

溢油处理剂的配制和性能

褚家成

(交通部科学研究院水运所)

溢油处理剂是消除海上油污染的一种化学药剂,其种类较多。目前各国使用较多的是乳化分散型,即将油膜乳化分散在离水面深度三米以内的水域中^[1],微小的油粒易被水中的溶解氧氧化,被微生物降解,从而加快了水体的自净速度。

乳化分散型油处理剂是由乳化剂、溶剂和少量添加剂组成。油处理剂的基本要求是对生物的毒性要低,对溢油的乳化能力要强,本身的生物分解性要好,应用范围尽可能广。初期这类油处理剂中的乳化剂较多地采用醚型非离子表面活性剂、酰胺型非离子表面活性剂以及阴离子表面活性剂,而溶剂大多采用芳烃含量较大的煤油等。它们的毒性都很大,对鱼的致死浓度在 30 ppm 以内,这样会带来二次污染。近几年,各国发展了低毒性或无毒性的油处理剂,所使用的乳化剂主要是毒性低的酯型非离子表面活性剂以及石蜡系统烷烃溶剂^[2]。

本文以聚氧乙烯油酸酯为例,探讨了油处理剂的配制方法,并讨论我们所配制的两种高效低毒油处理剂的有关性能。

一、油处理剂的配制

(一) 实验条件

1. 油种: 1000 秒燃料油, 20 号重柴油。
2. 表面活性剂: 不同聚合度的聚氧乙烯油酸酯。
3. 溶剂: 芳香烃含量小于 1% 的液体石蜡。

4. 油处理剂: 用 30% 表面活性剂和 70% 液体石蜡混合配制而成。

5. 油处理剂加油混合液: 试验油种 10 克加油处理剂 2 克, 充分搅拌均匀。

6. 人工海水: 含食盐 3.5% 的自来水。

7. 康氏振荡机: 振动频率 240 次/分, 振幅 40 毫米。

8. 72 型分光光度计。

9. 实验温度: 22—28℃。

(二) 乳化率的测定和计算

在两组 50 毫升分液漏斗中, 准确加入 49 毫升人工海水和 1.2 毫升油处理剂加油混合液(用 2 毫升注射器注入, 相当于 1.2 克)。分液漏斗在振荡机中振荡 5 分钟, 取下, 一组静置 30 秒钟, 另一组静置 10 分钟。静置后, 从分液漏斗下部取出 20 毫升乳化液, 放在新的 50 毫升的分液漏斗中, 加入 20 毫升氯仿和 0.5 毫升 6N 盐酸, 振动萃取后, 静置二小时, 氯仿萃取液通过装有无水硫酸钠的玻璃砂漏斗, 置于 10 毫升的容量瓶中。

根据不同油种, 选择不同的测定波长, (1000 秒燃料油的氯仿萃取液测定波长为 650 毫微米, 20 号重柴油为 480 毫微米), 测定其吸光度。在标准曲线上求得萃取液中的含油量, 由下式计算乳化率。

$$\begin{aligned} \text{乳化率} &= \frac{\text{乳化液中油分}}{\text{加入的油分}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{氯仿萃取液中的油分含量(毫克)}}{1.2 \times 1000 \times \frac{10}{12} \times \frac{20}{50.2} \text{(毫克)}} \times 100\% \end{aligned}$$

(三) 油处理剂的配制

不同油种,由于它们的结构不一,乳化它们需要具有不同 HLB 值(亲水亲油平衡值)的乳化剂。用不同环氧乙烷聚合度的聚氧乙烯油酸酯对 1000 秒燃料油和 20 号重柴油进行乳化率测定,其结果如图 1 所示。

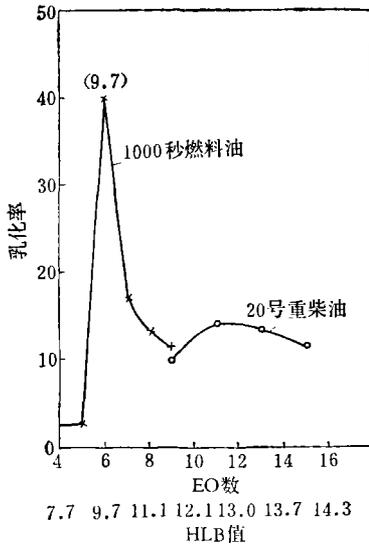


图 1 不同聚合度(EO 数)的聚氧乙烯油酸酯的乳化曲线(乳化后静置 10 分钟)

由图 1 可见,乳化 1000 秒燃料油和 20 号重柴油所要求的 HLB 值是不同的,前者为 9.7,后者在 12.5—13.5 之间。因此不能单一地选择一种聚合度的油酸酯作为油处理剂的乳化剂。

要选择一种使用范围广,适合于各种不同条件的油处理剂,就需要进行复配。

HLB 值具有相加性,将两个不同环氧乙烷聚合度(EO 数)的油酸酯按各种比例混合,就可得到不同 HLB 值的乳化剂^[3]。从图 1 可知,EO = 6 的油酸酯对 1000 秒燃料油的乳化最好,可选用 EO 数大于 6 与 EO 数小于 6 的两种油酸酯进行二元复配。

取 EO = 9 油酸酯分别与 EO = 3、EO = 4、EO = 5 的油酸酯进行复配,其结果如图 2 所示。

从图 2 可见,用不同聚合度的聚氧乙烯

表面活性剂复配,即使 HLB 值相同,但其乳化能力也是不同的。EO(4)与 EO(9)油酸酯复配乳化效果较好,并且乳化曲线峰较宽。因此 EO = 4 的油酸酯可选用。

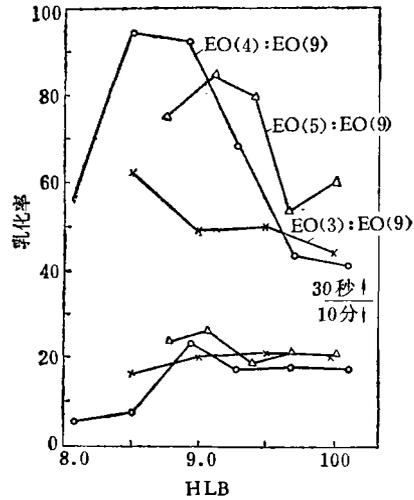


图 2 EO = 9 油酸酯与 EO = 3, EO = 4, EO = 5 油酸酯二元复配对 1000 秒燃料油的乳化曲线(上部为静置 30 秒,下部为静置 10 分钟)

取 EO = 4 油酸酯分别与 EO(7)、EO(11)、EO(13)油酸酯进行复配,对 1000 秒燃料油的乳化曲线如图 3 所示。

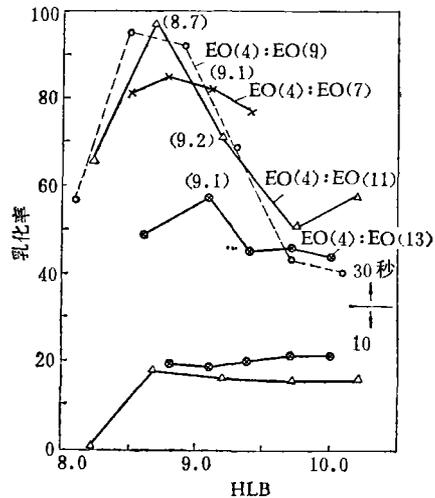


图 3 EO(4)油酸酯分别与 EO(7), EO(11), EO(13)油酸酯二元复配后对 1000 秒燃料油的乳化曲线(上部为静置 30 秒,下部为静置 10 分钟)

图 2、图 3 均说明对于 1000 秒燃料油,选用 EO(4)与 EO(9)或 EO(11)油酸酯复配,

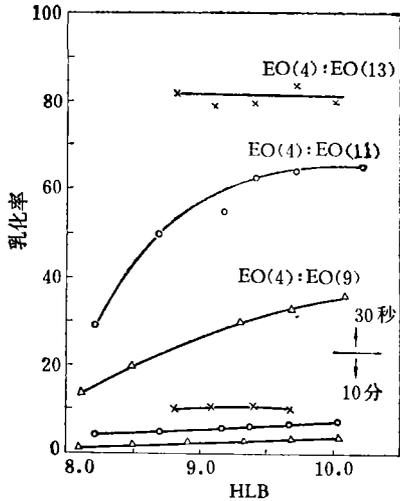


图4 EO(4)油酸酯分别与EO(9), EO(11), EO(13)油酸酯二元复配后对20号重柴油的乳化曲线(上部为静置30秒,下部为静置10分钟)

可以获得较好的乳化率。

取EO(4)油酸酯分别与EO(9)、EO(11)、EO(13)等油酸酯复配,复配后的处理剂对20号重柴油乳化率见图4。

从图2、3、4中看出,所配制的处理剂,其静置10分钟后的乳化率均在20%左右,可见二元复配的乳化稳定性是差的,为此需要进行三元复配。

从二元复配的试验中,可以见到EO(9)与EO(4)油酸酯复配后对1000秒燃料油的乳化率高,而对20号重柴油的乳化率偏低;而EO(4)与EO(13)复配,对20号重柴油有良好的乳化率,但对1000秒燃料油偏低,为此选择EO(11)与EO(4)油酸酯的二元复配作为三元复配的基础,也考虑EO(13)油酸酯参加三元复配。

根据图1、图3的结果,选取【EO(4):EO(11)】(HLB=8.7)的二元复配分别与EO(6), EO(7), 【EO(4):EO(7)】(HLB=9.1)等油酸酯复配,对1000秒燃料油的乳化效果见图5。

又取EO(6)分别与【EO(4):EO(11)】(HLB=9.2), 【EO(4):EO(13)】(HLB=9.1)油酸酯复配,结果见图6。

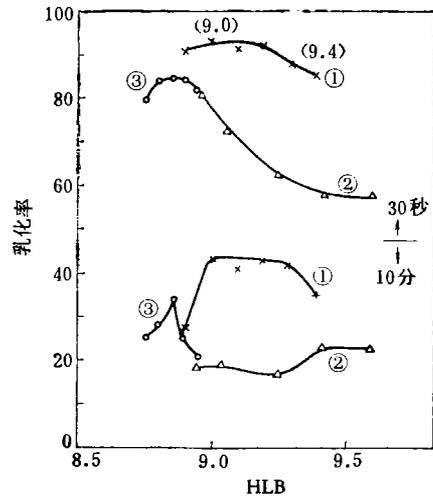


图5 对1000秒燃料油的乳化曲线(上部为静置30秒,下部为静置10分钟)
①【EO(4):EO(11)】(HLB=8.7)与EO(6)
②【EO(4):EO(11)】与EO(7)
③【EO(4):EO(11)】与【EO(4):EO(7)】(HLB=9.1)

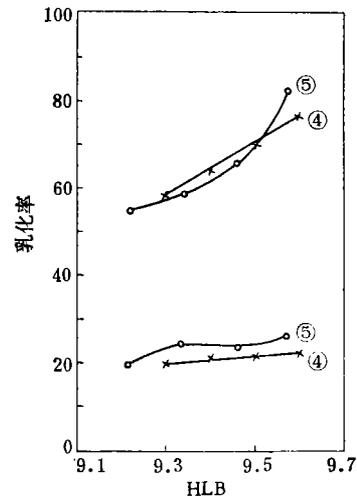


图6 对1000秒燃料油的乳化曲线(上部为静置30秒,下部为静置10分钟)
④EO(6)与【EO(4):EO(11)】(HLB=9.2)
⑤EO(6)与【EO(4):EO(13)】(HLB=9.1)

由图5,图6可以得出:

1. 并不是任何三元复配都可以获得满意的乳化效果,只有从单元或二元复配图中选出乳化率最高的配比如【EO(4):EO(11)】(HLB=8.7)与EO(6)或与【EO(4):EO(7)】(HLB=9.1)油酸酯进行复配,才能获得乳化率高,稳定性好,HLB值适应范围宽的三

元复配油处理剂。如果从单元,二元复配图中,只取一组乳率化高,而另一组乳化率低的进行复配,如图5中的②,图6中④,⑤均不能得到好的效果,稳定性也差。

2. 复配中,HLB值是一个很重要的参数,但不是唯一的决定性参数。即使采用相同组分的复配,如图5中的①和图6中的④,虽然都采用EO(4),EO(11),EO(6)油酸酯进行三元复配,但由于配比不一样,就是在同一HLB值范围内,乳化效果也不一样。

3. 比较图1,3,5中对1000秒燃料油的乳化曲线,可以看出,乳化它的最佳HLB值在图1中为9.7,图3中为8.7,图5①乳化曲线中为9.0—9.4之间,这说明了乳化同一油种的油处理剂,由于其复配的不同,最佳HLB值是不一致的。因为聚氧乙烯类非离子表面活性剂,其环氧乙烷聚合度实际上是一个分布曲线,在合成过程中,往往因合成条件的差异,其聚合度分布曲线也不完全一致,因而该种表面活性剂实际的HLB值与计算的HLB值就有差异。因此,为乳化某一油种,简单地根据计算的最佳HLB值来复配,难以得到良好的复配效果。

油处理剂的配制除了考虑HLB值外,还需选择合适的表面活性剂,应该考虑被乳化的油种与表面活性剂憎水基之间的亲合力,如果两者的亲合力不好,则表面活性剂会脱离乳化的油分离出来,一般两者结构愈近,其亲合力愈好。乳化石油之类的溢油,可选用带有碳链为14到18的脂肪族憎水基的表面活性剂。从表面活性剂本身低毒性和对油的乳化能力考虑,可选用非离子酯型表面活性剂,例聚氧乙烯脂肪酸酯,聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯,聚氧乙烯甘油脂肪酸酯等,其中作为憎水基团的脂肪酸包括油酸、棕榈酸、硬脂酸、亚麻酸、亚油酸等。

按上述复配方法,我们配制了两种表面活性剂的主要成为为不同聚合度的聚氧乙

烯脂肪酸酯和聚氧乙烯山梨糖醇酸酯所组成的1号和2号油处理剂。

二、油处理剂的性能

(一) 乳化率

油处理剂乳化油后静置不同时间的乳化率可表示其油处理剂对油的乳化能力和稳定性。采用上述乳化率测定方法,并参照日本油处理剂性能规定^[4],我们采用乳化后静置30秒钟的乳化率标准为60%,静置10分钟的乳化率标准为20%,前者数值越大,表示乳化能力强,后者数值越大,表示乳化稳定性越好。

1号和2号油处理剂对八种不同油种的乳化率如表1所示。

由表1可见,1号、2号油处理剂对多种油具有好的乳化率,应用范围较广,但对柴油、大庆原油的乳化率较差,这是因为复配时虽然考虑到应用范围尽可能大,但由于各种油的性能和结构不一样,不可能复配出能处理所有油种的万能处理剂,因此要有效地乳化这些油品,还需复配新的油处理剂。

(二) 对生物的毒性

对生物的毒性主要用急性毒性试验来评价,以半致死浓度即在规定时间内试验生物死亡一半的浓度或半致死时间,即在规定浓度下试验生物死亡一半的时间来表示。英国油处理剂的毒性分类如表2。

英国采用褐虾为试验生物,规定48小时半致死浓度在3300ppm以上,日本采用金鱼为试验生物,规定24小时半致死浓度为3000ppm以上。两国试验方法不完全相同。根据国外对油处理剂毒性试验对象和浓度的要求,我们选定金鱼为试验生物,规定24小时半致死浓度为3000ppm以上或在3000ppm浓度下,半致死时间为24小时以上。

试验条件: 水温 $22 \pm 1^\circ\text{C}$,试验鱼为健康的金鱼,体长3.2公分,平均体重1.5克,试验前驯养三天。结果列于表3。

表 1

乳化剂	油种		1000秒燃料油		伊朗原油		胜利原油		11° 机油		14# 机油		0# 柴油		20# 重柴油		大庆原油	
	乳化率(%)		30 秒	10 分	30 秒	10 分	30 秒	10 分	30 秒	10 分	30 秒	10 分	30 秒	10 分	30 秒	10 分	30 秒	10 分
	1 号	2 号																
1 号	85	40	80	55	77	30	75	35	85	50	70	0	70	4	30	3		
2 号	81	55	65	20	85	58	80	35	85	35	60	10	65	7	30	4		

表 2

100,000—10,000(ppm)	10,000—1,000(ppm)	1,000—100(ppm)	100—10(ppm)	10(ppm)
实质上无毒	微毒	中毒	有毒	剧毒

如表 3 所示, 1 号, 2 号油处理剂在 3000 ppm 浓度下的半致死时间大大超过 24 小时, 达到低毒性标准。

表 3

半致死时间 (小时)	油处理剂	
	1 号	2 号
油处理剂 浓度 ppm		
3000	60	57

(三) 生分解度

在日本的油处理剂规格中, 生分解度测定采用钴硫氢酸盐法^[5], 测得日本油处理剂 Neos AB 3000 的生分解度为 100^[6]。由于该法在实际测定中, 对 EO 数小于 6 的低聚氧乙烯基分析困难, 并且又缺乏对照标准样品, 因此采用与 Neos AB 3000 对比的方法测定微生物呼吸耗氧量来评价。

用库仑计连续测定 1 号、2 号, Neos AB 3000 (浓度均为 60 ppm) 的耗氧量, 如图 7 所

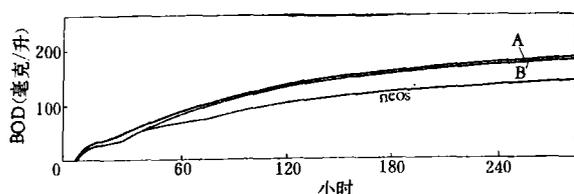


图 7 两种油处理剂生化过程中生物需氧量和积累变化情况

示。

从图 7 可见:

(1) 曲线初始没有平缓阶段, 即行上升, 说明对微生物的毒性不大, 容易分解。

(2) 从曲线斜率来看, 0—120 小时内斜率较大, 称为对数生长期, 油处理剂受到微生物的分解, 耗氧较大。120—240 小时内斜率降低, 说明分解速度减缓。240 小时后, 曲线平缓, 称为内呼吸期。从整个曲线看, 上升平缓, 从开始到内呼吸期延续时间较长, 说明总的生分解速度较慢, 但大量的油处理剂在 120 小时内均被生物分解。

(3) 从曲线形状看, 1 号、2 号油处理剂的生分解类似于 Neos AB 3000。

4. 闪点和粘度。

按石油产品试验方法^[7], 测定结果列于表 4。

表 4

油处理剂	1 号	2 号
闪点℃	72	72
粘度(厘沲) 30℃	3.68	4.38

闪点与所用的液体石蜡溶剂有关, 本试验所用的液体石蜡馏程是 80℃—240℃, 闪点 72℃, 要提高油处理剂的闪点, 可用高馏程、高闪点的液体石蜡作溶剂。

(转入第 47 页)

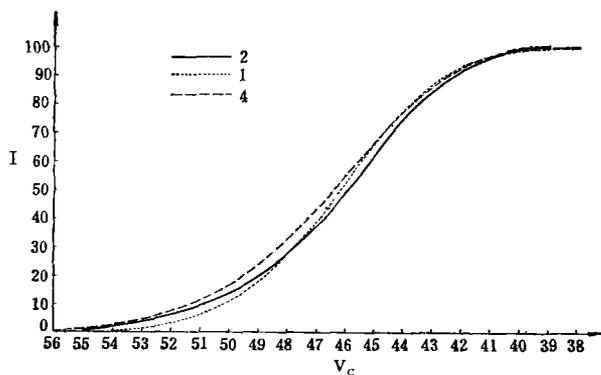


图5 磺化聚砜重量积分分布曲线
1 外加水 0.000%, 2 外加水 0.014%,
4 外加水 0.042%

聚砜的比浓粘度和 GPC 主要参数的影响,各样品的重量积分分布曲线示于图 5。

表7 溶剂中含水量对磺化聚砜比浓粘度和分子量分布的影响

序号	外加水量 %	比浓粘度	GPC 结果		
			峰体积 (杯)*	峰宽 (杯)*	峰高(%)
1	0.00	46.8	45.05	12.00	17.05
2	0.014	45.1	45.05	12.10	16.30
3	0.028	39.9	--	--	--
4	0.042	39.6	45.55	13.50	14.95

* 每杯为 2.1 毫升

结 论

根据以上分析,我们可以得出如下结论:

1. 氯磺酸用量不仅影响磺化聚砜的交换容量,而且影响产物的比浓粘度。因此采用氯磺酸/聚砜单元要在 1:1 以下为好,而反应温度不宜超过室温,继续反应时间不宜超过

1.5 小时。

2. 溶剂中水份对磺化聚砜交换容量影响很大,而且会使磺化聚砜比浓粘度降低,所以在磺化反应中必须严格控制溶剂中水含量和反应系统的干燥,这是得到可重现的、较好的磺化聚砜的关键。

3. 对于交换容量小于 0.90 的磺化聚砜,采用 NaOH 溶液中和转型、蒸出溶剂的“溶液转型”较好。优点是溶剂易于回收,操作简便,试剂消耗少,得到的产品也较好。对于交换容量大于 0.90 的磺化聚砜,则采用甲醇钠中和、异丙醇洗、水洗的“溶液转型”法较好。

致 谢

在本研究中,比浓粘度测定得到中国科学院化学所施良和副研究员指导。溶剂中水含量是中国科学院化学所四室测定的。磺化聚砜分子量分布测定得到浙江大学高分子化学专业教研组大力支持和帮助,致以感谢。

参 考 文 献

- [1] Graefe, A. F. *et al.*, U. S. Pat. 3,875,096 (1975); C A 83, 44264g (1975).
- [2] Graefe, A. F. *et al.*, PB-223,008 (1973).
- [3] Brouss, C. L. *et al.*, *Desalination*, 18, 2, 137—53(1976).
- [4] Noshay, A. and Rdbeson, L. M., *J. Appl Polym. Sci.*, 20, 1885—1903(1976).
- [5] 钱人元等,高聚物的分子量测定,科学出版社,25—44页,1965年。
- [6] Masaki Kata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 322(1960).
- [7] Fisher, S. and Kuning, R., *Anal. Chem.* 27, 1191(1955).

(上接第 66 页)

参 考 文 献

- [1] 坪井薰, *Ocean Age* 5 (9), 61 (1973).
- [2] 近藤、村上、木田,大阪工業試験季報 21(3), (1970)
- [3] 小田、寺村共著,界面活性剤の合成と应用,492 楨書店昭和 31 年。

- [4] 昭和 49 年,日本運輸省令第 29 号。
- [5] 浅原、關口,油化学, 21(1), 33(1972).
- [6] 昭和 49 年,海上保安試験研究センター検査証明番号第十六号 NeoSAB 3000.
- [7] 石油产品試驗方法,页 44、61,技术标准出版社,北京 1972 年版。