

用于石油泄漏分相水处理的不同孔径的改性涂层聚酯聚氨酯泡沫的研究

章羽 编译

(全国橡塑机械信息中心, 北京 100143)

石油泄漏因成分复杂、毒性具有持久性, 对环境构成了重大威胁。全球每年约有11.7万桶原油发生泄漏, 造成巨大的经济损失与生态破坏。现有标准修复方法包括原位燃烧、化学分散和分相抽取。原位燃烧指直接点燃泄漏石油, 会向大气释放大量的有毒烟雾; 化学分散剂可将油滴分解为可生物降解的尺寸, 但使用过程中会向水体引入有害化学物质。上述所有方法都可能对环境造成显著负面影响, 因此本研究致力于开发一种吸附剂, 用于分相处理后的水体深度处理, 以去除环境中的有毒石油。

分液过程首先通过围油栏将浮油限制在较小区域内, 随后用撇油器清除水面油层, 得到油水混合物。这种含水量在20%~80%之间的含油水会被泵入船舶或驳船的临时储存容器, 经过一系列分离工艺(通常为重力沉降)后分离出水分。对于高黏度原油, 分离出的水中总石油烃(TPH)浓度约为100 mg/L; 对于低黏度原油, 该浓度可高达3 000 mg/L, 均超出了《马尔波尔公约》附件一所规定的15 mg/L的国际排放标准。最近的研究侧重于使用吸附剂去除最后残留的油迹, 以实现安全排放。虽然有人提出了使用棉、木纤维和纤维素等天然纤维的方法, 但由于合成聚合物材料易于制造且成本低廉, 因此受到了更多的关注。

本文将聚氨酯泡沫作为过滤系统的吸附剂, 以实现出水石油烃浓度降至15 mg/L的目标。

此前, 研究人员曾在过滤装置中对一种市售的声学聚酯聚氨酯泡沫(PESPU)进行了测试。该泡沫单次通过即可去除高达85%的油分, 使水中的油浓度降至21 mg/L。然而, 由于该泡沫属于商业产品, 其确切成分尚不清楚。本研究开发并测试了两种聚氨酯泡沫配方(醚基和酯基), 旨在进一步提高除油效率并消

除未知成分。此外, 将聚脲中的NH⁺基团应用于醚基泡沫, 使其表面带正电荷, 通过带负电荷的油滴与泡沫之间的静电吸引, 提高油吸附效率。通过将泡沫和聚脲涂层醚基泡沫引入过滤系统, 有望达到15 mg/L的国际排放标准。

1 实验

1.1 泡沫配方

在实验室中使用普通密炼机制备了两种配方。对于酯类泡沫, 将多元醇、催化剂、表面活性剂和水放入塑料杯中, 搅拌三分钟, 直至不再出现明显分层。随后加入TDI-80和TDI-65, 并继续搅拌直至泡沫开始膨胀。对于醚类泡沫, 在混合多元醇、胺类催化剂和表面活性剂后, 但在加入TDI-80或TDI-65之前, 加入锡催化剂。两种情况下, 当混合物开始膨胀时, 均将其倒入另一个衬有滤纸的容器中。泡沫停止上升后, 将其置于通风橱中过夜固化。干燥后, 按照ASTM D3574标准测定密度和气流(表1)。

表1 酯类和醚类泡沫的密度与气流

配方体系	醚型	酯型
密度(磅/立方英尺)	1.65	1.52
陶氏透气率(未压缩)	2.13	1.46
陶氏透气率(压缩后)	2.13	1.57

1.2 聚脲改性

聚脲涂层是通过使用聚(丙二醇)双(2-氨基丙基醚)(PPG-APA)和TDI-80合成的。这两种化学品均购自西格玛-阿尔德里奇公司。PPG-APA的分子量为4 000 g/mol, TDI-80的分子量为174.2 g/mol。NCO:OH摩尔比保持在1.1; 使用1.0甲苯作为溶剂。每克泡沫表面涂覆1 g聚脲。将泡沫浸入含有聚脲的甲苯溶液中30 s, 进行浸涂。

1.3 单程试验

使用改良型食品加工机制备了水包油乳液。将1升自来水与35克盐混合，以模拟海水。向盐水中加入轻质原油或重质原油（希伯伦），并搅拌3 min。使用实验室规模的过滤系统对小批量的泡沫进行了评估。将六块泡沫填入玻璃柱（直径1"，长6"）中。将500 mL乳液泵入该柱中，并收集于烧杯中。图1显示了实验装置的示意图。在过滤前直接从装有乳液的容器中取样，并在500 mL乳液通过过滤柱后从收集烧杯中取样。随后，使用以下公式计算除油效率：

$$\text{除油效率} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \quad (1)$$

其中， C_i 表示过滤前乳液中油在水中的初始浓度（单位：ppm）， C_f 表示过滤后出液中油的最终浓度（单位：ppm）。

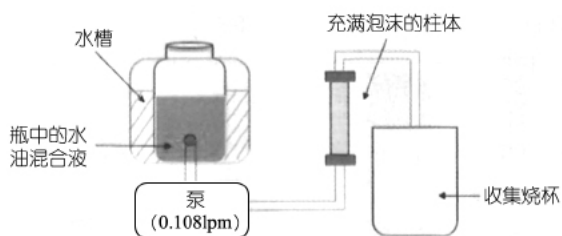


图1 过滤实验装置

1.4 烧杯试验

乳液的制备方法与单程试验相同。实验装置示意图如图2所示。将泡沫完全浸入每个烧杯中的150 mL乳液中，并设置搅拌棒转速为200 r/min，以确保乳液与泡沫之间充分接触。在试验开始时及试验开始后60 min分别取样。分别测定试验前后的油浓度，以计算去

除效率。油去除效率按公式1计算。

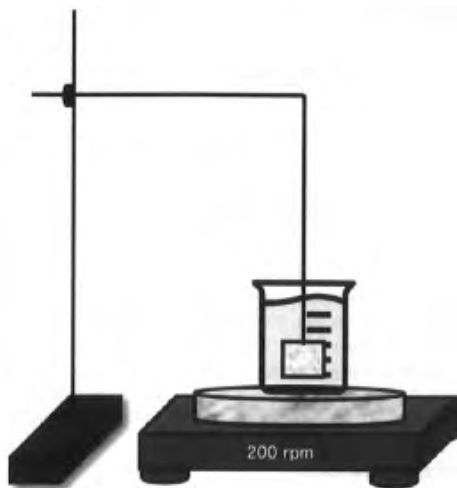


图2 烧杯实验装置

2 结果与讨论

2.1 酯类、醚类和聚酯聚氨酯泡沫的比较

水乳液中轻质原油的初始浓度约为200 ppm。如图3(a)所示，两种配方均优于市售的声学聚酯聚氨酯泡沫（PESPU）。经两种泡沫过滤后，滤液中的油浓度均接近15 mg/L的目标值图3(b)。尽管醚类泡沫的性能略优于酯类泡沫，但差异微乎其微。两种泡沫的高性能可归因于其孔径差异：PESPU的孔径约为60 PPI，而酯类和醚类泡沫的孔径则接近100 PPI。较小的孔径可能产生了尺寸排阻效应，有效阻隔了部分油滴。图4展示了过滤前后的油水混合物。PESPU的起始样本和终止样本颜色相似；而在酯类和醚类泡沫处理后，处理后的水样更为清澈。

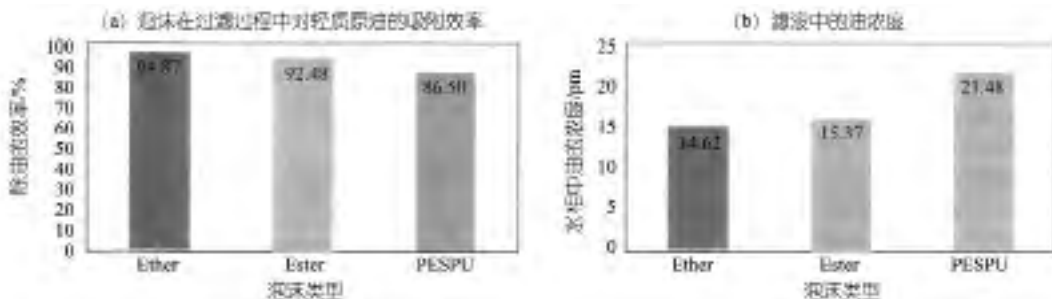


图3 (a) 三种泡沫对轻质原油的吸附效率

(b) 使用三种不同类型泡沫时，过滤后出液中的油浓度

2.2 涂覆在醚基材上的聚脲涂层

尽管酯类泡沫在吸附油类方面的效率颇具潜力，但聚酯多元醇的高黏度使得其制造工艺相比聚醚泡沫更为困难。因此，决定采用醚类泡沫作为聚脲涂层的

基材。此外，在泡沫上涂覆涂层会降低气流。因此，选择聚醚泡沫作为基材既便于涂覆操作，又能确保涂覆后具有足够的水过滤能力。通过烧杯试验对原始聚醚泡沫和聚脲涂层聚醚泡沫进行了测试。如图5a所

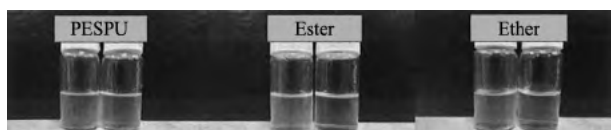


图4 使用三种泡沫时，过滤前后水样对比

示，在使用轻质原油制备油包水乳液时，聚醚泡沫与聚脲涂层聚醚泡沫之间的吸油效率存在微小差异。醚泡沫的吸附效率比聚脲涂层醚泡沫略高3%。而在使用重质原油的情况下，聚脲涂层醚泡沫的吸油效率比醚泡沫高5%，图5（b）。

为验证该材料对重质原油吸附效率的提升效果，进行了单次过滤测试。如图5（c）所示，聚脲涂层醚

泡沫的吸附效率比原始醚泡沫高出略超过10%。聚脲涂层醚泡沫的出液中油浓度为1.54 ppm，低于排放标准图5（d）。聚脲涂层泡沫之所以表现良好，是因为其成分中富含胺。在碱性条件下，胺基往往带正电荷；而在pH值约为8的海洋环境中，这种正电荷能提高油吸附效率。聚脲涂层泡沫在重质原油中表现更佳，这很可能是因为重质原油中的沥青质含量较高，沥青质具有极性，能稳定乳液。胺基团的极性有助于吸引沥青质并破乳。一旦乳液破裂，原油便倾向于与水分离，从而更容易被吸附剂去除。

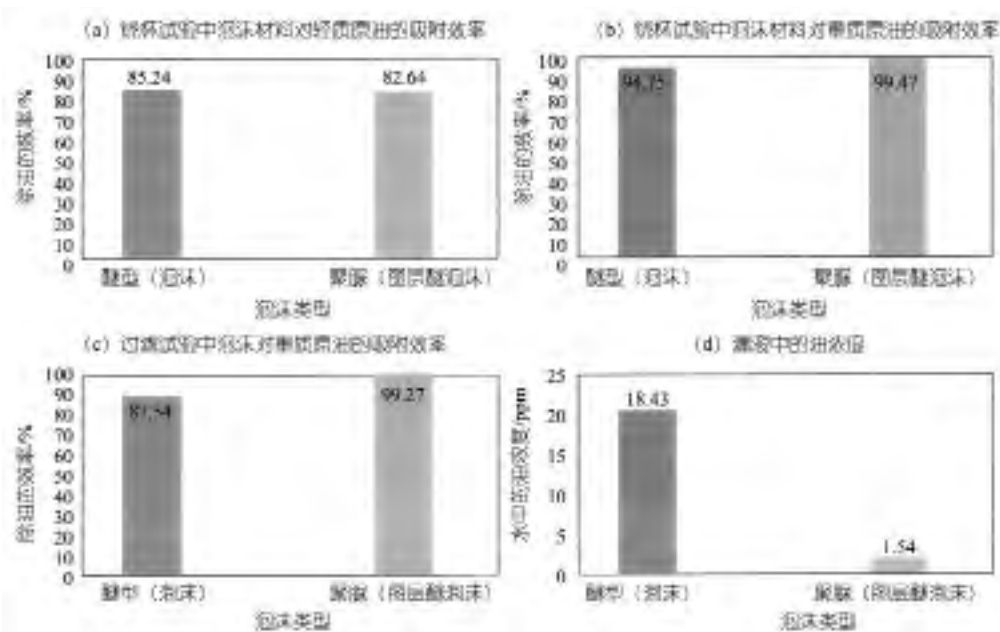


图5 (a) 烧杯试验中醚泡沫和聚脲涂层醚泡沫对轻质原油的吸附效率；(b) 烧杯试验中醚泡沫和聚脲涂层醚泡沫对重质原油的吸附效率；(c) 过滤试验中对重质原油的吸附效率；(d) 使用醚泡沫和聚脲涂层醚泡沫过滤后，滤液中的油浓度

3 结论

石油泄漏会导致巨大的经济损失和生态破坏。有效的修复方法对于减轻这些影响至关重要。本文评估了多种聚氨酯泡沫配方在潜在溢油清理中的应用。聚氨酯泡沫可作为过滤系统中的吸附剂，在排放前去除残留的微量油污，使排放水质达到15 mg/L的国际排放标准。研究了两种配方及一种附加涂层。初步测试表明，这两种泡沫的性能均优于市售的声学聚酯聚氨酯泡沫，可使排放水中的油浓度接近15 mg/L。

由于聚酯多元醇的高黏度，最终选择了醚泡沫作为聚脲涂层的基材。测试表明，虽然原始醚泡沫表现尚

可，但经聚脲涂层处理的醚泡沫在吸附重质原油方面表现更佳。这一改进归因于聚脲中的胺基，这些胺基增加了泡沫的正电荷，并增强了其对重质原油中如萘烃等极性化合物的亲和力。在去除重质原油方面，聚脲涂层聚醚泡沫的表现最为出色。聚脲涂层醚类泡沫在吸附重质原油方面表现优异，使排放液中的原油浓度降至排放标准以下。本研究凸显了聚氨酯泡沫和聚脲涂层在有效处理溢油并满足环境标准方面的潜力。

译者：章羽

原文：RUBBER WORLD No.5/2025, by Puwaner Guo, D.Jordan Bouchard and Amy Bilton, University of Toronto.