种情况主要是由于与海岸线的相互作用(图 9)。

与海岸线的相互作用

搁浅的油类与海岸线的相互作用主要取决于海岸 线所在环境的能量水平以及海岸线底层物质的性 质和规模。

造成沉降的沉淀物相互作用通常是由于油类搁浅在多沙海岸线上。在无遮蔽物的沙滩上,遵循着季节周期的沉淀物堆积(淤积)和侵蚀可能会造成油层接连被掩埋、暴露。甚至是在有一定遮蔽物的沙滩上,搁浅的油类也可能会被风吹起的沙子覆盖。油类与沙子混在一起后,若再被潮汐涨落或风暴冲回近海水域,就会沉降下来。常常会出现这种反复的循环:油类/沙子混合物从海滩上被冲入近海水域中,较粗的沙粒沉下来,从而使油类重新浮到海面上。这些油类随后会再次搁浅,从而与沙子混在一起,如此循环往复。沙滩若散发出光泽,可能意味着这一过程正在发生。

油类与海岸线中非常细小(<4 微米)的矿物颗粒(细粒)之间的相互作用会导致形成矿物或粘土与油类的絮凝物。根据油类的粘度,水体的充分流动可能会导致形成油滴,这些细粒在静电作用下会吸附到这些油滴。油滴周围的细粒可防止结合成更大的油滴和附着在更大的沉淀底物(例

如沙子或细砾)上。所产生的稳定絮凝物接近于中性浮力,并且足够小,因而在潮汐或风暴的作用下水冲到沙滩上时湍流会使这些絮凝物保持悬浮状态。它们最终可能会广泛消散在近岸流中,并且经过一段时间后,有遮蔽物(低能量)的海岸线上很多油类之所以得以清除,可能就要归功于它们;在这种海岸线上,波浪的作用和水流太弱,因而其他过程(例如沉淀物磨蚀)不会发生。

在有遮蔽物的海岸线上,泥质沉淀物和沼泽十分常见。在大多数情况下,油类都不会渗透到这些细小的沉淀物中,而是依然留在表面上。不过,"生物扰动作用"(即穴居动物对沉淀物的改造)有时会使粘度较低的油类通过沿虫洞、植物茎等下移的方式稍稍渗入沉淀物中。在强烈风暴条件下,当细小的泥浆颗粒悬浮在水直、上细粒沉淀物。随着天气条件风平浪静,泥浆会沉淀下来,油类可能会被困在沉淀物中。在这些有遮蔽物的位置,沉淀物可能长期不受干扰。由于沉淀物中的氧含量很低,因此几乎不会发生降解。

在有遮蔽物且砂石或细砾较多的海岸线上,高粘度油类如果在清理作业中未得以清除,则可能会形成"沥青路面",这主要是因为表面油层发生了氧化(图 10)。浮油可以更容易地渗透到这些开放的底物中,然后底物本身便可以保护浮油免遭大海及其他风化过程清除。沥青路面如果不受干扰,可以存留数十年之久。

生物降解

海水包含众多种能够代谢油类化合物的海洋微生物。这些微生物包括细菌、霉菌、酵母菌、真菌、



▲ 图 10:在原油泄漏发生后的一次试验的过程中,有意对受影响海岸线的一个区域不作任何处理。这片油类大约有 1 平方米,在变成沥青路面超过 15 年后依然存在。

单细胞藻类和原生动物,它们可以将油类作为碳和能量的来源。尽管此类微生物在自然渗漏油类的地区或长期污染的沿海水域(通常是那些离城市中心很近、收容工业排放物和未处理的污水的水域)更为充足,但它们广泛分布在全世界的海洋中。

影响生物降解速度和程度的主要因素是油类的特征、氧和养分(主要是氮和磷的化合物)的供应情况以及温度。随着烃的分解,会生成很多中间化合物,但降解过程的最终产物是二氧化碳和水。

此过程中涉及的每种微生物往往都会降解一组特定的烃,因此,需要有众多种共同作用或依次作用的微生物,降解才能继续。随着降解的继续,会形成一个复杂的微生物群落。在远离海岸的开阔海域,生物降解所需的微生物存在的数量相对较少,但当有油类出现时,其数量便会快速地成倍增加,降解将一直继续下去,直至此过程因养分或氧缺乏而受到限制为止。此外,尽管微生物能够降解原油中的很多化合物,但有些大而复杂的分子具有很强的抗攻击能力,因此这些残渣中往往包含使油类呈现黑色的化合物。

旨在提升生物降解速度的产品在市面上有售。此 类物质的功效仍值得商榷,因为养分不太可能出 现短缺(尤其是在沿海水域),并且几乎没有办 法可以提高氧含量或水温。

这些微生物寄居在水中,它们从水中获得氧和基本养分,因此生物降解只能在油/水交界处进行。在海上,通过自然消散或化学消散产生的油滴会增加可用来进行生物活动的交界面面积,从而会促进降解。相比之下,对于以厚实油层形式搁浅在海岸线或高水位线上方的油类,其交界面面积将十分有限,与水的接触面也十分有限。在这些条件下,生物降解将以极其缓慢的速度进行,从而导致油类在得不到清除的情况下会存留很多年。

由于影响生物降解的因素种类繁多,因此难以预测油类可能的清除速度。尽管生物降解显然不能清除所累积的大量油类,但它是从经常会被潮汐或风力海洋运动淹没的海岸线上自然清除油类最后痕迹的主要长期机制之一。

综合过程

图 13 概括了前文所述的各个过程的综合效果。 油类泄漏后,所有这些过程都会立即发挥作用, 但它们各自的相对重要性会随着时间而发生变化, 如图 6 中所示。在泄漏的早期阶段,扩散、蒸发、 消散、乳化和溶解最为重要;而光氧化、沉淀和

第1组油

A: OAPI > 45 (比重 < 0.8)

B: 倾点°C:

C: 粘度 @ 10—20°C: 小于 3 CSt

D: 沸点在 200°C 以下的比例: 大于 50% E: 沸点在 370°C 以上的比例: 介于 20 和 0% 之间

	Α	В	С	D	E
Aasgard 油	49	-28	10℃时为 2	58	14
阿拉伯超轻油	51	-39	20℃时为 2		
哥萨克油	48	-18	20∘C时为 2	51	18
柯卢油	47	-13	20°C时为 2	57	17
F3 凝析油	54	<-63	10ºC时为 1	81	0
Gippsland 原油	52	-13	20℃时为 1.5	63	8
Hidra 油	52	-62	10℃时为 2.5	60	11
Terengganu 凝析油	73	-36	20℃时为 0.5	>95	0
Wollybutt 油	49	-53	20°C时为 2	55	4
汽油	58		15°C时为 0.5	100	0
煤油	45	-55	15°C 时为 2	50	0
石脑油	55		15℃时为 0.5	100	0

第2组油

A: °API 35 — 45 (比重 0.8—0.85)

B: 倾点°C:

C: 10-20°C 时粘度: 介于 4 Cst 和半固态之间

D: 沸点在 200°C 以下的比例: 介于 20% 和 50% 之间。 E: 沸点在 370°C 以上的比例: 介于 15 和 50% 之间

低倾点 < 6°C	Α	В	С	D	Е	
阿拉伯极轻油	38	-30	15°C时为 3	26	39	
阿塞拜疆油	37	-3	20∘C时为 8	29	46	
布仑特油	38	-3	10℃时为 7	37	33	
德拉根油	40	-15	20℃时为 4	37	32	
杜坎油	41	-49	15°C时为 9	36	33	
利物浦湾油	45	-21	20℃时为 4	42	28	
索科尔 (萨哈林岛) 油	37	-27	20℃时为 4	45	21	
里约尼格油	35	-5	10°C时为 23	29	41	
乌姆姆谢夫油	37	-24	10°C 时为 10	34	31	
扎库姆油	40	-24	10℃时为 6	36	33	
海洋气油 (MGO)	37	-3	15℃时为 5			
高倾点 >5°C	Α	В	С	D	Е	
安姆那油	36	19	半固态	25	30	
比阿特丽斯油	38	18	15°C时为 32	25	35	
民都鲁油	37	19	半固态	24	34	
埃斯克拉沃斯油	34	10	15℃时为 9	35	15	
里尔油	38	24	半固态	24	39	
国家湾油	40	6	10°C时为 7	38	32	

注意: 高倾点油类仅在环境温度超过其倾点的情况下其行为特 征才像第2组。低于此温度时,应将其视作第4组油类。

第3组油

A: °API 17.5 — 35 (比重 0.85—0.95)

B: 倾点°C:

C: 10-20°C 时粘度: 介于 8 Cst 和半固态之间

D: 沸点在 200°C 以下的比例: 介于 10% 和 35% 之间。 E: 沸点在 370°C 以上的比例: 介于 30 和 65% 之间

ı							
	低倾点 < 6°C	Α	В	С	D	Е	
	阿拉斯加北坡油	28	-18	15°C时为 32	32	39	
	阿拉伯重油	28	-40	15℃时为 55	21	46	
	阿拉伯中油	30	-21	15°C时为 25	22	33	
	阿拉伯轻油	33	-40	15℃时为 14	25	32	
	邦尼轻油	35	-11	15°C时为 25	26	33	
	伊朗重油	31	-36	15°C时为 25	24	28	
	伊朗轻油	34	-32	15°C时为 15	26	21	
	海吉油	28	-57	15℃时为 80	21	41	
	锡里岛油	33	-12	10℃时为 18	32	31	
	雷马油	35	-27	10°C时为 10	32	33	
	提华纳轻油	32	-42	15°C时为 500	24		
	特罗尔油	33	-9	10°C时为 14	24	Е	
	IFO 180	18 - 20 10 - 30		15℃时为 1,500-3,000		30	
	高倾点 >5°C	Α	В	С	D	35	
	卡宾达油	33	12	半固态	18	34	
	科科油	32	21	半固态	21	15	
	冈巴油	31	23	半固态	11	39	
	曼吉油	30	9	15°C时为 70	21	32	
	米纳斯油	35	18	半固态	15		

注意: 高倾点油类仅在环境温度超过其倾点的情况下其行为特 征才像第3组。低于此温度时,应将其视作第4组油类。

第4组油

A: °API < 17.5 (比重 >0.95) 或 B: 倾点 >30°C

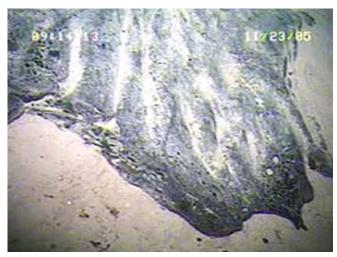
C: 10-20°C 时粘度: 介于 1500 Cst 和半固态之间

D: 沸点在 200°C 以下的比例: 小于 25% E: 沸点在 370°C 以上的比例: 大于 30%

	Α	В	С	D	Е	
巴查克罗 17	16	-29	15°C时为 5000	10	60	
波斯坎油	10	15	半固态	4	80	
辛塔油	33	43	半固态	10	54	
汉第尔油	33	35	半固态	23	33	
马瑞油	17	-21	15°C时为 7,000	7	70	
尼罗河混合油	34	33	半固态	13	59	
匹隆油	14	-3	半固态	2	92	
胜利油	24	21	半固态	9	70	
大庆油	31	35	半固态	12	49	
提华纳轻油	12	-1	半固态	3	78	
韦杜里油	33	46	半固态	7	70	
IFO 380	11—15	10—30	15°C时为 5,0	00 – 30	0,000	

▲ 表 2: 根据 API(美国石油学会比重)分类的油类示例。每一组的颜色与表 1 以及图 1、2、12 和 13 都有关。一般而言, 组编号越大,泄漏后的持久性就越高。

海洋泄漏油类的最终归属 8



▲ 图 11: 从一艘损坏的驳船泄漏到海底的一种非常重的燃油。这种油的°API为 4,换算成比重就是 1.04,相比之下,海水的比重为 1.025(供图: NOAA)。

生物降解则是决定着油类最终归属的较长期过程。消散和乳化是相互对抗的两个过程:消散会从海面中清除油类,而乳化则会导致污染物体积增加并持久存留下来。决定油类是消散还是乳化的因素包括:漏油条件(泄漏速度和泄漏量,是在海面上泄漏还是在水下泄漏,等等);环境条件(温度、海面状况、水流等);以及油类的物理和化学属性。

尝试预测漂浮层在海上的生存期内油类不断变化的特征时,了解各个风化过程相互作用的方式十分重要。通过预测油类特征随时间推移的潜在变化,可以评估所泄漏油类可能的持久性,从而评估出最适宜的可选应对方案。就后者而言,需要经常区分非持久油类和持久油类: 非持久油类由于具有易挥发性和低粘度的特点,往往会很快从海面上消失; 持久油类则会更缓慢地消散且通常需要采取清理措施加以应对。例如,汽油、石脑油和煤油就属于非持久油类,而大多数原油、中间级燃油和重质燃油以及沥青则划归为持久油类。*

还有一种可选的分类方式根据 API 将经常运输的油类划分为四组(表 2)。这种分类方式的目的是将在海上泄漏时行为方式可能相似的油类划分成一组。一般规则是,油类的 API 越高(且比重越低),其持久性就越低。不过,务必要认识到,有些明显很轻的油类由于存在石蜡,在行为方面更像重质油类。石蜡含量超过 10% 左右的油类

* 针对油轮泄漏的国际责任与赔偿机制会对持久油类和非持久油类进行区分,对后者的定义为: 由烃馏分组成,并且按照 ASTM D 86/78 方法或之后对它的任何修订进行测试时,其中 (a) 有至少 50%(按体积计)的烃馏分会在 340° C 的条件下蒸馏掉,并 (b) 有至少 95% 的烃馏分会在 370° C 的条件下蒸馏掉。

往往具有高倾点,如果环境温度低,这种油类将 呈半固态或十分粘稠的液态,因而自然风化过程 将会很缓慢。

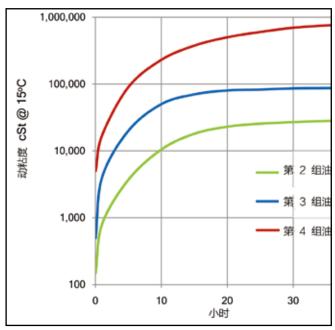
有时会将比重大于 1 且 API 小于 10 时的油类认定为属于第五组。这种油类发生沉降的可能性很大,尤其是在淡盐水中更是如此。有时也将这种油类称作 LAPIO (低 API 油类)。这类油由非常重的燃油和残留的油浆组成(图 11)。

图 12 显示了 2-4 组发生泄漏后粘度因蒸发和乳化随时间提高的典型情况,表明乳化对粘度上升有最大的影响。

图 13 显示了四组油自然清除率的简化示图,同时考虑了水混油乳状液形成对污染物体积随时间变化的影响。该示意图是根据现场观察结果描绘的,旨在体现持久性相对于油类物理特性的变化情况。单种原油的确切行为取决于其属性和泄漏时的情况。天气和气候条件将对漂浮层的持久性产生特别的影响。例如,在极为恶劣的天气条件下,第 3 组油的消散时间与第 2 组油更为相似。与之相反的是,在寒冷、平静的天气条件下,该组油的持久性可能与第 4 组油接近。第 4 组油,包括很多船只作为燃料舱燃料携带的重质燃油,一般粘度和持久性都很高,因此清除时的问题最多。由于这种油极为持久,可能在海洋中扩散极长的距离,并导致大范围的污染。

计算机模型

现有多种用来预测油类泄漏运动或路线的计算机模型。部分计算机模型包含天气预测功能,可以



▲ 图 12: 在温和到波涛汹涌的海面上,典型的粘度水平会增加。第 1 组油类的粘度在海洋环境中绝不会超过 100cSt, 因此在图中未予显示。

显示所泄漏油类在特定条件下可能随时间发生的变化。这些模型一般会利用其中包含不同油类的物理和化学特性的数据库,以及针对油类行为的科研和观察结果。不过,因为风化过程的复杂性以及与漂浮层移动相关的不确定性,仍难以实现对整个情况的精确预测。

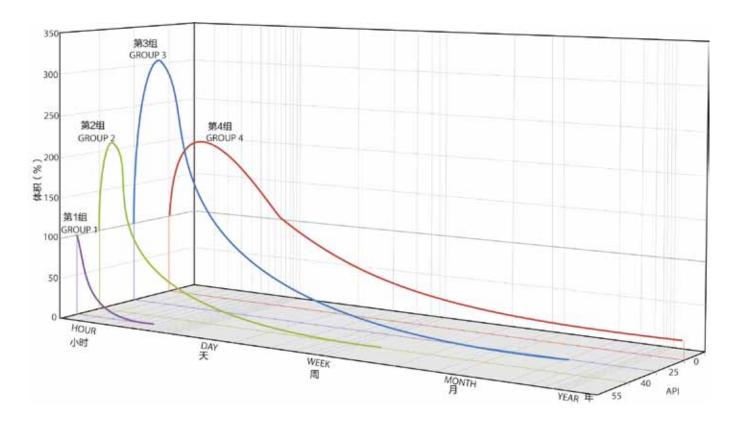
因此,务必了解风化和泄漏路线模型所基于的假定,并在使用相应结果时考虑这些因素。例如,在应对作业中,应通过观察实际的油类分布和行为对模型预测进行验证。但是,这些模型可以有效指示应注重此类调查的情形,以及特定油类的可能情况和行为。对于最优清理方法评估、培训以及在应变计划过程中,这些模型都极具价值。

清理和应变计划的影响

油类快速扩散和破碎的趋势,特别是在恶劣的海洋条件下,始终会对所有应对方法带来限制,因而切不可低估。例如,对于扩散距离已达数干米的泄漏,行迹宽度仅有几米的船上油污回收系统可能无法遇到任何显著的油量。对于低粘度油类,达到这种范围的扩散可能仅需几个小时。这也就是为何海上油类回收作业绝大多数情况下都只能清除大型漂浮层的一小部分的主要原因之一。

漂浮层的移动情况以及油类因风化作用而发生的性质变化决定着除了监视漂浮层的消散情况外是否还有必要采取任何应对措施。在需要积极应对的情况下,将需要根据风化过程重新评估所选清理方法的适宜性,并随着应对工作的进展和条件的变化对这些方法进行修改。例如,随着油类的扩散和油类粘度的提高,在海中施用消散剂的效果将会降低。根据特定油类的特征,当粘度接近于10,000 cSt 时,很多消散剂的效果将大打折扣,当粘度增至远高于此值的程度时,大多数消散剂便根本不起作用。油类粘度可能会非常快地增加,也就说,可供使用消散剂的时间可能非常短。因此,应定期监视消散剂施用工作,如果没有效果,应终止喷洒作业(图 14)。

同样,如果部署了机械回收系统,那么随着油类的风化、其粘度的增加和乳状液的形成,可能需要更改使用的盘式撇浮装置和泵的类型。例如亲油性(吸引油类)盘式撇浮装置依靠使油类附着于盘上的做法来进行回收(图 15)。不过,乳状液的行为就像是"剪切变稀"液体一样:当施以缠绕操作(例如通过转动盘子)时,乳状液中的水滴将会全部排成一个方向,从而降低了粘度,并导致乳状液被割穿,而非附着在盘上。使用离心泵也会产生同样的作用,泵的叶轮在转动时可能无法高效地将乳状液抽入泵中。鉴于此,建议使用正排量泵来输送乳状液。



▲ 图 13:表 1 和表 2 中每个组中的典型油类在海面上存留的水混油乳状液体积,以占原始泄漏体积 (100%) 的百分 比形式表示。这些曲线表示每个组的估计"平均"行为。不过,特定原油的行为可能与一般规律不同,具体取决于其属性以及泄漏时的环境条件。



▲ 图 14:油类粘度高导致施用消散剂不成功,这可以 从油类周围的消散剂所形成的典型白色股流看出来。



▲ 图 15: 盘式撇浮装置可以成功回收刚刚泄漏的轻质原油。不过,如果油类严重乳化,那么回收作业的有效性将会降低,因为乳状液无法附着在盘上。

了解不同油类可能的最终归属和行为以及它们给清理作业带来的限制是准备有效应变计划的基础。此外,有关全年盛行风和水流的信息将会指示油类最有可能的动向,以及在给定位置可能受影响的敏感资源。参考有关所处理和运输的油类型的数据,可以预测漂浮层可能的生存期,以及可能需要采取清理措施来应对的剩余油类的数量和性质。这些数据还将有助于决定如何选择合适的清理方法和设备。

对于诸如油码头和离岸装卸浮标等固定设施,由于涉及的油类型十分有限且盛行天气和海洋条件可能已众所周知,因此可以作出十分准确的预测。这简化了有效应变计划的制定过程,使得可以做出合适的应对工作安排。在船舶交通密集、有很多船只处在运输途中或者需处理众多种油类型的地区,计划将无法涵盖所有的意外事件。因此,尽快确定所泄漏油类的类型和行为更为重要,这样的话,如果需要采取应对措施,便可以采用最合适的方法。

要点

- 油类一旦泄漏,便开始风化,其物理和化学属性将随时间的推移发生变化。
- 在泄漏的早期阶段,扩散、蒸发、消散和乳化十分重要;而光氧化、沉淀和生物降解则是决定着油类最终归属的长期过程。
- 这些过程的发生速度取决于天气条件和油类的特性,如比重、易挥发性、粘度和倾点。
- 蒸发和消散是油类得以从海面上清除的原因之一,而乳化则会导致油类持久存留且污染物体积增加。
- 与海岸线的相互作用可能会因为形成粘土与油类的絮凝物而导致油类得以清除,也可能会因为油类进入细小的沉淀物或者在混入到粗砂石或细砾较多的海滩上时形成沥青路面而导致油类持久留存在有遮蔽物的位置。
- 少数残油会因为密度足够大而会在泄漏时沉降下来。不过,大多数油类都将处于漂浮状态,仅在与密度更大的沉淀物混在一起时才可能会发生沉降。
- 通过了解油类可能的最终归属和行为,可以优化可选应对方案。

技术资料论文

- 1 海洋油类泄漏的空中观察
- 2 海洋泄漏油类的最终归属
- 3 油类污染应对措施中的栅栏应用
- 4 使用分散剂处理油类泄漏
- 5 油类污染应对措施中的撇浮装置应用
- 6 海岸线油类识别
- 7 海岸线油类清理
- 8 油类泄漏应对措施中的吸附剂材料应用
- 9 油类和残片的弃置
- 10 油类泄漏事故处理的领导、指挥和管理
- 11 油类污染对渔业和海洋生物养殖的影响
- 12 油类污染对社会和经济活动的影响
- 13 油类污染对环境的影响
- 14 海洋油类泄漏的采样和监视
- 15 油类污染索赔的准备和提交
- 16 海洋油类泄漏的应变计划
- 17 对海洋化学品污染事故的应对措施

国际油轮船东污染组织 (ITOPF) 是一个非营利组织,旨在代表世界各地的船东及其保险公司促进对油类、化学品和其它危险物质的海洋泄漏采取有效的应对措施。提供的技术服务包括紧急事故抢险、清理技术咨询、污染危险评估、协助进行泄漏应对措施规划和提供培训。ITOPF 为您提供全面的海洋油类污染信息,借鉴 ITOPF 技术人员的丰富经验编写了一系列论文,本文是其中之一。本传单中的信息可以在事先获得 ITOPF 明确许可的情况下进行复制。有关进一步的信息,请联系:



THE INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED

1 Oliver's Yard, 55 City Road, London EC1Y 1HQ, United Kingdom

© 2011年ITOPF Ltd 版权所有。

由位于英国坎特伯雷的 Impact PR & Design Limited 编制

电话: +44 (0)20 7566 6999 电子邮件: central@itopf.com 传真: +44 (0)20 7566 6950 网站: www.itopf.com

24 小时热线: +44 (0)7623 984 606; +44 (0)20 7566 6998