

海上溢油凝油剂的化学组成、结构与凝油性能*

THE CHEMICAL COMPOSITIONS AND STRUCTURES AND THEIR COAGULATIONS OF SPILLED OIL GELLING AGENTS AT SEA

孙云明 陈国华

(青岛海洋大学化学化工学院 266003)

按凝油剂的组成结构及其与油的作用特点,本文将海上溢油凝油剂划分为5类:(1)氢键键合类凝油剂;(2)化学键键合类凝油剂;(3)吸油高聚物类凝油剂;(4)长链酯或蜡类凝油剂;(5)无机盐类凝油剂。文中进一步讨论了凝油剂的化学组成结构与凝油性能的关系,并定性地讨论了凝油剂的界面性质。

1 海上溢油凝油剂的化学组成结构与凝油性能

1.1 氢键键合类凝油剂

氢键键合类凝油剂是一类主要通过分子间形成氢键而将溢油包胶起来的凝油剂,通常是多羟基或多氨基的大分子化合物,如蛋白质、多糖及其衍生物和一些含羟基或氨基的聚合物,如聚醇或聚氨酯等。

1.1.1 含油醇基的凝油剂

以烃基R-作亲油基团,HO-为凝油基团的凝油剂称为含油醇基的凝油剂。其特点是分子中含有多羟基,并通过羟基之间形成氢键而增强凝油块之间的相互作用,产生凝油性能。目前合成的含油醇基的凝油剂有山梨糖醇系凝油剂、聚醇系凝油剂和淀粉凝油剂等。

新日本理化公司1974年用山梨糖醇及其衍生物制备凝油剂——二苄叉山梨糖醇凝油剂。该产品对汽油、甲苯、二甲苯及重油均有胶凝作用。结构式如图1(a)所示。为了提高凝油剂对乳化油及薄膜油的胶凝性能,日本EC化学公司1982年生产的改良产品——EC-TREAT,即苄叉对羟基苄叉山梨糖醇凝油剂。该产品溶于油醇和N-甲基吡咯烷酮的混合溶剂。当用量为溢油的20%时,油凝胶抗压强度为75 000 Pa。由于该凝油剂中含十八碳烯醇,对海面溢油可先集后胶,且对轻质油及薄膜油均有效。结构式如图1(b)所示。

Winbler 将粉末状的聚乙二醇或沥青与磨碎的废

弃汽车轮胎混合,撒于溢油上,搅拌后使油变成橡胶化的纤维状沥青物。

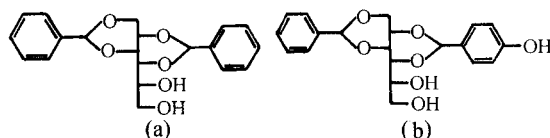


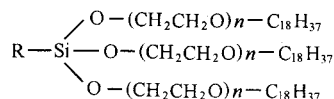
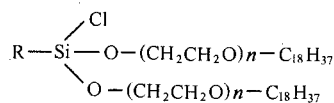
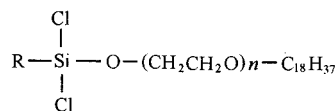
图1 山梨糖醇凝油剂

(a) 1,3,2,4-二苄叉山梨糖醇

(b) 1,3-苄叉-2,4-(对羟基)苄叉山梨糖醇

摩尔取代度0.66的羟丙基或羟乙基淀粉,或摩尔取代度2~8的纤维素用醋酸或者月桂酸酯化至取代度1.2~3,被推荐为有机液体(包括喷气式发动机燃料)的胶凝剂^[8]。

烷基三卤硅烷与一定比例的长链醇、羧酸或聚氧乙烯表面活性剂等适当的溶剂中(例如戊烷、己烷或石油醚)反应,而制成化合物的结构式如下:



当上述化合物与水面溢油接触后,迅速形成硅羟

* 国家自然科学基金资助项目 49676301 号及国家“九五”攻关资助项目 96-A12-08-06 号。

收稿日期:1998-08-17;修回日期:1998-10-27

基而增强了凝油剂对油的包胶作用,且油块不易破碎,易于机械回收^[9]。

1.1.2 含油氨基的凝油剂

这类凝油剂都含有氨基及亲油基团。氨基往往不是游离的 $-NH_2$,常组成酰胺基等存在于大分子链节内,如蛋白质的肽键上。这类凝油剂有蛋白质类、氨基酸类。蛋白质类凝油剂一般是通过蛋白质羧甲基化,用多价金属离子沉淀,以降低其水溶性,再引入亲油性较大的长链羧基或直接加入合成胶乳以提高其凝油性能的方法合成。

目前制备的蛋白质类凝油剂有:(1)酵母蛋白凝油剂,1980年安部桂司等合成,胶凝B型燃料油形成的凝胶块的粘度高达 $122\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。使用时必须有水存在。(2)石油蛋白凝油剂^[4]。在石油中培养酵母,从石油酵母中经冻融、稀酸热水解和煮沸抽取的水溶性石油蛋白也可用作凝油剂。分子量比氨基酸类凝油剂大,比酵母蛋白凝油剂小,用量为溢油重量的 $0.5\%\sim 5\%$ 。(3)大豆蛋白凝油剂。由陈国华教授等研制的一种凝油剂,用量为溢油的 $20\%\sim 70\%$,凝胶粘度可达 $220\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。大豆蛋白凝油剂适用的油品较广,对轻质油及重质油均有胶凝作用,这是因为大豆蛋白凝油剂中不仅含有蛋白质,还含有一定量的碳水化合物及脂肪烃的长链等。

氨基酸类凝油剂有日本味之素公司研制的N-月桂酰谷氨酸- α,β -二丁基酰胺。市售为 9% 的水溶液,淡黄色,比重 $0.87\text{ g/cm}^3(10^\circ\text{C})$,凝固点 0°C 以下。使用时,必须喷水搅拌,用量 40% 。胶油块抗压强度可达 $10\,300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。它只胶化与水共存的油而不胶化纯油。大连理工大学的李忠义也合成了这种凝油剂^[1]。

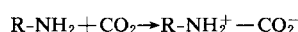
1.1.3 聚氨酯凝油剂

除吸油材料外,日本于1976年曾报道聚氨酯凝油剂,其水解型的氨酯(含自由的异氰酸酯)和亲油性的三氯乙烷(含水)加入到油中,油迅速凝固而除去溢油。油块强度为 $169\,000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

1.2 化学键键合类凝油剂

1.2.1 配位键键合凝油剂

配位键键合凝油剂的一个代表是1976年Banister研制的碳酰胺类凝油剂Armeen Carmamide(商品名:胺-D)。使用时,先在溢油上撒布长链胺(如十二烷胺、十四烷胺和十六烷胺等)的甲醇溶液,然后和通入的二氧化碳反应,生成氨基甲酸盐使溢油胶化。反应式为:



脱氢枞胺的 30% 乙醇溶液或乙醇与苯甲醇各占 15% 的混合溶液喷洒到溢油上,喷洒量为溢油量的 10% ,再用二氧化碳处理则形成凝油胶块。

1.2.2 离子键键合凝油剂

羧酸盐类凝油剂由于其水不稳定性,因此,很难用于水面溢油的处理。但如果改变其亲水性,也可用于溢油处理。如高级脂肪酸改性的多氧代铝酸盐即可作为溢油凝油剂^[2]。

醇与金属形成的金属有机化合物,如 $M(OR)_3$ 与 $M'OR'$ 形成的复合物(其中M为铝、铁等三价金属; M' 为碱金属锂、钠等; R,R' 为长链烃基)。这种凝油剂不但能胶凝水面溢油,还可用于溢油刚开始时的堵漏。分子间强的化学键使其凝油性能很好。

含 $10\%\sim 25\%$ 亲油基团 $C_nH_{2n+1}(n=12\sim 18)$ 的可共聚的单体与含 $10\%\sim 60\%$ 羧基的丙烯酸或其他可聚合的水溶性单体共聚,并添加多价金属盐(如铝、钙等)而制成的一种凝油剂,具有很好的凝油性能。据报道,该凝油剂可除去废水中的COD^[6]。

另一种羧酸酯凝油剂是1970年Amerace-ESNA公司开发的产品Strichite,其成分为羊毛脂肪酸、癸酸、石油磺酸酯和石灰等。比重 $0.84\text{ kg/m}^3(20^\circ\text{C})$,粘度 $55\text{ mPa}\cdot\text{s}(20^\circ\text{C})$,易溶于烃类,使用量为溢油的 $1/3\sim 1/2$ 。使用时将产品撒于油层上,需用压力水进行搅拌。Yosemite公司1974年生产的含流体金属皂、熔蜡和羊毛酯的凝油剂。它与溢油形成油包水乳状液,粘度很高,易于回收。

1.2.3 聚合物交联凝油剂

聚合物与交联剂混合而使溢油胶凝的凝油剂称为聚合物交联凝油剂。

1978年,德国为了从海水中除油,用易被石油降解同化的含N,P的化合物,如卵酸酯、磷脂、己内酰胺、酰胺衍生物等与尿素进行交联而产生凝油剂。如大豆卵酸酯和尿素交联而得凝油剂^[11]。

英国石油有限公司用聚合物与交联剂制备了一系列凝油剂^[10],对轻质油、重油及奶油冻均有胶化作用,适用于河流、沙滩、土壤和海上溢油的处理,并可用于堵塞溢油。该系列凝油剂包括两种组分:一种是液体聚合物(或高聚物的溶液),含功能基团;另一种是交联剂,含补足功能基团。功能基团和补足功能基团可能是:羧酸、酰氯、酸酐、胺、醇基。合适的聚合物有线性单烯烃如乙烯、丙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯(含足够的长链以与油相溶),取代苯乙烯如特丁基苯乙烯等。功能化的天然聚合物也可被利用,例如亚麻油、大豆油和天然橡胶。最好的聚合物是马来酰化的

聚丁烯、聚异戊二烯、EPDM 橡胶或天然橡胶。合适的交联剂是含双或多官能团的化合物(含氨基或羟基),可能是羧酸胺如原甲胺、多烯聚胺,胺醇、多元醇等。

1.3 吸油高聚物凝油剂

长链的亲油基团与油具有大的亲和力,共聚物通过吸油而将油胶凝,形成胶凝薄片,即使在大的风浪中也不碎裂。如功能化的苯乙烯-丁烯嵌段共聚物,具 $(A-B)_n$ 和 $B-(A-B)_{n-1}$ 的组成形式。式中 $n=2\sim10$,A为苯乙烯链节,B为1,3-丁二烯或异丁烯链节。

美国 Strickman 工业公司 1975 年开发的 Spill Away 凝油剂也属于此类。它为白色颗粒物,用量为溢油的 $1/20\sim1/10$,无毒无害,吸油后膨胀的凝油块经压榨或洗涤回收,可反复使用。成分未公开,但可能是降冰片烯之类的物质。

1.4 长链蜡或酯类凝油剂

这类凝油剂在一般温度下既无吸油性,又无凝油性能,但熔融或分散状态的凝油剂与溢油混合后,随温度的降低或溶剂的挥发而凝固,从而将溢油包胶起来。将 $C_{10\sim22}$ 的不饱和脂肪酸的聚氧乙烯单酯(30%~70%)添加到 $C_{8\sim22}$ 的饱和脂肪酸的聚氧乙烯单酯中,最好再加入0.5%~3%的氧化乙烯-丙烯嵌段高聚物而制成凝油剂,从而使溢油胶凝^[5]。

菲利浦石油公司 1972 年将溢油区浮在水面上的油温度提高 $10\sim27\text{ }^{\circ}\text{C}$,然后将蜡掺合进油层中,使之形成硬壳状的熔融团块,防止溢油扩散。Texaco Inc. 公司使用分散态或熔融状态的沥青或蜡与沥青的混合物来胶凝水面溢油,使之成为飘浮的半固体团块。

所用的蜡一般为低熔点,如正构烷烃、天然的地蜡、巴西棕蜡、 $C_{12\sim15}$ 醇或酯或酸等。

1.5 无机盐类凝油剂

粒径为 $1\sim100\text{ }\mu\text{m}$ 的无水 CaSO_4 粉末撒在溢油上,可吸收10个碳以上的液态烃,如润滑油、矿物油及原油等,并瞬间形成坚固的块状物。许多多孔性的无机粉末用有机物浸渍,烘干而产生凝油性能。例如氧化钙、硅藻土、硅胶、沸石等。例如,将氧化钙用表面活性剂(LAS)及丁苯胶乳和有机硅处理而制得的凝油剂,可胶凝其自身质量3~4倍的油^[3]。

2 各类凝油剂凝油性能的比较

靠化学键键合的凝油剂凝油性能最强。这类凝油剂形成的凝胶块无弹性,在用量足够的情况下,由于与油形成化学键键合的空间网状结构,因此凝胶强度很大。例如聚合物交联凝油剂、羧酸盐凝油剂、胺-

D 凝油剂和无机盐凝油剂等。在凝油剂成分与油分散的情况下,这类凝油剂的凝油能力也较大,用量较少(一般小于10%)。

靠氢键键合的凝油剂凝油性能比靠化学键键合的凝油剂凝油性能要小,形成的凝油块具有一定的弹性和可测定的粘度,并含有一定数量的水。这增强了凝胶中油分子之间的密堆积和凝油剂之间的作用力(氢键),但也对凝胶的后处理增添了麻烦。若凝油剂为固体,由于在油中的分散受限,所以凝油能力也较小,用量较大(一般大于20%)。在无水体系中,又无形成其他分子间强键的情况下,这类凝油剂将无凝油性能,而只存在对油有限的物理吸附作用。

吸油高聚物凝油剂及长链蜡或酯类凝油剂形成的凝胶强度最低,且不稳定,受温度和压力等因素的影响较大。但由于长链烃的存在,使这类凝油剂的凝油能力较强。这类凝油剂凝油过程为可逆的,因此凝油剂可反复使用。

3 凝油剂的结构特征与表面性质

从上述的讨论可以看出,凝油剂一般具有如下的结构特性:(1)亲油性(常含亲油基团);(2)凝油性(常含功能基团或凝油基团,如羟基或羧基等);(3)疏水性能(不溶于水)。

凝油剂具有使油-水分离,增大油水界面张力的作用,因此凝油剂不属于表面活性剂,其作用与乳化分散剂(又称消油剂)相反。凝油剂是将溢油胶凝成固体或半固体块状而浮于水面,因此又与溢油沉降剂的作用相反。凝油剂虽然能将溢油胶凝,但未必能将分散于水中的油集聚起来,即对乳化油不一定有破乳作用,所以凝油剂与破乳剂又有本质的区别。集油剂能够将扩散开的油集聚起来,但不能使之胶凝,而凝油剂则能使油凝结,且往往具有集油性能。因此,凝油剂与集油剂又不同。

当凝油剂的亲油性大于亲水性时,凝油块具有油包水的结构。随着凝油剂的亲水性增大,凝胶块的含水量将增大。当凝油剂的亲水性大于亲油性时,胶凝体系可能形成稳定的“巧克力奶油冻”。如果凝油剂的亲水性再大时,凝油剂将失去凝油作用,甚至在亲水性与亲油性处于平衡时,成为溢油分散剂(或乳化剂、消油剂)。

如果要用蛋白质、氨基酸、淀粉或糖等亲水性大的物质为原料合成凝油剂,要解决的一个首要问题则是必须降低其亲水性或水溶性,常用的方法有除水、酯(或盐)化、醚化等,这在蛋白质、氨基酸、多糖和羧

酸盐凝油剂合成中已被广泛采用。这也是凝油剂中为什么不能有 Na^+ , K^+ 等离子, 而能与上述物质形成不溶性沉淀的多价金属离子都是可选对象的原因。由于带支链的有机酸的取代产物的亲水性低于直链的, 因此通过酯化或醚化作用调节亲油亲水性能来合成凝油剂时, 应尽量选用带支链的羧基或不同长度的混合羧基。

凝油剂既应具有足够低的亲水性, 又必须具有极性或足够的分子间作用力, 否则将不能凝油。油要胶凝, 凝油剂之间或凝油剂与被胶凝的油之间必定能产生强的分子间作用力。这时, 凝油剂与油迅速形成强度较大的凝油块而飘浮在水面上, 起到凝油效果。如果凝油剂的亲水性较大, 或具有水溶性, 凝油剂将不能有效地包胶油, 且往往使水体浑浊。如果凝油剂的用量较大, 凝油剂的比重又大于水的比重, 凝油块将沉于水底, 凝油体系不稳定, 油总有脱包现象发生而上升到水面。这也是溢油沉降剂为什么不如凝油剂应用前景广阔的一个原因。如果凝油剂与油之间的分子间作用力为较弱的范德华作用力, 那么, 油中的极性基团或者具有长链, 或者具有足够的浓度, 才能产生足够的凝胶强度。这也是非极性长链蜡或高聚物具有凝油性能的原因。

凝油剂的链应较长, 但又不能过长。许多凝油剂由于凝油基团的链较短(如氨基酸类和羧酸盐类), 或者在油中不能均匀分布(如许多高分子固体凝油剂)而用量较大, 凝油能力较低。

可见, 为了提高凝油剂在水面上的分散能力, 减少用量, 液体凝油剂或可制成溶液的固体凝油剂是凝油剂研究中的有潜力的方向。

参考文献

- 1 李忠义. 大连理工大学学报, 1996, **38**(1): 120~122
- 2 谢 凯等. 石油化工, 1995, **24**(8): 561~563
- 3 姚志钢等. 邵阳高专学报, 1995, **8**(3): 240~242
- 4 安部桂司. 石油たん白を用いる流出油処理方法. 公开特許公报, 特开昭 50 40 485, 1975.
- 5 渡部信行、佐藤哲也等. 流出油処理剤組成物, 公开特許公报, 昭 52 101 679, 1977
- 6 Fukumori, Rokuro. Removing oils from waste waters by flocculation with polymers, Japan Kokai. 74 32 469, 1974
- 7 Kenneth Ian Wyllie, Lymington, *et al.*. Method of cleaning or collecting oil from the surface of an area of water, U. S. Patent. 3 265 616, 1966
- 8 M. C. Stubits, J. Teng, *et al.*. U. S. Patent. 3 824 085, 1974
- 9 Emilen, P., Robert. S.. Silicone based polymers as spill treating agent, PCT INT PATENT APPL. WO 94/ 20 421, 1994
- 10 Robert, G. F.. Cross-linked polymer compositions and production thereof, Eur. Pat. Appl. EP 0 023 084, 1981
- 11 Olivieri, R. M. R., Robertiello A. *et al.*. Verfahren zur reinigung von subwasser und salzwasser von rohol, erdölprodukten und ihren derivaten, DE 27 39 428, 1978