

73-79

消油剂及其应用问题

苏 君 夫

P 734.21

(国家海洋环境监测中心, 大连 116023)

摘要 消油剂是处理海面溢油的一种重要材料。本文综述了消油剂的研究发展过程, 以及今后消油剂产品的开发方向和应注意的问题; 论述了影响消油剂使用效果的各因素, 并扼要概述了消油剂的使用范围和方法。

关键词 溢油 分散剂 产品开发 使用范围

溢油 分散剂 产品开发 使用范围 应用, 海洋

消油剂的主要功能可使溢油乳化分散于表层海水中, 经稀释扩散, 加速油在海洋环境中的自然净化过程。近些年发现, 消油剂有抑制溢油形成油包水乳状液(即“巧克力奶油冻”)的作用^[1, 2], 以及可减小溢油对固体表面的粘附能力, 对保护海洋底质、礁滩、岸带和海洋生物有重要的作用, 从而引起人们的普遍重视。

一、消油剂产品

溢油乳化分散于海水中生成的水包油乳化液(O/W), 内相油的粒径在0.1~5 μ m之间, 系乳状液和分散体的混和物, 是热力学非稳定体系。消油剂为水溶性表面活性剂, 其作用是降低水的表面张力, 从而促使生成O/W, 并增加体系的稳定性^[3]。

消油剂的应用迄今只有24年的历史, 从1967年Torrey Canyon事故时的第一代产品已发展到第三代产品。活性剂由阴离子而发展至聚氧乙烯型非离子, 非离子中又由醚型改换成酯型; 溶剂由含大量低分子芳烃而演变成液态石蜡; 现代某些产品则用聚乙二醇为溶剂, 同时消油剂产品也由溶剂型(普通型)而发展至浓缩型。这一发展过程除了努力提高产品的乳化能力外, 降低产品的毒性是个重要追求目标, 同时也注意到产品的生物可降解性。这是因为, 从1967年第一次应用消油剂(应称为洗净剂)产品的同时, 给该海域海洋生态造成了空前的灾难, 而现代优良产品的毒性仅是那时的千分之一, 有的产品其成分与家庭用洗洁精极相似, 甚至可以说是“无毒的”。

现在消油剂产品的发展方向是: (1) 配方及复配技术——为提高产品的品质除选择品质优良的亲油基团外, 十分重视配方及复配技术。将不同的活性剂配比成一种复合活性剂, 可达到一致的协同效应。复配技术是将几种不同聚氧乙烯调聚度的活性剂混合起来使用, 可提高乳化效应和增加对不同油乳化的适应性。这种复配技术运用得当, 还可以减小对水生生物的毒性和调节胶束浓度^[4]。通常聚氧乙烯大约在400~600氧单位之间。(2) 溶剂——溶剂的作用

收稿日期: 1991年4月26日; 收修改稿日期: 1991年8月21日。

是与溢油互溶,降低溢油粘度、并在使用条件下将活性剂带入溢油中,使溢油油块破碎,减少海水与油界面的摩擦阻力,从而促进油向海水中分散。所以名牌产品对溶剂的性能要求是严格的,其条件是与油相溶,不溶于水,闪点高($>75^{\circ}\text{C}$),粘度低,不含或含极少芳烃($\leq 3\%$)。研究的结论是,符合这些条件的相对低廉溶剂唯有切割一定馏分的液态石蜡^[4, 5]。第三代产品的聚乙二醇溶剂,要求有一定分子量分布,且从毒性考虑。普通型含活性剂10%~40%,浓缩型含60%~70%,用时掺5~6倍体积的海水后喷洒。其优点是减少产品运费,节约石蜡烃,而施用方法有一定要求。飞机喷洒实验证明,这种溶剂比烃类溶剂效果好,我国也有浓缩型消油剂(ID86)问世。(3)添加剂——为了提高产品质量,除上述主活性剂外,有的产品还加有各种添加剂。如稳定剂(链烷基醇胺等),便于产品长期保存而不分层等;增溶剂(如甘油醚等),以提高溶剂对活性剂的溶解能力;营养剂(如含有N、P营养成分的亲水集团活性剂),以加速O/W中油的菌解。值得一提的是,国外经销的产品中品质低劣者并非个别,有的毒性大,有的产品不稳定,有的乳化率达不到要求。80年代日本有关部门的检验结果表明,市售产品中乳化率及乳化稳定性达标者仅占半数。(4)发展新品种——①低温消油剂:鉴于寒带海域石油勘探,开采及运输日益频繁、开发适于低水温环境的消油剂产品引起人们广泛注意。现有的消油剂产品在低于 15°C 海水中应用效果较差,在低于 5°C 水中几乎都不能应用。近年来美国、英国、加拿大和日本等国都成立了专门机构,研究开发低温消油剂。对低温消油剂的配方、评价和应用实验等也取得了某些成果。据报道,采用Mackay方法测定对Lagomidio原油在 0°C 水中的乳化能力,某两种活性剂的配方取得令人满意的效果($E \geq 80\%$)。在该消油剂中活性剂A约含25%,活性剂B约含15%。在低水温下应用,烃类溶剂比非烃类溶剂效果好得多,但用煤油溶剂时,飞机喷洒溶剂损失大,且在气温低至 -20°C 时,会形成凝胶状物,不利寒带水域使用^[6]。美、加联合实验,在造波池中模拟极地温-盐条件,以200mm高的水波分散ASMB油,结果证明,新品种CRX-8比名牌产品Corexit9527要明显优越,同时明确在极地水环境中应用消油剂,不需太大的波能和风能^[7]。②微乳状液技术产品:微乳状液(O/W),油粒径在10~60nm之间,是热力学稳定体系,可“自发”乳化,形成时所需乳化剂量较大(活性剂大于10%)^[8]。已有报道,用微乳化技术改进消油剂技术^[3]。非离子活性剂的微乳化技术受多种因素影响,如体系温度、聚氧乙烯调聚度的均值及分布,胶束聚集数等。③减粘产品:这种产品虽不是消油剂,但能起类似消油剂的作用。Buist等人提出一个新概念,通常处理溢油需用1/20量的活性剂($HBL > 7$),但如用少量亲油活性剂($HBL < 7$)(0.1%)则在抑制油生成O/W的同时却因减少油的粘度而使油膜迅速破碎分解,其效果与消油剂相类似^[9]。此外也出现一种叫“Brands”的消油剂产品,它不仅能抑制W/O的产生,且对油的O/W乳化能力很强,用量只有油的1/5 000。

检验消油剂质量的指标中最主要的有两项:乳化率(包括乳化稳定性)以及产品的毒性。近些年来,国际上对这两个项目的检验方法研究取得了很多成果,但这个领域至今仍留有相当大的研究余地。主要问题在于,实验室测定的结果与海上实际应用效果的相关性问题。

二、影响消油剂使用效果的因素

影响消油剂的乳化率和乳化稳定性的因素除施用方法和气象水文条件外,还有许多其它

因素, 有关的应用基础研究报道很多, 简述如下。

1. 油的性质

轻质油不易被乳化, 即使乳化也极不稳定, 在没有火灾危险的情况下, 一般不用消油剂等化学药剂处理, 但也有成功的应用经验^[3, 18]。这种油在海上可很快蒸发、扩展成单分子膜, 而自行消除。经验证明, 海面浮油在轻质馏分被蒸发后, 往往较易被乳化。另一方面, 特性指数太大的原油很难被乳化; 如果是水上漂流的固体油块, 就根本不可能被乳化。油的粘度对乳化率的影响是复杂的, 一般说来, 粘度很小或极大的油都难于被乳化。Mackay的研究结果表明, 在粘度 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下范围, 粘度的影响会被其它因素所掩盖, 可能有几个乳化率极值出现, 当粘度大至明显的剪切阻力程度, 乳化率随粘度增加而急剧下降^[10, 11]。当油的粘度大于 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$, 在通常条件下, 就不必考虑应用消油剂。

另一个重要问题是, 有些原油的化学成分对乳化率的影响比粘度影响还大。此类原油由地下开采出来时, 含有油溶性活性剂, 有的油本身虽不含此类物质, 在海上漂流过程经光氧化也会生成油溶性活性剂, 由于HLB值的加和性, 此活性剂会抵消消油剂的作用从而难于乳化溢油^[1, 2]。油中的环烷酸类成分也起类似作用, 并且还能使O/W变型。

2. 消油剂的作用

消油剂的使用量不足, 不能形成稳定的O/W, 用量过大, 又造成浪费。多数情况下油与消油剂之比为 $10:0.1\sim0.5$ 。Zitko等人用不同的消油剂和油在固定的风速、水温、盐度等条件下, 发现乳化率对消油剂与油的比值之间有近乎指数的关系^[12]。在实际应用时, 有的国家规定, 通过实验采取某一消油剂用量进行工作。如加拿大采用能将油乳化65%的消油剂与油的比值做为标准。

3. 油包水乳状液

海上溢油易生成W/O, 必要条件是含有油溶性活性剂。海上溢油一旦形成W/O, 由于粘度、体积增大数倍和具有稳定性, 对海洋环境构成极大危害。W/O在包水30%以内, 消油剂对它的乳化率有个极大值, 但包水量继续再增大, 乳化率便急剧下降, 包水50%以上的W/O, 消油剂对它几乎没有作用。反之在溢油初期及时使用消油剂, 就可以防止W/O的形成, 利用这个原理, 在用消油剂治理井喷事故方面提出了新方法, 此法可在易生成W/O油井的试油时应用^[13]。化学治理W/O的凝油剂技术近年也有新发展^[14]。

4. 海水的pH值

总的说, pH值增大对稳定O/W有利。深入考察, 海水的pH值增大对乳化率影响不是单调的。当海水pH值在 $1\sim10$ 之间对O/W起稳定作用, 在 $11\sim13$ 之间对O/W形成不利, pH大于13.4后又重新对O/W起稳定作用^[15]。

5. 盐度

盐度是影响乳化率的一个重要因素, 但到目前为止, 其机理的阐明还不甚完善。似乎不能单从表面张力一种因素论述这一问题。很早人们就发现, 海面溢油有一种迅速向海底移动的动力。后来明确了一些问题, 如复合乳状液W/O/W的生成, 油被多价金属离子吸附并稳定化, 而使其比重、粘度增大, 这些都从表观上反映出盐度促使“乳化率”提高的现象。有关研究工作还受悬浮固体颗粒、胶体存在的干扰。Oren的研究结果表明, 多价电解质浓度在 $0.01\sim0.1$ 时, 对O/W有破坏作用; 而在 $0.15\sim0.25$ 时, 有稳定化作用^[15]。所以盐度影响

研究应重视多价金属离子浓度问题。Lehtinen认为盐度是影响消油剂乳化率和使用剂量以及它们之间关系的敏感因素。从生态学考虑,一般不主张在淡水中使用消油剂,但近年来消油剂如何应用于低温、低盐水域是消油剂应用的重要分支。

6. 水温

水温对消油剂使用效率和毒性的影响都是十分敏感的^[16]。一般的消油剂应用于低水温,特别是水温小于5℃的水域大都是不成功的。欲从根本上解决问题,还是要研究低温消油剂。近年来,有关极地区域应用消油剂的报道增多^[17, 18],甚至研究在海冰下使用消油剂的问题。水温降低,消油剂的毒性增大似已是定论^[19]。水温降低对消油剂使用效应的影响可简述如下:(1)水温自20℃降低至5℃,油的粘度可增大2~5倍,除轻质油外,消油剂对油的乳化能力急剧下降,这个变化随油种不同有很大差别;(2)某些配方的消油剂随水温下降对水的溶解度和HLB值的变化都很敏感,从而降低对油的乳化效率;(3)水温降低,油水界面张力增大;(4)水温降低,消油剂分子扩散速度下降。

7. 搅动

前已叙及,做为一个热力学非稳定体系,形成O/W必须有外力的搅动。MacKay确定,油的乳化分量与搅拌有正相关关系^[20],他还证明乳化率与风速平方成正比。苏君夫的实验证明,乳化率在初期与搅拌时间存在幂函数关系^[13]。总之在实际应用时,海表面能、表层水流是必备的水环境条件,否则必须采取搅动措施,充分搅动不仅可提高乳化率而且也提高了乳化稳定性。

8. 其它稳定O/W的条件

除上述内容外,体系的粘度、有机或无机悬浮物含量,油中的胶态树脂类及沥青类物质含量也对O/W起稳定作用。小规模溢油治理,有时在喷洒消油剂同时喷撒固体粉末以提高应用效果。美、加合作的极地实验发现在现场使用消油剂,泥浆能提高乳化效率,同时由于泥浆颗粒有聚集油微粒的作用而使油又上浮至水面(乳化稳定性不好)^[7]。

三、应用问题

消油剂的使用程序各国的规定大同小异。除特殊紧急情况外,溢油事故发生后,首先采取措施防止溢油扩展,然后用机械或物理方法清扫油膜,在油膜变得很薄(0.1~1mm,最厚不超过3mm)机械方法不能产生作用时,最后可考虑应用消油剂清扫海面。但由于溢油事故具有突发性,复杂性,油膜扩展迅速和决策的困难等原因,按上述程序治理较大规模溢油,特别是离海岸较远海面的情况下,成功例子是极罕见的。实际治理海面溢油的情况是,油膜扩展至大面积水面,并已程度不同地风化和包水,对岸带、敏感区已造成污染或构成威胁。根据这一现实和上述原理,现代施用消油剂方法大致可分为两类:机载喷洒工具法和船载喷洒法。

1. 机载喷洒工具法

最大优点是到位快,覆盖速度快,可充分利用形成W/O及到达岸带前的有效时间。采用这种方法时要考虑天气状况(特别是风向、风速)、油的性质、总溢油量、油膜厚度及梯度、消油剂溶剂的散逸、海面和岸带的特点等问题决定航向、飞行高度、航速和喷洒速度

等。由于海面油膜厚度的遥感测定受海洋状况的干扰, 因此需船上指挥系统为之导航。最大问题是, 有时需另在海面采取搅动措施。西方国家倾向采用机喷方法, Coit 分析了机喷法和船喷法的几个特点^[22]。另外, 在静水面使用机喷也取得了一些经验^[22]。有的国家已制订出使用手册, 便于选用适宜的作业方法。

2. 船载喷洒法

在船上装有喷洒设备或用喷洒船。船的速度不能太快($<10\text{km/h}$), 否则船首波易打破油膜而影响乳化效果。喷射速度最好是可调的, 据肉眼观察海面油膜厚度调节喷洒速度。英国曾用 Delavan 公司出产的 Seaspray 喷洒器做出了喷洒速度的校正实验, 最后做出该机器的操作作业图, 使喷洒作业正规化^[23]。喷洒工具有滴喷器、常规外海船用喷洒设备、各种扇形喷射器、大体积抛射形喷射器、气柱撞击喷射器、高航速喷洒器、逆强风散吹喷射器等。扰动方法除用船尾及螺旋桨搅水外, 还有物理振动、水枪、高压喷射水等。具体例子有, Canevari 用双臂各长 6m 的喷梁装在船首, 梁上各喷口喷出之消油剂雾束互相交织在一起后落于漂油海面, 船以 5kn 航速行驶, 船尾形成一宽 10m 的乳化带, 覆盖速度为 $17\text{m}^2/\text{s}$ ^[24]。据报道, 船载喷射装置有的两天可处理 10 000 桶油, 中间不需返航。在船上采用喷速可调的喷洒系统喷洒浓缩型消油剂效果很好。

船喷法主要缺点是船到位慢, 喷洒覆盖速度小, 常错过喷洒有效时间。此外, 由船上观测, 视野局限, 反过来也要求空中平台的配合。

3. 其它方法

水翼船 为克服船喷法的某些局限, 将遥感技术监视油膜与水翼船联合应用喷洒 Prodesol 128D 消油剂, 效果极好且大大提高了喷洒效率^[25]。

向油井中预注消油剂 为解决井喷事故, Audunson 提出一种应急措施, 即把消油剂预注油井内与油混合后喷出落于海面, 经验证明只要把原有油管系统稍加改动, 便可实现全天候的有用的消油剂施用方法^[26]。这种方法在海上探井试油时可能找到用武之地, 即可治理溢油, 又可避免点火炬, 由于油与消油剂混合均匀, 乳化效果好, 且可避免生成 W/O。

4. 消油剂的品种选择

消油剂产品的出产检验是用“标准油”测乳化率, 而海上溢油性质却是多种多样的, 有的与“标准油”相差悬殊。所以很多人主张用现场实际溢油来评价选择消油剂品种。但这会使决策时间拖长, 易错过消油剂使用效果的最佳时间。美国科学研究委员会为解决这一问题, 在搞清消油剂和 O/W 对美国沿岸的环境影响后, 为恰当使用消油剂的时期和场所提供了一套判断标准^[27]。根据 ASTM 的生态学指南, 调查了美国 13 种类型的海洋和沿岸栖息地类型以及 API 提供的地区特点, 制定出了一套预测方法, 可迅速回答可否应用消油剂以及用何种消油剂的“判别法”, 在南加州数处海岸所做的实验结果与预计相符^[28]。

5. 低温低盐水域的应用

加拿大在淡水湖研究 Corexit 9550 消油剂对生态系的影响, 结果认为对水质、底质皆无影响。对浮游植物及沿岸植物考察结果表明, 在其它方法无效时, 可以使用消油剂^[29]。大规模应用消油剂处理溢油的例子有, 阿拉斯加的爱克逊巴莱号事故 (1989) 和玛丽太姆卡德亚号事故 (1990) 都曾用退役船泵清洗寒带海岸上的高粘性油。海冰的油污染处理尚未见使用消油剂的报道。

四、结 语

从世界范围来看,主张使用消油剂的呼声逐年高涨。消油剂的品种和质量是取得良好的海上溢油治理效果的基础,但产品质量的检验尚存在不少问题,特别是与海洋应用的相关性问题至今尚留下很大的研究余地。其根本原因是海洋以及海上溢油的情况较复杂。因此溢油治理就不能简单从事,必须根据实际溢油的情况采用多种方法的综合治理。海上溢油应急措施应当是具有多种应变能力,能对具体情况做出具体处理。消油剂本身也不例外,应向能适应不同情况的多品种方向发展。

为使这一系统工程规范化,许多国家都根据本国具体情况,制定出各水域和沿岸如何使用消油剂的指南,在溢油事故发生后,可据此迅速提出治理方案;是否施用消油剂,使用何种消油剂以及用何种方法施用。以便指令治理溢油队伍迅速有效的实施。同时消油剂施用工具也应成龙配套,才能使消油剂在复杂的溢油治理中发挥作用。

我国国产消油剂的应用也有近10年的历史,取得了一些应用效果。但与国际上迅速发展的形势相比差距还很大。这一重要海洋环境保护课题期待在今后10年中,有一个长足的发展。

参 考 文 献

- (1) 苏君夫等, 1990, 大连化工, 2, 1~10.
- (2) 近藤五郎, 1980, PPM, 6, 16~24.
- (3) Dobioš, V.B., 1978, Tenside, 15, 225~232.
- (4) 北原文雄, 1984, 表面活性剂——物性·应用·化学生态学, 化学工业出版社.
- (5) 日本海难防止协会, 1972, 海水油污防止调查研究中间报告书.
- (6) Byford, D.C., 1983, The Development of Dispersant for Application at Low Temperatures.
- (7) Brown, H.M. et al., 1985, Dispersant Effectiveness in Cold Water.
- (8) 李外郎, 1987, 精细化工, 4, 1, 14~19.
- (9) Buist, I.A., 1987, Proc Oil Spill Conf., 10th, 217~222.
- (10) Mackay, D. et al., ASTM STP(659), 35~49(1978) and(840), 38~54(1984).
- (11) Kooops, W., 1988, Oil Chem, Pollut., 4, 3, 139~153.
- (12) Zitko, V., et al., 1969, Bunker C Oil Dispersibility in Water by Corexit and XZIT at Different Temperatures.
- (13) 苏君夫, 1990, 海洋环境科学, 9, 4, 18~23.
- (14) New Japan Chemical Co., 1983, Tokkyo koho, JP59, 168, 081
- (15) Oren, J.J., 1977, Fuel, 56, 383~384.
- (16) Lehtinen, C.M. et al., 1984, ASTM STP(840), 108~120
- (17) ASTM, Designation, F1012-86.
- (18) Owens, E.H. et al., 1984, ASTM STP(840); 324~337
- (19) Anderson, T.W., 1984, Ibid, 14~22.
- (20) MacKay, D. et al, 1983, Proc. Oil Spill Conf., 7th, 65~71
- (21) Coid, R.A., 1978, ASTM STP(639), 226~235

- (22) Christain, B. et al., 1978, *ASTM STP*(840), 226~235.
- (23) Shum T.S. et al., 1987, *Proc. Oil Spill Conf.*, 10th, 259~262
- (24) Canevari, G.P., 1978, *ASTM STP*(659), 5~17.
- (25) Geraçi, A.L. et al., 1987, *Proc. Oil Spill Conf.*, 10th, 75~79
- (26) Auduson, T. et al., 1987, *Ibid.*, 335~339.
- (27) PBRep.(USA), 1988, (PB-89-198899)3538.
- (28) Lindstedet-Sival, 1987, *Proc. Oil Spill Conf.*, 10th, 329~333.
- (29) Brown, H.M. et al., 1990, *Oil Chem. Pollut.*, 6, 1, 37~54

ON OIL CHEMICAL DISPERSANTS AND APPLICATION AT SEA

Su Junfu

(National Marine Environmental Monitoring Center, SOA, Dalian 116023)

Abstract Oil dispersants are the most important chemicals used to treat oil spills at sea. Their advantages in combating oil pollution attracted so much attention last decade. This article deals with the formulations of dispersant products up to date. It is pointed out that laboratory assessing results of an oil dispersant product should be correlated with those at sea. This category leaves much room for studying. The factors that affect dispersants' performing defectiveness are approached in detail. Several application methods are introduced and compared with each other. The combination method in oil spill response are emphasized and the means should be chosen case by case.

Key Words Oil spill Dispersant Formulation product Application scope