

造纸黑液制备球形阳离子木质素吸附树脂

刘明华¹, 邹锦光¹, 洪树楠¹, 曾振欧²

(1. 福州大学环境与资源学院, 福州 350002; 2. 华南理工大学应用化学系, 广州 510640)

摘要:以造纸黑液中的碱木质素为原料, 采用两步法制备球形阳离子木质素吸附树脂, 并用扫描电镜和傅立叶变换红外光谱仪对其进行表征. 第 1 步以造纸黑液中的碱木质素为原料, 利用反相悬浮法制备球形木质素珠体, 通过正交实验得出以占木质素质量 1.5% 的环氧氯丙烷为交联剂, 吐温 80 为分散剂(含量为木质素质量的 3%), 煤油为分散相, O/W 相比为 3:1, 反应温度为 90℃, 搅拌速度为 200 r/min, 反应时间 1 h 为球形木质素珠体制备的最佳条件. 第 2 步利用丙烯酰胺对球形木质素珠体接枝, 得出以 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 为引发剂, 丙烯酰胺浓度为 0.72 mol/L, 室温反应 2 h 为接枝的适宜条件, 在此条件下可得到离子交换容量为 1.640 5 mmol/g 的阳离子木质素吸附树脂.

关键词:碱木质素; 反相悬浮; 交联; 接枝; 吸附树脂

中图分类号: X793; TQ321.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)05-0120-04

Preparation of Spherical Lignin Cation Adsorption Resin with Black Pulping Liquor

LIU Ming-hua¹, ZOU Jin-guang¹, HONG Shu-nan¹, ZENG Zhen-ou²

(1. College of Environment and Resources, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China; 2. Department of Applied Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Spherical lignin cation adsorption resin was obtained by two-step method with black liquor of paper mill and characterized by the Scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectrometry (FTIR). Firstly, the spherical lignin beads were prepared with black liquor of paper mill by applying reverse-phase suspension polymerization technique, and the preparation conditions were also optimized. The suitable conditions include 200 r/min of stirring speed, 90℃ of reaction temperature, 1.0 h of reaction time and use epoxy chloropropane (1.5% by weight of lignin) as cross-linking agent, the ideal volume ratio between oil phase and water phase was 3:1 by using kerosene oil as disperse phase, and the perfect dispersant agent was Tween 80 (3% by weight of lignin). Secondly, the spherical lignin cation adsorption resin was developed by grafting the acrylamide onto the back-bone of the spherical lignin beads. The best concentration of acrylamide was 0.72 mol/L at ambient temperature for 2.0 h, and the ideal initiator system was the Fenton reagent of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Under the above conditions, the ion exchange capacity of the prepared resin could reach 1.640 5 mmol/g.

Key words: alkali lignin; reverse-phase suspension; cross linking reaction; graft; cation resin

木质素是造纸黑液的主要成分, 其大量排放不仅会造成巨大的环境污染^[1], 同时也是对木质素资源的一种浪费. 如能对黑液中的木质素加以利用, 则不但能减少环境污染, 而且能达到变废为宝的目的. 利用木质素磺酸盐制备吸附树脂在国内外均有研究^[2,3], 但利用碱木质素制备球形木质素吸附树脂则鲜有报道.

本实验采用两步法制备球形木质素吸附树脂, 首先利用反相悬浮法制备木质素珠体, 然后再用丙烯酰胺对木质素珠体进行接枝, 制得阳离子型的球形木质素吸附树脂.

1 实验部分

1.1 实验原料

造纸黑液, 由福建省南平造纸厂提供(碱木质素

含量 574 g/L); 煤油(市售, 0.775 g/mL); 环氧氯丙烷、吐温 80 为化学纯; 丙烯酰胺、硝酸铈铵、过硫酸钾、七水硫酸亚铁为分析纯.

1.2 球形木质素珠体的制备

在 500 mL 的三口瓶中加入一定量的木质素溶液, 再加入一定体积的煤油作为分散相, 加入适量的吐温 80 为分散剂, 环氧氯丙烷为交联剂, 在 200 r/min 的搅拌速度下分散均匀, 并在 30 min 内由室温升温至 90℃, 并恒温反应 1 h 即得球形木质素珠体.

1.3 球形木质素吸附树脂的制备

球形木质素吸附树脂的制备采用接枝共聚法, 取一定质量的上述球形木质素珠体于三口瓶中, 加入少

收稿日期: 2004-08-12; 修订日期: 2004-10-08

基金项目: 教育部博士点专项基金(2002173); 福建省青年科技人才创新基金(2002J002).

作者简介: 刘明华(1970-), 男, 博士, 主要从事环境功能材料研究.

量蒸馏水,同时加入引发剂,搅拌反应一段时间后加入一定量的丙烯酰胺,反应 2h 取出,水洗干燥后即得到具有阳离子吸附性能的球形木质素吸附树脂。

1.4 交换容量的测定^[4]

树脂交换容量的测定采用 GB 8144-1987 中所列的方法。方法简述为把木质素吸附树脂与 0.1 mol/L 氢氧化钠混合,在 60℃水浴锅中浸泡 2h,取出,冷却至室温。用移液管取出 25 mL 浸泡液置于三角烧瓶中,加入 50 mL 纯水和 3 滴混合指示液。用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定至微紫红色保持 15s 不退色,即为终点,同时进行空白试验。

树脂全交换容量按下式计算:

$$Q_T = \frac{4(V_2 - V_1)c_{HCl}}{m}$$

式中, Q_T 为阳离子交换树脂全交换容量,

m mol/g; c_{HCl} 为盐酸标准溶液的浓度, mol/L; V_2 为空白试验消耗盐酸标准溶液体积, mL; V_1 为空白试验消耗盐酸标准溶液体积, mL; m 为树脂样品的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 木质素珠体制备的条件优化

木质素在搅拌的条件下以液滴形式分散于分散相中,在交联剂的作用下发生交联作用并在一定温度下固化成球。实验中以煤油为分散相,占木质素质量 1.5% 的环氧氯丙烷为交联剂,吐温 80 为分散剂,在 90℃下制备球形木质素珠体,并以分散剂用量(以木质素的质量分数计)、反应时间、搅拌速度和相比(煤油与木质素溶液的体积比)为 4 个因素,进行 4 因素 3 水平正交实验,得出实验的优选条件。

表 1 正交实验结果

Table 1 Results of orthogonal tests

试验号	分散剂用量 A/ %	反应时间 B/ h	搅拌速度 C/ r·min ⁻¹	相比 D(O/ W)	0.45 ~ 0.9 mm 珠体含量/ %
1	2.0	0.5	100	2: 1	66.64
2	2.0	1.0	200	3: 1	0.31
3	2.0	2.0	300	4: 1	59.89
4	2.5	0.5	200	4: 1	73.45
5	2.5	1.0	300	3: 1	75.12
6	2.5	2.0	100	2: 1	71.01
7	3.0	0.5	300	3: 1	94.28
8	3.0	1.0	100	4: 1	93.87
9	3.0	2.0	200	2: 1	91.76
K1	65.61	78.12	77.17	76.47	—
K2	73.19	79.77	78.45	79.90	—
K3	93.30	74.22	76.43	75.74	—
极差 R	27.69	5.55	2.02	4.16	—

由正交实验的结果和极差分析可知, $R_A > R_B > R_D > R_C$, 因此因素的主次顺序为 $A > B > D > C$, 即分散剂用量的多少对粒径分布的影响最大, 其次是反应时间, 接着为相比和搅拌速度。最优方案是 $A_3-B_2-D_2-C_2$, 即采用 3% 的分散剂用量、1h 的反应时间、O/ W 相比为 3: 1、搅拌速度为 200r/ min 为宜。

分散剂的用量太多, 则木质素液滴太过分散, 难以交联成球; 分散剂用量太少, 则木质素难以均匀分散, 容易结块, 由正交实验的结果可知分散剂用量在 3% 时效果最好。在交联反应中, 交联时间短, 木质素未完全交联, 从单个木质素珠体来看, 珠体的硬度不够, 就木质素的整体收率来讲, 收率也不高。木质素珠体的硬度和收率随着时间的延长而增大, 但当交联时间达到一定程度时, 再提高交联时间对提高木质素珠体的收率无太大作用, 却会加大成本, 综合考

虑采用交联时间为 1h。O/ W 相比小时, 反应散热困难, 易造成颗粒的凝聚, 木质素难以交联成球; 当相比太大时, 木质素与交联剂的碰撞机会减少, 因此成球率也就减小。根据正交实验结果可知, 以相比 3: 1 为宜。在反相悬浮聚合过程中, 搅拌速度是重要的影响因素之一, 搅拌使木质素成为小液滴分散在分散相中, 使其均匀分布。搅拌速度增大, 剪切应力也增大, 珠体的粒径变小; 当转速太慢时, 木质素液滴太大, 难以均匀分布成球形。根据极差分析结果, 采用 200 r/ min 的转速。

2.2 球形木质素吸附树脂制备的条件优化

2.2.1 引发剂种类的影响

木质素可在 H_2O_2/Fe^{2+} 、 Ce^{4+} 等引发剂的作用下与烯类单体发生接枝共聚反应^[5]。接枝共聚反应的关键在于使骨架聚合物的大分子链上产生活性中

心(活泼自由基或离子),只要实现了这一点,单体便易于接枝从而达到改性的目的^[6].因此,如何选择合适的引发剂对接枝的成功与否有很大的影响.引

发剂种类对球形木质素吸附树脂的交换容量的影响见表 2.

由表 2 可知,采用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 作为引发剂效果

表 2 引发剂种类对接枝效果的影响¹⁾

Table 2 Effect of the initiators on the graft reaction

引发剂	硝酸铈铵	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ce}^{4+}/\text{Fe}^{2+}$
交换容量/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.9946	0.8650	1.5984	1.6405	0.9786

1) 丙烯酰胺用量为 0.72 mol/L,反应温度为 25℃

最好,其离子交换容量最大,可达 1.640 5 mmol/g,硝酸铈铵次之, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 最差.因此采用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 作为引发剂.

2.2.2 丙烯酰胺用量的影响

丙烯酰胺的用量直接影响到接枝的效果,丙烯酰胺用量太少,则接枝量少从而交换容量小;丙烯酰胺用量太多则容易导致均聚反应,造成共聚物与均聚物分离困难.图 1 为丙烯酰胺浓度对离子交换容量的影响.

由图 1 可知,随着丙烯酰胺浓度的增大离子交换容量先增大,在浓度为 1.44 mol/L 时达到最大值,随后又趋于减小.但是在实验中发现,当丙烯酰胺浓度超过 0.72 mol/L 时木质素吸附树脂的分离困难,呈冻胶状,因此丙烯酰胺浓度以 0.72 mol/L 为宜,此时交换容量可达 1.6405 mmol/g.

2.3 木质素珠体的表现结构

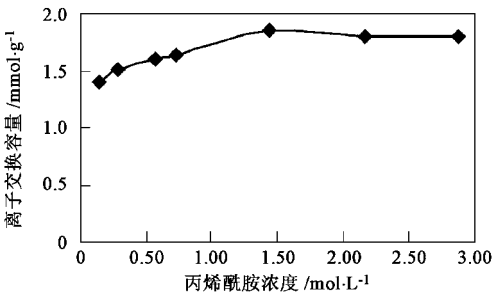


图 1 丙烯酰胺浓度对离子交换容量的影响

Fig.1 Effect of the acrylamide concentration on ion exchange capacity

图 2 是木质素珠体的扫描电镜图,扫描电镜型号为荷兰 Philips FEI 公司的 XL30 ESEM TMP,由图 2 可知球形木质素珠体的整体形状是球形,表面则是由纵横交叉的网状结构构成,具有巨大的比表面积.

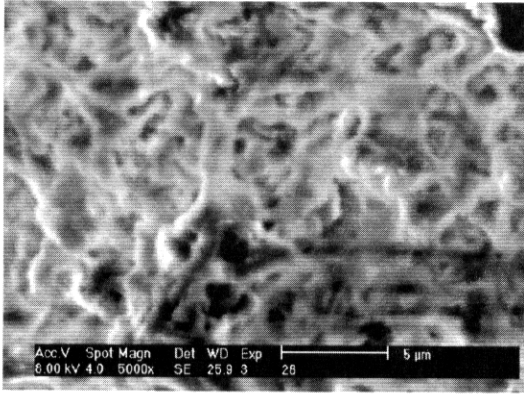
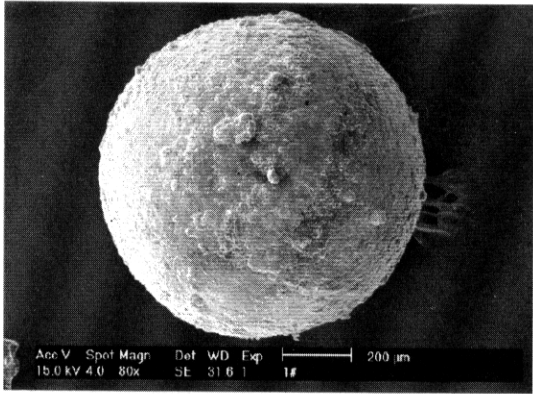


图 2 木质素珠体的扫描电镜照片

Fig.2 SEM photograph of spherical lignin beads

2.4 红外谱图分析

采用美国 Nicolet 公司生产的 AVATAR 360 型傅立叶变换红外光谱仪对木质素进行分析,图 3 为木质素珠体的红外谱图,图 4 是木质素珠体与丙烯酰胺接枝后木质素吸附树脂的红外谱图,对比图 3、

图 4 可以发现接枝后的木质素吸附树脂在 $3\,374.80\text{cm}^{-1}$ 处出现 N—H 伸缩振动吸收峰,在 $1\,634.05\text{cm}^{-1}$ 处出现了 C=O 的伸缩振动与 N—H 的变形振动峰.因而证明接枝是成功的,接枝产物中有 $-\text{CONH}_2$ 基团.

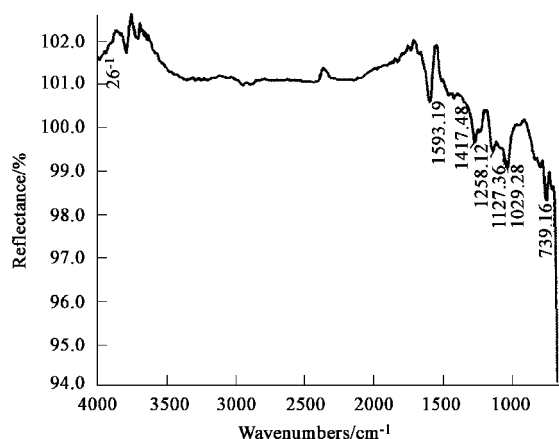


图3 木质素珠体的红外谱图

Fig.3 IR spectrum of spherical lignin bead

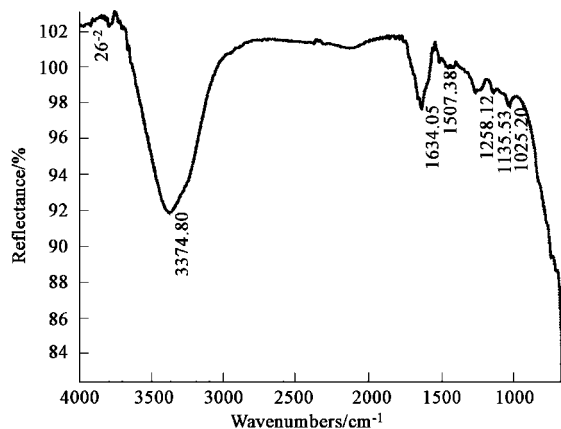


图4 木质素吸附树脂的红外谱图

Fig.4 IR spectrum of lignin adsorption resin

3 结论

通过正交实验得出制备球形木质素珠体的最佳条件为:以占木质素质量 1.5 % 的环氧氯丙烷为交联剂,吐温 80(含量为木质素质量的 3 %)为分散剂,煤油为分散相, O/ W 相比为 3:1,反应温度为 90 ℃,搅拌速度为 200 r/ min,反应时间为 1 h.在上述条件下,球形木质素珠体的收率可达 55 %,珠体粒径 95.6 % 分布在 0.45 ~ 0.9 mm 之间.扫描电镜图表明木质素珠体为球形,表面为多孔的网状结构.

以 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 为引发剂,丙烯酰胺浓度为 0.72 mol/ L,室温反应 2 h 为木质素珠体接枝的适宜条件.在此条件下可得到交换容量为 1.640 5 mmol/ g 的阳离子球形木质素吸附树脂.由傅立叶红外谱图可知木质素吸附树脂含有一 CONH_2 基团,从而证明接枝是成功的.

参考文献:

- [1] 孙连超,穆环珍,杨醒华,等.造纸黑液资源化清洁生产工程技术[J].环境科学,1995,16(4):1~3.
- [2] Dizhbite, Tatiana, Zakis, *et al.* Lignin—a useful bioresource for the production of sorption-active materials[J]. Bioresource Technology, 1999, 67(3): 221~228.
- [3] 邱学青,楼宏铭.木素水处理剂的应用研究进展[J].环境保护,1996,6:45~47.
- [4] GB 8144-1987,阳离子交换树脂交换容量测定方法[S].
- [5] 刘千钧,詹怀宇,刘明华.木素的接枝共聚反应研究[J].中国造纸学报,2003,18(2):185~188.
- [6] 李凤起,袁瑾,辛宝玲.接枝型木素磺酸钠的制备和应用[J].化学工业与工程技术,2002,23(3):1~3.