

文章编号: 1673-5196(2018)05-0075-04

悬浮颗粒物凝聚体的溢油清除实验

孙娟¹, 刘香玉¹, 李慧芬¹, 赵朝成¹, 刘芳¹, 韩志勇²

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266580; 2. 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 基于石油-悬浮颗粒凝聚体形成的海洋溢油修复模拟实验, 包括施加消油剂前后的油品性质测定、悬浮物采集及其性质测定以及修复模拟实验三部分, 在紫外荧光显微镜下观察石油与悬浮物形成凝聚体结构, 并通过气相色谱-火焰离子检测器方法测定石油含量, 研究悬浮物和消油剂的溢油清除效率及其最佳清除条件。结果表明, 在复杂海洋环境条件下, 悬浮物与溢油通过形成凝聚体而增大溢油的清除, 添加悬浮物可以使最佳剂油比由 0.2 降低至 0.1, 最大溢油清除效率提高至 74%~84%。

关键词: 海洋溢油; 化学消油剂; 悬浮颗粒物; 修复

中图分类号: X55 **文献标志码:** A

Experiment on spill-oil removal with suspended particulate matter aggregation

SUN Juan¹, LIU Xiang-yu¹, LI Hui-fen¹, ZHAO Chao-cheng¹

LIU Fang¹, HAN Zhi-yong²

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China; 2. College of Petroleum and Chemical Engineering, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

Abstract: Simulative experiment on marine spill-oil removal based on formation of oil-suspended particulate matter (SPM) aggregation includes three parts such as the test of oil property, collection of suspended matter and its property test, and simulative experiment on remediation before and after the application of the oil dispersant. The structure of the aggregation formed by oil and suspended matter was observed with ultraviolet fluorescent microscope, the petroleum content was tested with gas chromatograph-flame ionization detector (GC-FID), and the efficiency of spill-oil removal with suspended matter and oil dispersant, and optimum removal condition were investigated. It was shown by experimental result that under complicated marine environmental condition, the removal of the spill-oil would be enhanced by the aggregation formed by the suspended matter and spilled oil; the addition of suspended matter could make the optimal ratio of oil dispersant to spilled oil to be reduced from 0.2 to 0.1, and the maximum efficiency of spill-oil removal to be improved up to 74% to 84%. Incorporate action of chemical oil dispersant and suspended particulate matter would be a very prospective environment-friendly-type marine oil-spill remediation method.

Key words: marine oil-spill; chemical oil dispersant; suspended particulate matter; remediation

随着全球对石油产品需求和石油海洋运输的增加, 大量的石油及其制品泄露到海洋环境中, 如 2010 年美国墨西哥湾石油钻井平台爆炸事故、2013 年青岛“11·22”中石化输油管道爆炸事件。由于石

油对水生生态, 尤其是脆弱的沙滩生态系统高度的毒性效应, 一旦发生溢油事故, 就必须进行及时的溢油清除^[1-3]。目前, 在处理这类溢油事故时, 主要采取的清污方式为在溢油水域布设围油栏、组织清污船舶作业、大量使用清油毡和消油剂、以及微生物降解等^[4-6]。然而, 这些溢油清除方式均存在一定的局限性。例如, 传统的物理方法受天气和海洋水动力条件的限制, 生物法受油浓度和水动力条件制约。化学消

收稿日期: 2017-12-21

基金项目: 国家自然科学基金(41506117), 中央高校基本科研业务费专项资金(18CX02132A)

作者简介: 孙娟(1981-), 女, 山东即墨人, 博士, 讲师。

油剂目前作为一种必不可少的溢油应急有效措施由于对敏感的海洋生态系统具有潜在的毒副作用使得国际上对于是否应用消油剂处理溢油存在很大争议^[7],也使得开发溢油处理替代技术成为一种需要。

滨海环境条件下溢油可以与水体中的悬浮颗粒物发生凝聚作用形成石油-悬浮颗粒物凝聚体从而有效提高溢油分散效率^[8]。目前的研究主要集中在对影响凝聚体形成的因素方面^[9-16]。国外出现了利用添加颗粒物来清除溢油的尝试,但对于施加的最佳颗粒物性质和条件还处于探索阶段。

本文以黄河三角洲区域典型滨海环境为研究背景,以探索新型环境友好型高效溢油修复剂为目标,通过室内模拟实验研究石油-悬浮颗粒物凝聚体的溢油清除效率以及最佳条件。实验包括施加消油剂前后的油品性质测定、悬浮物采集及其性质测定以及修复模拟实验三部分。研究结果可以作为海洋溢油修复的理论和技術储备,为油污海岸线修复提供科学依据和技术保障。

1 实验材料与方法

1.1 原油样品

原油样品采用胜利采油厂产胜利轻油。采用比重瓶法测定油品密度为 0.8846 g/cm^3 。采用布氏黏度计测定油品黏度值为 $44 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。原油四组分采用石油沥青组分测定法(SH/T 0509-92),饱和分、芳香分、胶质和沥青质的质量分数分别为 56.52%、19.92%、11.06%和 1.17%。色谱柱分离过程中用紫外灯照射来确定芳香烃是否流出(装置如图 1 所示,芳香烃在紫外灯下显荧光)。

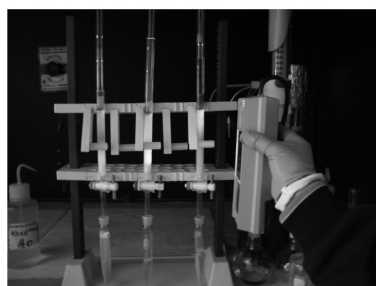


图 1 色谱柱法分离饱和烃和芳香烃实验装置

Fig.1 Test-rig of separation of saturated hydrocarbon from aromatic hydrocarbon with chromatographic column method

1.2 化学消油剂

化学消油剂采用富肯 2 号消油剂和光明消油剂,两种消油剂密度采用比重瓶法测定,分别为 0.8656 g/cm^3 和 0.9972 g/cm^3 ;两种消油剂黏度采

用布氏黏度计进行测定,分别为 $15 \text{ mm}^2/\text{s}$ 和 $71 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

1.3 颗粒物材料

从东营黄河口处淤泥状沙滩潮间带的不同地点取表层沉积物,自然风干 7 日,期间检出杂草和石块并不断将泥巴粉碎并摊匀;将干燥沉积物研磨后先过 1 mm 筛去除粗颗粒物,再分别过 80、100、200、400 目筛子后得到 7 个不同粒径范围的土样。颗粒物密度采用粉尘真密度测定仪(TG-524-1)进行分析,不同粒径颗粒物的密度为 $2.44 \sim 2.61 \text{ g/cm}^3$ 。颗粒物有机质含量采用重铬酸钾法进行测定,不同粒径范围颗粒物有机质的质量比为 $3.87 \sim 4.93 \text{ g/kg}$ 。如表 1 所列,粒径小于 $38 \mu\text{m}$ 的颗粒物质量分数为 6.53%,颗粒物密度和有机质的质量百分数均随粒径减小而增大。

表 1 颗粒物样品理化性质

Tab.1 Physical and chemical properties of particulate matter samples

粒径范围/ μm	质量分数/ %	密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	土壤有机质/ $(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
<38	6.53	2.61	4.93
<75	51.53	2.55	4.86
38~75	45.00	2.52	4.82
75~150	5.80	2.49	4.78
150~180	6.80	2.48	4.63
180~1 000	35.87	2.44	3.87
<1 000	100	2.46	4.25

1.4 海水样品

海水样品采集自渤海莱州湾黄河入海口处,将采集的海水贮存到密封桶中,静置一段时间,使海水中较大的悬浮物沉降下来;然后将海水抽滤依次通过 $8 \mu\text{m}$ 和 $0.45 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜后贮存在棕色瓶中备用。

1.5 施加消油剂时油品乳化率的测定方法

采用室内批量实验研究消油剂对油品乳化率。取 120 mL 海水、 0.2 mL 原油以及一定量的消油剂于 250 mL 锥形瓶中,置于振荡器上,在 150 r/min 、 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 震荡 20 min 并静置 10 min ;从锥形瓶底部取 20 mL 溶液移入分液漏斗中,加入二氯甲烷和单宁酸,3 次萃取后采用 GC-FID 分析总石油烃含量并计算乳化率。剂油比(消油剂与油品质量比)分别为 0、0.05、0.10、0.15、0.20、0.30、0.50、1.00。

1.6 凝聚体溢油清除效率的测定方法

石油-悬浮颗粒凝聚体的形成采用往复式振荡器模拟海洋的水动力作用。取 150 mL 海水、 100 mg 原油、一定量的颗粒物材料于 250 mL 具塞锥形瓶

内,在振荡器保持 20 °C 以及一定转速条件下使颗粒物和油充分接触,4 h 后将锥形瓶取下静置过夜后分离沉降的凝聚体转移到分液漏斗中,加入二氯甲烷和单宁酸,3 次萃取后采用 GC-FID 分析并计算得到凝聚体溢油清除效率.取沉降凝聚体于紫外荧光显微镜下观察凝聚体结构.图 2 为凝聚体形成示意图及凝聚体紫外荧光显微照片.

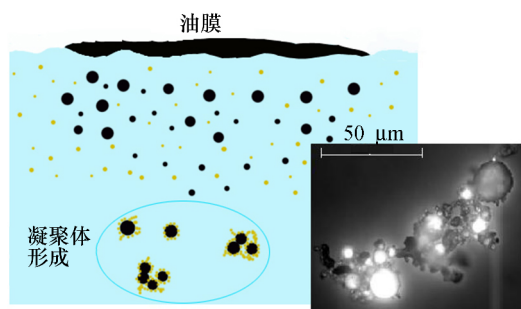


图 2 凝聚体形成示意图及凝聚体紫外荧光显微照片

Fig.2 Schematic diagram of aggregation formation and its ultraviolet fluorescent microphotograph

2 实验结果与讨论

2.1 消油剂对溢油乳化率的影响

胜利原油乳化率随富肯消油剂和光明消油剂用量增大而增大,直到当剂油比在 0.2 左右时乳化率达到最大,分别为 82.11% 和 79.76%,之后随消油剂用量增大,乳化率基本保持恒定,如图 3 所示.

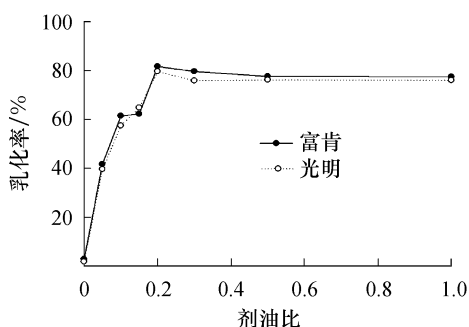


图 3 不同剂油比条件下油品乳化率

Fig.3 Emulsification rate of oil samples with different ratios of dispersant to oil

2.2 颗粒物粒径对凝聚体溢油清除效率的影响

颗粒物对海洋溢油清除效率随颗粒物粒径减小而增大,当颗粒物粒径范围由 0.180~1.000 mm 减小到 <38 μm 时,凝聚体溢油清除效率由 14.01% 增大到 28.47%,结合原油量由 171.54 mg/g 增加到 356.19 mg/g,见表 2 所列.所以选择颗粒物粒径 <38 μm 为清除溢油的最佳颗粒物粒径范围.因为颗粒物粒径越小,比表面积越大,会结合更多的油品形成石油-悬浮颗粒物凝聚体^[9].

表 2 不同粒径范围颗粒物形成凝聚体的溢油清除效果
Tab.2 Oil-spill remediation rate of aggregation formed by particulate matter with different particle size ranges

粒径范围 / μm	溢油清除效率 / %	单位质量颗粒物除油量 / (mg · g ⁻¹)
<38	28.5	356
<75	24.8	311
38~75	25.6	333
<1 000	21.6	272
75~150	22.4	289
150~180	17.6	225
180~1 000	14.0	172

2.3 颗粒物浓度对凝聚体溢油清除效率的影响

溢油清除效率随颗粒物浓度增大而增大.当颗粒物浓度由 167 mg/L 增加到 1 333 mg/L 时,凝聚体溢油清除效率由 5.46% 增大至 44.71%;当颗粒物浓度继续增大至 2 667 mg/L 时凝聚体溢油清除效率继续增大为 65.63%,但是结合油量降低为 174.46 mg/g,如图 4 所示.颗粒物浓度越大,单位体积的反应体系中有更多的颗粒物与原油反应可以形成更多的石油-悬浮颗粒物凝聚体,所以溢油清除效率随颗粒物浓度增大而增大,但是由于体系中油品的量是固定的,当颗粒物浓度增大到 1 500 mg/L 后单位质量的颗粒物样品结合的油量开始下降,所以选择研究条件下 200 mg 土量即 1 333 mg/L 为最合适的颗粒物浓度.

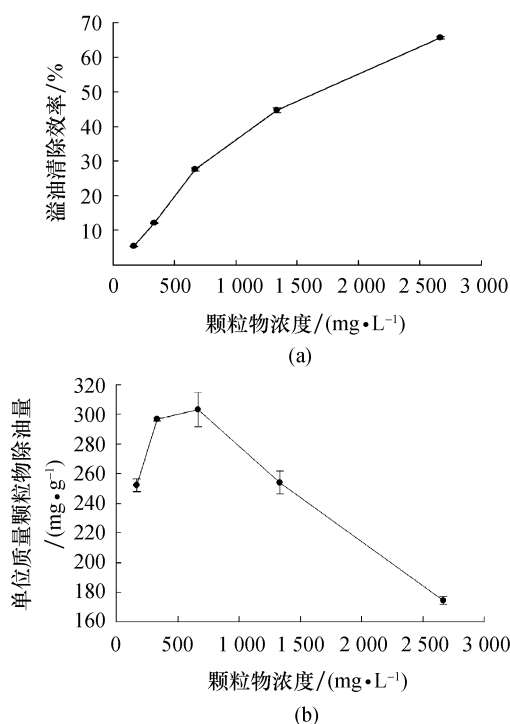


图 4 不同浓度颗粒物形成凝聚体的溢油清除效率

Fig.4 Oil-spill remediation rate of aggregation formed by particulate matter with different concentrations

2.4 剂油比对凝聚体溢油清除效率的影响

当颗粒物量一定时,凝聚体溢油清除效率随剂油比增大而增大,直至达到平衡.当加入颗粒物量为 25、50、100 mg 时,凝聚体溢油清除效率均在剂油比为 0.20 时达到最大平衡值,分别是 37.48%、50.19%、66.03%.当加入颗粒物量为 200 mg 时,凝聚体溢油清除效率在剂油比为 0.10 左右时就基本达到最大平衡值,为 73.77%~83.31%,如图 5 所示.在不同颗粒物浓度条件下,凝聚体溢油清除效率达到平衡值时的剂油比在 0.20 左右,与溢油乳化率达到平衡值时的剂油比值相对应,说明溢油分散作用在凝聚体形成过程及溢油清除效率方面起决定性作用,石油分散形成油滴应该是形成石油-悬浮颗粒物凝聚体的第一步^[8].随着加入颗粒物量的增加,凝聚体形成达到平衡值的剂油比降低,说明水中的悬浮颗粒物能够起到分散剂的作用加速油滴形成从而生成更多的石油-悬浮颗粒物凝聚体.

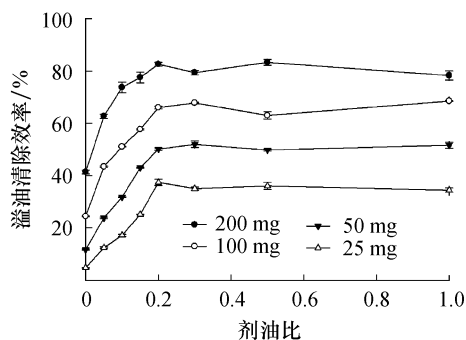


图 5 不同剂油比条件下的凝聚体溢油清除效率

Fig.5 Oil-spill remediation rate of aggregation with different ratios of dispersant to oil

3 结论

通过基于石油-悬浮颗粒物凝聚体形成的海洋溢油修复模拟实验研究发现在复杂滨海环境条件下,溢油与悬浮颗粒物作用形成凝聚体促进溢油从海洋环境中清除,凝聚体形成随悬浮物粒径减少而增大,随悬浮物浓度增大而增大.加入化学消油剂能够显著增加凝聚体的形成,并在剂油比为 0.2 左右时达到最大平衡值.悬浮颗粒物浓度增加可在一定程度上降低所需的最佳剂油比,对溢油最大清除效率为 83.3%.所以,利用化学消油剂与颗粒物联合作用处理海洋溢油污染,能够在减少消油剂使用量的基础上大大提高溢油的清除效率,并且具有环保、低成本的优势,是一种非常有发展前景的海洋溢油处理方法.

致谢:本文得到中国石油大学(华东)教学改革

项目(QN201606)的资助,在此表示感谢.

参考文献:

- [1] 王传远,贺世杰,李延太,等.中国海洋溢油污染现状及其生态影响研究[J].海洋科学,2009,33(6):57-60.
- [2] JERNELOV A. The threats from oil spills: now, then, and in the future [J]. AMBIO, 2010, 39: 353-366.
- [3] GONG Y, ZHAO X, CAI Z, *et al.* A review of oil, dispersed oil and sediment interactions in the aquatic environment; influence on the fate, transport and remediation of oil spills [J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 79: 16-33.
- [4] FINGAS M. The basics of oil spill cleanup [M]. New York: Lewis Publishers, 2001.
- [5] 彭丽,刘昌见,刘百军,等.水稻秸秆蒸汽爆破-酯化改性制备吸油材料[J].化工学报,2015,66(5):1854-1860.
- [6] FU Y, CHUNG D. Coagulation of oil in water using sawdust, bentonite and calcium hydroxide to form floating sheets [J]. Applied Clay Science, 2011, 53: 634-641.
- [7] PRINCE R C, MCFARLIN K M, BUTLER J D, *et al.* The primary biodegradation of dispersed crude oil in the sea [J]. Chemosphere, 2013, 90: 521-526.
- [8] SUN J, ZHENG X. A review of oil-suspended particulate matter aggregation—a natural process of cleansing spilled oil in the aquatic environment [J]. J Environ Monit, 2009, 11: 1801-1809.
- [9] AJIJOLAIYA L O, HILL P S, KHELIFA A, *et al.* Laboratory investigation of the effects of mineral size and concentration on the formation of oil-mineral aggregations [J]. Marine Pollution Bulletin, 2006, 52: 920-927.
- [10] FLOCH S L, GUYOMARCH J, MERLIN F X, *et al.* The influence of salinity on oil-mineral aggregate formation [J]. Spill Sci Technol Bull, 2002, 8(1): 65-71.
- [11] KHELIFA A, STOFFYN-EGLI P, HILL P S, *et al.* Characteristics of oil droplets stabilized by mineral particles: effects of oil type and temperature [J]. Spill Sci Technol Bull, 2002, 8(1): 19-30.
- [12] KHELIFA A, STOFFYN-EGLI P, HILL P S, *et al.* Effects of salinity and clay type on oil-mineral aggregation [J]. Mar Environ Res, 2005, 59: 235-254.
- [13] 孙娟.滨海环境石油-悬浮颗粒物凝聚体形成的动力学研究[D].青岛:中国海洋大学,2010.
- [14] SUN J, KHELIFA A, ZHENG X, *et al.* A laboratory study on the kinetics of the formation of oil-suspended particulate matter aggregates using the NIST-1941b sediment [J]. Marine Pollution Bulletin, 2010, 60: 1701-1707.
- [15] SUN J, ZHAO D, ZHAO C, *et al.* Investigation of the kinetics of oil-suspended particulate matter aggregation [J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 76: 250-257.
- [16] SUN J, KHELIFA A, ZHAO C, *et al.* Laboratory investigation of oil-suspended particulate matter aggregation under different mixing conditions [J]. Science of the Total Environment, 2014, 473/474: 742-749.