

文章编号: 1006-4710(2011)01-0036-05

# 硫酸磺化改性淀粉制备及阻垢性能试验研究

刘玉玲, 高升, 刘利

(西安理工大学 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安 710048)

**摘要:** 为了减轻和避免目前阻垢剂排放对环境造成的污染, 本实验利用浓硫酸氧化淀粉制备改性淀粉, 其颜色为棕红色; 在不同浓度、温度、 $\text{Ca}^{2+}$  浓度、pH 值下, 对硫酸磺化改性淀粉的阻垢性能进行测试。实验结果表明, 硫酸磺化改性淀粉高效阻垢的最佳浓度为 0.61 mg/L, 最佳温度为 80 °C, 对应的阻垢效率为 84.7%。其阻垢效率随着  $\text{Ca}^{2+}$  浓度及 pH 值的增加而减小, 因此  $\text{Ca}^{2+}$  浓度、pH 值是影响阻垢剂阻垢效率的重要因素。对硫酸磺化改性淀粉与其它氧化改性淀粉的阻垢性能进行的比较实验结果表明, 硫酸磺化改性淀粉的阻垢性能优于其它改性淀粉。

**关键词:** 绿色阻垢剂; 改性淀粉; 阻垢; 硫酸磺化

中图分类号: F830.5

文献标志码: A

## Preparation of Sulfuric Acid Sulfonated Modified Starch and Testing Study of Its Scale Inhibition Properties

LIU Yuling, GAO Sheng, LIU Li

(Key Laboratory of Northwest Water Resources and Environment Ecology of MOE, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** In order to mitigate and avoid current scale inhibitor pollution emissions on the environment, in this lab, the concentrated sulfuric acid oxidized starch is used to prepare the modified starch, whose color is brown-red. Sulfuric acid sulfonated modified starch is tested in case of different concentrations, temperatures,  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations, pH values. It has been found that the best concentration of efficient scale of sulfuric acid sulfonated modified starch is 0.61 mg/L, and that the best temperature is 80 °C, and that under this best concentration and temperature the corresponding inhibition rate is 84.7%. The inhibition rate of sulfuric acid sulfonated modified starch decreases with an increase in  $\text{Ca}^{2+}$  concentration and pH value, thus, indicating that  $\text{Ca}^{2+}$  concentration and pH are the important factors that can affect the inhibition rate of scale inhibitor. Finally, the comparison is made of scale performance between sulfuric acid sulfonated modified starch and other oxidized modified starch, with the results showing that the scale inhibition of sulfuric acid sulfonated modified starch is superior to other oxidized modified starch.

**Key words:** green scale inhibitor; modified starch; scale inhibition; sulfuric acid sulfonate

“绿色药剂”的研究已成为 21 世纪水处理剂的发展方向, 新型缓蚀剂要根据绿色化学的原理和观点, 围绕性能、环境和经济三大目标进行研究。目前, 易造成水体富营养化的磷系缓蚀剂仍是当今水处理剂的主流, 一些难降解的有机物仍在大量使用。研究开发无磷、非氮和不含重金属的阻垢缓蚀配方是未来水处理剂的发展方向<sup>[1]</sup>。淀粉是一种

天然阻垢剂, 它来源广泛, 有许多羟基, 这些羟基能起到抑制钙镁等化合物晶体生长的作用, 虽有一定的阻垢性能但阻垢性能不强, 当淀粉浓度为 50 mg/kg 时, 阻垢率仅为 30%。但淀粉经改性处理后, 可使阻垢性能大大增强<sup>[2-3]</sup>。本研究利用浓硫酸氧化淀粉制备改性淀粉, 并研究其阻垢性能。

收稿日期: 2010-09-09

基金项目: 陕西省教育厅基金资助项目(09JK649); 陕西省重点学科建设资金资助项目(106-00X907)。

作者简介: 刘玉玲(1969-), 女, 陕西合阳人, 博士, 副教授, 研究方向为水污染控制理论与技术。

E-mail: liuyuling@xaut.edu.cn。

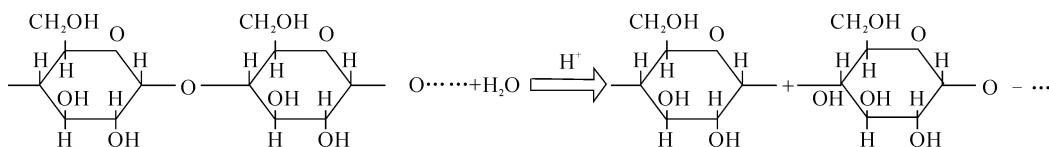
## 1 实验方法

### 1.1 主要试剂及仪器

本实验的主要试剂有: 氢氧化钠(分析纯)、无水氯化钙(分析纯)、碳酸氢钠(分析纯)、乙二胺四乙酸二钠(分析纯)、钙羧酸指试剂、去离子水、可溶性淀粉(分析纯)、浓硫酸(质量分数 98%)。

本实验的主要仪器有: 电热恒温水浴锅、烧杯、容量瓶、普通漏斗、移液管、50 mL 酸式滴定管。

改性淀粉是淀粉经过物理、化学和酶法处理以



实验步骤为: 准确称量一定量淀粉置于三口烧瓶中, 加入去离子水, 启动搅拌装置, 缓慢加入浓硫酸进行反应。溶液由乳白色不透明状变为淡黄色透明状。启动升温装置, 温度控制在 45 °C 左右, 反应 30 min。继续升温, 温度控制在 70 °C 左右, 用 2 mol/L 的 NaOH 调节 pH 值到 5 左右。等反应结束后, 倒出产物让其自然冷却, 即得棕红色透明改性淀粉。

### 1.2 淀粉及改性淀粉阻垢性能测试

#### 1) 实验步骤

根据化工部标准将水样配制好, 加入 8 个编好号码的烧杯中, 每个烧杯中准确加入 375 mL 水样, 按一定量投加阻垢剂于各烧杯中。待恒温水浴锅达到 50 °C 时, 将盛有水样的烧杯放入其中, 并逐渐升温至不同温度, 待水样浓缩 1.5 倍后将烧杯中水样移入 250 mL 容量瓶中, 再放入水浴锅中恒温 10 h。拿出待其冷却后调节各容量瓶水样量使其均为 250 mL, 然后过滤, 应用 EDTA 进行滴定, 最后测定总钙含量, 进一步确定改性淀粉的阻垢率。

#### 2) 阻垢性能测试—静态阻垢法

阻垢率计算公式为:

$$\text{阻垢率}(\%) = \frac{V_c - V_0}{KV - V_0} \times 100(\%)$$

式中,  $V$  为未加热空白水样所消耗的 EDTA 体积, 单位为 mL;  $V_c$  为加有阻垢剂的水样加热后所消耗的 EDTA 体积, 单位为 mL;  $V_0$  为未加阻垢剂的水样加热后所消耗的 EDTA 体积, 单位为 mL;  $K$  为浓缩倍数取为 1.5。

后形成的一种具有新性质的淀粉衍生物<sup>[4]</sup>。有用氧化剂氧化后的氧化淀粉, 酸处理后的酸解淀粉, 有用  $\text{Co}_\gamma^{60}$  等高频射线处理后的转化淀粉、引入官能团或基团、使淀粉性质发生相应变化的脂化淀粉、醚化淀粉, 还有用叔胺或季胺处理的阳离子淀粉等各种改性淀粉<sup>[5]</sup>。

本实验选用硫酸酸化淀粉, 使淀粉在酸性的条件下发生水解断裂, 降低淀粉大分子的聚合度, 从而使得淀粉的粘度降低, 改变淀粉浆液的流变性能。其反应式如下<sup>[6]</sup>:

## 2 实验结果分析

### 2.1 硫酸磺化改性淀粉制备的特点

淀粉的氧化有多种方法, 针对不同的改性目的及其改性的具体条件有不同的改性方法。本实验中改性淀粉的制备与常用改性淀粉的制备存在以下区别:

1) 反应介质不同。本制备工艺是使用浓硫酸(质量分数为 98%)作为氧化剂, 而普通淀粉改性制备工艺使用的是  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaClO}_2$ 、 $\text{NaIO}_4$ 、锰酸钾等氧化剂<sup>[7]</sup>。

2) 反应条件不同。在本实验中温度先是控制在 45 °C 反应 30 min, 然后, 升温到 70 °C 左右并反应 30 min 左右, 最后用 2 mol/L 的 NaOH 调节 pH 值到 5 左右, 所以本工艺整体反应时间较短, 而普通淀粉制备工艺则要花费数小时, 要消耗大量的能源。本工艺制备时间之所以较短笔者认为可能是浓硫酸的强氧化性所致。

### 2.2 浓度、温度对硫酸磺化改性淀粉阻垢性能的影响

由图 1 的曲线可见, 硫酸磺化改性淀粉对碳酸钙的阻垢效率随温度的不同而不同。温度为 60 °C, 硫酸磺化改性淀粉浓度小于 0.5 mg/L 时, 其阻垢率随浓度的增加而增加, 当其浓度达到 0.5 mg/L 阻垢效率也达到了最大的 55% 左右, 此后阻垢效率表现出下降的趋势。温度为 70 °C, 硫酸磺化改性淀粉浓度达到 0.55 mg/L 时, 阻垢效率才达到最大值, 约为 65%, 在此浓度之前其阻垢率随浓度的增加而增加, 之后阻垢效率出现下降。整个实验最大阻垢率出现在 80 °C, 当浓度达到约 0.61 mg/L 时, 其对应

阻垢率为 84.7%，而后阻垢率下降。温度达 90℃ 时的阻垢率明显降低。

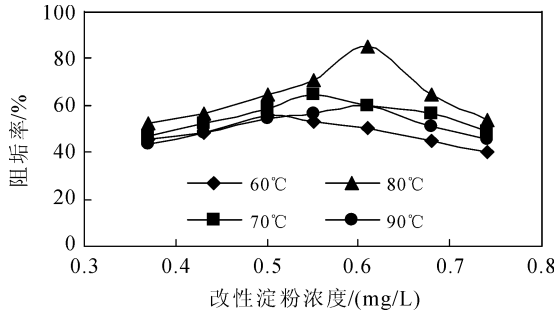


图1 不同浓度、温度下硫酸磺化改性淀粉与阻碳酸钙垢效率的关系

Fig. 1 Effect between sulfuric acid sulfonated modified starch and calcium carbonate scale efficiency in different concentration, temperature

实验表明,硫酸磺化改性淀粉阻碳酸钙垢效率随改性淀粉的浓度变化出现先增加后减小的趋势。随温度的上升(60℃~80℃)阻垢效率逐渐增加,但到了90℃时其阻垢效率出现下降。对此现象,笔者认为由于超过改性淀粉的最佳投药量后,多余的淀粉消耗了水中溶解的 $\text{Ca}^{2+}$ 形成了絮凝性沉淀,使水样中溶解的 $\text{Ca}^{2+}$ 减少了,同时部分淀粉已发生糊化,从而影响了阻垢效果。随着温度的升高,改性淀粉分子活跃程度增加,有利于反应的进行,从而提高了阻垢效率,但温度过高可能会导致硫酸磺化改性淀粉分解,从而降低其阻垢效率。总体上,不同温度下硫酸磺化改性淀粉所表现出来的阻垢效果差异很大,在其浓度到达0.55 mg/L之前,阻垢率随着浓度的增加而增加,之后出现下降。各温度下硫酸磺化改性淀粉的最佳阻垢效果见表1。

表1 硫酸磺化改性淀粉不同温度下的最佳阻垢效果

Tab. 1 The optimum scale inhibition of sulfuric acid sulfonate modified starch at different temperature

温度 /℃	硫酸磺化改性淀粉 / (mg/L)	阻垢率 /%
60	0.50	55.6
70	0.55	64.9
80	0.61	84.7
90	0.55	60.2

### 2.3 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度对硫酸磺化改性淀粉阻垢性能的影响

采用不同的 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度测试了硫酸磺化改性淀粉阻碳酸钙垢的效率,实验在最佳反应条件下进行,即 $\text{pH}=7.0$ 、 $T=80^\circ\text{C}$ 、硫酸浓度为0.61 mg/L、反应时间 $t=10\text{ h}$ 。 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度对硫酸磺化改性淀粉

阻垢性能的影响见图2。

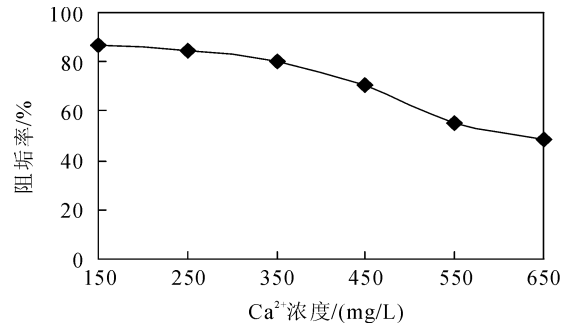


图2  $\text{Ca}^{2+}$  浓度对硫酸磺化改性淀粉阻垢性能的影响

Fig. 2 Effect of  $\text{Ca}^{2+}$  concentration on the inhibition properties of sulfuric acid sulfonated modified starch

由图2可见,随着 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度的升高硫酸磺化改性淀粉阻垢效率逐渐下降。当 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度在150 mg/L~350 mg/L时,阻垢率 $\geq 80\%$ ,且较为稳定,而后随着 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度的增加阻碳酸钙垢效率出现了较大幅度的下降,直到钙离子浓度达到550 mg/L时,减小的幅度有所下降。其整体趋势与Tzotzi<sup>[8]</sup>对碳酸钙阻垢性能的研究一致。

### 2.4 pH 对硫酸磺化改性淀粉阻垢性能的影响

采用250 mg/L的 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度测试硫酸磺化改性淀粉的阻垢效率。分别在8个烧杯中先加250 mg/L  $\text{Ca}^{2+}$ 溶液(以 $\text{CaCO}_3$ 计),然后添加硫酸磺化改性淀粉。加入250 mg/L的碳酸氢钠溶液,用2 mol/L的盐酸或氢氧化钠溶液调节pH值。最后,将已经加入了0.61 mg/L硫酸磺化改性淀粉阻垢剂的烧杯放入80℃的恒温水浴锅中,恒温10 h后,待其冷却过滤后使用EDTA进行滴定,测定总钙含量,计算硫酸磺化改性淀粉的阻垢率。

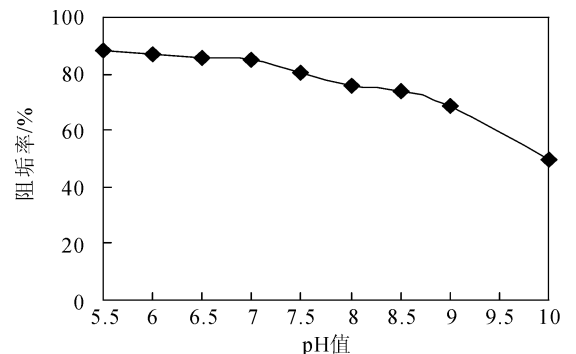


图3 pH 对硫酸磺化改性淀粉阻垢性能的影响

Fig. 3 Effect of pH on the scale properties of sulfuric acid sulfonated modified starch

由图3可见,对于硫酸磺化改性淀粉,在pH值小于7时,其阻垢率随pH的增大而减小,但减小的幅度不是很大,整体趋势较为稳定,当pH值在7~9

之间,即反应溶液呈现碱性的时候,硫酸磺化改性淀粉的阻垢率表现出了淀粉阻垢剂所没有的抗碱性,其阻垢率并没有下降很多,当  $\text{pH} < 9$  时,其阻垢率明显下降。

## 2.5 硫酸磺化改性淀粉与其它阻垢剂的阻垢性能比较

改性淀粉的制备方法有物理改性、化学改性和酶法改性 3 大类。其中化学改性淀粉品种最多、应用也最广泛。目前通过化学方法生产的改性淀粉主要有氧化淀粉、交联淀粉、阳离子淀粉、羧甲基化淀粉、接枝淀粉、两性及多元改性淀粉等。其中氧化淀粉制备方法又包括酸氧化淀粉,次氯酸盐氧化淀粉,过氧化氢氧化淀粉,高锰酸钾氧化淀粉等。而本次试验中的硫酸磺化改性淀粉就属于化学改性,制备的方法就是氧化淀粉中的酸氧化淀粉制备法。为了能够比较得出各种不同氧化改性淀粉的阻垢特性,试验测定了阻垢剂硫酸磺化改性淀粉对碳酸钙的阻垢性能。同时测定了高锰酸钾改性淀粉、过氧化氢改性淀粉、次氯酸钠改性淀粉在相同反应时间(10 h),但温度和  $\text{pH}$  值在各自最佳条件(见表 2)下对碳酸钙的阻垢性能,见图 4。

表 2 各氧化改性淀粉的最佳反应条件

Tab. 2 The best reaction conditions of oxidized modified starch

氧化剂	pH 值	温度/℃
硫酸	7.0	80
次氯酸钾	9	45
过氧化氢	10	50
高锰酸钾	11	55

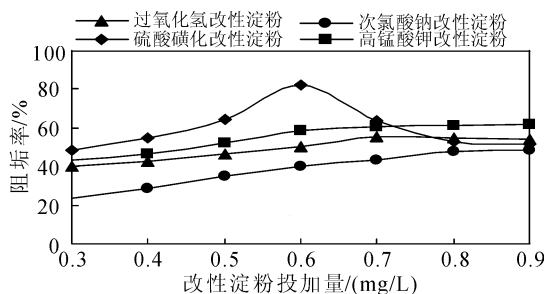


图 4 氧化改性淀粉与阻碳酸钙垢效率的关系

Fig. 4 Effect between oxidized modified starch and calcium carbonate scale efficiency

由图 4 可见,硫酸磺化改性淀粉对碳酸钙的阻垢效果明显优于其它氧化改性淀粉。随着改性淀粉量的增加,硫酸磺化改性淀粉对碳酸钙的阻垢效率呈现很快的上升趋势,并在浓度为 0.6 mg/L 的

时候达到了阻垢率的最大值,此后出现了阻垢率下降的趋势。但是其它三种氧化改性淀粉对碳酸钙的阻垢率呈现出平稳上升的趋势,其中效果最好的属高锰酸钾改性淀粉,但它的阻垢率最大值也只有 61%,此后表现出了一定的稳定性。阻垢效果最差的是次氯酸钾改性淀粉,在药量为 0.3 mg/L 的时候其阻垢率只有 23% 左右,随着药量的增加阻垢率有所提升,但最大值也不超过 50%。过氧化氢改性淀粉对碳酸钙的阻垢率也是出现先增长后逐渐稳定甚至下降的趋势。

对阻垢剂的阻垢作用目前常见的解释是螯合作用和晶格畸变作用<sup>[9]</sup>。然而,对于硫酸磺化改性淀粉的阻垢机理还不清楚有待于进一步的研究。但从分子结构上看高锰酸钾氧化淀粉的  $\text{C}_6$  上,伯醇羟基被氧化为醛基,最后变为羧基,但对仲醇不影响,不发生断链。过氧化氢改性淀粉和次氯酸钠改性淀粉在碱性条件下,也将羟基氧化为羧基,但可能发生断链<sup>[10]</sup>。而硫酸磺化改性淀粉的阻垢性能可能与其制备原理有着密切的联系。淀粉是不溶于水的多糖类碳水化合物,分子式为  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ,在氧化剂作用下,淀粉分子中的部分  $\alpha$ -1,4 苷键和支链的  $\alpha$ -1,6 苷键断裂。同时分子链发生侧基氧化,葡萄糖单元上的羟基被氧化成醛基(-CHO),成为含有自由醛的醛糖,而在强氧化剂的作用下,有些醛基还可以进一步氧化成羧基(-COOH)<sup>[11]</sup>。而正是由于硫酸的强氧化性,使得几乎所有的醇羟基氧化为羧基,提高了硫酸磺化改性淀粉对水垢的亲水性。由此推测硫酸磺化改性淀粉的高阻垢率可能和大量羧基的形成有关。

## 3 结论

1) 利用浓硫酸使淀粉改性可大大提高淀粉阻垢剂的阻垢率。

2) 温度和阻垢剂的浓度对阻垢率的影响很大。由硫酸磺化改性淀粉阻垢性能的测试实验可知,最佳的阻垢剂浓度约为 0.61 mg/L,温度为 80 ℃,对应的阻垢率达到最大值为 84.7%。

3)  $\text{Ca}^{2+}$  浓度、 $\text{pH}$  值对硫酸磺化改性淀粉阻垢效率影响较大。随着  $\text{Ca}^{2+}$  浓度、 $\text{pH}$  值的升高,硫酸磺化改性淀粉阻垢效率逐渐下降。控制  $\text{Ca}^{2+}$  浓度在 150 mg/L ~ 350 mg/L,  $\text{pH}$  值在 5.5 ~ 7.5 的范围,阻垢率均可达到 80% 以上。

4) 通过硫酸磺化改性淀粉与其它改性淀粉的性能实验可知,硫酸磺化改性淀粉的阻垢性能优于其它氧化改性淀粉。

## 参考文献:

- [1] 徐丽英,何彦霏,奚昊敏. 氧化淀粉水处理剂的研究[J]. 净水技术, 2001, 11(2): 27-29.  
Xu Liying, He Yanfei, Xi Haoming. Research on oxidized starch used as water treatment agent[J]. Water Purification Technology, 2001, 11(2): 27-29.
- [2] 张光华. 水处理化学品制备与应用指南[M]. 北京: 中国石化出版社, 2003.
- [3] 李本高. 影响循环水处理剂阻垢分散效果主要因素[J]. 工业用水与废水, 2000, 31(4): 4-6.  
Li Bengao. Main factors affecting the effects of circulating water treatment chemicals on deposit control and dispersion [J]. Industrial Water & Wastewater, 2000, 31(4): 4-6.
- [4] 李德富,李宏利,林炜,等. 改性淀粉的制备与应用研究进展[J]. 中国皮革, 2007, 36(1): 32-36.  
Li Defu, Li Hongli, Lin Wei, et al. Research and application of modified starch[J]. China Leather, 2007, 36(1): 32-36.
- [5] 朱洪涛. 绿色水处理剂的研究进展[J]. 工业安全与环保, 2009, 35(6): 26-27.  
Zhu Hongtao. Research progress of green water treatment agents[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2009, 35(6): 26-27.
- [6] 蓝新宇. 淀粉与变性淀粉[J]. 内蒙古科技与经济, 2004, 21(10): 78-79.  
Lan Xinyu. Starch and modified starch[J]. Inner Mongolia Science Technology and Economy, 2004, 21(10): 78-79.
- [7] 邱小平,陈建中. 改性马铃薯淀粉的缓蚀阻垢性能研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.  
Qiu Xizoping, Chen Jianzhong. Study on Antiscalting Properties of Modified Potato Starch[D]. Kun Ming: Kun Ming University of Science and Technology, 2006.
- [8] Tzotzi Ch, Pahiadaki T, Yiantsios S G. A study of CaCO<sub>3</sub> scale formation and inhibition in RO and NF membrane processes [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 296(2): 171-184.
- [9] 何亮,乔宁,熊蓉春,等. 环氧琥珀酸共聚物的制备及对硫酸钡的阻垢作用[J]. 北京化工大学学报, 2008, 35(2): 47-49.  
He Liang, Qiao Ning, Xiong Rongchun, et al. Preparation of epoxysuccinic acid copolymer and its performance as an inhibitor of barium sulfate scaling [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2008, 35(2): 47-49.
- [10] 范庆松,田丰,殷冬媛. 变性淀粉在工业水处理技术中的应用[J]. 西南给排水, 2009, 31(5): 25-27.  
Fan Qingsong, Tian Feng, Yin Dongyuan. Application of modified starch on industry water treatment technology [J]. Southwest Water & Wastewater, 2009, 31(5): 25-27.
- [11] 黄智奇,梁祝贺,张雷娜,等. 氧化/交联双重改性淀粉胶粘剂的制备[J]. 中国胶粘剂, 2010, 19(7): 34-37.  
Huang Zhiqi, Liang Zhuhe, Zhan Leina, et al. Study on preparing starch adhesives modified by oxidization and crosslink methods [J]. China Adhesives, 2010, 19(7): 34-37.

(责任编辑 李虹燕)