

Review of Weathering Progress and Oil Character Changes of Oil Spill in Ice Covered Water

Mengran Song¹, Pai Guan², Yan Huang¹

¹School of Civil Engineering, Tianjin University, Tianjin

²Tianjin Branch, CNOOC China Limited, Tianjin

Email: 819062705@qq.com

Received: Mar. 2nd, 2016; accepted: Mar. 22nd, 2016; Published: Mar. 28th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

With the continuous development of offshore oil exploration technology, a growing number of offshore drilling projects increase the possibility of oil spill accidents. Especially, the complex environmental conditions in the sea make it more difficult to oil spill recovery and lead great disaster to marine species and natural resources. When oil spill occurs in freezing environment, it ought to consider the economic benefit and emergency response ability, which include oil spill weathering and transporting, response and cleanup methods, effectiveness of removing equipment, coastal protection activities, legal constraints and other issues. In this paper, the weathering characteristics and oil characters of oil spill in cold water were studied.

Keywords

Oil Spill in Ice Zone, Weathering Progress, Oil Property

冰区溢油风化过程及性质变化综述

宋梦然¹, 关 湃², 黄 焱¹

¹天津大学建筑工程学院, 天津

²中海石油(中国)有限公司天津分公司, 天津

Email: 819062705@qq.com

收稿日期：2016年3月2日；录用日期：2016年3月22日；发布日期：2016年3月28日

摘要

随着海洋石油勘探开发技术不断发展，海上钻探项目越来越多，增加了溢油事故发生的可能性，尤其是海上复杂的环境条件使溢油回收更加困难，导致海洋生物和自然资源的极大灾害。发生在冰覆盖海域溢油事件的应急响应处置，要综合考虑经济效益和应急能力问题，包括溢油风化和移动、应对和清除方法、清除设备有效性、海岸保护活动、法律约束等问题。本文主要针对冰区溢油的风化特性进行研究。

关键词

冰区溢油，风化过程，溢油性质

1. 引言

近 40 年来，国内外学者对发生在有冰海域的溢油问题进行了实验室试验和现场试验来理解冰区溢油的风化过程。NORCOR Engineering (1975) [1]在波弗特海研究了油在冰排下泄放的溢油行为，发现溢油形成直径很小的油滴在冰下扩散。溢油很快被冰封形成冰封溢油，直到冰中形成盐水通道才移动到表面。Stiver and Mackay (1984) [2]提出蒸发暴露参数的概念，认为蒸发损失和参数间本质上是热力学关系，与如何实现暴露无关，蒸发损失只是油初始成分和油温的函数。对某一恒定风速和油膜初始厚度的组合，蒸发损失作为时间的函数进行计算，计算结果通过时间比例可用于计算其他风速和油膜厚度组合时的蒸发损失。Brandvik and Faksness (2009) [3]通过不同冰况下中等尺度试验，发现溢油行为依赖于冰覆盖率和波浪阻尼：冰密集度大，溢油蒸发损失小，含水率低粘性低；冰密集度小，蒸发损失大，轻质成分蒸发多，蜡质成分含量相对增加，溢油流点高。

溢油事故发生后，将会经历一系列风化过程，使其物理化学性质发生显著变化。然而，当溢油事故发生在有冰海域，这些风化过程由于受到冰存在影响与开阔水域有很大不同，溢油的性质因而也会发生区别于无冰海域的变化。目前，我国针对开放水域上的溢油应急处置技术已开展了多层次的研究，尤其在溢油漂移轨迹预测、溢油围控与回收技术上取得了一些关键性技术的突破。然而，当海面上有冰覆盖时，溢油的化学及物理特性将具有极大的改变，进而致使目前针对开放水域研发的溢油应急处置模式与技术均不再适用。当前国际上针对有冰覆盖海域溢油事件已研发的应急处置技术，对于我国渤海海域来讲存在一定的局限性。因此，迫切需要针对我国有冰海域进行溢油事故的系统研究，尤其是对于冰区溢油风化过程中溢油性质的变化这一基础问题进行系统探讨。

2. 风化过程

石油泄放到环境中后，由于自然的物理和化学过程，包括：扩散、蒸发、分散、乳化、溶解、生物降解和光学氧化，石油碳氢化合物会逐渐风化(如图 1 所示)。溢油发生在有冰海域，石油风化过程还会受到低温和海冰存在的影响。同时，风化过程极大影响石油在冰区的性质变化，尤其是短时间作用内发生的扩散、蒸发、分散、乳化、溶解几种风化过程。

2.1. 扩散

扩散是溢油释放到水面就由于重力、风、流作用扩散直到达到厚度约 0.1 mm 的油膜。扩散还会影响

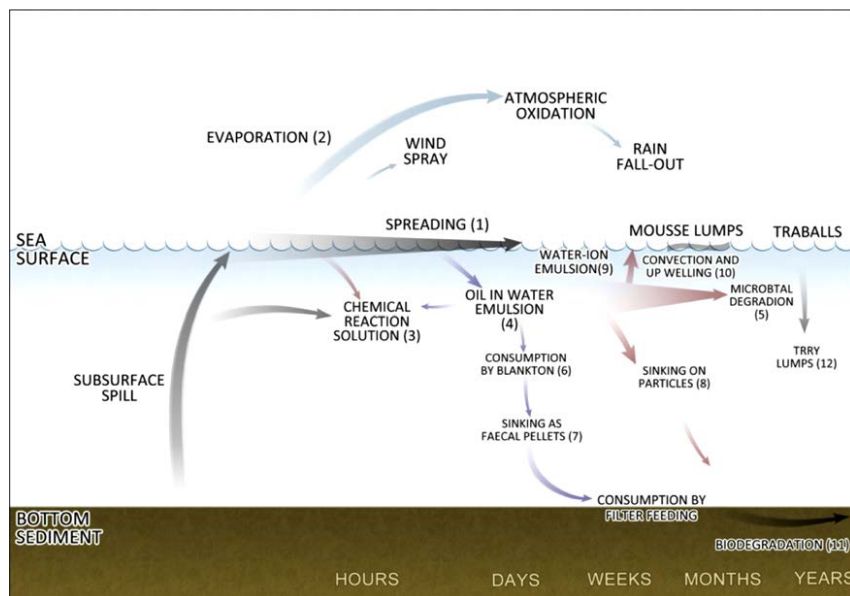


Figure 1. Weathering progress of oil spill in the sea
图 1. 海面溢油的风化进程

其他风化过程，扩散过程包括三部分，第一部分是持续时间很短的重力-惯性扩散；第二部分是重力-粘性控制下的扩散阶段；第三部分是张力-粘性扩散阶段，通常在油膜很薄时发生。因此大多数模型主要考虑第二部分重力-粘性扩散来模拟扩散现象。国际上早在二十世纪七十年代就有对扩散现象的研究，Fay and Hoult (1971) [4]对油在开阔水域扩散建立了半经验模型，为之后的扩散研究工作提供了理论基础。Chen (1974) [5]在现场进行了小量的溢油研究，油在光滑冰面扩散受重力和粘性影响，扩散面积与粘性反相关。发现当温度低于-19 摄氏度就不再发生扩散，油温度越高扩散越迅速。另外，当温度超过-3 到-14 摄氏度范围，温度变化导致粘性变化，也会影响扩散范围。

2.2. 蒸发

蒸发是溢油低分子量成分从油膜表面到空气中的过程。通常是风化进程中最重要的部分，占原油损失总量的 20%~50%，油的蒸发速率取决于溢油物理化学性质，并随着扩散范围增大、温度升高、风和波浪作用而增加。油的成分和物理化学性质会随油蒸发范围有显著变化。例如，当溢油蒸发 40%时，油的粘性会成千倍地增加。Brandvik and Faksness 通过中等尺度试验研究了不同冰况下溢油的蒸发损失，在开阔水域溢油蒸发损失为 30%，冰覆盖率 30%情况下蒸发损失为 25%，冰覆盖率 90%情况损失 19%，认为冰的存在限制溢油扩散使油膜厚度增加，不同的油膜厚度下导致溢油蒸发损失不同。

2.3. 分散

自然分散是溢油形成小液滴的过程，包括三个阶段：1) 溢油成球，是油膜在破碎波影响下形成油滴的过程；2) 溢油分散，油滴在破碎波和升力作用下移动到水体中；3) 油滴聚集再次成膜过程。然而，当溢油事件发生在有冰覆盖的海域时，冰的存在极大的限制了油膜扩散过程，使油膜厚度增加，粘性增大，同时粘性越大的油膜，形成油滴的能力越低。

2.4. 乳化

乳化是大量水滴进入油层的过程，乳化油含水率可高达 70%。乳化过程会显著改变油膜物理化学特

性，如粘性，乳化油的粘性会成千倍增加，给溢油清理工作带来很大难度。这是因为发生乳化后，水滴与油结合，两者间接触面积增加，使得两相之间内摩擦力增大，因而导致油粘性增大。同时，稳定的乳化形成后，还会影响其他风化过程，例如，蒸发和生物降解速率减慢，扩散和溶解过程几乎停止。油是否会发生乳化取决于油特性。轻质精炼油因为没有亲水性的碳氢化合物，一般不发生乳化。原油中蜡质成分和沥青成分的质量百分比高于 5% 时，将发生乳化过程。一些油在风化到一定程度后，由于轻质组分的蒸发，使得重质组分含量升高，也将会发生乳化过程。可以根据含水量将乳化分三类：稳定(含水率 60%~80%)，中等稳定(含水率 40%~60%)，不稳定(含水率 30%~40%)。Brandvik and Faksness 研究了不同冰况溢油乳化情况，发现随着冰覆盖率升高，溢油含水率相比开阔水域和低密度冰覆盖情况约会降低一半。

3. 溢油性质变化

溢油发生在冰区时(如图 2)，油膜的高温将促使冰盖断裂，进而形成一种油膜与碎冰块混合的状态，发生油-冰相互作用进程，溢油的化学与物理特性将在与冰的相互作用进程中，逐渐地发生改变。在以上几种风化过程中，原油中较轻成分的蒸发(挥发)进程是具有十分显著的重要性的，在正常气象条件下，原有发生泄漏的最初几天中，将会有近 40% 的体积发生蒸发(挥发)。这一风化进程将致使原油中的可水调和成分比重大幅下降，进而造成原油浓缩度的大幅下降。然而，当溢油事件发生在有冰覆盖的海域时，较低的环境温度将会导致油膜的厚度增加，同时浮冰的存在也会降低原油的挥发率。实测经验表明，在靠近极地区域的 Barents 海域，破碎冰覆盖区域内的海上溢油事件发生的最初一周内，其挥发比例仅为 25%~30%。这样一来，溢油内各项化学成分的比重将在低温环境的影响下出现改变，即促使原油中的可水调和成分比重加大。在低温环境的促进下，这种包含大量水溶性化学成分的溢油将很快被压入(冻结、封闭)在海冰材料内部。

当年生海冰中存在一个盐水排出通道网络。这些特征的初始阵列是在冰排的生长过程中形成的初始排水通道，其间距一般在 0.10~0.15 m 范围内。这些特征充满了细密纹理的海冰材料内部，并对向下的盐水流或下面海水的侵入具有相对的不渗透性。在升温过程中，盐水的迁移率上升，从而导致这些通道的开放，并引发了另一系列的敞开通道，可以称为二阶排水通道。现场试验和实验室试验都表明油中水溶性成分通过冰中盐水通道移动。当水溶性成分溶解进海洋生态系统会对生态环境和食物链造成重大危害，因此需要特别关注。由于最易挥发成分和低分子质量的成分同时都是水溶性成分，因此在溢油风化过程中，轻质成分显著的蒸发过程会极大影响水溶性成分在油膜中的比例，使得风化石油水溶性成分总浓度低于原油中水溶性成分浓度。另外，不同油型水溶性成分也会不同，进而影响其蒸发损失不同。



Figure 2. Oil spill in ice zone

图 2. 冰区溢油场景

4. 结论与展望

发生在有冰覆盖海域的溢油事故，溢油在海水、海冰和空气自然环境作用下发生一系列风化过程，使得残余油膜与原油性质发生很大变化：

1) 溢油发生后首先会在风和流作用下发生一定的扩散到扩散平衡，并且油温越高扩散越迅速，同时受到重力和粘性的影响，粘性越大扩散范围越小。

2) 溢油在海面上同时还会发生轻质组分蒸发过程，轻质组分含量越高，溢油蒸发损失越大，并随着扩散范围增大、温度升高、风和波浪作用而增加，随着冰密集度增加而降低。溢油发生蒸发后，重质组分含量相对升高会使溢油粘性显著增加，流动性降低。

3) 发生在冰覆盖海域的溢油发生自然分散过程明显减缓，这是由于海冰存在情况下，波浪作用受到极大限制，使得油膜中输入能量降低，很难发生分散过程。同时，冰的存在极大的限制了油膜扩散过程，使油膜厚度增加，粘性增大，粘性越大的油膜，形成油滴的能力也越低。

4) 溢油的乳化过程是溢油风化过程中十分重要的过程之一，溢油乳化后不仅会显著增大油粘性，而且稳定的乳化形成后，还会影响其他风化过程，例如，蒸发和生物降解速率减慢，扩散和溶解过程几乎停止。

冰材料结构的特殊性，使得温度升高后，冰中形成一系列排水通道，溢油中水溶性成分可以通过此通道在冰中移动，水溶性成分浓度随冰深度增加而降低，另外原油中轻质成分含量越高越容易发生水溶性成分的移动。

参考文献 (References)

- [1] NORCOR Engineering and Research Ltd. (1975) The Interaction of Crude Oil with Arctic Sea Ice. Beaufort Sea Technical Report, No. 27, Beaufort Sea Project, Department of the Environment, Victoria, BC, 201 p.
- [2] Stiver, W. and Mackay, D. (1984) Evaporation Rate of Spills of Hydrocarbons and Petroleum Mixtures. *Environmental Science & Technology*, **18**, 834-840.
- [3] Brandvik, Faksness Weathering Processes in Arctic Oil Spills: Meso-Scale Experiments with Different Ice Conditions 2009.
- [4] Fay, J.A. and Hoult, D.P. (1971) Physical Processes in the Spread of Oil on a Water Surface. AD-726 281, United States Coast Guard, Washington DC, 16 p.
- [5] Chen, E.C., Overall, C.K. and Phillips, C.R. (1974) Spreading of Crude Oil on an Ice Surface. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **52**, 71-74. <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.5450520110>