

海上石油蒸发过程的研究

杨庆霄 徐俊英 李文森

(国家海洋局海洋环境保护研究所, 大连)

摘 要

通过室内模拟及海上现场实验表明, 海上溢油的蒸发损失在最初几天最大。影响蒸发速率的因素第一是风速, 其次是环境温度, 第三是油类的组成。以蒸发速率的大小可将石油分成三类。第一类是蒸发率较大的, 半衰期在10天左右的燃料油, 如0*轻柴油。第二类是基本上不存在蒸发半衰期, 即可挥发部分($<n-C_{18}$)不超过50%的某些原油, 如大庆原油。第三类是对蒸发过程相对惰性的润滑油, 如15*机油。本文采用了Moore的质量平衡原理和一级衰减定律, 对海上和室内石油的蒸发过程建立了数学模式, 并计算了石油烃中 $n-C_9$ — $n-C_{18}$, 可挥发的异构烷烃、环烷烃和芳烃的蒸发系数。理论计算数据与实验室结果最大相差4%, 与海上现场实验最大相差12%。

溢油进入海洋环境后, 早期风化阶段的主要影响因素是蒸发。许多科学家指出, 溢油的蒸发率与温度、风速、光照强度和溢油量的大小以及溢油本身的性质有关。Mackay和Matssuyu (1973) 研究了风速和油量大小对蒸发率的影响, 并建立了它们之间的函数关系^[1]。Regnier和Scott (1975) 在不同的温度下对蒸发率进行了实验研究, 用 $n-C_{18}$ 作为标准峰计算了在特定条件下某些化合物的蒸发率常数^[2]。Frankenfeld (1973) 在实验室内对六种不同的油品进行了两天的风化模拟实验, 指出实验油品以成品油的化学性质变化最大^[3]。由此认为, 溢油在海上的扩散和漂移规律不能简单地运用Blokker公式, 因为Blokker公式是以油的各种性质不变化为前提的, 计算结果与实测值差别较大。另一方面, 风化后石油组成的变化直接关系到它对海洋环境的影响程度。

上述科学家在研究石油风化过程的实验中, 大部进行了2—3天的模拟实验; 显然这对海上溢油行为的预报和归宿的研究是不够的, 至少要10天或更长一点时间。对蒸发系数的计算, 其分组方法也较粗糙, 误差较大。我们用国产的0*轻柴油, 大庆原油和负20*柴油等五种作为实验油品, 在室内和海上分别进行了一个月的实验。采用Moore的质量平衡原理和一级衰减定律, 对海上石油的蒸发过程建立了新的数学模式并对计算方法进行了改进, 因而得到比较满意的结果。

一、计算方法和分析方法

本文采用的基本原理是Moore所采用的质量平衡原理,对于正构烷烃以单个成分进行,而其他少量的组分如异构烷烃,环烷烃和芳烃参考了Moore的分组方法。本原理认为石油在海上的蒸发损失服从于一级衰减定律。

假定对于某种油的某一成分或一小组成分的蒸发过程是均一的,那么我们可以根据质量守恒定律:

$$\int_V \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} + \Delta \cdot J_i \right) dV = 0, \quad (1)$$

式中, C_i 为某组分 i 的百分含量, J_i 为质量通量, t 为时间, V 为任意控制的体积, Δ 为矢量算子。

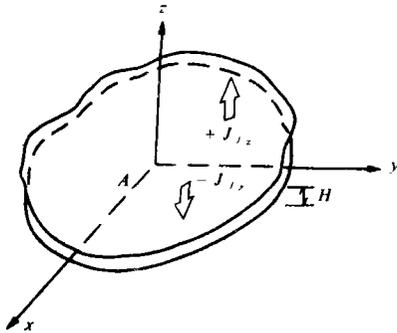


图1 油膜蒸发和溶解的质量输出

A——油膜面积 H——油膜厚度

我们认为在 x 和 y 轴方向上的质量损失相对 z 轴方向来说可以忽略不计(见图1)。于是方程(1)可以写成:

$$\int_{-H/2}^{H/2} \frac{\partial C_i}{\partial t} dz + J_i \Big|_{H/2} + (-J_i) \Big|_{-H/2} = 0, \quad (2)$$

如果油膜厚度较小而且混合较好,早期风化过程中浓度 C_i 与 H 无关,而后一阶段 H 很小,变化不明显,这样 C_i 只是时间的函数,于是我们可以将(2)式写成:

$$H \frac{\partial C_i}{\partial t} + J_i \Big|_{H/2} + (-J_i) \Big|_{-H/2} = 0, \quad (3)$$

$$\bar{C} = \frac{1}{H} \int_{-H/2}^{H/2} C_i dz, \quad \text{即 } C_i \text{ 的垂直平均值。}$$

公式(3)中的第一项是油膜某一成分或某一组成成分随时间的损失量,第二项为蒸发质量通量,第三项为溶解质量通量。根据Fick扩散定律,质量的输出与浓度梯度成正比。将公式(3)简化后改写成:

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = - (D_{ie} + D_{id}) \bar{C}_i, \quad (4)$$

式中, D_{ie} 和 D_{id} 分别为蒸发扩散系数和溶解扩散系数。公式(4)就是描写溢油风化过程的基本方程式。

石油中的成分大部分是烷烃,芳烃是很少的一部分。因此,我们在处理石油蒸发和溶解通量时,认为蒸发速率远远大于溶解速率。短期的溢油损失可只考虑 D_{ie} 一项,于是在公式(4)中,可以不计算溶解过程,而简化成:

$$\frac{d\hat{C}_i}{dt} = -D_{ie} \hat{C}_i \quad (5)$$

$$\text{而 } D_{ie} = K_m (P_i - P_i) / [RT] \quad (6)$$

式中, P_i 为某烃 i 在油表面的蒸气压, P_i 为某烃 i 在大气中某高度的蒸气压, R 为气体常数, T 为绝对温度。

$$K_m = a \cdot A' \cdot e^{qr} \quad (7)$$

式中, A 为油膜上面的风速, a 、 r 、 q 为实验常数。式 (5) 就是我们运算的基本微分方程。数值计算中, 一般认为 $n-C_{18}$ 以前的烃类可以蒸发到大气中去, 而 $n-C_{18}$ 以后的部分为非蒸发部分。计算蒸发烃的范围是从 $n-C_9$ — $n-C_{18}$ 的正构烷烃, 异构烷烃, 环烷烃和芳烃。所用的基本数据, $n-C_9$ — $n-C_{18}$ 的正构烷烃的蒸气压可查表得到^[5], 异构烷烃, 环烷烃和芳烃参考 Yang 的数据^[4]。温度、风速、油膜面积可以从实验中得到, 表 1 列出了溢油风化模式计算的基本数据。

分析方法为毛细管气相色谱—质谱联用装置^[6]。实验室风化实验设备见图 2。样品

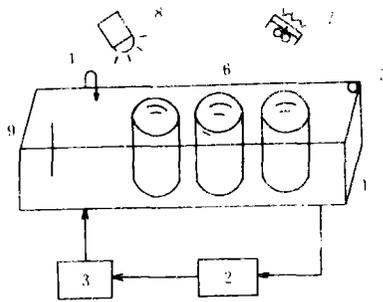


图2 室内石油风化模拟装置

- 1——风化槽 2——恒温槽 3——循环泵 4——进水管
5——回水管 6——油样品培养缸 7——电风扇
8——灯光 9——温度计

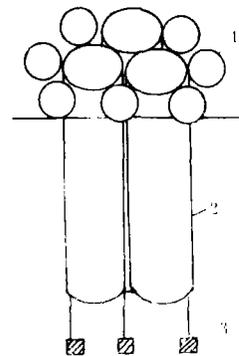


图3 海上石油风化装置

- 1——浮球 2——围隔架 3——重锤

处理: 取一定量油品倒入培养缸中, 使油膜厚度约 3mm 左右。风化的油样用注射器抽取 (原油样品由于粘度太大, 用牛角药品匙采集), 注入预先洗净烘干的 10ml 离心管中, 再加入适量的正己烷溶解油品, 待上机分析。

海上实验设备和方法 海上石油风化实验是在大连市河口湾进行的。实验现场见图 3。由三个铁架组成的实验架, 铁架内套一层透明聚乙烯塑料膜以围住实验油品。直径约为 50cm, 铁架和塑料袋 (膜) 长约 3m。每个实验袋内倒入一定量 (使油膜厚度约 3mm) 实验油品。定期取样分析。每天进行水温、气温和风速、风向等环境条件的观测。

二、结果和讨论

在实验室内按上述条件对五种不同的油品进行了蒸发实验。结果见图 4—8。

表 1 溢油风化模式的基本数据

烃类	沸点 $^{\circ}\text{C}$ (1013hpa)	分子量	蒸 气 压 (pa)	[4, 5]
C ₉	150.80	128	$\ln P = 20.859 9 - 3 291.45 (T - 71.33)$	
C ₁₀	174.12	142	$\ln P = 20.904 2 - 3 456.80 (T - 78.67)$	
C ₁₁	195.89	156	$\ln P = 20.946 9 - 3 614.07 (T - 85.45)$	
C ₁₂	216.28	170	$\ln P = 21.006 2 - 3 774.56 (T - 91.31)$	
C ₁₃	235.43	184	$\ln P = 21.028 3 - 3 892.91 (T - 98.93)$	
C ₁₄	253.52	198	$\ln P = 21.040 8 - 4 008.52 (T - 105.4)$	
C ₁₅	270.61	212	$\ln P = 21.065 2 - 4 221.51 (T - 111.8)$	
C ₁₆	284.79	226	$\ln P = 21.076 9 - 4 214.91 (T - 118.7)$	
C ₁₇	302.05	240	$\ln P = 21.043 8 - 4 294.55 (T - 124.0)$	
C ₁₈	316.60	254	$\ln P = 21.016 0 - 4 361.79 (T - 129.9)$	
C ₁₉	330.43	268	$\ln P = 21.361 3 - 4 680.46 (T - 141.1)$	
C ₂₀	343.60	282	$\lg P = 9.134 9 - 1 825.04 (T + 149.76)$	
异构烷烃	230—320	170—254	$\lg P = 9.114 9 - 1 893.38 (T + 151.82)$	
环烷烃	230—330	164—248	$\lg P = 9.094 9 - 1 801.00 (T + 162.77)$	
芳烃	240—400	128—234		

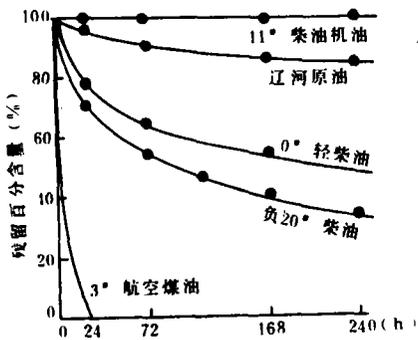


图 4 0 $^{\circ}$ 不同石油的蒸发残留曲线(20 $^{\circ}\text{C}$, 3级风 $^{\circ}$)

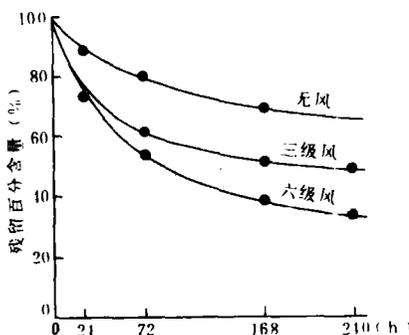


图 5 0 $^{\circ}$ 轻柴油20 $^{\circ}\text{C}$ 蒸发残留曲线

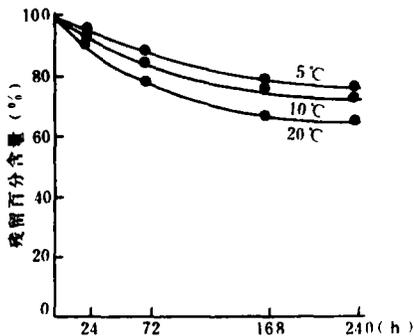


图 6 轻柴油无风下的蒸发残留曲线

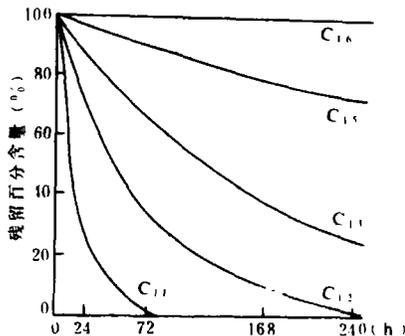


图 7 20 $^{\circ}\text{C}$ 3级风情况下正烷烃的蒸发残留曲线

• 3级风风速为4.8 m/s.

由图中可看出，实验的五种油品可分三类：第一类，蒸发速率较大的，如煤油，汽油，柴油等燃料油，它们的蒸发半衰期在一周左右。第二类，基本上不存在蒸发半衰期， $n-C_{18}$ 以前可挥发的石油烃不到一半，也就是说无论多长时间蒸发损失也不会达到一半，但也有一定的蒸发损失，如辽河原油，大庆原油等原油。第三类，对于蒸发过程，其组成是稳定的。在蒸发过程中化学组成基本上不变的油类，如机油，润滑油等（见图 4）。由图 5 和图 6 可以看出在蒸发过程中，风速对蒸发率的影响比温度影响要大一些。图 8 可以看出残留百分数的对数与蒸发时间呈直线关系，据此可以求出石油正构烷烃的蒸发系数 D_{ie} 。由图 7 可见，溢油的蒸发过程在一般情况下（ 20°C ，3 级风）分三个阶段，头两天下降最快，3—7 天下降稍慢，7 天后下降更慢了。表 2 列出了几种石油蒸发损失的数据和蒸发半衰期。

根据石油风化残留曲线可以求出某种油的蒸发半衰期，用 Mackay 公式：

$$\tilde{\tau}_r = 0.69L / D_{ie}, \quad (8)$$

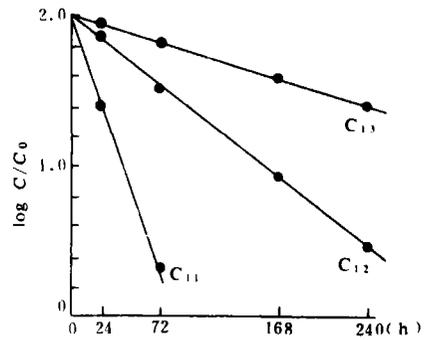


图 8 正烷烃对数百分残留量与时间的关系(20°C ，3 级风)

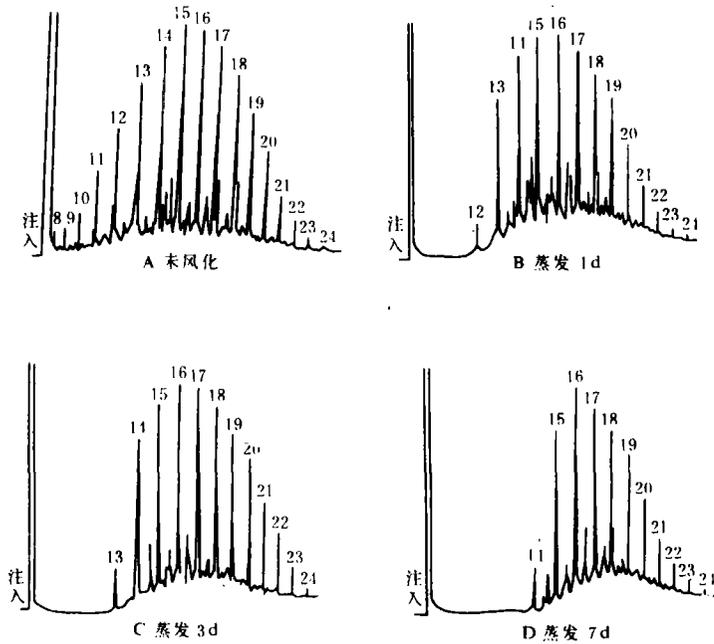


图 9 0# 轻柴油蒸发过程的色谱图
(风速 6 级，温度 20°C ，无光照)

• 6 级风风速为 11.5m/s .

式中, L 为油膜厚度(m), D_{ie} 为油或某一成分的蒸发系数 (m h^{-1}).

表 2 10天内几种油的蒸发损失 (% , 20°C, 3级风)

油 种	0—2 d	3—7 d	8—10 d	蒸发半衰期* (h)
0 [#] 轻柴油	30	18	5	192
负20 [#] 柴油	38	22	6	100.8
辽河原油	7	7	2	—
11 [#] 柴油机油	0	0	0	—
3 [#] 航空煤油	100	0	0	3.12

* 实验油品厚度为 3 mm.

图 9 A—D 是 0[#]轻柴油未风化情况到蒸发 7 天的色谱图 (风速 6 级, 温度 20°C, 无光照). 可见蒸发规律非常明显. 表 3 列出了几种石油的化学组成和某些成分的蒸发系数.

表 3 几种石油可蒸发部分的化学组成和蒸发系数

烃 类	0 [#] 轻柴油 (%)	15 [#] 机油 (%)	渤海原油 (%)	大庆原油 (%)	蒸发系数 D_{ie} (m h^{-1})
C ₉	0.42	0.0	4.17	7.74	0.53
C ₁₀	0.85	0.0	4.23	7.43	0.18
C ₁₁	2.32	0.0	1.91	6.51	5.3×10^{-2}
C ₁₂	4.17	0.0	1.08	7.51	1.8×10^{-2}
C ₁₃	5.24	0.0	6.61	7.70	5.3×10^{-3}
C ₁₄	10.10	0.0	5.76	7.27	1.8×10^{-3}
C ₁₅	13.18	18.85	5.72	7.86	5.3×10^{-4}
C ₁₆	12.20	18.20	5.23	8.89	1.8×10^{-4}
C ₁₇	8.85	21.56	3.78	8.47	5.3×10^{-5}
C ₁₈	7.84	18.06	3.98	8.24	1.8×10^{-5}
异构烷烃	14.78	12.85	23.05	9.11	1.8×10^{-3}
环烷烃	15.38	10.48	18.56	11.13	1.8×10^{-3}
芳烃	4.37	0.0	12.92	2.43	1.8×10^{-3}
可挥发烃合计	80.37	8.15	83.91	37.22	
残留量 (不挥发部分)	19.91	91.85	16.06	62.78	

油样色谱图的定量计算采用外标法和归一化法. 由于风化和进样量不同, 无法计算某一成分的损失量, 我们采用比值法. 未风化和风化后的色谱图中, 保留时间大于 $n-C_{18}$ 的成分视为不产生蒸发损失.

比值的计算:

$$P = (A_{18}/B_{18} + A_{19}/B_{19} + A_{20}/B_{20})/3,$$

式中, A 为未蒸发油样色谱峰的面积, B 为蒸发后油样色谱峰的面积.

色谱峰面积损失:

$$L_i = A_i - P \cdot B_i,$$

$$L_{\text{异}} = A_{\text{异}} - P \cdot B_{\text{异}},$$

$$L_{\text{环}} = A_{\text{环}} - P \cdot B_{\text{环}},$$

$$L_{\text{芳}} = A_{\text{芳}} - P \cdot B_{\text{芳}},$$

$$L = \sum_{i=9}^{18} L_i + L_{\text{异}} + L_{\text{环}} + L_{\text{芳}},$$

总残留百分数:

$$N = 1 - \frac{\sum_{i=9}^{18} L_i}{\sum_{i=9}^{18} A_i}.$$

这样, 我们根据未风化油样和风化油样的色谱图, 可以计算出溢油在某风化期间的蒸发损失和残留量. 将色谱图数据输入计算机, 可得到每个成分的蒸发系数 D_{ie} , 结果列于表 3 中. 由 D_{ie} 值代入公式 (5)、(6)、(7) 上机计算, 得到常数: $a = 3.8, q = 0.39, A = 1.0$ (单位面积).

图 10 可以看出理论计算值, 室内实验和海上现场实验的结果比较. 模式与实验室的结果比较接近, 最大相差 4%, 与海上结果最大相差 12%. 这是由于海上的天气变化比较快, 而我们用的是平均天气状况. 若进行溢油在复杂环境条件下的残留量预报, 必须有准确的海上水文和气象资料, 该项研究有待进一步进行.

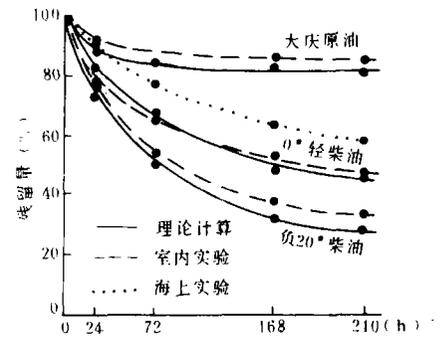


图 10 理论计算、室内实验和海上实验结果比较

参 考 文 献

- [1] Mackay, D. and R. S. Matsugu Evaporation rates of liquid hydrocarbon spills on land and water, *Can. J. Chem. Engng.*, **51**, (1973), 131-139.
- [2] Regnier Z. R. and B. F. Scott Evaporation rates of oil components, *Environ. Scienc. & Technology*, **9** (1975), 5: 469-472.
- [3] Frankenfeld, J. *Weathering of Oil at Sea*, Esso, Research and Engineering Company, Distributed by National Technical Information Service, U. S. Department of Commerce 1973.
- [4] Yang W. C. and H. Wang Modeling of oil evaporation in aqueous environment, *Water Research*, **11**(1977), 879-887.
- [5] 卢焕章等编著, 石油化工基础数据手册, 化学工业出版社, 1982.
- [6] 杨庆霄等, 海洋通报, **6** (1987), 1: 88-90.