

聚丙烯—分子筛测油法的研究

康兴伦 李培泉

(中国科学院海洋研究所)

苗绿田

(青岛港务局)

提要 聚丙烯纤维是一种良好的吸油材料。它具有吸油率高和吸油速度快的优点。将它装入油膜采集器,可以吸收漂浮于水面上的同面积的油膜。聚丙烯纤维在吸油的同时,也能吸收一部分水,用3A型的分子筛将水吸出,即可得到吸收的油量。用该方法可以较准确地测定漂浮于水面上的油膜重量和厚度。

随着石油工业的发展,石油已成为进入海洋环境的最主要的污染物之一。海洋受到污染时,如何采集漂浮于海面上的油膜,采到后如何进行分析,是研究海洋石油污染之关键所在。分析溶于水的石油的方法很多,有关的文献也有报道^[1,2]。然而,石油的绝大部分成份不溶于水而漂浮于水表面,形成可见的油膜。有关分析油膜的方法尚不多见。本文提出用聚丙烯纤维采集油膜,带回实验室后用3A型分子筛将水吸出,用天平称出油膜的重量。该方法在使用中取得了较好的应用效果。

直径可以小一些,如油膜薄,油膜采集器的直径应加大。本研究所用油膜采集器的直径为100 mm。油膜采集器的高度由海况来决定。如果风浪较大,应使用长油膜采集器;如风平浪静,可使用短采集器。本研究所用油膜采集器的高度是150 mm和200 mm两种。

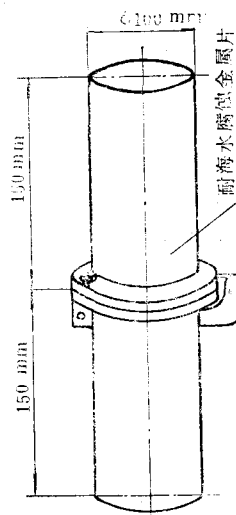
一、材料与设备

1. 3A(钾A)型分子筛: 球状,颗粒度为3—5 mm,吸水量为170 mg/g,由上海分子筛厂生产。

2. 聚丙烯纤维: 北京市合成纤维试验厂产品。

3. 原油: 胜利油田原油。

4. 油膜采集器(自制): 由耐海水腐蚀的金属片和金属网构成(见示意图)。在采样期间,为了使油膜保持完整而不受破坏,要求金属壁口缘尽量锋利。采集器内径可根据油膜的厚度来决定。如果海面上油膜较厚,油膜采集器的



油膜采集器示意图

The oil film sampler

二、试验方法

(一) 方法 I

1. 编号为 260、326 的两片聚丙烯纤维(圆形, 面积约为 75 cm²), 其重量分别为 3.30g 和 5.12g。先用蒸馏水浸泡使之达到平衡, 然后分别把 4.02g 原油用移液管滴加到两片聚丙烯纤维上。将带原油的聚丙烯纤维放入两个盛有约 70g 3A 型分子筛的磨口瓶内。这时分子筛不断将聚丙烯纤维内的水份吸出, 而留下油。每隔 1—2 天称量聚丙烯纤维 1 次, 同时更换分子筛, 待聚丙烯纤维无明显重量变化时停止试验。称量结果见表 1。

表 1 方法 I 的测量结果

Tab. 1 The result of measurement by first method

重量 (g)	时间 ¹⁾ (d)	编号					
		2	4	5	6	7	11
260		8.04	7.66	7.50	7.44	7.30	7.26
326		9.33	9.20	9.12	9.10	9.09	9.06

1) 称量时间系指聚丙烯纤维用分子筛干燥所经历的时间 (表 2, 3 同)

从表 1 可见, 260 号聚丙烯纤维连同所吸收的原油共重 7.32g, 经干燥后的最终重量是 7.26g, 二者之差为 0.06g, 百分误差为 -1.5%。326 号聚丙烯纤维连同所吸收的原油共重 9.13g, 经干燥后的最终重量是 9.06g, 二者之差为 0.07g, 百分误差是 -1.7%。

试验用原油曾在露天存放, 因而必然含水, 试验中的负误差很可能是原油中的水份所造成的。

(二) 方法 II

在两个烧杯中放入适量的水后, 再分别加 10.18g 和 12.32g 原油, 依次将 380 号和 150 号聚丙烯纤维放入烧杯。在 15s 内聚丙烯纤维可把油吸净, 肉眼已看不到有油迹存在。这时聚丙烯纤维不但吸附了油, 而且吸附了一些水。90s 后取出放入盛有 3A 型分子筛的密封广口瓶。每隔 1—2 天称取聚丙烯纤维的重量 1 次并同时更换分子筛, 待重量无显著变化时停止试验。测量结果见表 2。

表 2 方法 II 的测量结果

Tab. 2 The result of measurement by second method

重量 (g)	编号	时间(d)	
		150	380
	3	22.84	18.31
	4	21.50	17.20
	5	20.89	16.82
	6	20.54	16.56
	7	20.20	16.23
	8	19.72	15.85
	9	19.15	15.48
	10	18.81	15.24
	11	17.99	14.63
	12	17.63	14.29
	13	17.38	14.09
	15	17.25	14.05
	17	17.14	13.98
	19	17.01	13.88
	21	16.88	13.70
	23	16.81	13.64
	25	16.77	13.61
	27	16.76	13.60
	29	16.75	13.60

从表 2 可见, 150 号聚丙烯纤维重 4.91g, 连同吸附的油共重 17.23g。经干燥后的重量是 16.76g。二者之差为 0.47g, 百分误差为 -3.8%。380 号聚丙烯纤维重 3.91g, 连同吸附的油共重 14.08g。经干燥后的重量是 13.60g。二者之差为 0.48g, 百分误差为 -4.7%。

150 号和 380 号聚丙烯纤维都出现了负误差。前面已指出, 原油中的含水量是影响因素之一。另外, 方法 II 与方法 I 也有不同。在方法 II 中, 先把原油注入水中, 肉眼可以看到有微量的油附着在烧杯壁上, 这一部分油在试验期内聚丙烯纤维不能吸收。在这一过程中, 很可能有微量的油溶于水, 这一部分油, 聚丙烯纤维也是难以吸收的。该试验持续时间太长, 在漫长的时间内油中的挥发组分可能有部分损失。

(三) 海上试验

将聚丙烯纤维剪成圆形, 直径 9.5cm, 厚度

表3 海上试验结果

Tab. 3 The result of measurement on the sea

编号	称量结果 (g)	聚丙烯纤维 (g)	时间(d)							含盐量 (g)	油膜重量 (g)
				3	7	8	9	11	13		
1	2.37			9.01	7.68	7.60	7.56	7.56		0.08	5.11
9	2.28			7.92	7.30		6.91	6.92		0.13	4.50
19	3.34			10.96	9.30		6.63	6.62		0.19	3.09
5	3.62			10.58	9.79		6.42	5.93	5.93	0.16	2.15
13	3.52			12.03	11.56		7.96	7.86	7.86	0.19	4.15
20	2.83			12.65	10.16		6.48	5.18	5.17	0.19	2.15
14	3.16			11.88	10.78		7.04	6.48	6.48	0.31	3.01
7	3.45			10.10	8.98		5.20	4.94	4.94	0.05	1.44
16	3.50			7.69	7.10	5.95		5.92	5.92	0.13	2.29
4	2.92			5.43			5.00	5.00		0.11	1.97

约 0.3 cm, 用 3A 型的分子筛干燥之后准确称重。在采样之前, 把聚丙烯纤维放入油膜采集器内。将油膜采集器对准要采集的油膜垂直吊入海水内, 使采集器内的聚丙烯纤维与水面保持一致, 停留一分钟; 提起采集器, 取出聚丙烯纤维并放入盛有 3A 型分子筛的广口瓶内; 带回实验室, 及时更换分子筛并同时称重。当聚丙烯纤维重量随时间无显著变化时, 即可认为它在采样期间所吸收的水份已完全被吸出。因聚丙烯纤维在采样期间吸收的是海水, 水份挥发之后必然留下盐, 故需进行含盐量校正¹⁾。干燥后的聚丙烯纤维用 100 mL 蒸馏水浸泡 3—4 天, 用电导盐度计测量盐度, 然后换算成含盐量。测量结果见表 3。

三、结 论

1. 聚丙烯纤维是一种良好的吸油材料。由方法 II 可知, 聚丙烯纤维吸油的速度很快, 在 15s 以内就可把水面上的油膜吸净, 如果能保证聚丙烯纤维与油膜接触良好, 实际上在瞬间即可完成。据文献 [2] 指出, 聚丙烯纤维吸收的油重可达自身重量的 10—20 倍, 因此, 它具备吸油率高的特点。海上的实际应用表明, 聚丙烯纤维确是一种使用方便、吸油迅速和吸油率高的理想材料。

2. 聚丙烯纤维是一种疏水性材料, 但一旦吸油后, 也能吸收一部分水, 故必需进行油、水分离。原油所有成份的分子直径均大于水分子, 而且绝大部分不带极性。根据原油和水的这些差异, 选用分子筛进行油、水分离。据文献 [3] 报道, 沸石分子筛是具有四面体骨架结构的铝硅酸盐, 其骨架中的每个氧原子都被相邻的两个四面体所共用。这样的硅铝氧骨架结构非常空旷, 具有许多排列整齐的晶穴、晶孔和孔道。晶穴体积占总体积的 40—50%。晶穴内部有强大的库仑场和极性, 它对流体分子有强烈的吸附并迫使成为准液态的倾向。水是极性很强的小分子 (偶极矩 $\mu=1.85$ 德拜, 直径 2.76 Å)。本研究选用 3A 型的分子筛^[4], 它的孔径是 3A, 只吸收水, 不吸收乙炔、乙烯、二氧化碳及更大的分子。

由表 1—3 可以看出, 在用 3A 型分子筛的干燥过程中, 聚丙烯纤维的重量不断降低, 显然, 这是由于它逐渐失水的缘故。当其重量降低到一定程度后, 就不再随时间变化。这时留在聚丙烯纤维上的油量与事先加入的油量基本相等。这足以说明, 3A 型分子筛只吸收水, 不吸收原油, 它是一种有效的油、水分离剂。

1) 王品爱、朱校斌同志曾参加含盐量校正工作。

本实验只进行称量, 不需要其它任何的化学物理处理步骤。这不但减轻了繁琐的实验过程所带来的负担, 而且也减少了产生误差的因素。所以分子筛是一种价廉易得和使用方便的理想材料。

3. 在使用时不宜使聚丙烯纤维吸油过量。前已指出, 聚丙烯纤维可吸收达自身重量 10—20 倍的原油。但在实际应用中, 不宜使聚丙烯纤维吸收的油量太多。使用中发现, 聚丙烯纤维吸油后容易吸水, 而且吸油越多, 吸水也越多, 这样, 容易出现方法 II 中的现象。脱水的

时间持续太长, 不但浪费时间, 且易带来误差。如遇水面油膜太厚, 可适当增加聚丙烯纤维用量及相应地扩大油膜采集器的直径。

参 考 文 献

- [1] 上海船舶运输研究所, 1979。海洋油污处理。人民交通出版社, 第 11—20 页, 144—195 页。
- [2] 陈文先, 1984。船舶污染海洋的预防。国防工业出版社, 第 146—208 页。
- [3] 杭州大学化学系分析化学教研室, 1979。分析化学手册。化学工业出版社, 第 117—118 页。
- [4] 中国科学院化学物理研究所, 1978。沸石分子筛。科学出版社, 第 19—30 页。

DETERMINATION OF OIL WITH POLYPROPYLENE-MOLECULAR SIEVE

Kang Xinglun Li Peiquan and
(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

Miao Lütian
(*Harbour Administration Bureau, Qingdao*)

Abstract

Polypropylene fiber is a good material for absorbing oil (Fig.). The oil film sampler with the polypropylene fiber in has a definite diameter, therefore, can absorb the same area of oil film drifting on the water surface. It can absorb also water after absorbing oil. The water absorbed by the polypropylene is again absorbed out by 3A molecular sieve, thus the weight of oil film absorbed can be known. This is an accurate and reliable method determining the oil film weight and thickness.