

海上溢油的风化特性和对 污染油种的鉴别

褚家成 王 容 张万玉

(交通部水运科学研究所)

摘 要

通过海上自然风化试验探讨了我国沿海港口船舶常见的八种油品的风化特性及对气相色谱法鉴别油种的影响。各种油 C_{16} 以下组分均受不同程度的风化影响,同一种组分在不同油中变化速度也不同。尽管风化对各种油的影响是复杂的,但并不影响用正烷烃为特征指标的气相色谱鉴别方法。

海洋环境中,油污染是常见的,其污染油的种类也是多种多样的,对港口水域来说,主要有运输中的原油、成品油和船舶本身所用的燃料油和润滑油等。这类油污一经排放,由于受风浪、潮流、阳光等作用,会发生蒸发、氧化、溶解、分散等风化影响,其性质时刻发生变化。因此研究溢油在海上的变化特性对溢油品种鉴别是很重要的。

研究溢油风化的方法很多,从溢油的物理性质变化角度出发,有测定比重、粘度、燃点、水份、流动点等方法;从溢油的化学性质变化角度出发,有气相色谱法,红外分光法,测定石油醚不溶成分、热苯不溶成分、残留炭素、灰分、总酸值等方法^[1-4]。由于原油及其成品油具有从低沸点到高沸点广范围的组分,因此采用气相色谱法来确定风化过程各阶段中各组分的损失,可以反映油分组成的变化。

本文采用气相色谱法(氢火焰检测器)对八种油的海上风化特性作了研究,并讨论了海上风化过程对基于正构烷烃色谱来鉴别溢油品种的影响以及对污染油的鉴别。

一、海上风化试验

1. 试验条件

试验选用了大庆、胜利、任丘等三种原油,三种燃料油(0号轻柴油、20号重柴油、1000秒燃料油)和二种润滑油(11号机油、14号机油)等八种油,于1980年8月12日至9月13日在天津港务局新港客运码头,离岸40米左右,水深约10米,潮差3—4米处进行了海上风化试验。

试验用直径约10公分粗的竹子,做成长4米、宽70公分的竹筏。把直径350毫米、高700毫米、厚7毫米的聚氯乙烯塑料筒,配上820—15汽车内胎,固定在竹筏上,每组竹筏上五个筒,共两组,如图1。把要进行风化试验的油品分别放在每个筒内。每种油500克,扩散后油层厚度近似5毫米。

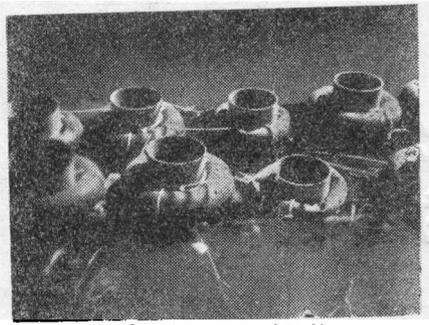


图 1 海上风化试验筏

检测器：氢火焰离子检测器

担 体：80—100目 Chromosorb Q

固定液：SE—30 4%

色谱柱：不锈钢柱 $2M \times \phi 4mm$

检测室温度： $320^{\circ}C$

汽化室温度： $320^{\circ}C$

程序升温：50— $300^{\circ}C$ ，升温速率 $8^{\circ}C/分$

载气，高纯氮：流速30—40毫升/分

入口压力2—2.5公斤/厘米²

空气流速：500毫升/分

氢气流速：40毫升/分

输入衰减：静电计第二挡 $10^0 \Omega$

记录仪纸速：300毫米/时

样品注入量：1—10微升

4. 海上风化色谱图

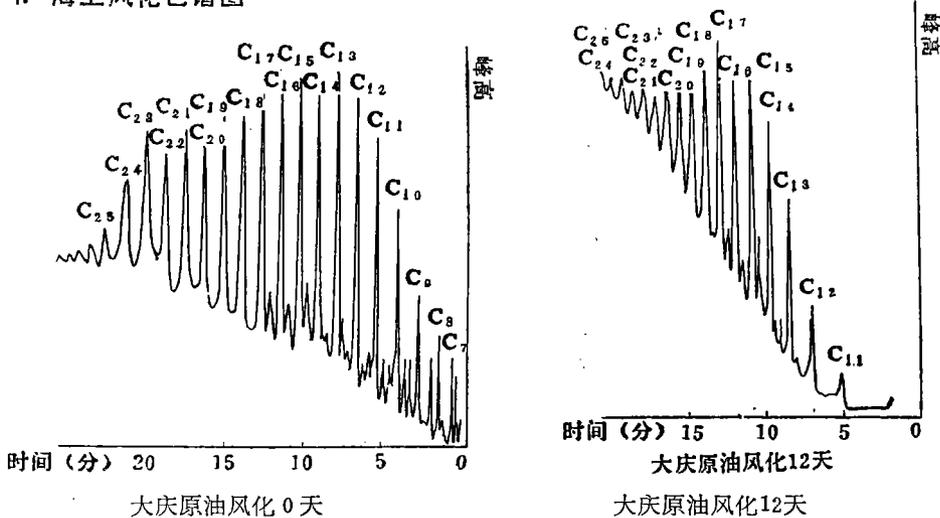


图 2 大庆原油海上风化0、12天的色谱图

2. 样品采集及处理

按一定的时间间隔，用小铝勺分别从每个塑料筒中取约含有2毫升油的水样，放在60毫升的小广口瓶中，用硫酸调至pH为2，保存备用。从该样品中称取0.4克油，用二硫化碳稀释，放在10毫升容量瓶中，待分析用。如果油样中含水分较多，则须通过装有3厘米长的无水硫酸钠玻璃砂漏斗脱水。

3. 气相色谱条件

色谱仪：SP—2305 全型

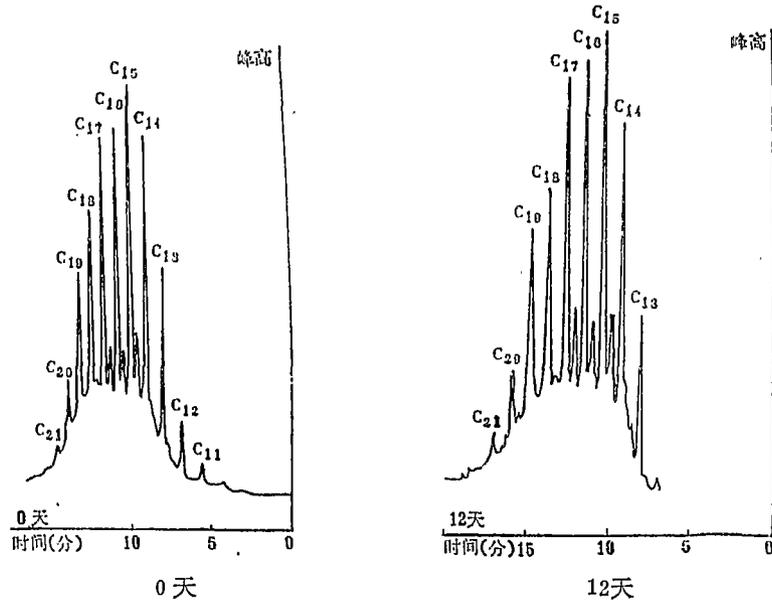


图 3 0号轻柴油海上风化0、12天的色谱图

按上述色谱条件，测得八种油海上风化色谱图，其中部分油种色谱图如图2、3所示。

二、海上溢油的风化特性

1. 风化过程中油的正烷烃组分的变化

从海上风化色谱图中，选择 C_{13} 、 C_{14} 、 C_{15} 、 C_{16} 峰高与 C_{18} 峰高比值(h_{Cn}/C_{18})来考察油的正烷烃组分(以下简称组分)随风化时间的变化，其结果如图4所示：

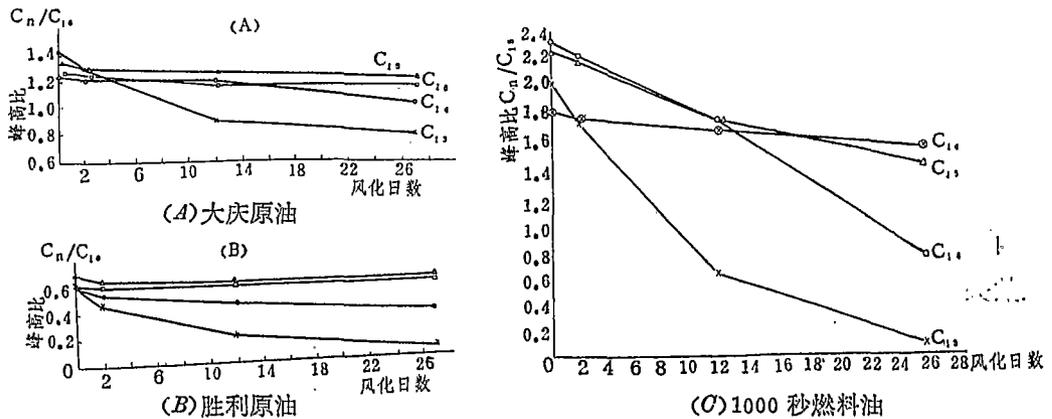


图 4 三种油 h_{Cn}/C_{18} 与风化时间的关系

分析图4可知：

- (1) 风化过程中，油的组分变化主要是 C_{15} 以下的低沸点组分的损失。
- (2) 从曲线斜率来看， C_{13} 风化变化最大，27天后几乎接近于消失，其次是 C_{14} ，而 C_{15} 曲线斜率较小，说明 C_{15} 在风化过程中变化较小， C_{16} 的曲线几乎接近水平，可见 C_{16} 以上的

组分在该风化范围内几乎不变化。

2. 风化中各种油低沸点组分变化程度的比较

为了比较各种油低沸点组分变化的程度,采用各组分在风化过程中减少的比率(残留率)来评价,即以风化过程中变化非常小的 C_{18} 峰高为基准,按下列公式⁽²⁾计算:

$$C_m \text{ 残留率}(\%) = 100 \times \frac{h_{C_n}}{h^0_{C_n}} / \frac{h_{C_{18}}}{h^0_{C_{18}}}$$

式中 $h^0_{C_n}$ 和 $h^0_{C_{18}}$ 分别为零时间时 C_n 组分和 C_{18} 组分的峰高。

求得各种油 C_{13} 、 C_{15} 组分在风化过程中的残留率如图5所示:

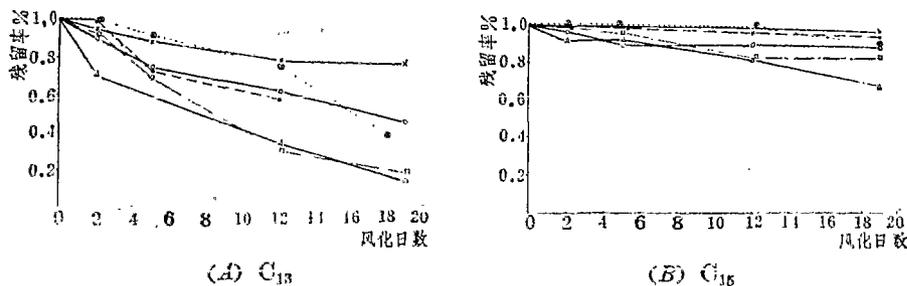


图5 风化过程中各种油低沸点组分变化的程度

- | | |
|--------|------------|
| ×—大庆原油 | □—1000秒燃料油 |
| ○—任丘原油 | ●—20号重柴油 |
| △—胜利原油 | ⊙—0号轻柴油 |

图5可见,不同油种的 C_{13} 组分在同一风化过程中变化的程度是不同的,例如原油中,胜利原油风化较快,其次是任丘原油,风化最慢的是大庆原油。成品油中,1000秒燃料油风化较快,其次是20号重柴油,较慢的是0号轻柴油。从 C_{15} 组分来看,各油种变化程度接近。可见各种油变化程度的差别主要表现在 C_{13} 以下的低沸点组分,而 C_{15} 以上的组分风化变化小,并趋于接近。

三、风化过程对油品种鉴别的影响

气相色谱法(氢火焰检测器)对油种的鉴别主要依据油的正烷烃组分的色谱特征⁽³⁾。从图6可见,各种油都具有它们自己的色谱特征,这种特征用各碳数和碳18的峰高比值与碳数关系曲线(即 h_{C_n}/C_{18} —C数曲线)可明显地表现出来。

图6表示风化过程中各种油的 h_{C_n}/C_{18} —C数曲线。

由于风化过程中低沸点组分的损失,使油的组成发生变化,按上述分析,这种变化主要发生在 C_{15} 以下组分的损失,尤其是 C_{13} 以下组分的损失,因此在油种鉴别时,为了减少风化组分损失对鉴别的影响,各种油鉴别的色谱特征应尽可能地选择在 C_{15} 以上的组分之中。

从图6可看出风化过程对上述各种油鉴别的影响。

(1) 0号轻柴油和1000秒燃料油(由0号轻柴油和渣油按一定比例混合的油)主要组成为 C_{13} — C_{19} ,其中 C_{14} 、 C_{15} 、 C_{16} 、 C_{17} 峰高接近,以 C_{16} 或 C_{14} 为最高,风化12天内,谱图特

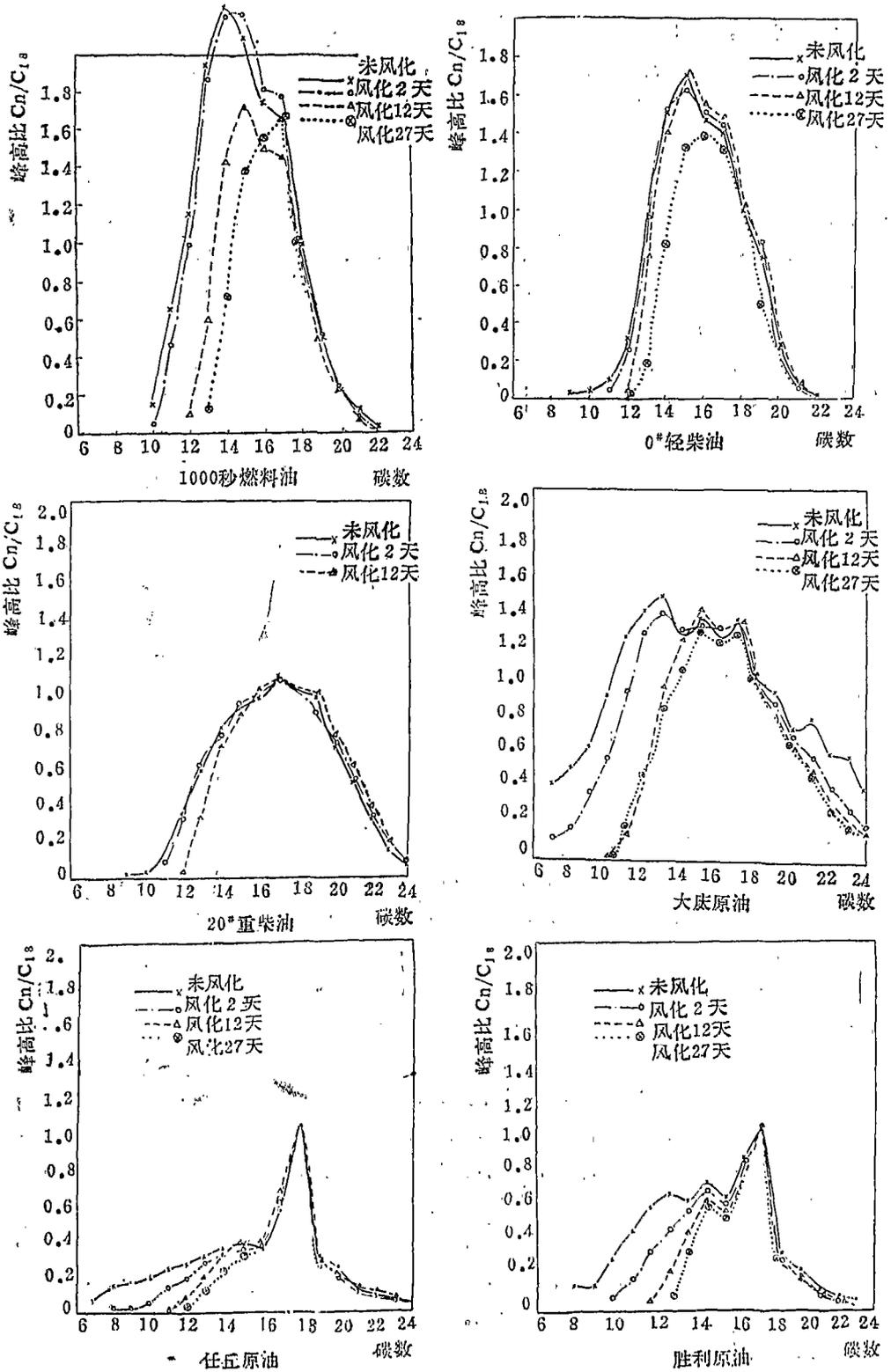


图 6 风化过程中各种油的 C_n/C_{18} -C 数曲线

征没有大的变化,而12天以后,由于 C_{14} 、 C_{15} 组分的损失,使谱图特征有所改变,因此以 C_{15} 或 C_{14} 峰为最高峰的色谱特征作为鉴别特征时,应考虑风化时间范围。

(2) 20号重柴油主要组成为 C_{13} — C_{22} , C_{17} 峰为高峰,风化过程中色谱特征基本不变,因此其鉴别受风化影响较少。

(3) 任丘原油具有从 C_6 — C_{30} 广范围的色谱峰, C_{13} 以下低沸点组分峰值较小,其中 C_{18} 具有十分明显高的特征峰,第二高峰 C_{17} 几乎是 C_{18} 峰高的一半,风化过程中,尽管低于 C_{13} 的组分消失,但色谱特征仍保持不变,因此其鉴别基本上不受风化的影响。

(4) 胜利原油具有从 C_6 — C_{30} 广范围的色谱峰, C_{13} 以下的低沸点组分峰值较大。同任丘原油类似, C_{18} 具有明显高的特征峰,但第二高峰 C_{17} 比较接近 C_{18} ,为 C_{18} 峰高的0.8左右,风化过程中虽然 C_{13} 以下的组分消失,其色谱特征仍不变化,因此其鉴别也基本上不受风化的影响。

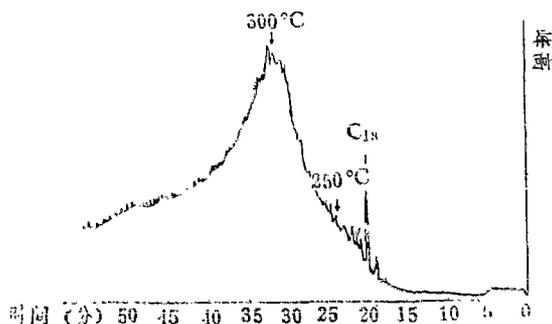


图 7 14号机油色谱图

(5) 大庆原油具有从 C_6 — C_3 广范围的峰, C_{13} 以下的低沸点组分峰值较大,大于 C_{15} 组分中没有明显的特征峰。风化过程中由于 C_{13} 以下组分的消失,谱图形状变化较大,可见大庆原油的鉴别受风化影响较大。

(6) 机油的色谱如图7所示,由于不含低沸点正烷烃组分,因此机油的鉴别不受风化影响。

四、气相色谱法对污染油种的鉴别

1. 油种鉴别的特征色谱图的选择

从风化过程对油种鉴别的影响中知道,油种鉴别可分两类情况,一类是成品油、机油以及 C_{15} 组分以上具有明显色谱特征峰的原油如胜利、任丘等原油,由于风化前后谱图形状变化不大,因此它们的未风化的色谱图可直接作为其特征色谱图用于鉴别;另一类是具有较丰富的 C_{13} 以下低沸点组分,而在 C_{15} 以上组分中没有明显特征峰的大庆原油之类的油种,风化前后色谱图形状变化较大,因此它们用于鉴别的特征色谱图必须经过特定的风化处理。

从海上自然风化试验中可看出,并不是任何组分在风化中都是变化的,只是碳数小于 C_{13} 的组分在较短的时间内变化较大,而大于 C_{17} 的组分几乎不变化,因此在一定时间范围内,色谱图是可以基本上保持不变,我们可以把这些基本不变的色谱图作为特征色谱图以及通过风化前后谱图变化情况用于大庆原油之类油种的鉴别。由于海上自然风化试验所需时间较长,为要获得基本不变的色谱图,可采用时间较短的实验室模拟风化处理⁽⁶⁾。

模拟风化处理在水浴 70°C 下进行,图7表示以 h_{C_n}/C_{15} — C 数曲线表示的水浴风化2、4、6、8小时所得的大庆原油色谱特征图。

图8可见,模拟风化2—8小时的色谱图形基本保持不变,为此我们可选用这些基本不变的色谱图作为大庆原油鉴别的特征色谱图。

2. 对未知污染油样的鉴别

由于油种鉴别的主要色谱特征峰在碳 12 以后, 因此在实际样品测试中, 可选用已烷代替毒性较大的二硫化碳作溶剂, 对黄岛岸边, 大连星海公园浴场及大连寺儿沟等处所取油样进行了鉴别。

五、关于利用风化速度来鉴别油种的讨论

在同一风化条件下, 不同的油种风化程度不一样, 说明了风化速度的差别。有文献报道, 在比较色谱特征进行油种鉴别的基础上, 对于特征类似的油种, 可以利用其风化速度的不同进行补助鉴别^[5]。但是

这种鉴别应该考虑两个问题: (1) 从本文上述分析中可知, 不同油种的风化速度的差异因组分而不同, C_{13} 以下的组分风化速度差异大, C_{15} 以上的组分风化速度差异小, 并趋向于不受风化影响的状态, 因此利用风化速度来鉴别油种, 必须要选择 C_{13} 以下的组分。对于环境溢油, 例如从大连星海公园海滩上取来的原油样品, 在取样之前已经有相当的风化, C_{13} 以下组分已消失, 这类油样没有办法通过 C_{13} 以下组分的风化速度来鉴别; (2) 利用风化速度差异进行油种鉴别, 必须保证各油种在同一风化条件下才有比较价值。但对于溢油样品, 取样之前已经历过各自不同的风化条件, 即使同一油种, 在不同风化条件下风化速度也是变化的。可见利用风化速度来进行油种鉴别对于环境溢油来说困难较大。

(1982年2月5日收到)

参 考 文 献

- (1) 近藤五郎, 环境技术, 1 (10) (1972).
- (2) 佐野 宽, 环境技术, 1 (10) (1972)
- (3) 歌代慎吉, 海上保安大学校研究报告, 昭和50年度第21卷第1号.
- (4) 歌代慎吉, 海上保安大学校研究报告, 昭和51年度第22卷第1号.
- (5) 褚家成等, 航海技术, 4 (1981).

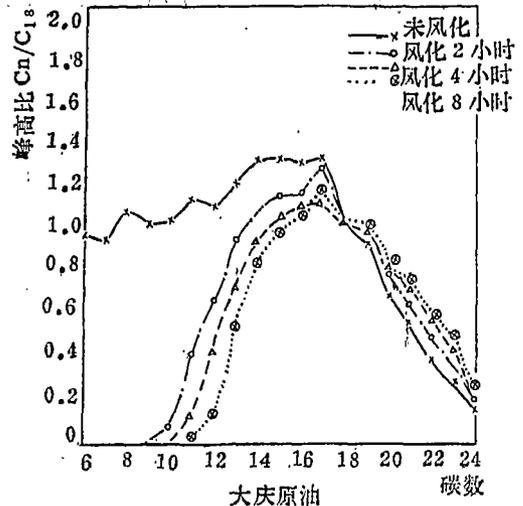


图 8 实验室模拟风化大庆原油色谱图形的变化