

淀粉系列海上溢油凝油剂的制备与凝油性能*

孙云明^{1,2} 刘会峦¹ 陈国华³ 宋金明²


(¹ 青岛大学 266071)

(² 中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

(³ 青岛海洋大学 266003)

摘要 利用玉米淀粉的羧甲基化与酯化等方法改性合成了一系列海上溢油凝油剂。实验发现,当羧甲基取代度足够时,凝油剂的凝油性能随酯化度的增加而增大;当酯化度足够时,羧甲基淀粉酯凝油剂的凝油性能随羧甲基取代度的增加而增大;凝油性能还与凝油剂中多价金属离子的种类、油品的种类和脂肪酸的碳原子数目有关。凝油性能随水盐度变化很小,即凝油剂对淡水水面溢油仍然有效。凝油性能随油品不同差异较大,对具有一定极性的油的胶凝作用比对非极性油的胶凝作用更强,对水面的原油及植物油比对燃料油具有更好的胶凝效果。

关键词 凝油剂,海上溢油,淀粉

 目前,海上溢油处理剂的研究方兴未艾,研究发展的方向是合成低毒性、易于回收利用的处理剂。凝油剂能够迅速地胶凝海上溢油而使之形成固态或半

* 国家自然科学基金资助项目 49676301 号。

收稿日期:2000-11-07;修回日期:2001-05-30

固态块状,漂浮于水面,阻止溢油的进一步扩散,易于回收利用,很少造成二次污染,因此是很有潜力的溢油处理剂。近几年国外报道的凝油剂有聚丙烯醇醚和聚氧烷基乙二醇醚^[1]、皮革纤维^[2]等,但尚未在实际中得到应用,仍处于实验阶段。在国内,从90年代后期才将溢油凝油剂的研究列入国家级研究项目,并有某些研究报道,如有大连理工大学李忠义1993年研制的氨基酸型凝油剂、复旦大学的姚重华1996年研制的山梨糖醇型凝油剂等,但由于价格昂贵、凝油性能力较低而难以在实际中得到应用。作者从凝油剂的凝油机理、组成结构等方面出发,系统研究并合成了聚乙烯醇型凝油剂等^[3-4]。

淀粉是一种供应稳定、价格低廉的重要原材料。早在70年代淀粉月硅酸酯即被用于燃料油的胶凝

剂,但对水面溢油的胶凝效果较差,凝油块不稳定,所以难以应用于海上溢油处理。作者用淀粉为原料,经羧甲基化、酯化等化学改性后制得了一系列海上溢油凝油剂,可望用于海上溢油的胶凝。

1 实验用主要试剂与仪器

仪器: FTIR1640型红外光谱仪(美国PE公司); CRY1型差热分析仪(上海天平仪器厂); NDF2旋转黏度计(上海天平仪器厂);真空干燥箱(上海跃进医疗器械厂)。试剂:玉米淀粉(食品级,青岛味精厂);三氯化磷(C.P.中国上海亨新化工厂);8~18碳原子数的脂肪酸(C.P.上海亨达公司);氯乙酸(化学纯,金山化工厂);青岛栈桥天然海水(盐度为31.441);胜利油田孤岛集输原油,主要性能指标如表1所示。

表1 所用原油的主要性能指标*

Tab.1 The main properties of the crude oil used

原油名称	含水(重量,%)	密度(20℃)(g·cm ⁻³)	闪点(℃)	凝固点(℃)	酸值(KOH)(mg·g ⁻¹)	水溶性酸值(pH)	含盐量(g/L)	含钙量(g/L)	黏度(80℃)(Pa·s)
孤岛	0.32	0.9349	81	-2	2.98	无(8.00)	9.76	202.9	0.45

* 数据取自胜利油田原油测试报告,1995。

表2 淀粉的羧甲基化

Tab.2 Carboxymethylation of starch

序号	乙醇(ml)	45% NaOH(g)	所滴加的NaOH(g)	氯乙酸(g)	取代度(%)
1	200	2.1	2.5	5	11
2	200	3.8	4.6	9	23
3	200	5	6	12	31
4	200	7.6	9.2	18	44
5	200	10.2	12.2	24	57

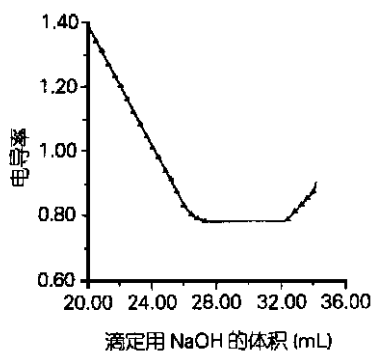


图1 羧甲基淀粉的滴定曲线(ml)

Fig.1 The titrating curve of carboxymethylated starch

2 淀粉系列凝油剂的制备

2.1 淀粉羧甲基化

将40g淀粉加入三口烧瓶中,先与一定量(见表2)45%NaOH溶液和乙醇混合,35℃下搅拌60min,在搅拌下加入氯乙酸,控制温度在40~45℃,再滴加45%NaOH溶液(保持pH=8~10),反应60min。然后提高反应温度至60℃,再反应60min。中和,过滤,用80%的乙醇水溶液洗涤,洗涤液回收。

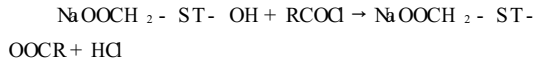
用电导滴定法测定其羧甲基取代度。以3号样品为例,从120g羧甲基淀粉中取0.59g(湿重),加入已知过量的盐酸溶液,用标准氢氧化钠溶液进行电导滴定,滴定曲线如图1所示。1~5号样品计算结果如表2所示

2.2 羧甲基淀粉的酯化

目前尚无羧甲基淀粉酯合成的报道。羧甲基淀粉酯的合成可有两种途径:先酯化后羧甲基化及先羧甲基化后酯化。如果将淀粉先酯化再羧甲基化,由于羧甲基化所需的碱的浓度较大,在50℃作用加热的的时间较长,往往使淀粉酯分解;而且酯化淀粉在水中分散不均匀,反应较困难。如果将淀粉先羧甲基化,干燥后再酯化,由于羧基的存在将使反应不能进行;即使采用羧甲基淀粉钠盐进行无水(以吡啶做溶剂)酯化,反应也是优先发生在羧基上。参考文献[3]

的方法,采用淀粉先羧甲基化,然后直接在碱性水溶液中低温酯化的方法进行羧甲基淀粉酯的合成。在碱性水溶液中羧基以阴离子的形式存在,因此不会干扰淀粉羟基的酯化。

反应可表示如下:



实验过程:在 0.05 mol 羧甲基淀粉中,加入 100 ml 水,以 NaOH 溶液调节到 pH 7~9,搅拌溶解。冷却到 0℃以下,然后交替滴加酰氯的丙酮溶液(100 ml 丙酮)和 NaOH 溶液,保持温度在 5℃以下,pH 7~9。滴完(随酰氯种类不同时间差别较大)后再搅拌 2 h。中和到 pH 5~6,过滤(滤液回收)水洗,减压干燥,得白色粉末。电导滴定法测定产品中羧基总含量,减去羧甲基含量即为酯化度^[5]。实验结果如表 3 所示。

凝油剂的凝油性能测定参见文献[3]。实验表明,酰氯的利用率随其用量的增大而减少,当用量与羧甲基淀粉的摩尔数相同时,只有 58%的利用率,另有 42%转变成脂肪酸,这 42%的脂肪酸最终将转化为脂肪酸铝。由后面的实验结果来看,等量的羧甲基淀粉酯凝油剂的凝油性能比单纯的脂肪酸凝油剂的凝油性能高,所以脂肪酸铝的存在将使产品凝油性能有所降低。但由于羧甲基淀粉酯凝油剂形成油凝胶的黏度足够大,所以脂肪酸铝的存在不会影响产品的实际应用,为了降低成本,不必对产品进行纯化处理。

2.3 羧甲基淀粉酯溢油凝油剂的制备

取一定量的羧甲基淀粉酯,加入 NaOH 溶液和水,加热溶解,再加入一定浓度的硫酸铝溶液,得碱性盐沉淀。沉淀过滤,水洗,减压干燥,粉碎得粉末状羧甲基淀粉酯溢油凝油剂。产率(以羧甲基淀粉酯含量

表 3 羧甲基淀粉酯凝油剂

Tab.3 The carboxymethylated and esterificated starch oil gelling agents

编号	羧甲基取 代度(%)	酰氯碳 原子数	酰氯用量 (mol)	酯化度 (%)	最大凝油性能* (Pa·s)
1	23	18	0.015	24.6	部分沉水
2	23	8	0.030	47.7	172.7
3	23	12	0.050	63	157.8
4	31	12	0.015	23.4	部分沉水
5	31	18	0.030	43.2	242.5
6	31	8	0.050	61.1	202.7
7	44	8	0.015	23.5	沉水
8	44	12	0.030	44.2	228.8
9	44	18	0.050	58	>362.0

* 凝油性能用形成油凝胶的黏度来表示,用量为 50%。

计)均大于 95%。编号列入表 3 中。

实验表明,当酯化度小于 25%时,凝油剂具有较强的水溶性而在水体分散,影响凝油性能。当酯化度在 43.2%以上时,凝油剂的凝油性能均较好,并随着羧甲基化程度的增大而增强。但进一步实验发现,羧甲基取代度超过 23%时,12-酰氯酯化的凝油剂酯化度低于 50%时的凝油性能均下降,且低于 40%时的凝油剂形成的油凝胶有沉水现象。随碳原子数目的增多,酯化度的要求逐渐降低。对 8 个碳原子的酰氯,当羧甲基化取代度为 23%以上时,酯化度必须大于 47.2%时油凝胶才不沉水。这说明脂肪酸基团的 C 原子数降低,相当于酯化度降低。亲油基团与凝油剂中 -CH₂- 或 -CH₃- 的数量正相关,而非酯化度,参见表 6。

3 结果讨论

3.1 羧甲基取代度对淀粉凝油剂凝油性能的影响

取不同取代度的羧甲基淀粉 0.25 mol (以葡萄糖单元计),加入 0.25 mol 的硬脂酸酰氯酯化,所得羧甲基淀粉酯以与其 -COOH 含量相等摩尔数的 Al³⁺及碱溶液处理,得羧甲基淀粉硬脂酸酯铝盐凝油剂。凝油性能如表 4 所示。

表 4 不同羧甲基取代度淀粉酯凝油剂的凝油性能

Tab.4 The oil coagulations of esterificated starches with different carboxymethylation

羧甲基取 代度(%)	油/凝油剂 (W/W)	油凝胶强度 (Pa·s)	油凝胶情况
11	2	81.8	呈软胶,水浑浊
23	2	133.2	可捞起,水体清
31	2	217.2	可捞起,水体清
44	2	257.0	可捞起,水体清
57	2	199.1	沉水,水浑浊

从表 4 可以看出,在酯化度足够的情况下,随着羧甲基取代度的增大,凝油剂的凝油性能增大。这是因为取代度增大,铝含量增大,交联基团的比例增大,所以凝油性能增大。但当取代度为 57%时,酯化度不足,亲油性不足,且凝油剂的比重大,在水中沉降而难以与溢油充分作用,所以油凝胶的黏度降低。增大凝油剂的用量,凝油性能增大。如淀粉酯凝油剂羧甲基取代度 44%的产品在用量为 70%时,黏度超出旋转黏度计的测定范围,即 >362 Pa·s。

3.2 羧甲基淀粉酯化度对凝油剂凝油性能的影响

取取代度 44% 的羧甲基淀粉 0.25 mol, 分别以 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 和 0.30 mol 的硬脂酸酐酰氯酯化, 产品制成铝盐凝油剂, 测得凝油性能如表 5 所示。

可见, 在羧甲基取代度足够的情况下, 凝油剂的凝油性能随酯化度的增加而增大。但当酯化度增大到

表 5 不同酯化度羧甲基淀粉酯凝油剂的凝油性能

Tab.5 The oil coagulation of the carboxy methylated starch of different esterification

酰氯用量 (mol)	油/凝油剂 (W/W)	油凝胶强度 (Pa·s)	油凝胶情况
0.05	2	54.3	呈软胶状, 水浑浊
0.10	2	115.8	勉强捞起, 水体浑浊
0.15	2	282.3	可捞起, 水体清
0.20	2	257.0	可捞起, 水体清
0.25	2	249.8	可捞起, 水体清
0.30	2	246.2	可捞起, 水体清

一定程度时, 再增加酯化度, 凝油性能反而降低。这是由于当酯化度较低时, 凝油剂的水溶性较大, 所以凝油剂有沉水现象。但当凝油剂的酯化度增大到一定程度时, 凝油剂不溶于水, 所以随着酯化度的增大, 交联基团的比例相对减少, 因此凝油性能降低。而且随着酰氯用量的增大, 达到 60% 以后, 再增加酰氯用量, 酰氯水解严重, 而生成硬脂酸, 并最终被转化为硬脂酸铝。硬脂酸铝的凝油性能比产品低, 所以其凝油性能降低。

3.3 酰氯中的脂肪酸碳原子数目对凝油剂凝油性能的影响

表 6 是用 0.15 mol 的脂肪酸酰氯酯化 0.25 mol 的羧甲基取代度 44% 的淀粉形成的淀粉凝油剂对原油的凝油性能。由表可见, 随着 C 原子数目的增大, 相同摩尔数的不同脂肪酸酰氯形成的凝油剂的凝油性能逐渐增大到一极大值, 然后降低。这说明随着 C 原子数的增大, 凝油剂中亲油基团比例增大, 容易与油产生胶凝。而当 C 原子数目增大到一定程度时, 酰氯的利用率降低, 酯化度降低, 游离的脂肪酸数目增多, 从而使凝油性能有所降低。但由于脂肪酸铝也具有凝油性能, 所以产品的凝油性能仍然较好, 因此产品无须纯化。

3.4 多价金属离子种类对凝油剂凝油性能的影响

表 7 是用 0.15 mol 的硬脂酸酰氯酯化 0.25 mol 的羧甲基取代度 44% 的淀粉形成的淀粉凝油剂对原油的凝油性能。由表可知, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 形成的凝油剂

的凝油性能比 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 形成的凝油剂的凝油性能强, 而 Zn^{2+} 较差。这也许是由于 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 比 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 具有较强交联作用, 而 Zn^{2+} 形成的凝油剂由于比重较大, 因此易于沉水的缘故。但真正的机理尚需进一步探讨。

3.5 油品种对凝油剂凝油性能的影响

分别以原油、柴油、豆油、煤油对 9 号凝油剂的

表 6 不同碳原子数的脂肪酸酰氯形成的凝油剂的凝油性能

Tab.6 The oil coagulation from different fatty acid

碳原子 数目	油/凝油剂 (W/W)	油凝胶强度 (Pa·s)	油凝胶情况
88	2	133.9	沉水, 水清
12	2	228.1	不沉水, 水清
14	2	282.4	不沉水, 水清
16	2	267.9	不沉水, 水清
18	2	257.0	不沉水, 水清

表 7 不同金属离子形成的凝油剂的凝油性能差异

Tab.7 The oil coagulation from different ions

金属 离子	油/凝油剂 (W/W)	油凝胶强度 (Pa·s)	油凝胶情况
Fe^{3+}	2	264.3	呈硬块
Al^{3+}	2	257.0	呈硬块
Ca^{2+}	2	166.5	软胶状
Mg^{2+}	2	148.4	软胶状
Zn^{2+}	2	123.1	软胶状, 水浊

凝油性能进行实验, 结果表明: 淀粉系列凝油剂适合于原油及植物油的胶凝, 而对燃料油的胶凝性能较差, 这与淀粉凝油剂的凝油机理有关。

3.6 水盐度对凝油剂凝油性能的影响

在 5 个烧杯中分别盛有用不同比例的蒸馏水稀释的 400 ml 天然海水, 各加入 10 g 原油和 3 g 羧甲基取代度 31% 的淀粉硬脂酸铝, 搅拌后测定油凝胶的最大黏度。结果表明: 随着海水的稀释, 油凝胶黏度基本不变。即, 水盐度对凝油剂凝油性能的影响均在误差范围内 (黏度计测量误差在 5% 以内)。所以, 适合海水的凝油剂对淡水依然有效。

4 结论

羧甲基淀粉酯的多价金属离子盐具有凝油性能。凝油性能与淀粉羧甲基化程度、酯化度、羧甲基淀粉酯中所结合的金属离子种类有关。一定羧甲基取代度的凝油剂的凝油性能随着酯化度的增大而有一极大值。随着酯化度的增大, 亲油基团的量较大, 凝油剂

沉水得到抑制,凝油块漂浮于水面,水面无油花,但酯化度增大,交联基团的比例降低,凝油性能降低。当酯化度足够时,羧甲基淀粉酯盐凝油剂的凝油性能随羧甲基取代度的增加而升高,即交联基团比例的增大提高了凝油性能。羧甲基淀粉酯的铝盐和三价铁盐凝油性能最好,其次为钙盐和镁盐,锌盐较差。凝油性能随凝油剂中水盐度变化很小。凝油性能随油品不同差异较大,对极性油的胶凝作用比对非极性油的胶凝作用更强,对海上原油及植物油的胶凝作用比对燃料油的胶凝作用好。

羧甲基淀粉酯的多价金属离子盐与国内其他凝

油剂相比,凝油速度较快,形成的油凝胶的强度大,价格相对较低,易于用机械的方法回收,可望用于海上溢油的处理与回收。

参考文献

- 1 孙云明,陈国华。中国环境科学,1999,19(5): 432~435
- 2 孙云明,陈国华。海洋科学,1999,5: 24~27
- 3 Butlew James O. . Oil congealing composition, U. S. Patent 6 054 055, 2000
- 4 Wiss Marcus, Wuestenberg Dieter. Re moving oil spills from water and other surface using leather fibers, Ger. Offen. DE 19 849 427, 2000

PREPARATION AND PROPERTIES OF STARCH OIL GELLING AGENT ON SEA WATER SURFACE

SUN Yun ming^{1,2)} LIU Hui-luan¹ CHEN Guo-hua³ SONG Jir ming²

(¹ Qingdao University 266071)

(² Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences Qingdao 266071)

(³ Ocean University of Qingdao 266003)

Received: Nov. 7, 2000

Key Words: Oil gelling agent, Spilled oil on sea, Starch

Abstract

Spilled oil gelling agents on seawater surface were prepared by carboxymethylation and esterification of starch. The oil coagulations of gelling agents were related to the carboxymethylated degrees and esterificated degrees of starch, the species of metallic ions and oils, the numbers of C in fatty acids, etc. Coagulations of the oil gelling agents had a greatest value with the increase of esterificated degrees at a definite carboxymethylated degree. Coagulations of the oil gelling agents increased with the carboxymethylated degrees at sufficient esterificated degrees. Al⁺ and Fe (III) -oil gelling agents had the best coagulation than those of the Ca⁺ and Mg⁺ oil gelling agents, and the Zn⁺ oil gelling agents had the worst coagulation. Because salinity had no influence on oil coagulation, the oil gelling agents used on seawater surface could also be used on freshwater surface. Oil coagulations of the gelling agents to polar oils were greater than to non-polar oils, e. g., they had stronger oil coagulations to crude oils and vegetable oils than to fuel oils.

(本文编辑:张培新)