

环境因子对木屑黄原酸酯合成的影响研究

李秋华¹, 孙春宝²

(1 五邑大学化学与环境工程系 广东 江门 529020;

2 北京科技大学土木与环境工程学院 北京 100083)

摘要: 对 SCX 药剂的合成进行了实验研究, 确定了 SCX 的制备流程工艺; 对合成的影响因素进行调整实验, 确定合成效率最好的条件组合。优化实验包括: 碱化木屑纤维的碱液浓度, 黄化反应条件, CS₂ 的用量, 反应温度, 反应时间等因素其对合成产品 SCX 的性能的影响程度。

关键词: 木屑黄原酸酯; 铜离子; 去除率

Influence of Environmental Factors on the Synthetic of Sawdust Cellulose Xanthate

LI Qiu-hua, SUN Chun-bao

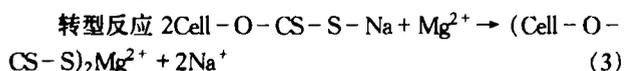
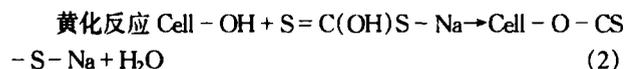
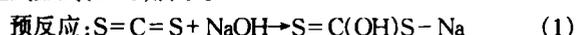
(1 Department of Chemistry and Environmental, Wuyi University, Jiangmen 529020;

2 College of Civil and Environment Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The research on the synthetic of sawdust cellulose xanthate was discussed in the paper. This method can make the character of the cellulose basified better and the sulphonating extent of synthetic sawdust xanthate higher. The study mainly included its capability in adsorbing heavy metal and the affect degree under the other factors such as: concentration of NaOH, dosage of CS₂, tempreture, time of reaction, etc.

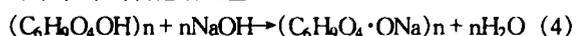
Key words: sawdust cellulose xanthate; copper ion; the rate of remove

纤维素黄原酸酯是利用纤维素与二硫化碳发生黄化反应制得的。在碱性条件下, 加入二硫化碳发生黄原酸化反应时, 由于二硫化碳的反应速度较慢, 一般与氢氧化钠进行预反应, 生成高反应活性中间体, 以提高反应速度。主要反应方程式如式(1~3)所示。



还有一种表达式——如式(4~6)所示:

纤维素与氢氧化钠反应:



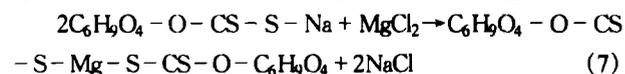
纤维素醇钠与 CS₂ 的反应:



由于黄原酸酯不稳定, 在常温下储藏期间会发生分解, 使硫含量下降, 进而降低水处理效果, 分解反应为: Cell-O-CS-S-Na → Cell-O-CS-S⁻ → Cell-O-CS-S-H → Cell + CS₂ (6)

从反应式可知, 纤维素黄原酸钠是一种不稳定的中间体, 由于氧、硫键是氧族元素, 价电子层 2S²P⁴3S²3P⁴ 有孤对

电子层, 且氧、硫的电负性较强, 电荷数少半径大, 离子极化力弱, 形成的螯合物不稳定, 经过一段时间会分解。就是钠盐的离解和水解, 作为一种水处理剂, 必须进行钝化处理, 采用镁盐处理黄原酸酯, 使部分黄原酸酯钠盐转化为镁盐, 因为黄原酸酯分子中具有螯合性很强的 O 和 S 原子, 可与 Mg²⁺ 形成分子内和分子间螯合物, 能增加黄原酸酯的贮藏稳定性, 延长了产品的储存期和使用期。转型反应为:



依据上述的反应合成原理, 确定本研究的 SCX 的合成工艺流程。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

木屑, CS₂ (分析纯), MgSO₄ · 5H₂O, NaOH, CuSO₄ · 5H₂O, Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, ZnSO₄ · 7H₂O 均为化学纯。配制 Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ 金属离子储备液。玻璃反应装置, 温度磁力搅拌机, 分光光度计, 原子吸收分光光度计, 电热鼓风干燥箱, 真空抽滤装置, 酸度计等。

本研究采用的原料木屑由浙江省云和半球实业公司所属的玩具厂提供。木制玩具生产过程中产生的木屑主要包

作者简介: 李秋华(1979-), 女, 河南商丘人, 助教, 硕士, 主要从事环境教育与水处理技术的研究。

括:表面打磨木屑和粗木屑等,属于粒度较小的纤维状木屑。

1.2 实验流程

木屑经过洗涤干燥,过80目分样筛,取筛下物进行纤维素黄原酸酯的合成反应。主要方法是:取一定量木屑于一定浓度的氢氧化钠溶液中,浸泡一段时间,可辅助搅拌,抽滤得碱化纤维,于碱性条件,调节温度,边搅拌边逐滴加入CS₂,反应2h,以可溶性镁盐转型,以稀镁盐溶液、水、少量酒精、丙酮进行洗涤至近中性。将湿品抽滤压干,置于烘箱中烘至恒重,得木屑黄原酸酯(SCX)干品。研磨呈细小颗粒状或粉末状便于保存。

1.3 吸附性能实验方法

文中金属离子溶液浓度为:Cu²⁺ 25.0 mg/L, Ni²⁺ 40.36 mg/L。取一定浓度的重金属溶液,调节pH,加入一定量的SCX,调节温度、反应一定时间,真空抽滤,滤液进行离子检

测。分光光度法测定滤液中的残余铜离子浓度。模拟废水的离子浓度用原子吸收法测定。差减法计算去除率。

2 结果与讨论

2.1 纤维素的碱化实验

天然植物中除含纤维素之外,还含有木质素、半纤维素、色素等,由表1可知木屑的成分较复杂,而这些物质的存在会在反应过程中增加CS₂的消耗量,影响产品的性能,应在实验前预处理。这些杂质具有一定的水溶性,在碱和纤维素分子的羟基起反应生成碱性纤维的过程中,色素、半纤维素等杂质可以从纤维素中溶出除去,所以对木屑进行碱化预处理是很重要步骤。而碱的浓度对碱化纤维的效果影响较大,我们针对碱浓度对合成SCX效果的影响进行了实验研究。

表1 木屑的组成成分表

成分	葡聚糖	木质素	甘露聚糖	木聚糖	半乳糖	阿拉伯糖	可萃取物
含量/%	43.4	28.1	12	4.9	1.8	1.1	1.0

2.1.1 碱浓度的影响

实验研究了用碱浓度10%,15%,20%,25%,30%条件下碱化的纤维来合成SCX,对制得的SCX样品进行处理铜废水的效果比较,得到碱溶液浓度对产品性能的影响曲线见图1所示。

由图1可知,碱浓度的增加可以有效的提高产品SCX的去除金属离子的能力。碱浓度由10%提高到20%的过程中,合成的SCX的去除能力明显增大,去除率曲线呈上升趋势,金属离子的残余浓度呈下降趋势。但是,当碱浓度从20%加大到30%的过程中,合成的SCX的去除能力明显减小了,去除率曲线呈下降趋势,金属离子的残余浓度呈上升趋势。这主要是由于碱化纤维的膨胀造成的变化。碱浓度高有利于碱纤维的膨胀,但耗碱耗CS₂量大,相应的副反应也增多。但碱浓度过低会导致纤维素水化,影响黄化反应。所以在碱浓度20%时为宜,此时的SCX去除率最高,残余金属离子浓度最小,效果最好。

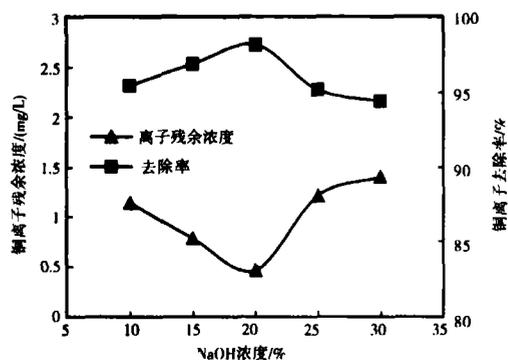


图1 碱溶液浓度对产品性能的影响

2.1.2 浸泡时间的影响

对碱化浸泡时间对产品性能的影响进行了实验,研究了20%碱浓度条件下浸泡时间不同时,合成的SCX药剂处理

含铜废水的效果比较,木屑分别为20%碱浓度下浸泡6h,12h,24h,36h,48h,碱浸泡时间对产品性能的影响曲线如图2所示。

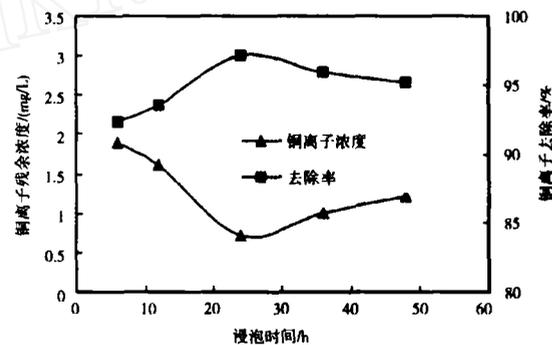


图2 浸泡时间对产品性能的影响

从图2上实验结果曲线表明:最合理的浸泡时间时24h,此时纤维素得到充分的润胀。时间若是延长,纤维素水解程度加大,不利于纤维素的生成。在常温下浸泡24h,可将杂质有效除去。合成的SCX去除金属离子的性能较好。

2.2 CS₂用量的影响

在黄化反应中加入氢氧化钠时,纤维素的羟基与氢氧化钠作用产生醇钠,醇钠与CS₂反应生成黄原酸钠。可见氢氧化钠直接参与了反应,起到了活化羟基的作用。查阅有关资料选在碱浓度为10%条件下,进行黄化反应为宜。对CS₂的用量对产品性能的影响进行了实验,研究了5组不同的CS₂用量制备成的SCX样品处理含铜废水的效果比较,CS₂用量对合成的产品性能的曲线如图3所示。

CS₂是与纤维素发生黄原酸化反应的主要试剂,使用量对黄原酸化反应影响颇大,直接影响黄原酸盐吸附性能,随着CS₂用量的增多,黄原酸化程度增大,黄原酸盐吸附铜离子的吸附容量先随着CS₂用量的增加而增加。但是当达到

一个反应平衡点时,再加大CS₂的量,对实验的效果没有很大的帮助。因为CS₂与物质发生的反应已经达到平衡,继续加入CS₂,多余的CS₂会与NaOH发生副反应,造成对主反应不利,CS₂的转化率反而会下降,合成的SCX的吸附金属离子的性能就下降,这个趋势在图3中可以看出,在0.5 mL/g处是个转折点。当CS₂的用量达到0.5 mL/g后,吸附容量趋于定值,在实验过程中我们加入2.0 mL/g时,反应2.0 h,仍有油状物存在,这说明CS₂还没有反应完。从实验中可以看出最合适的CS₂加入点为0.5 mL/g。

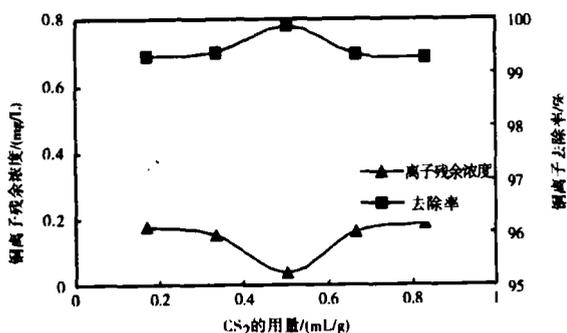


图3 CS₂用量对产品性能的影响

2.3 反应时间的影响

对反应时间对产品性能的影响进行了实验,研究了样品处理含铜废水的效果比较,时间对产品性能的影响曲线如图4所示。

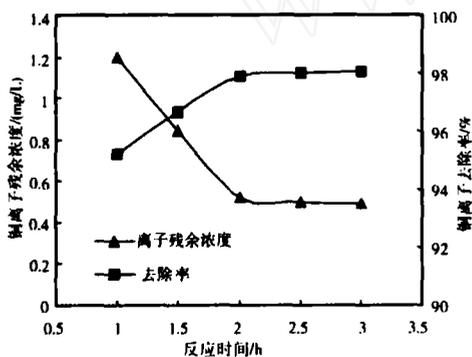


图4 反应时间对产品性能的影响

从图4可看出,最佳反应时间为2.0h,在反应进行的1~2h之间时,合成的SCX去除后的铜离子的浓度成下降趋势,去除率呈逐渐上升状态,说明随着反应时间的进行,SCX时性能在提高。当反应进行2h以后,发现金属离子的下降呈缓慢趋势,去除率曲线相应变得平缓,说明此反应达到一个平衡状态。可见,黄原酸化反应时间的长短对SCX的硫含量有影响,适当延长反应时间会使合成的SCX产物的取代度增加,加大含硫量,但随着反应时间的增加,反应趋向平衡,到达反应平衡点后,再加长时间的话,对增加产品硫含量就起不到很大作用了,反而会使产品发生水解及皂化反应,破坏纤维素结构,造成产品的含硫量降低,生成的产品过粘,后续处理困难等问题。

2.4 反应温度的影响

对反应温度对合成产品性能的影响进行试验,在不同温度下,对合成的SCX5组样品处理含铜废水的效果比较,结果如图5所示。

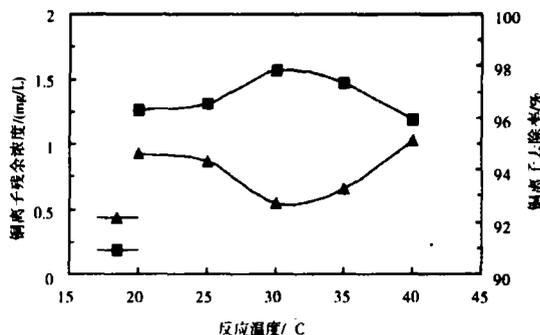


图5 反应温度对产品性能的影响

从图5中得出最佳反应温度为30℃。从温度曲线可以看出,在从20℃~30℃进行的反应过程中,SCX去除后的离子的浓度成下降趋势,去除率呈逐渐上升状态,说明温度的增加,提高SCX的合成效果。当温度提高到35℃以后,发现金属离子浓度比30℃时的增加了,随温度的升高呈缓慢上升趋势,去除率曲线则下降。说明此反应在30℃时达到一个最佳的合成反应状态,再提高温度,产品的转化率没有提高,反而会由于温度过高,造成逆反应、黄原酸酯的皂化反应的加剧,副反应产物增多。

2.5 对比吸附

为了考察SCX的合成反应中哪一步对其性能时最主要的因素,去除金属离子的作用主要是物质的反应造成的,所以要进行了对比吸附实验。

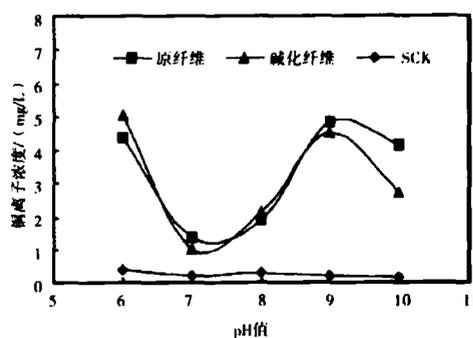


图6 不同材料对铜离子的吸附曲线

实验材料分别是:原材料木屑、在合成过程中的阶段性产物木屑碱化纤维,以及最终产物SCX,取Cu²⁺浓度为C₀=25.00 mg/L的溶液,调节pH,加入同质量m₀=0.1g的SCX、原纤维、碱化纤维,比较其对铜离子的去除率,室温反应30 min,取滤液进行离子检测。不同材料去除铜离子的变化曲线如图6所示。

由图6的曲线,三种材料对金属离子的去除效果对比,SCX的去除效果最为明显。合成产物的关键不是碱化过程,

碱化纤维对金属离子的去除效果较之原纤维并没有很大提高。合成 SCX 的关键性步骤是与 CS_2 发生的黄化反应,此反应生成的黄原酸钠盐才是与金属离子发生反应而使金属离子从水中去除的关键物质

3 结论

经过实验研究,综合分析结果,对木屑黄原酸酯的合成实验阶段进行以下总结。

(1) 浸泡木屑的最佳碱浓度为 20%, 浸泡 24 h。此时的纤维素得到充分的润胀,而不产生水解效应,有利于合成的主反应的进行,此时得到的 SCX 去除铜离子效率最好,含硫量最高。

(2) 对 SCX 合成实验的影响因素研究表明:木屑黄原酸化的最佳反应温度是 30℃,最佳反应时间为 2.0 h, CS_2 的加入量在 1.5 mL/g 时,合成 SCX 的黄原酸化程度高,即产品

含硫量和取代度高,去除金属离子的效果较好。如温度过高、反应时间过长或 CS_2 加入过多,都会造成逆反应、黄原酸酯的皂化反应的加剧,副产物的增加,不利于主反应的进行。

(3) 对比实验研究表明 SCX 处理重离子的性能较优越,出水离子残余浓度低于 0.5 mg/L,离子去除率达 97% 以上,合成 SCX 过程的关键步骤是黄原酸化的反应,去除金属离子主要是含硫量在起作用。

参考文献

- [1] 李秋华,孙春宝. 木屑黄原酸酯法处理含铜废水的试验研究[J]. 纤维素科学与技术, 2005, 13(2): 33-37.
- [2] 邓再辉. 不溶性淀粉黄原酸酯在处理含铜废水中的应用[J]. 矿业工程, 2003, 23(3): 44-45.
- [3] 罗儒显,朱锦瞻. 蔗渣纤维素黄原酸酯的合成及其交换吸附性能研究[J]. 环境污染与防治, 2001, 23(4): 160-164.

(上接第 35 页)

图 6 中各直线的线性相关系数 r 较好,这说明 $\ln(\frac{1}{1-\alpha})$ 与 t 呈现较好的线性相关性,聚衣康酸酐的降解反应为表观一级反应。由图 6 中直线斜率可求得在 pH 为 5、7.4 和 8.8 时的表观速率常数 k 分别为 0.0498、0.0576 和 0.1382 h^{-1} 。表观速率常数随 pH 的增加而增加。

4 结论

(1) 以衣康酸为原料合成了衣康酸酐,并在乙酸铜的催化作用下通过开环聚合得到了聚衣康酸酐,其较好的合成工艺为:催化剂用量为 2%、温度为 150℃、反应时间为 45 min。

(2) 聚衣康酸酐在不同 pH 磷酸缓冲溶液中的降解实验表明:其降解速率随 pH 值的降低而减慢;降解符合一级反应动力学规律,其表观速率常数分别为 0.0498、0.0576 和 0.1382 h^{-1} 。

参考文献

- [1] 孙智凤,李爽,周涤平. 衣康酸应用开发新进展[J]. 工业微生物, 2002, 32(3): 51-55.
- [2] 王博彦,金其荣. 发酵有机酸生产与应用手册[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2000, 458-502.
- [3] Lockwood L, et al. Some factors affecting the production of itaconic acid by *Aspergillus terreus*[J]. Arch Biochem, 1945, 6: 455

- [4] 陈陶声. 近代工业微生物学. 上海:上海科学技术出版社, 1982, 482-483.
- [5] 刘建军,姜鲁燕,李丕武,赵祥瑞,田延军,张家祥,贾士儒. 衣康酸的性质、生产及应用. 山东科学, 2002, 15(3): 38-42.
- [6] 刘应玖,姚大虎,刘景民,王洛礼. 柠康酸酐的合成方法. 石化技术与应用[J], 2002, 20(2): 127-129.
- [7] 刘福胜,于世涛,解从霞,李扬. 衣康酸酐合成新工艺[J]. 精细石油化工进展, 2003, 4(5): 1-3.
- [8] S. Lundmark, A. C. Albertsson, J. Macromol. Sci., Chem., 1988, A25(3): 247.
- [9] A. C. Albertsson, S. Lundmark, J. Macromol. Sci., Chem., 1990, A27(4): 397.
- [10] S. Lundmark, M. Stoling, J. Macromol. Sci., Chem., 1991, A28(1): 15.
- [11] K. W. Leong, A. J. Domb, E. Ron, et al. In Encyclopedia of Poly. Sci. and Engin., Supplement Volume, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York. 1989.
- [12] Domb A J and Langer R. Polyanhydrides, I. Preparation of High Molecular Weight Polyanhydrides[J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1987, (25): 3373-3386.
- [13] Achim Gopferich and Robert Langer. The Influence of Microstructure and Monomer Properties on the Erosion Mechanism of a class of Polyanhydrides[J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1993(31): 2445-2458.