

海上危化品漂移扩散数值模拟研究进展

陈俊天^{1,2}, 李淑江^{1,2}, 孙俊川^{1,2}, 王新怡^{1,2}, 连展^{1,2}, 王永刚^{1,2}

(1. 国家海洋局第一海洋研究所, 山东 青岛 266061; 2. 青岛海洋科学与技术国家实验室 区域海洋动力学和数值模拟功能实验室, 山东 青岛 266061)

摘要: 近几年, 海上危化品泄漏事故频发, 对海洋生态环境造成了严重影响, 而有关海上危化品漂移扩散数值模拟的研究还处于起步阶段。本文依据危险化学品的理化性质及其泄漏进入海水后的扩散行为的不同, 将目前常见的海运危险化学品划分为 4 大类: 海面漂移型、溶解扩散型、悬浮输移型和易挥发型。在此分类的基础上, 总结归纳了国内外现有的适用于海上危化品漂移扩散的数值模型, 对于未来海上危化品泄漏扩散快速预报、精细化预报模型的建立以及危化品泄漏的应急处置具有一定的参考价值。

关键词: 危化品; 漂移扩散; 数值模拟

中图分类号: P731.2 文献标识码: A

DOI: 10.11759/hyxx20171227001

文章编号: 1000-3096(2018)07-0158-09

随着我国化工产业的迅速发展, 海运危化品量逐年增加(图 1), 导致各类海上危化品泄漏事故频发, 对海洋生态环境造成了恶劣影响, 国民经济也因此遭受了严重损失。如 2001 年 4 月 17 日, 韩国籍化学品船“大勇”号在浓雾中与其它船只发生碰撞, 装载的 705 t 苯乙烯全部泄漏进入长江口海域, 造成了严重污染事故。而人与自然的和谐是社会发展的基石, 在海运业蓬勃发展的今天, 如何应对海上危化品泄漏事故, 已成为了维护海洋生态环境、保障公民人身安全不可避免的问题和亟待解决的研究课题。

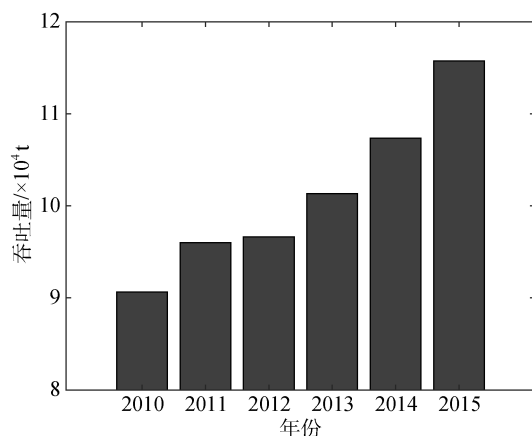


图 1 我国港口危险品吞吐量(数据来源: 中华人民共和国交通运输部)

Fig. 1 Throughput of hazardous goods of Chinese harbors (Data Source: Ministry of Transport of the People's Republic of China)

海上突发泄漏事故中, 溢油事故最频繁也最为广大学者所关注^[1-4], 由此也促进了大量相关研究的开展。至今, 溢油模型已得到了比较完备的发展^[5-11]。相比之下, 其他海上危化品泄漏扩散方面的研究却还十分匮乏, 没有建立合适的扩散数值模型。在面对海上危化品泄漏事故时, 数值模拟能为开展事故应急处理提供最有效的技术支撑。特定海域污染物的输移和扩散以及海洋对污染物的物理自净能力等研究课题, 最早就是使用数值计算的手段完成的^[12]。数值模拟与现场观测相比, 具有成本较低、无风险、可实现预报、时效快等优点, 模拟得到的危化品漂移扩散路径、浓度扩散范围等预报数据可以为事故处置人员提供有效的决策信息, 在事故发生的第一时段把握事态的发展趋势, 尽早做出应急决策, 因而能最大程度地降低环境破坏、经济损失和人员伤亡。

因此, 发展海上危化品漂移扩散数值模型, 是完

收稿日期: 2017-12-27; 修回日期: 2018-04-19

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC1402404, 2016YFC1402304); 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2013AA09A506)

[Foundation: The National Key Research and Development Program of China, No.2016YFC1402404, No.2016YFC1402304; The National High Technology Research and Development Program (863 Program) of China, No.2013AA09A506]

作者简介: 陈俊天(1994-), 男, 湖北荆门人, 硕士研究生, 主要从事物理海洋学研究, 电话: 18253259319, Email: chenjuntian@fio.org.cn; 王永刚, 通信作者, 研究员, 主要从事潮汐潮流与海洋环流的分析和数值模拟研究, 电话: 0532-88967092, Email: ygwang@fio.org.cn

善当前海上危化品突发事故应急技术、降低生产运输风险的重要举措,是维护海洋生态环境、促进经济可持续发展的有效手段。由于危化品种类繁多,根据国际上的危化品统计名录如《RCRA Hazardous Wastes》^[13]等,高发泄漏概率化学品合计达 1300 余种,且性质各异,导致其扩散行为十分复杂,其扩散模型的建立相比一般污染物更为困难,现有的危化品漂移扩散数值模型对于危化品泄漏扩散精细化预报的实现还有一定的差距。一般来说,性质相近的物质,其扩散模型具有共通性,因此可以互为借鉴,建立通用性模型。本文就近些年国内外有关海上危化品扩散模型的相关研究按照危化品泄漏后的行为特性进行了划分,进行介绍和评述。

1 海上危化品泄漏扩散模型

一般情况下,海上危化品以液态形式进行运输,但其泄漏进入海洋后,由于密度、溶解度、挥发性等性质千差万别,导致其运动形式也不尽相同。总的来说,性质相近的危化品以某一主要扩散形式为主^[14],并辅以其他次要变化过程,如乳化、降解、光解等。本文将危化品的主要扩散形式归纳成 4 类(图 2): 第一类,不溶于水的,在水面以二维形式进行输移和扩散,如油类物质;第二类,易溶于水的,较均匀地分布在水体中,以三维形式输移、扩散,包括各类无机酸和碱;第三类,难溶于水且比重大于或接近于水的,沉降于水底或悬浮在水体中进行输运,如氯苯;第四类,挥发性强的,进入大气中进行输移和扩散,如液氨。于是,根据这 4 类运动形式,将海上危化品对应地划分为海面漂移型、溶解扩散型、悬浮

输移型和易挥发型 4 种类型。在对具体的某一危化品进行研究时,可以从相关标准、名录中,如国内的《危险化学品目录 2015 版》、国外的《全球化学品统一分类和标签制度》中查到危化品的理化性质,根据理化性质判断其主要的扩散形式,最终将其归类到这 4 种类型中去。此外,也有学者针对海上危化品的分类进行研究^[15]。

由于专门针对海上危化品建立模型的研究少之又少,导致相当一部分危化品并没有专门的扩散模型。如易挥发型危化品扩散模型的研究,目前局限于陆域环境。考虑到所研究的物质类型相同,本文将陆域上易挥发危化品模型的研究成果归纳到海上易挥发型危化品模型中。值得注意的是,研究人员在使用这些模型时,务必考虑海洋环境与陆地的不同点,包括浪、潮、流等海洋动力过程,及海气相互作用对危化品扩散带来的影响,然后对所用模型加以调整和改进。

1.1 海面漂移型

这类物质一般集中在水体表层,其运动往往被看作是二维的。其中最具代表性的,研究成果也最丰富的当属油及类油物质,常见的有原油、润滑油等,其他漂移型危化品可以此为参考。相关理论模型主要分为油膜扩展模型和“油粒子”模型^[16-17]。

Fay^[18-19]最早提出了油膜的三阶段扩展理论,其主要采用质心轨迹结合油膜扩展经验公式的方法,即通过扩展经验公式给出溢油面积的等效圆(或椭圆),然后迭加到溢油质心漂移位置之上^[17],油膜质心的漂移轨迹普遍采用欧拉-拉格朗日追踪法^[20]。Fay 的三阶段油膜扩展公式^[18-19]如公式(1)~公式(3)所示

惯性扩展阶段:

$$r = k_i (\beta g V t^2)^{1/4} \quad (1)$$

黏性扩展阶段:

$$r = k_v (\beta g V^2 t^{3/2} / \nu^{1/2})^{1/6} \quad (2)$$

表面张力扩展阶段:

$$r = k_t (\sigma^2 t^3 / \rho^2 \nu)^{1/4} \quad (3)$$

式中, r 为油膜扩散半径; k_i 、 k_v 、 k_t 分别为三个阶段的比例系数; g 为重力加速度; V 为溢油体积; t 为时间; $\beta = 1 - \rho_0 / \rho_w$, ρ 为海水密度, ρ_0 为油的密度; ν 为海水运动黏滞系数; σ 为扩展系数,三个阶段的经验值可分别取为 1.14、1.45 和 2.30。早期为了简化计算,

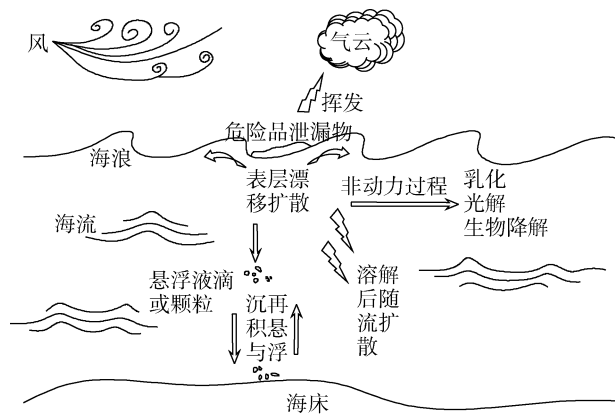


图 2 海上危化品扩散形式总结

Fig. 2 Summary of hazardous chemicals' diffusion forms in the seas

其认为油膜呈圆形扩展。Lehr 等^[5]对 Fay^[18-19]的理论进行了修正,建立了油膜将在风向上被拉长的椭圆模型。Mackay 等^[6]在此模型的基础上加上了风的影响,并分别建立了厚油膜和薄油膜扩展的计算公式。Stiver^[7]、Fingas^[8]和 Delvigne^[9]进一步完善了模型,又加入了蒸发过程、乳化过程,还考虑了水体的夹带效应。对于瞬时溢油而言,油膜扩展模式能够对油膜较厚区域的厚度提供较好的精度,比较适合在前期扩展阶段使用^[10]。

Johansen 等^[11]最早提出了“油粒子”模型。该模型是目前应用最为广泛、国内外公认最优^[21]的溢油模型。它把溢油体分散成有限个数的小油滴来模拟实际的漂移扩散过程,可以很好地模拟溢油进入水体后产生的复杂现象。这种方法是对实际扩散物理过程的一种模拟,其基本求解思路是^[22]:粒子的平流运动通过拉格朗日法追踪粒子轨迹来实现;剪切流和湍流引起的粒子扩散属于随机运动;粒子的扩散运动类似于分子的布朗运动,由单个粒子的随机运动而导致整个油膜在水体中的扩散过程。其公式可表示为^[23]:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{V}(\vec{r}, t) + \vec{V}'(\vec{r}, t) \quad (4)$$

式中, $\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j}$ 为粒子的运动轨迹; $\vec{V}(\vec{r}, t)$ 为平流速度; $\vec{V}'(\vec{r}, t)$ 为随机速度,可使用随机走动法来模拟。该模型的优点在于可以直接模拟出溢油扩散的实际物理现象,合理解释了溢油在重力扩展停止以后的扩散现象。Yin 等^[24]利用“油粒子”模型对 2018 年 1 月发生的“桑吉号”事故的溢油路径进行了模拟,结果表明大量溢油将随黑潮流向东北部开阔海域,与实际观测比较吻合。Mariano 等^[25]在 2010 年墨西哥湾溢油事故的模拟中使用了“油粒子”模型来跟踪油污的轨迹,并且为了改进模拟效果,引入了蒙特卡洛方法,来描述油污在海水中复杂的生物化学变化过程,对于提升预报的准确性有一定的帮助。虽然应用广泛,但是“油粒子”模型也有其自身的缺点,黄娟等^[17]指出,仅通过水平扩散的方式来模拟油膜扩展过程,导致“油粒子”扩散速度响应过慢,致使溢油量对扩散面积的影响与实际情况不符。雷晓凡^[26]认为,该模型较适合重力扩展停止以后的过程。另外,其所需模拟粒子数过大时,对计算机的性能有较高要求。

目前,国际上成熟使用的海面溢油模型是结合了油膜扩展模型与“油粒子”模型的 SIMAP(Spill Impact Model Application Package)模型^[27],其做法

是在“油粒子”模型中,额外增加每一个“油粒子”的扩展过程,与油膜扩展模型中只考虑整体溢油的扩展不同。这样既具备“油粒子”模型能够较好地模拟溢油物理过程的优点,又克服了“油粒子”模型中对溢油量不敏感的缺点。国内学者^[28]也采用了“油粒子”与油膜扩展相结合的方式进行了模拟,开发了一个三维漂移预测模型,可实现海域任一位置水下或海底溢油的数值模拟。国家海洋局北海预报中心于 2012 年 4 月开展了海上溢油追踪实验,并使用该模型对此次实验进行了数值模拟,模拟的结果较好地反映了油膜漂移的方向和速度,只是模拟的油膜范围较大。

1.2 溶解扩散型

溶解扩散型危化品进入水体后,首先以三维形式进行扩散,全部溶于水后,与流场一起进行运动,如硫酸、氢氧化钠等。目前针对该类物质的扩散模型,均基于对流扩散方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + u_x \frac{\partial C}{\partial x} + u_y \frac{\partial C}{\partial y} + u_z \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) \\ + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) + r_a \end{aligned} \quad (5)$$

式中, C 为危化品的浓度, u_x 、 u_y 、 u_z 分别为 X 、 Y 、 Z 方向的流速, D_x 、 D_y 、 D_z 分别为 X 、 Y 、 Z 方向的扩散系数, r_a 为危化品的源和汇。直接从数学的角度求得对流扩散方程的解析解十分困难,而在实验室中设计物理模型耗费的人力物力又太大,目前多利用数值方法求解对流扩散方程。按照使用的对流扩散方程的维度,相关模型可分为:二维模型、三维模型。

二维模型沿着水深方向对各物理量积分取平均值,忽略了垂向的变化,求解较为简单,早期计算机性能不足时多采用这类模型。其适用于水平运动尺度远大于垂向尺度,或者危化品在垂向上的混合比较均匀时的情况^[29]。在这方面的研究中,最早由 Leendertse^[30]采用全隐式的差分格式求解对流扩散方程,建立了污染物二维输运模型。陈时俊等^[31]使用 Leendertse 这一模型,在胶州湾做了有益的探索,其认为大尺度的海域中溶解扩散作用基本可以忽略,污染物的输运主要由平流运动造成。王泽良等^[32]将处理动边界问题的“窄缝法”应用到二维对流扩散方程的求解中,比以往采用固定边界时更能反映污染物扩散的特性。Guo 等^[33]通过分析以往的实测数据发现渤海的垂直混合十分均匀,于是采用了二维的对流扩散方程模拟了渤海中石油烃的扩散,与实测

结果一致性较高。施益强等^[34]在前人研究的基础上,将二维扩散模型与 GIS 紧密集成,来进行易溶危化品的扩散模拟, GIS 的介入能较大程度地提高建模效率。NCCHE(National Center for Computational Hydroscience and Engineering)建立了二维数值模型 CCHE2D^[35], Jia 等^[36]的研究中使用并验证了该模型的有效性。

近年来,随着计算机性能的提高,三维数值模型相关的研究逐渐增多:于海亮^[37]利用 Smolarkiewicz 迎风格式,建立了 σ 坐标系下渤海湾的易溶保守液体的三维输运模型。Sommeijer 等^[38]利用 Runge-Kutta 法求解了三维流扩散方程。ASA(Applied Science Associates)开发的 CHEMMAP 模型,经过 20 多年的发展成为了一个被广泛应用的相对成熟的危化品扩散预报模型^[39]。该模型可以被用于模拟包括溶解型危化品在内的多种污染物的扩散轨迹和浓度。此外,它还能被用来评估危化品扩散对以生态环境的破坏性^[40]。McCay 等^[41-42]随后在该模型中还增加了随机概率过程,用于评估扩散范围的风险程度。

总的来说,这些模型的理论基本相同,即通过求解对流扩散方程来得到危化品或普通污染物的分布,而求解时广泛采用有限差分法。除了方程的维度,不同学者研究的差别主要体现在处理对流扩散方程时,采用了不同的差分格式,以提高计算的精度、减少数值振荡。此外,各人对于边界条件的处理和扩散系数的选取也各有不同。其中,选取扩散系数最合理的方式应该基于实验结果,但由于危化品的危险性高,多数情况无法开展实验,故多采用定值或用经验公式计算,如 Elder 公式^[31]:

$$D_x = 5.9H |u| g^{1/2} C_z \quad (6)$$

$$D_y = 5.9H |v| g^{1/2} C_z \quad (7)$$

$$C_z = aH^P / m \quad (8)$$

式中, D_x 、 D_y 分别为 x 、 y 方向的扩散系数, C_z 为 Chezy 系数, H 为水深, u 、 v 分别为 x 、 y 方向的速度, g 为重力加速度, a 、 P 为经验系数, a 、 P 可分别可取为 4.94、1/6, m 为 manning 系数, m 可取为 0.033。另一个不同点在于,部分模式中加入了其他非动力模块,如光解、乳化、生物富集等,这些模块的加入可以让模拟的结果更接近真实情况。

1.3 易挥发型

对于易挥发型危化品,国际上早期的研究从陆域范围上的大型实验开始^[43-44]。实验结果对气体扩

散物理过程的认识,以及数值模型的改进起到了促进作用。易挥发型危化品泄漏后会迅速挥发进入大气,根据挥发气体的比重,扩散模型主要分为^[45-46]:中性、浮性云模型,和重气云模型。分别适用于不同形态的气体。

中性气体与空气的密度接近,浮性气体密度小于空气,如甲烷、氢气等,扩散时一般呈远离泄漏源的趋势。中性、浮性云数值模型主要包括高斯模型和 SUTTON 模型。高斯模型基于气体浓度按正态分布的假定^[47],计算简单,使用广泛,但精度一般。高斯模型又可细分为高斯烟羽模型和高斯烟团模型,其中烟羽模型适用于连续泄漏,烟团模型适用于瞬时泄漏^[48]。SUTTON 模型适用于处理湍流扩散问题^[45]但不能用于可燃气体扩散的模拟。Gronwald 等^[49]将高斯模型进行改进,提高了可靠性与计算效率,其模拟的甲烷扩散范围与实测数据相符,并揭示了陆地表面粗糙度对气体扩散的影响。

重气密度大于空气,如氯气、二氧化硫等,扩散一段时间后会发生沉降,集中在释放源处,有很大的危险性。重气云模型主要有 FEM3 模型、BM 模型、SLAB 模型等。FEM3 模型基于有限元中的 Galerkin 方法^[50],最早被用来模拟 LNG(Liquefied Natural Gas)的重力扩展及蒸气扩散^[51],适用于连续有限时间的泄漏^[46],精度较高,但计算十分复杂。BM 模型使用简单,最初起源于 Britter 和 McQuaid^[52]绘制的实验数据曲线,之后其他学者将其拟合成了解析公式,属于统计型模型,效果偏差。SLAB 基于气体掺杂假定,既可用于模拟浮性气体,也可用于模拟重气, Li 等^[53]在 SLAB 模型中额外引入了风场的变化,使得模型能够提供实时的气体扩散模拟结果。

此外,除了上述理论模型,还有各类 CFD(Computational Fluid Dynamics)软件被用以计算危化品气体的扩散,如 FLUENT、ALOHA。CFD 软件的优点在于包含湍流扩散、化学反应、多相流、燃烧、多组分混合与运输等多种描述气体扩散过程的模块^[54-56],对于提高结果的可靠性有很大帮助。另外,具有易于操作的图形化界面,也是其应用率高的原因。Ikealumba 等^[57]利用 CFD 软件对海上液化天然气的泄漏扩散进行了研究,其结果表明海洋波动带来的不稳定性比风场更易促进 LNG 的扩散。

上述模型多用于陆地上危化品气体扩散的模拟,对于海域中的易挥发型危化品,这些模型同样适用,但是将模型从陆地向海洋进行“移植”时,需要注意

海域与陆域的区别: 陆域环境中, 建筑物密布, 地形曲折狭窄, 一定程度上阻碍了气体的扩散; 而海域环境空旷, 易于气体的扩散。海上存在较强的风场及浪流, 尤其是风场, 对于气体的浓度、扩散方向有着决定性作用; 陆地上的扩散过程中, 主要考虑大气上边界的变化, 陆地作为下边界基本处于固定状态。而海洋中除了大气上边界, 作为下边界的海表面处于时刻变化的状态中, 情况更为复杂。另外值得注意的是, 易挥发性危化品如 LNG 等, 在海上往往以低温液态形式进行运输, 在泄漏后, 会与周围的海水发生剧烈的热量交换, 产生的气体变化过程更加复杂。其从液态向气态的转变过程并不局限于中性云或重气云一个阶段, 而是处于一个变化的过程。杨成坤^[58]的研究认为, 易挥发型危化品云团的形成和泄漏源的泄漏状态及泄漏方式有关。因此, 在不同的形态阶段采用不同的模型是十分有必要的。现有的研究^[59-60]将 LNG 的扩散分为重力沉降、云团加热和被动扩散三个阶段, 即从重气云逐渐向浮性云转变的过程, 但对液态 LNG 吸热向重气云转变的物理过程的描述还比较缺乏。

1.4 悬浮输移型

由于悬浮输移类危化品种类较少, 具有代表性的有硅油、硝基甲烷等。专门的研究比较缺乏, 对悬浮危化品的模拟只是在其他类型危化品模型如 CHEMMAP 中有所涉及^[39-42]。但要更加精确地模拟悬浮物的漂移扩散, 还需要从物质特性的角度出发, 建立特定的扩散模型, 本文对其只做简要地思路分析。

该类危化品不溶于水, 在海表面发生泄漏后, 波流的扰动作用导致其一般以细微颗粒状、小液滴状等散点形式分布在水中, 故适合用拉格朗日法来对悬浮型危化品颗粒的扩散过程进行模拟。即将悬浮型危化品理想化为有限个三维空间中的粒子, 每个粒子代表一定量的危化品, 粒子的初始形状可选用球型, 粒子的状态方程可以参照溢油模型中“油粒子”的形态扩展^[27-28]。粒子的运动方程主要由 3 个部分组成: 平流导致的随流运动、湍流导致的随机运动、波流扰动对其悬浮状态产生的影响。前 2 个部分与“油粒子”模型中的粒子追踪^[22-24, 26]类似, 但是不同之处在于, 悬浮颗粒在垂直方向的运动更为剧烈, 导致其悬浮状态的变化更为频繁, 增加了准确模拟的难度。此外, 颗粒状的悬浮危化品还有可能慢慢沉积在海床上, 当海水扰动增强后又会再次悬浮,

这一过程与水底泥沙的输运十分相似, 具体的运动状态因拖拽力大小的不同而变化, 已有大量的经验公式对其进行描述^[61-62]。在计算得到空间中粒子的分布后, 可按以下公式计算某一瞬时和一段积分时间中网格上的浓度分布^[63]:

$$W_{i,j,k} = \frac{nQ}{N\nabla V} \quad (9)$$

$$T_{i,j,k} = Q \sum_{m=1}^N t_{i,j,k,m} / N\nabla V \quad (10)$$

式中, i, j, k 分别为三个方向的网格中心点编号, W 为网格瞬时浓度, n 为某一时刻网格中的危化品粒子数, N 为总的危化品粒子数, ∇V 为网格体积, Q 为总泄漏量, T 为网格时间积分浓度, $t_{i,j,k,m}$ 为第 m 个粒子在编号为 i, j, k 的网格中停留的时间。

另外, 当液体类的悬浮危化品不再分散分布, 而是以少数几个大液团形式存在时, 不适合使用粒子追踪法对其进行模拟, 不同于小液体的扩散, 大液团的形变、破碎、分离、再聚集等物理过程还缺乏合适的理论来进行描述。总的来说, 悬浮输移型危化品模型的建立还有待学者们的进一步研究。

2 总结与讨论

本文总结了前人关于危化品扩散模拟的相关研究, 并根据危化品的类型将模型分为 4 类(表 1)。针对每一类模型, 列举了个别危化品实例, 并根据模型的特点, 进行了模型的细分, 如海面漂移模型分为油膜扩展型、“油粒子”型和综合型, 将溶解扩散模型分为二维对流扩散模型和三维对流扩散模型, 将易挥发模型分为中性、浮性云模型和重气云模型。在进行模型细分后, 选取了部分国内外常见的模型, 阐述其理论方法, 对其优缺点和特性进行讨论, 并对目前比较缺乏的易挥发型危化品模型进行模型构建的初步分析。从总的发展情况来看, 目前海上危化品扩散模型的发展存在以下共性的不足: (1)研究的物质种类过少。在数量繁多危化品种类中, 还有很大比例的危化品的物理扩散既缺乏实测数据又缺乏理论模型。即便是将有扩散模型套用到其他同类型危化品上时, 模型参数也需要根据物质具体的理化性质做调整; (2)在模拟过程中将泄漏的危化品当作是不发生反应的保守化学品。实际情况中, 不少危化品会与周围环境发生剧烈反应, 产生次生危化品并进一步扩散, 或者在反应中逐渐被分解; (3)泄漏方式的假定存在不足, 认为危化品的泄漏是一次性完成

的。实际上根据事故发生规模、发生地点的不同，泄漏方式也存在不同的情况，如单点连续或间歇性泄

露、多点泄露、大面积泄漏、水下泄漏，应当在模型中区别对待。

表 1 危化品模型总结

Tab. 1 Summary of Models of Hazardous Chemicals' Diffusion

危化品类型	性质特点	特征行为	模型概括	模拟的关键要素
海面漂移型	难溶于水，密度比水小，很少与水发生反应	集中在水体表层，基本以二维形式进行输移，油膜厚度逐渐减小，表面积增大而体积不变	油膜扩展模型；“油粒子”模型；SIMAP 等综合模型	合适的网格分率、风和流系数、乳化等过程的参数
溶解扩散型	易溶于水，易与水发生反应	随流场一起以三维形式进行输移扩散，浓度逐渐降低，体积逐渐增大	二维对流扩散模型；三维对流扩散模型	稳定的差分格式；恰当的边界条件；合适的扩散系数
易挥发型	闪点、饱和蒸气压低，易爆炸	大部分挥发后脱离海洋进入大气	各中性、浮性云模型；各重气云模型；FLUENT、ALOHA 等 CFD 软件	在气团不同的阶段采用对应的模型
悬浮输移型	不溶于水，密度接近水，常为小颗粒状、液珠状	在水中受到水流挟带作用进行运动，其垂向运动不可忽略	CHEMMAP(有待进一步研究)	对沉降-再悬浮过程的准确刻画

3 对未来研究的展望

在未来的研究中，针对海上危化品扩散数值模型的发展和完善，应该从以下方面进行突破：

1) 对于海面漂移型危化品，相关模型主要集中在溢油方面，将溢油模型应用到与油类物质性质差异较大的危化品上时，须针对其理化性质对模型的相关模块、参数加以调整，或者针对这类危化品的实际物理扩散过程建立新的模型。

2) 对于溶解扩散型危化品模型，需要进一步发展高精度的数值计算方法，恰当的数值方法对于减少数值计算中产生的耗散和频散、提高计算的精确性有很大影响。扩散系数的确定需要建立在实验的基础上，对不同溶解度的危化品采用合适的值。

3) 将易挥发型危化品模型使用到海洋环境中时，须考虑到海洋与陆地环境的动力过程的不同。对于同时存在多种形态变化过程的挥发型危化品，应按照其扩散过程中的各形态所占的权重，选择适合其最主要的两种或多种属性的模型进行融合构建。

4) 波流扰动的存在，会使悬浮物在沉降与再悬浮之间反复变化，模拟好这一物理过程，是建立悬浮输移型危化品扩散数值模型的关键。

5) 除了算法的提升外，模型中的大气、海洋动力环境背景场的好坏程度对着模拟的结果也有着很

大的影响，这就需要更精确的大气、海洋动力模式，为危化品模型提供准确的驱动场。

6) 将危化品模型的研究建立在更细化的危化品分类上。本文中将危化品及危化品模型分为 4 种类型是一种比较理想的分类方法，是基于危化品最主要的扩散形式，忽略了其次要扩散过程，各类型的模型之间并不存在交集。实际情况中一种危化品可能同时存在漂浮、挥发和溶解等多种扩散过程，每种过程对物质扩散的贡献率随着物质性质的不同而改变。

7) 重大自然灾害过程如海啸、地震、台风等，对危化品的泄漏扩散的动力过程会产生更显著的影响，这是目前研究中所未涉及到的。

参考文献：

[1] Huang J C. A review of the state-of-the-art of oil spill fate/behavior Models[C]//IOSC. International Oil Spill Conference Proceedings. 1983, 1: 313-322.

[2] Sha L, Shuguang L. Review in theory and study of oil spill models[J]. Environmental Science & Management, 2008, 10: 10.

[3] Konkel W J, Mccay D F. Analysis of oil spill response performance using models[J]. European Journal of Cancer, 2008, 2008(1): 893-896.

[4] Al-Rabeh A H, Cekirge H M, Gunay N. A stochastic simulation model of oil spill fate and transport[J]. Ap-

- plied Mathematical Modelling, 1989, 13(6): 322-329.
- [5] Lehr W J. Modeling the benzene inhalation hazard from spilled oil[J]. Spill Science & Technology Bulletin, 1996, 3(4): 199-202.
- [6] Mackay D, Leinonen P J. Mathematical model of the behavior of oil spills on water with natural and chemical dispersion[R]. Dispersers, 1977.
- [7] Stiver W, Mackay D. Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures[J]. Environmental Science & Technology, 1984, 18(11): 834-840.
- [8] Fingas M, Fieldhouse B, Mullin J V. Studies of water-in-oil emulsions: Stability studies[J]. Spill Science & Technology Bulletin, 1996, 3(4): 189-190.
- [9] Delvigne G, Sweeney C. Natural dispersion of oil[J]. Oil and Chemical Pollution, 1988, 4(4): 281-310.
- [10] 胡跃波. 胶州湾溢油动态预报模式及可视化研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
Hu Yuebo. A study on dynamic model about oil spill and its visualization in JiaoZhou Bay[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2010.
- [11] Johansen O. The Halten bank experiment-observations and model studies of drift and fate of oil in the marine environment[C]//Environment Canada. Proceedings. 11th Arctic Marine Oil Spill Program Technical Seminar. Ottawa: Environment Canada, 1984: 18-36.
- [12] 孙文心, 江文胜, 李磊. 近海环境流体动力学数值模型[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
Sun Wenxin, Jiang Wensheng, Li Lei. Hydrodynamics numerical model of offshore environment[M]. Beijing: The Science Publishing Company, 2004.
- [13] Hall Jr, Ridyway M, Robert C, et al. RCRA hazardous wastes handbook[M]. Delaware: Government Institutes, 2001.
- [14] 朱国林, 陆凤桐. 大连湾易溶保守液体化学品污染扩散的数值计算[J]. 大连海事大学学报, 1999, 25(1): 74-78.
Zhu Guolin, Lu Fengtong. The numerical simulation of soluble and conservative liquid chemicals pollutant diffusion in dalian bay[J]. Journal of Dalian Maritime University, 1999, 25(1): 74-78.
- [15] 余江, 卢士强, 刘志国, 等. 突发化学品水污染快速模拟中化学品分类研究[J]. 上海环境科学, 2015, 4: 144-149.
Yu Jiang, Lu Shiqiang, Liu Zhiguo, et al. A study on classification of chemicals in fast simulating chemical water pollution emergency[J]. Shanghai Environment Science, 2015, 4: 144-149.
- [16] 武周虎, 赵文谦. 海面溢油扩展、离散和迁移的组合模型[J]. 海洋环境科学, 1992, 11(3): 34-40.
Wu Zhouhu, Zhao Wenqian. A combined model for the expansion, dispersion and migration of spilled oil on the sea surface[J]. Marine Environmental Science, 1992, 11(3): 34-40.
- [17] 黄娟, 曹雅静, 高松, 等. 渤海海上溢油漂移扩散数值模拟研究[J]. 海洋科学, 2014, 38(11): 100-107.
Huang Juan, Cao Yajing, Gao Song, et al. Numerical simulation of oil spill drift diffusion in the Bohai sea[J]. Marine Science, 2014, 38(11): 100-107.
- [18] Fay J A. The Spread of Oil Slicks on a Calm Sea[M]. Oil on the Sea. Springer US, 1969: 53-63.
- [19] Fay J A, Hoult D P. Physical processes in the spread of oil on a water surface[J]. International Oil Spill Conference Proceedings, 1971: 463-467.
- [20] 娄安刚, 王学昌, 孙长青, 等. 胶州湾海面溢油轨迹的数值模拟[J]. 海洋科学进展, 2001, 19(1): 1-8.
Lou Angang, Wang Xuechang, Sun Changqing, et al. A simulation of oil spill trajectory on sea surface of Jiaozhou bay[J]. Advances in Marine Science, 2001, 19(1): 1-8.
- [21] 廖国祥, 韩俊松, 熊德琪. 复杂泄漏方式下的海上溢油行为归宿数值模拟及应用[J]. 大连海事大学学报, 2010, 36(1): 86-90.
Liao Guoxiang, Han Junsong, Xiong Deqi. Marine oil spill transport and fate numerical modeling for complex leaking modes[J]. Journal of Dalian Maritime University, 2010, 36(1): 86-90.
- [22] Cai Y, Lin M U, Huan L I, et al. A review of numerical modeling research on the marine oil spill[J]. Marine Science Bulletin, 2013, 15(2): 71-86.
- [23] García-Martínez R, Flores-Tovar H. Computer modeling of oil spill trajectories with a high accuracy method[J]. Spill Science & Technology Bulletin, 1999, 5(5-6): 323-330.
- [24] Yin L, Zhang M, Zhang Y, et al. The long-term prediction of the oil-contaminated water from the Sanchi collision in the East China Sea[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2018, 37(3): 69-72.
- [25] Mariano A J, Kourafalou V H, Srinivasan A, et al. On the modeling of the 2010 Gulf of Mexico oil spill[J]. Dynamics of Atmospheres and Oceans, 2011, 52(1-2): 322-340.
- [26] 雷晓凡. 某钻井平台溢油事故对周围海域威胁的预警研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010.
Lei Xiaofan. An early warning Study on the threat of oil spill accident to the surrounding sea field in a drilling platform[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2010.
- [27] McCay D P F. Oil spill impact modeling: Development and validation[J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2004, 23(10): 2441-2456.
- [28] 黄娟, 曹丛华, 赵鹏, 等. 渤海溢油三维漂移数值模拟研究[J]. 海洋科学, 2015, 39(2): 110-117.
Huang Juan, Cao Conghua, Zhao Peng, et al. Development and application of a three-dimensional oil spill model for the Bohai sea[J]. Marine Science, 2015, 39(2): 110-117.
- [29] 张洪芹. 海上危险化学品物质扩散模拟研究的进展[J]. 海洋湖沼通报, 1990, 3: 76-79.

- Zhang Hongqin. Progress in modeling of the transport of hazardous chemical spill at sea[J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 1990, 3: 76-79.
- [30] Leendertse JJ, Gritton E C, Liu S. Water-quality simulation model for well-mixed estuaries and coastal seas[M]. Santa Monica, CA: The rand Corporation, 1970.
- [31] 陈时俊, 孙文心, 王化桐. 胶州湾环流和污染扩散的数值模拟——II. 污染浓度的计算[J]. 中国海洋大学学报, 1982, 4: 1-12.
Chen Shijun, Sun Wenxin, Wang Huatong. Numerical modeling of the circulation and the pollutant dispersion in Jiaozhou bay II. Computation of pollutant dispersion[J]. Journal of Ocean University of China, 1982, 4: 1-12.
- [32] 王泽良, 王日新, 陶建华. 渤海湾流场以及污染物分布的数值模拟研究[J]. 海洋与湖沼, 1999, 2: 224-230.
Wang Zeliang, Wang Rixin, Tao Jianhua. Numerical simulation of tidal current and pollutant distribution on Bohai bay[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 1999, 2: 224-230.
- [33] Guo W, Wu G, Xu T, et al. Numerical modelling of temporal and spatial patterns of petroleum hydrocarbons concentration in the Bohai Sea[J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 127: 251-263.
- [34] 施益强, 陈崇成, 王钦敏. 基于 GIS 的湄洲湾易溶液体化学品污染扩散数值模拟[J]. 海洋环境科学, 2014, 33(2): 198-202.
Shi Yiqiang, Chen Chongcheng, Wang Qinmin. Numerical simulation of soluble liquid chemical pollutant dispersion in Meizhou bay based on GIS[J]. Marine Environmental Science, 2014, 33(2): 198-202.
- [35] Chao X, Zhu T, Hammouri M, et al. Numerical simulation of chemical spills using CCHE2D model and chemical property database[J]. American Society of Civil Engineers, 2009, 342: 3136-3148.
- [36] Jia Y, Sam S, Wang Y, Xu Y. Validation and application of a 2D model to channels with complex geometry[J]. International Journal of Computational Engineering Science, 2002, 3(1): 57-72.
- [37] 于海亮. 基于 POM 模型的海上液体化学品溢漏的三维污染扩散预测[D]. 大连: 大连海事大学, 2007.
Yu Hailiang. The dimensional pollutant diffusion forecast of liquid chemicals at sea based on POM[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2007.
- [38] Sommeijer B P, Kok J. Implementation and performance of the time integration of a 3D numerical transport model[J]. International Journal for Numerical Methods in Fluids, 2010, 21(4): 349-367.
- [39] Whittier N, McCay D F, Ward M. Evaluation of chemical spill consequences using modeling[C]//International Oil Spill Conference. 2005: 421-426.
- [40] McCay D P F. Chemical spill model (CHEMMAP) for forecasts/hindcasts and environmental risk assessment[C]//Proceedings of the 24th Arctic and Marine Oil spill (AMOP) Technical Seminar, 2001: 825-846.
- [41] McCay D P F, Isaji T. Evaluation of the consequences of chemical spills using modeling: chemicals used in deepwater oil and gas operations[J]. Environmental Modelling & Software, 2004, 19(7-8): 629-644.
- [42] McCay D P F, Whittier N, Ward M, et al. Spill hazard evaluation for chemicals shipped in bulk using modeling[J]. Environmental Modelling & Software, 2006, 21(2): 156-169.
- [43] Cornwell J B, Pfenning D B. Comparison of thorney island data with heavy gas dispersion models[J]. Journal of Hazardous Materials, 1987, 16(87): 315-337.
- [44] Mohan M, Siddiqui T A. Analysis of various schemes for the estimation of atmospheric stability classification[J]. Atmospheric Environment, 1998, 32(21): 3775-3781.
- [45] 孙莉, 赵颖, 曹飞, 等. 危险化学品泄漏扩散模型的研究现状分析与比较[J]. 中国安全科学学报, 2011, 21(1): 37-42.
Sun Li, Zhao Ying, Cai Fei, et al. Comparison and analysis on the research situation of release and dispersion models of hazardous chemicals at home and abroad[J]. China Safety Science Journal, 2011, 21(1): 37-42.
- [46] 丁信伟, 王淑兰. 可燃及毒性气体泄漏扩散研究综述[J]. 化学工业与工程, 1999, 16(2): 118-122.
Ding Xinwei, Wang Shulan. A review of studies on the discharging dispersion of flammable and toxic gases[J]. Chemical Industry and Engineering, 1999, 16(2): 118-122.
- [47] 王震. 水运化学品泄漏事故的蒸气扩散模拟[D]. 大连: 大连海事大学, 2001.
Wang Zhen. Simulation of the evaporation dispersion of chemical accidental spill in waterway transport[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2001.
- [48] Henderson-Sellers B. Gaussian plume model[M], Modeling of Plume Rise and Dispersion — The University of Salford Model: U.S.P.R. Berlin Heidelberg: Springer, 1987: 93-97.
- [49] Gronwald F, Chang S Y. Evaluation of the Precision and Accuracy of Multiple Air Dispersion Models[J]. Journal of Atmospheric Pollution, 2018, 6(1): 1-11.
- [50] Chan S, Gresho P, Lee R, et al. Simulation of three-dimensional, time-dependent, incompressible flows by a finite element method[C]//5th Computational fluid dynamics conference. California: Lawrence Livermore National Lab, University of California, 1981.
- [51] Chan S T, Ermak D L, Morris L K. FEM3 model simulations of selected thorney island phase I trials[J]. Journal of Hazardous Materials, 1987, 16(87): 267-292.
- [52] Britter R E, Mcquaid J. Workbook on the dispersion of dense gases[R]. Cambridge: Department of engineering University of Cambridge, 1988: 129.
- [53] Li Y, Chen D, Cheng S, et al. An improved model for heavy gas dispersion using time-varying wind data: Mathematical basis, physical assumptions, and case

- studies[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2015, 36: 20-29.
- [54] Gavelli F, Bullister E, Kytömaa H. Application of CFD (Fluent) to LNG spills into geometrically complex environments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(1): 158-68.
- [55] Sun B, Utikar R P, Pareek V K, et al. Computational fluid dynamics analysis of liquefied natural gas dispersion for risk assessment strategies[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2013, 26(1): 117-128.
- [56] Giannissi S G, Venetsanos A G, Markatos N, et al. Numerical simulation of LNG dispersion under two-phase release conditions[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2013, 26(1): 245-254.
- [57] Ikealumba W C, Wu H. Effect of atmospheric and sea stability on liquefied natural gas (LNG) dispersion: Implications to Australian LNG marine transport[J]. *Fuel*, 2017, 197: 8-19.
- [58] 杨成坤. LNG 船舶瞬时泄漏扩散研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2006.
Yang Chengkun, Study on instantaneous release of LNG carrier[D]. Dalian: Maritime University, 2006.
- [59] 王海蓉, 马晓茜. LNG 重气连续点源泄漏扩散的数值模拟研究[J]. *天然气工业*, 2006, 26(9): 144-146.
Wang Hairong, Ma Xiaoqian. Study on numerical simulation of leakage and diffusion of continuous point source LNG heavy gas[J]. *Natural Gas Industry*, 2006, 26(9): 144-146.
- [60] Ohba R, Kouchi A, Hara T, et al. Validation of heavy and light gas dispersion models for the safety analysis of LNG tank[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2004, 17(5): 325-337.
- [61] Dabirian R, Mohan R, Shoham O, et al. Sand Transport in Slightly Upward Inclined Multiphase Flow[J]. *Journal of Energy Resources Technology*, 2018, 140(7): 072901.
- [62] Al-Ragum A, Monge-Ganuzas M, Amos C L, et al. An evaluation of the Rouse theory for sand transport in the Oka estuary, Spain[J]. *Continental Shelf Research*, 2014, 78: 39-50.
- [63] 杨晔, 曹博, 陈义学. 拉格朗日粒子模型在核事故应急中的开发与应用[J]. *原子能科学技术*, 2013, 47(z2): 712-716.
Yang Ye, Cao Bo, Chen Yixue. Development and application of lagrangian particle tracking method in emergency response nuclear accidents[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2013, 47(z2): 712-716.

Progress and perspective on numerical simulation of hazardous chemicals' drift-diffusion in the sea

CHEN Jun-tian^{1,2}, LI Shu-jiang^{1,2}, SUN Jun-chuan^{1,2}, WANG Xin-yi^{1,2}, LIAN Zhan^{1,2}, WANG Yong-gang^{1,2}

(1. First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao 266061, China; 2. Key Laboratory of Marine Science and Numerical Modeling, SOA, Qingdao 266061, China)

Received: Dec. 27, 2017

Key words: hazardous chemicals; drift-diffusion; numerical simulation

Abstract: In recent years, the accidents of hazardous chemicals' leakage in the sea became more frequent, which have seriously affected the marine ecological environment. However, the research on numerical simulation of marine hazardous chemicals' drift-diffusion is still in its infancy. According to the physical and chemical properties of hazardous chemicals and their diffusion behavior in the sea after leakage, the current common marine hazardous chemicals can be divided into four categories in this paper: sea-surface drift type, dissolved-diffusion type, suspend-transport type and volatilization type. On the basis of this classification, we summed up the domestic and international existing numerical models that applied to hazardous chemicals' drift-diffusion, which has certain guiding significance on hazardous chemicals' emergency disposal and the establishment of fast and refined prediction models of hazardous chemicals' drift-diffusion in the sea.

(本文编辑: 李晓燕)