

海洋石油污染处理方法优化配置及具体案例应用

王 辉, 张丽萍

(浙江大学 环资与资源学院, 土水资源与环境研究所, 浙江 杭州 310029)

摘要: 海洋石油污染成为海洋污染的主要类型, 对海洋水生环境造成了极大的破坏, 而溢油成为石油进入海洋的主要方式, 如何对溢油事故进行有效的预防和处理成为治理海洋污染的关键所在。本文对当今处理溢油使用的物理法、化学法、自然降解法、生物处理法、燃烧法等进行了介绍, 详细考察了各种处理方法的适用条件, 以及在限制条件下如何对各种选择方法进行优化组合。文章同时对“11·14”重大船舶溢油污染事故实际案例进行了分析, 用优化组合后的方法进行处理, 处理效果明显。

关键词: 海洋石油污染; 溢油; 处理方法; 优化组合

中图分类号:X55 文献标识码:A 文章编号: 1007-6336(2007)05-0408-05

Optimization design of countermeasures to cleanup marine oil pollution on different sea surface

WANG Hui, ZHANG Li-ping

(Institute of Soil and Water Resource and Environment Sciences, College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: The marine oil pollution has become a main type to pollute the sea and a major issue in the protection of the aquatic environment over the past decades. The oil pollution mostly is by oil spillage, so how to prevent and cleanup the oil spillage have been become the key to improve the ocean conditions. The oil spill countermeasures: mechanical cleanup methods, chemical methods, natural degradation, bioremediation and burning are introduced. The emphasis of this paper is that can provide an optimization design of oil spill response equipment in the design of the primary oil response and well-prepared oil spill response operation satisfying time and cost criteria and protecting the marine environment.

Key words: marine oil pollution; oil spillage; countermeasures; optimization design

据统计, 全球每年生产的 32×10^8 t 石油中, 约有 320×10^4 t 进入海洋环境。通常 1 t 石油可在海上形成覆盖 12 km^2 范围的油膜, 由此形成的大面积油膜将阻隔正常的海气交换过程, 使气候异常, 影响了生物链的循环, 从而破坏了海洋生态平衡, 而且也浪费了宝贵的石油资源^[1]。因此, 如何有效的抑制石油海洋污染成为亟待解决的难题。譬如在石油污染海洋后, 只有在海上看的见得石油可以处理掉, 但是石油可以垂直渗透到海岸以下 3 m 处,

甚至更深。因而处理措施就会只针对漂浮的石油, 而忽视大部分残留在海面以下的石油。而且, 处理措施本身就可能引起比石油污染更严重的污染。因此, 根据石油污染的具体情况, 仔细选择处理方案对于有效处理石油污染、保护海岸环境是非常重要的。为了最大程度的减小溢油污染, 一般采取由以下两个部分构成的处理方法^[2]: 对常规操作和泄露事故可能引起的石油污染进行准备和预防; 控制和回收溢油减轻污染后果。

收稿日期: 2005-12-30; 修定日期: 2006-03-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(40271071); 浙江省自然科学基金项目(401005)

作者简介: 王 辉(1982-)男, 山东省青州市人, 硕士研究生, 主要从事海洋石油污染和环境保护及水土保持等方面的研究。

通讯作者: 张丽萍

1 常规的溢油处理措施

1.1 物理处理法

在溢油事故处理中实际应用的物理处理法有以下几种^[3]:

(1) 围栏法:石油泄漏到海面后,应首先用围栏将其围住,阻止其在海面扩散,然后再设法回收。围栏应具有滞油性强、随波性好、抗风浪能力强、使用方便、坚韧耐用、易于维修、海生物不易附着等性能。围栏既能防止溢油在水平方向上的扩散,又能防止原油凝结成焦油球,在海面垂直方向上的扩散,即在海上随波飘流。

(2) 撤油器:撤油器是在不改变石油的物理化学性质的基础上将石油回收,当前常的撤油器有以下几种:吸式撤油器:主要类型有真空撤油器、韦式撤油器、涡轮撤油器;吸附式撤油器:主要类型有带式撤油器、鼓式撤油器、毛刷式撤油器、圆盘式撤油器、拖把式撤油器;重油撤油器^[4]:和一般撤油器的操作方法相同,但是重油撤油器是用来去除高粘稠石油和乳化油水混合物的。

(3) 吸油材料^[5]:可使用亲油性的吸油材料,使溢油被粘在其表面而被吸附回收。吸油材料主要用在靠近海岸和港口的海域,用于处理小规模溢油。制作吸油材料的原料有以下三种:高分子材料:聚乙烯、聚丙烯、聚醋等;无机材料:硅藻土、珍珠岩、浮石和膨润土等;纤维:稻草、麦秆、木屑、草灰、芦苇等。

1.2 化学处理法

(1) 分散剂:溢油分散剂是由表面活性剂、渗透剂、助溶剂、溶剂等组成的均匀透明液体^[6]。分散剂可以减少石油和水之间的表面张力使溢油在水面乳化形成O/W型乳状液,从而使石油分散成细小的油珠分散在水中,使溢油微粒易于与海水中的化学物质反应,易于被能降解石油烃的微生物所降解,最终转化成CO₂和其它水溶性物质,加速了海洋对石油的净化过程。油分散剂一般用量为溢油的1%~20%,它使用方便,效果不受天气、海水状况所影响,是在恶劣条件下处理溢油的首选方法,目前在国内被广泛用于处理常规溢油事故,但是分散剂在使用过程中可能破坏生态环境。

根据GB 18188.1-2000^[7],溢油分散剂应达到如下性能指标(表1)。溢油分散剂作为一种符合环保要求的产品,必须同时满足表1所列7种

指标。

表1 溢油分散剂性能指标^[8]

Tab. 1 Requirement of capability of oil spill dispersant

| 项 目 | 指 标 |
|--|-------|
| 外观 | 橙黄,清澈 |
| pH | 7~7.5 |
| 燃点/℃ | >70 |
| 运动粘度(30℃)/mm ² ·s ⁻¹ | <50 |
| 30s 乳化率/(%) | >60 |
| 10 min 乳化率/(%) | >20 |
| 鱼类急性毒性半致死时间/h | >24 |
| 生物可降解性 BOD ₅ : COD(%) | >30 |

当今国际上主要使用的分散剂有:传统的分散剂,浓缩无水分散剂和浓缩加水分散剂。

(2) 凝油剂:它可使石油胶凝成粘稠物或坚硬的果冻状物。其优点是毒性低,不受风浪影响,能有效防止油扩散。

(3) 其他化学制品:用于破坏油水混合物的破乳剂;用于加速石油生物降解的生物修复化合物;此外还有燃烧剂和粘性添加剂等;

1.3 自然降解^[2]

人们不采取任何行动,由海洋对石油的自然净化过程。

2 新兴的溢油处理方法

一般来说,这些方法只是作为其他方法的后续处理方法或仍处于实验研究阶段。

2.1 生物修复技术

某些天然存在于海洋或土壤中的微生物有较强的氧化分解石油的能力,可以利用微生物的这一特性来清除海上溢油。生物处理法不会引起二次污染,可以和其他能够加快生物自然降解的添加剂结合使用^[6],与化学、物理方法相比,生物修复对人和环境造成的影响小,且修复费用仅为传统物理、化学修复的30%~50%^[9]。

石油的自然生物降解过程速度较慢,可采取多种措施强化这一过程,常用的技术包括:第一,投加表面活性剂促进微生物对石油烃的利用;第二,提供微生物生长繁殖所需的条件(提供O₂或其他电子受体,施加营养);第三,添加能高效降解石油污染物的微生物。

目前看来,油污染海滩的生物修复主要以施加营养为主,缺乏同其他几种技术的交叉和融合。同时,由于生物修复面对的是多相、非均质的复杂系统,涉及到微生物学、工程学、生态学、地质学、化学等多个学科的知识,其作用机理仍不甚明了^[10]。

2.2 燃烧法

需采用各种助燃剂,使大量溢油能在短时间内燃烧完,无需复杂装置,处理费用低。但是考虑到燃烧产物对海洋生物的生长和繁殖的影响,对附近船舶和海岸设施可能造成损害,而且燃烧时产生的浓烟也会污染大气,因此处理对象一般为大规模的溢油和北冰洋水域的石油污染,处理地点一般为离海岸相当远的公海^[1]。

3 不同海面状况溢油传统处理方法的优化配置

溢油处理方法众多,但在实际处理溢油污染时主要还是使用传统方法。使用方法的选择主要受浪高、水流速度、溢油黏度的影响。

在溢油事故发生后,为了能找到与海面状况和溢油类型相匹配的最合适的方法,必须建立一个围栏、撇油器、重油撇油器、吸油材料、分散剂、凝油剂等等与溢油类型、发生地点海面状况、水流速度、天气状况等因素相对应的指导表,本文系统论述了围栏、撇油器、

吸油材料、分散剂四种处理方法的适用条件,见表2~5,并在表2~5的基础上,系统总结出溢油黏度、水速、海面风力等级等各自影响因素下如何选择合适的处理方法进行优化组合,见表6~8^[3]。

根据表2~8所列的处理方法,在实际溢油事故处理过程中,将实际情况与表2~8相对应组合,选择最优化的组合方法,具体可按以下步骤来选择最优化的处理方法。

表2 围栏操作条件(A)

Tab. 2 Detailed operational limit data for barriers (A)

| 围栏种类 | 围栏类型 | 海区状况 | | | | 剪切力/kg·m ⁻² |
|----------|-------|-------------------------|-------------------------|------|--------|------------------------|
| | | 风速/mile·h ⁻¹ | 流速/mile·h ⁻¹ | 浪高/m | 海面风力等级 | |
| 篱式围栏(1) | 柔性(a) | 20 | 1.5 | 1.5 | 3~4 | 50~600 |
| | 中性(b) | 20 | 1.5 | 1.5 | 3~4 | 50~600 |
| | 硬性(c) | 15 | 2.0 | 1.2 | 3 | 50~600 |
| 帘式围栏(2) | 柔性(a) | 20 | 1.5 | 1.5 | 3~4 | 50~600 |
| | 中性(b) | 20 | 1.5 | 1.5 | 3~4 | 50~600 |
| | 硬性(c) | 15 | 2.0 | 1.2 | 3 | 50~600 |
| 密封式围栏(3) | | 8 | 0.6 | 0.4 | 2 | 50~600 |
| 防火围栏(4) | | 20 | 1.5 | 1.5 | 3~4 | 50~600 |

表3 撇油器操作条件(B)

Tab. 3 Detailed operational data for skimmers (B)

| 撇油器种类 | 撇油器类型 | 风速/mile·h ⁻¹ | 流速/mile·h ⁻¹ | 浪高/m | 海面风力等级 | 黏度/cSt | 回收率/ (%) | 理论回收量/m ³ ·h ⁻¹ |
|-----------|--------|-------------------------|-------------------------|------|--------|--------------|----------|---------------------------------------|
| 吸式撇油器(a) | 真空式(1) | 3 | 0.7 | 0.4 | 2 | 50 000 | 0~60 | 5~200 |
| | 韦式(2) | 6 | 0.7 | 0.4 | 2 | 30 000 | 0~60 | 1~50 |
| | 涡轮式(3) | 6 | 0.7 | 0.4 | 2 | 1 000 | 40~60 | 5~700 |
| 吸附式撇油器(b) | 鼓式(2) | 10 | 1.0 | 1.2 | 3 | 30 000 | 50~90 | 1~60 |
| | 圆盘式(3) | 10 | 1.0 | 1.2 | 3 | 3 300 | 50~90 | 1~400 |
| | 带式(1) | 6 | 1.0 | 1.2 | 2 | 1000 | 50~90 | 10~400 |
| | 拖把式(4) | 10 | 1.0 | 1.2 | 3 | 20000 | 50~90 | 1~50 |
| | 毛刷式(5) | 16 | 1.0 | 1.5 | 3~4 | 20000~50 000 | 50~90 | 1~120 |

表4 吸油材料的使用条件(C)

Tab. 4 Detailed operational data for sorbent materials (C)

| 吸油材料 | 风速/mile·h ⁻¹ | 浪高/m | 海面风力等级 | 黏度/cSt | 回收率/% |
|---------|-------------------------|------|--------|--------|-------|
| 稻草(1) | 6 | 0.4 | 2 | >1500 | >10 |
| 多环芳烃(2) | 6 | 0.4 | 2 | >1500 | 70 |
| 麦秆(3) | 6 | 0.4 | 2 | >1500 | 4~20 |
| 硅藻土(4) | 6 | 0.4 | 2 | >1500 | |
| 聚丙烯(5) | 10 | 1.2 | 3 | 250 | >10 |
| 膨润土(6) | 6 | 0.4 | 2 | >1500 | >10 |
| 草灰(7) | 6 | 0.4 | 2 | >1500 | >15 |

表5 分散剂的使用条件(D)

Tab. 5 Detailed operational data for dispersants (D)

| 分散剂种类 | 溢油黏度(cSt) | | | 溢油流动点 | 风速/mile · h ⁻¹ | 浪高/m | 海面风力等级 | 效率(回收量)/m ³ · h ⁻¹ |
|---------------|------------------|-------------|--------|--------|---------------------------|---------|--------|--|
| | 及 R (R = 分散剂/溢油) | | | | | | | |
| | < 1000 | 1000 ~ 2000 | > 2000 | | | | | |
| 传统分散剂(1) | 1:2 ~ 1:3 | | | 空气温度 | 7-33 | 0.5 ~ 6 | 3 ~ 6 | 10 |
| 传统分散剂(1) | | 1:1 ~ 1:2 | | 高于空气温度 | 7-33 | 0.5 ~ 6 | 3 ~ 6 | |
| 浓缩无水分散剂(2) | 1:10 ~ 1:20 | | | 高于空气温度 | 7-33 | 0.5 ~ 6 | 3 ~ 6 | 1.0 |
| 浓缩无水分散剂(2) | | 1:10 | | 高于空气温度 | 7-33 | 0.5 ~ 6 | 3 ~ 6 | |
| 稀释 10% 分散剂(3) | 1:1 ~ 1:2 | | | 高于空气温度 | 7-33 | 0.5 ~ 6 | 3 ~ 6 | 低于浓缩无水分散剂 |
| 稀释 10% 分散剂(3) | | 1:1 | | 高于空气温度 | 7-33 | 0. ~ -6 | 3 ~ 6 | |

表6 海面风力等级与溢油处理方法对应

Tab. 6 Compatibility framework of oil spill response means-sea state features

| 海面风力等级 | 围栏 | 撇油器 | 吸油材料 | 分散剂 |
|--------|------------------------|---------------|----------------|------------|
| 0 | A | B | C | |
| 1 | A | B | C | |
| 2 | A | B | C | |
| 3 | A1, A2, A4 | Bb2, Bb3, Bb4 | C1, C2, C3, C4 | D1, D2, D3 |
| 3 ~ 4 | A1a, A1b, A2a, A2b, A4 | Bb5 | C4 | D1, D2, D3 |
| 4 | | | | D1, D2, D3 |
| 5 | | | | D1, D2, D3 |
| 6 | | | | D1, D2, D3 |

表7 水流速度与溢油处理方法对应

Tab. 7 Compatibility framework of oil spill response means-current velocity limits

| 流速/mile · h ⁻¹ | 围栏 | 撇油器 | 吸油材料 | 分散剂 |
|---------------------------|------------|-----|------|------------|
| 0.6 | A | B | C | D1, D2, D3 |
| 0.6 ~ 0.7 | A1, A2, A4 | B | C | D1, D2, D3 |
| 0.7 ~ 1.0 | A1, A2, A4 | Bb | C | D1, D2, D3 |
| 1.0 ~ 1.5 | A1, A2, A4 | | C | D1, D2, D3 |
| 1.5 ~ 2.0 | A1c, A2c | | C | D1, D2, D3 |

表8 溢油黏度与溢油处理方法对应

Tab. 8 Compatibility framework of oil spill response means-oil viscosity limits

| 黏度/cSt | 围栏 | 撇油器 | 吸油材料 | 分散剂 |
|-----------------|----|------------------------------|---------------------|------------|
| < 1 000 | A | Ba, Bb1, Bb2, Bb3, Bb4 | C3, C4 (< 250cSt) | D1, D2, D3 |
| 1 000 ~ 2 000 | A | Ba1, Ba2, Ba3, Bb2, Bb3, Bb4 | C1, C2 (> 1500 cSt) | D1, D2, D3 |
| 2 000 ~ 3 300 | A | Ba1, Ba2, Ba3, Bb2, Bb3, Bb4 | C1, C2 | |
| 3 300 ~ 20 000 | A | Ba1, Ba2, Ba4, Bb2, Bb4 | C1, C2 | |
| 20 000 ~ 30 000 | A | Ba1, Ba2, Ba4, Bb2, Bb5 | C1, C2 | |
| 30 000 ~ 50 000 | A | Ba1, Ba4, Bb5 | C1, C2 | |
| > 50 000 | | 重油撇油器 | | |

第一,记录溢油事故发生海域的海面状况,包括浪高、风速、水速等等以及溢油黏度。

第二,从表6~8中选择出与各个影响因子相对应的处理方法,并参考表2~5各处理方法的使用条件。

第三,将各处理方法填入汇总表,选择出有针对性的处理方法。

第四,综合考虑使用设备的经济成本、使用效率以及环境风险等因素,最后确定出最优化的处理方法。

4 优化配置具体应用事例

本文以2000年11月14日发生在广州港31号浮附近水域的“11.14”重大船舶溢油污染事故为例,将广东海事局和深圳海事局的处理方法进行总结归纳,说明如何针对具体的油污事故,来选择最优化的溢油事故处理方法。

在处理“11.14”重大船舶溢油污染事故中,动用了多方专业人员,是防污力量最强、处理最为成功的船舶溢油污染事故之一。溢油主要分布在珠江口内伶仃岛正北方、矾石水道和马洲至马湾

之间,事故水域受到一定程度的污染^[12]。

溢油清除共历时 6 d, 海面风力等级为 3~4, 海水水速范围为 0.7~1.5 mile/h, 溢油黏度为 1 000~2 000 cSt^[12]。

传统处理方法是当溢油事故发生后第一时间采取的措施,因此先进行物理处理法,在后续处理过程中再结合化学处理法进行综合处理。

优化过程为:

第一步,根据海面风力等级为 3~4,可以确

定以下三种溢油处理方法的范围。

(1)查表 6(海面风力等级与溢油处理方法对应表),可以选择的围栏种类有 A1a, A1b, A2a, A2b, A4。

(2)查表 6(海面风力等级与溢油处理方法对应表),可以选择的吸油材料种类有 C1, C2, C3, C4。

(3)查表 6(海面风力等级与溢油处理方法对应表),可以选择的分散剂种类为 D1, D2, D3。不使用撇油器,将结果记录到表 9。

表 9 溢油处理方法优化配置

Tab. 9 Optimization design table of oil response means

| 项目 | A | B | C | D |
|------------|------------------------|-----|----------------|------------|
| 海面风力等级 | A1a, A1b, A2a, A2b, A4 | 不选用 | C1, C2, C3, C4 | D1, D2, D3 |
| 水速 | A1, A2, A4 | 不选用 | C | D1, D2, D3 |
| 溢油黏度 | A | 不选用 | C1, C2 | D1, D2, D3 |
| 相对应的处理方法 | A1a, A1b, A2a, A2b, A4 | 不选用 | C1, C2 | D1, D2, D3 |
| 综合考虑后的最后方案 | A1a, A1b | 不选用 | C1 | D1 |

第二步根据水速范围为 0.7~1.5 mile/h,与第一步的过程相类似,查表 7(水流速度与溢油处理方法对应表),选用的围栏种类有 A1, A2, A4, 吸油材料为 C, 选用的分散剂为 D1, D2, D3。

不使用撇油器,将结果记录到表 9。

第三步,根据溢油黏度为 1 000~2 000 cSt,查表 8(溢油黏度与溢油处理方法对应表),确定选用的围栏种类有 A, 选用的吸油材料为 C1, C2, 分散剂为 D1, D2, D3。不使用撇油器,将结果记录到表 9。

第四步,综合考虑溢油发生地点的地理条件和使用设备的经济成本以及可能造成的海岸生态环境的破坏等因素,确定最后的优化处理方案。

据统计,事故溢油 230 m³,对船舶溢油进行篱式围栏,稻草吸油材料,传统分散剂的联合处理后,回收污油水 50 t,油垃圾 276.5 t,使事故对珠江口水域的污染损害降低到最低限度。

5 结语

抑制溢油污染的最好方法就是控制溢油事故的发生,这比处理溢油带来的可以预计和难以预料的后果要好的多。然而溢油事故总是要发生的,我们采用各种物理的、化学的等方法去处理溢油污染就是为了保护生态环境,而海岸生态环境则是溢油污染处理的主要目标。本文中所论述的在不同海面状况下溢油处理方法的优化配置组合,希望能够对海洋石油污染处理过程会有所帮助。

参考文献:

- [1] 林建,朱跃姿,蔡俊青,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.
- [2] VENTIKOS N P. Development of an evaluation model for the importance, the causes and the consequences of oil marine pollution: the case of maritime transport in the Greek seas and in the Gulf of Saronikos [R]. Greece: National Technical University of Athens, 2002.
- [3] VERGETIS E. Oil pollution in Greek seas and spill confrontation means-methods [R]. Greece: National Technical University of Athens, 2002.
- [4] GOULD J R. Proceedings of the International Conference on Oil Spill 2001 [C]. Washington DC: Sheattle, Washington, API, 2001. 577-584.
- [5] TSOCALIS E A, KOWENHOVEN T, PERAKIS A. Experiences in sorbent materials treatment [J]. Mar Technol Sname News, 1994,31: 79-93.
- [6] 吴吉艰,钟海庆,赵云英,等.海面溢油分散剂的研制[J].海洋环境科学,1998, 17 (3):76-79.
- [7] GB 18188.1-2000,溢油分散剂技术条件[S].
- [8] 王宗廷,裴智颂,汪汉卿.浓缩型溢油分散剂的研究[J].海洋环境科学,2004,23(1):44-46.
- [9] HICKS B N, CAPLAN J A. Bioremediation: A natural solution [J]. Pollution Engineering, 1993,25(2):30-33.
- [10] BOOPATHY R. Factors limiting bioremediation technologies [J]. Biosource Technology, 2000,74:63-67.
- [11] BELLANTONI J, GARLITZ J, KODIS R, et al. Deployment requirements for US coast guard pollution response equipment, vol. 1 [R]. Washington DC: US Department of Transportation, 1979.
- [12] 林奎,杨建立.“11.14”重大油污事故处理工作存在的问题及对策[J].交通环保,2002, 23(3):33-35.