

球形三甲基木质素季铵盐的制备与絮凝性能分析

张 琼 任世学 马艳丽 方桂珍

(东北林业大学材料科学与工程学院)

摘要:以三甲基木质素季铵盐为原料,司盘 60 为分散剂,甲醛为交联剂,用反相悬浮法合成了球形三甲基木质素季铵盐,再用激光粒度仪、扫描电镜和红外光谱仪对其进行表征,并以酸性黑 ATT 为模型物,考察了球形三甲基木质素季铵盐对酸性染料的絮凝性能。结果表明:合成球形三甲基木质素季铵盐的最佳实验条件为分散剂司盘 60 用量 2.5%、甲醛质量分数 11%、反应时间 1 h、搅拌速度 100 r/min;产物平均粒径为 0.161 μm;在 pH 值 1~2 的条件下,球形三甲基木质素季铵盐对酸性黑 ATT 染料溶液脱色率为 94.09%,而三甲基木质素季铵盐絮凝在最佳 pH 值 3~4 时脱色率为 78.82%;球形三甲基木质素季铵盐对质量浓度 0.1 g/L 酸性黑 ATT 的最佳投加量为 0.1 g,而三甲基木质素季铵盐为 0.3 g。

关键词:球形三甲基木质素季铵盐;反相悬浮;絮凝剂

中图分类号:X703.5 文献标志码:A 文章编号:1000-1522(2012)06-0143-05

ZHANG Qiong; REN Shi-xue; MA Yan-li; FANG Gui-zhen. **Preparation of sphere trimethyl quaternary ammonium salt based on lignin and study on its flocculation performance.** *Journal of Beijing Forestry University* (2012) 34 (6) 143-147 [Ch, 12 ref.] College of Material Science and Technology, Northeast Forestry University, Harbin, 150040, P. R. China.

Sphere trimethyl quaternary ammonium salt based on lignin was prepared by reversed phase suspension polymerization technique with trimethyl quaternary ammonium salt based on lignin as raw material, and the dispersing agent was Span 60. Its structure was determined by Laser Particle Sizer, scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectrometry (FTIR). The effects of sphere trimethyl quaternary ammonium salt based on lignin on the flocculation performance of acid dyes were investigated with acid black ATT water as the simulate dye. The results showed that the optimum conditions obtained by orthogonal experiments were Span 60 dosage 2.5%, reaction time 1 hour, stirring speed 100 r/min, formaldehyde dosage 11%. The average particle size of the product was 0.161 μm. The decolorization rate of sphere trimethyl quaternary ammonium salt based on lignin was 94.09% at pH of 1-2, while trimethyl quaternary ammonium salt based on lignin was 78.82% at pH of 3-4; when the acid black ATT was 0.1 g/L, the best dosage of sphere trimethyl quaternary ammonium salt based on lignin was 0.1 g, while the trimethyl quaternary ammonium salt based on lignin was 0.3 g.

Key words sphere trimethyl quaternary ammonium salt based on lignin; reverse-phase suspension polymerization technique; flocculants

造纸工业废弃的大量木质素不仅浪费资源,而且对环境造成污染^[1]。近年来,国内外对于木质素及衍生物的研究及其开发已经成为热点之一^[2]。碱木质素是我国最主要的工业木质素,通过对碱木质素进行改性,开发碱木质素产品,提高其应用附加

值,是合理利用碱木质素的主要途径^[3-6]。目前,我国的水处理剂市场仍以无机和合成有机水处理剂为主。天然原料的水处理剂具有来源丰富、无毒、价格便宜、易附有特殊功能等优点^[7],其研究与应用越来越引起人们的重视。碱木质素用作水处理剂,分

收稿日期:2012-03-13

资助项目:林业公益性行业科研专项(200904072)、国家自然科学基金项目(31170542)。

第一作者:张琼。主要研究方向:木质素化学。电话:0451-82191742 Email:joan20074052@163.com 地址:150040 黑龙江省哈尔滨市和兴路 26 号东北林业大学材料科学与工程学院 1105 室。

责任作者:方桂珍,教授,博士生导师。主要研究方向:木质素与纤维素等天然高分子化学。电话:0451-82191742 Email:Fanggz_0@163.com 地址:150040 黑龙江省哈尔滨市和兴路 26 号东北林业大学材料科学与工程学院 1107 室。

本刊网址: <http://journal.bjfu.edu.cn>

子量较低,絮凝性能较差,且无定形结构木质素的微细粉末形态影响了其应用。合成木质素季铵盐^[8-9]并将其用做絮凝剂是木质素改性在水处理剂上的一个突破,但其黏稠状的液体不利于应用,吸附后产物难以回收。

本研究以三甲基木质素季铵盐为原料,通过反相悬浮的方法制备球形三甲基木质素季铵盐;以酸性黑 ATT 为模型物,研究球形三甲基木质素季铵盐的絮凝性能;在不改变三甲基木质素季铵盐结构的同时,增加其比表面积,探索球形三甲基木质素作水处理剂的应用前景。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

原料有:木质素,含水率 23.2%,灰份含量为 21.45%,山东泉林纸业有限公司;酸性黑 ATT,天津胜达瑞泰化工有限公司;环氧氯丙烷、三甲胺水溶液、过硫酸铵、甲醛溶液、液体石蜡、司盘 20、司盘 40、司盘 60、吐温 60、吐温 80、丙酮、无水乙醇、盐酸和氢氧化钠均为分析纯。

仪器有:FTIR-650,天津港东科技发展股份有限公司;TU-1901 双光束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;激光粒度仪 LS13-320, Beckman Coulter;扫描电镜 QUANTA200, FEI;精密电子天平 YP15KN,上海精密科学仪器有限公司;电子恒速搅拌机 JHS-1,杭州仪表电机厂;恒温循环器 HX-1050,北京博医康技术公司;电热恒温水槽 DK-8D,上海一恒科技有限公司;电热真空干燥箱 DGG-101-2BS,天津市天宇实验仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 三甲基木质素季铵盐(L-QA)的制备

三甲基木质素季铵盐(L-QA)的制备参考文献[10],生成的三甲基木质素季铵盐为深褐色黏稠液体,固含量约为 36%,密度为 1.08 g/cm³。

1.2.2 球形三甲基木质素季铵盐(SL-QA)的制备

在装有搅拌及回流装置的三口瓶中,60℃依次加入三甲基木质素季铵盐溶液和一定量的甲醛,搅拌均匀后加入液态石蜡(O/W 相比为 3:1)和分散剂,升温至 90℃,反应一段时间后停止,静置,回收上层油相,并向水相中加入丙酮,抽滤,用热乙醇、水洗,45℃真空干燥得到 SL-QA。

1.2.3 对酸性黑 ATT 絮凝性能的测定^[10]

配制质量浓度 0.1 g/L 的酸性黑 ATT 溶液,并用盐酸调 pH 值 4,然后取 20 mL 酸性黑 ATT 水溶液,向其中加入一定量的絮凝剂,搅拌、静置、沉淀 2 h 后取上清液,经稀释后用紫外可见分光光度计

于 315 nm 处测其吸光度。作标准曲线为 $Y = 17.179X + 0.0236$,其中 X 为质量浓度, g/L; Y 为吸光度。由下式计算脱色率

$$R = (1 - c/q) \times 100\%$$

式中: q 为脱色处理前染料溶液的质量浓度, g/L; c 为脱色处理后溶液中的上清液染料质量浓度, g/L。

1.2.4 红外光谱(FTIR)分析

取 2 mg 试样与 200 mg KBr 制成薄片,用红外光谱仪测定,频率范围 4 000 ~ 500 cm⁻¹,分辨率为 16 cm⁻¹,溴化钾作参考物,光谱无平滑处理。

1.2.5 扫描电镜(SEM)分析

采用扫描电镜对试样表面的微观形貌进行表征。

1.2.6 粒度分析

采用激光粒度仪对球形三甲基木质素季铵盐的粒径进行表征。

2 结果与讨论

2.1 球形三甲基木质素季铵盐制备条件的优化

三甲基木质素季铵盐在搅拌的条件下以液滴形式分散于分散相中,在交联剂的作用下固化成球。实验中以液体石蜡为分散相,甲醛为交联剂,在 90℃下制备球形三甲基木质素季铵盐。

2.1.1 分散剂种类的选择

分散剂能提高和改善固体或液体物料的分散性能。分散剂种类繁多,分散剂的 HLB 值可以影响分散体系的稳定性和黏度,从而影响产物的性能。分散剂的效果好,分散体系的稳定性好表现在被分散的液滴不容易合并成较大的液滴,同时所产生的凝聚物也较少,而凝聚物的生成会导致产物的性能降低;另一方面,在分散相液滴出现粒径最小时,体系中胶团数最多,因而可提高聚合速率,增大产率。选择司盘 20、司盘 40、司盘 60、吐温 60、吐温 80 等 5 种分散剂,根据 HLB 值的不同,以对酸性黑 ATT 的脱色率为指标,选出最佳分散剂。从表 1、图 1 可知:最佳分散剂为司盘 60。

表 1 分散剂的 HLB 值

HLB 值	分散剂				
	司盘 20	司盘 40	司盘 60	吐温 60	吐温 80
	8.7	6.7	4.7	14.9	15.0

2.1.2 正交试验

以搅拌速度、分散剂用量、交联时间和交联剂用量为 4 个因素,以球形三甲基木质素季铵盐对酸性黑 ATT 的脱色率作为指标,进行 4 因素 3 水平正交试验^[11]如表 2 得出合成球形三甲基木质素季铵盐

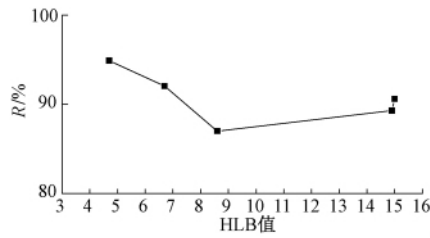


图 1 不同 HLB 值的分散剂对 SL-QA 絮凝效果的影响

Fig. 1 Effects of different HLB values of dispersants on flocculation performance of SL-QA

的最佳条件。

表 2 正交试验结果

Tab. 2 Results of orthogonal tests

序号	A 反应时 间/h	B 分散剂 用量/%	C 搅拌速度/ ($r \cdot \min^{-1}$)	D 甲醛用 量/%	脱色 率/%
1	0.5	2.0	100	7	19.06
2	0.5	2.5	200	9	36.59
3	0.5	3.0	300	11	42.06
4	1.0	2.0	200	11	2.53
5	1.0	2.5	300	7	21.39
6	1.0	3.0	100	9	20.52
7	2.0	2.0	300	9	10.51
8	2.0	2.5	100	11	42.52
9	2.0	3.0	200	7	30.53
K_1	97.71	32.10	82.11	70.99	
K_2	44.44	100.50	69.65	67.61	
K_3	83.56	93.11	73.96	87.11	
k_1	32.57	10.70	27.37	23.66	
k_2	14.81	33.50	23.22	22.54	
k_3	27.85	31.04	24.65	29.04	
R	17.75	22.80	4.15	6.50	

从表 2 可知: $R_B > R_A > R_D > R_C$, 因此因素的主要顺序为 $B > A > D > C$ 。最优方案是 A1-B2-C1-D3, 即分散剂用量 2.5%、反应时间 0.5 h、搅拌速度 100 r/min、甲醛用量 11%。分散剂的用量太多, 则三甲基木质素季铵盐液滴太过分散, 难以交联成球; 分散剂用量太少, 则球形三甲基木质素季铵盐难以

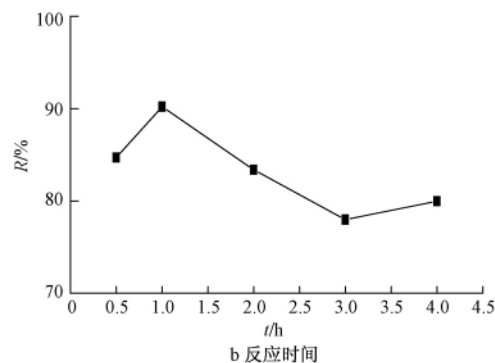
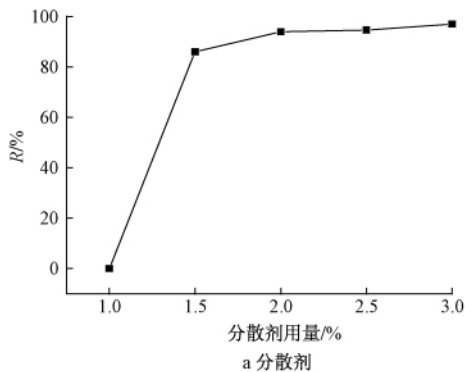


图 2 分散剂用量、反应时间对 SL-QA 絮凝效果的影响

Fig. 2 Effects of dispersant amount and reaction time on the flocculation performance of SL-QA

分散均匀, 容易结块。由正交实验的结果可知, 分散剂用量在 2.5% 时效果最好。在交联反应中, 交联时间短, 球形三甲基木质素季铵盐未完全交联, 从单个球形三甲基木质素季铵盐珠体来看, 珠体的强度不够, 球形三甲基木质素季铵盐的收率也不高; 随着反应时间的延长, 球形三甲基木质素季铵盐珠体的强度和收率也随之增大; 但当交联的时间一定时, 再提高交联时间对提高球形三甲基木质素季铵盐珠体的收率无太大作用, 反而会加大成本。综合考虑后, 采用交联时间为 0.5 h。交联剂的用量对球形三甲基木质素季铵盐合成的影响与交联时间相似, 交联剂用量少, 球形三甲基木质素季铵盐交联不够完全, 单个珠体强度不够, 收率低; 但当交联剂用量达到一定程度时, 再提高交联剂用量对提高三甲基木质素季铵盐珠体的收率无太大作用; 因此采用甲醛用量为 11%。在反相悬浮聚合过程中, 搅拌速度是重要的影响因素之一, 搅拌使球形三甲基木质素季铵盐成为小液滴分散在分散相中, 并分布均匀。搅拌速度增加, 剪切应力也增大, 珠体的粒径将变小; 当转速太慢时, 球形三甲基木质素季铵盐液滴太大, 难以均匀分布成球形。根据极差分析结果, 采用 100 r/min 的转速。

2.1.3 单因素实验

通过正交试验可以看出, 对最佳条件影响最大的为分散剂用量和反应时间, 因此本文又对分散剂用量和反应时间分别进行了单因素实验。从图 2 可以看出: 最佳分散剂用量应为 3.0%, 但分散剂用量 2% ~ 3% 合成的球形三甲基木质素季铵盐对酸性黑 ATT 的脱色率相差不大; 因此, 结合正交试验结果和节约药品的原则, 最佳分散剂用量为 2.5%, 最佳反应时间为 1 h。

综上所述, 合成球形三甲基木质素季铵盐的最佳实验条件为司盘 60、分散剂用量 2.5%、反应时间 1 h、搅拌速度 100 r/min、甲醛用量 11%。球形三甲基木质素季铵盐为棕色固体颗粒, 不溶于酸和有机

溶剂;而三甲基木质素季铵盐则是棕褐色固体粉末,微溶于酸,不溶于有机溶剂。

2.2 球形三甲基木质素季铵盐的化学结构与微观形态

2.2.1 红外光谱分析

从图3可以看出: 1475 cm^{-1} 处的中强吸收峰是季铵离子弯曲振动的特征吸收峰, 2900 cm^{-1} 附近吸收峰的增多增强体现交联之后球形结构中亚甲基的增多。由于样品已经充分洗涤,故这不是季铵离子或甲醛引起的,而是三甲基木质素季铵盐的特征吸收峰;可见球形三甲基木质素季铵盐被成功合成。

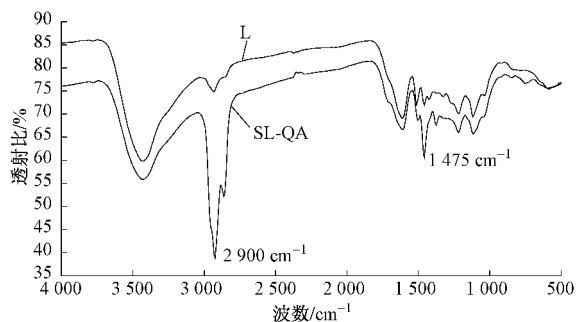


图3 木质素(L)与球形三甲基木质素季铵盐的红外光谱

Fig. 3 FTIR of lignin and trimethyl quaternary ammonium salt based on lignin

2.2.2 扫描电镜观察

图4为放大5000倍后,三甲基木质素季铵盐和球形三甲基木质素季铵盐的扫描电镜图。

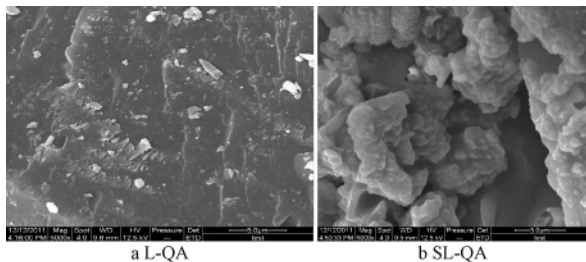


图4 L-QA与SL-QA的扫描电镜图

Fig. 4 SEM photograph of L-QA and SL-QA

从图4可以看出,三甲基木质素季铵盐表面较光滑,而球形三甲基木质素季铵盐的表面很不平整而且还有很多空隙。正是因为这些空隙,增大了三甲基木质素季铵盐与模拟染料间的接触表面积,从而使木质素季铵盐微球对酸性黑ATT的絮凝效果并没有降低,反而在某种程度上增大了。

2.2.3 球形三甲基木质素季铵盐粒径的测定

从图5可以看出,球形三甲基木质素季铵盐平均粒径为 $161\text{ }\mu\text{m}$,分布较为集中,易于回收。

2.3 球形三甲基木质素季铵盐的絮凝性能

2.3.1 pH值对絮凝性能的影响

保持其他条件不变,分别用 1 mol/L HCl 调节

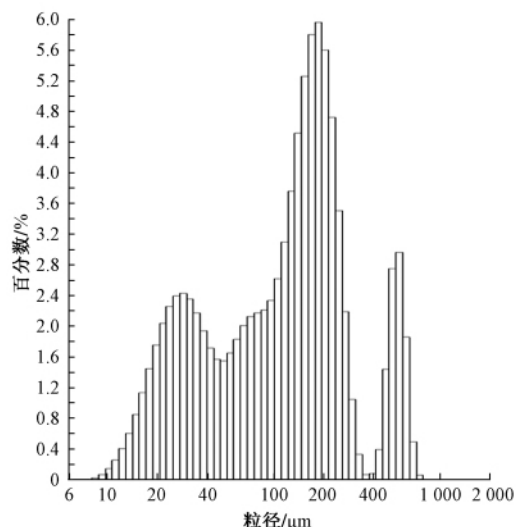


图5 SL-QA的粒度分析

Fig. 5 Particle size analysis of SL-QA

酸性黑ATT溶液至不同pH值,得到pH值对絮凝剂絮凝效果的影响见图6。

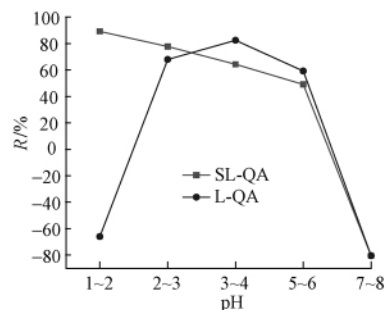


图6 pH值对絮凝性能的影响

Fig. 6 Effects of pH on flocculation performance

从图6可以看出:对酸性黑ATT的絮凝性能主要表现在 $\text{pH} < 7$ 。三甲基木质素季铵盐在 $\text{pH} = 3 \sim 4$ 时对酸性黑ATT的絮凝效果最佳,而球形三甲基木质素季铵盐在 $\text{pH} = 1 \sim 2$ 时效果最佳。这可能跟pH值改变后,体系中电荷发生变化有关。当pH值增大,染料分子负电性增强,与阳离子木质素絮凝剂的电中和作用增强,脱色效果变好。当pH超过一定值后,过多的负电荷会中和絮凝剂中的正电荷,使得部分絮凝剂利用率降低,脱色效果有所下降。然而絮凝剂在 $\text{pH} = 1 \sim 2$ 或 $7 \sim 8$ 时,脱色率为负值,这可能是由于在此pH值下,一部分三甲基木质素季铵盐溶于染料中;因此导致了三甲基木质素季铵盐对染料的絮凝速度较之球形三甲基木质素季铵盐慢,分层也没有球形三甲基木质素季铵盐明显。

2.3.2 絮凝剂投加量对絮凝性能的影响

从图7可以看出:随着絮凝剂投加量的增加,对酸性黑ATT的絮凝性能先增加后减小;而当投加量达到一定值后,其对酸性黑ATT的絮凝性能则主要

表现为部分溶解。球形三甲基木质素季铵盐的最佳投加量为 0.1 g,而三甲基木质素季铵盐的最佳投加量为 0.3 g。可见,当 pH 值或絮凝剂投加量达到一定值后,可能会因为部分絮凝剂的溶出而使絮凝剂失效。

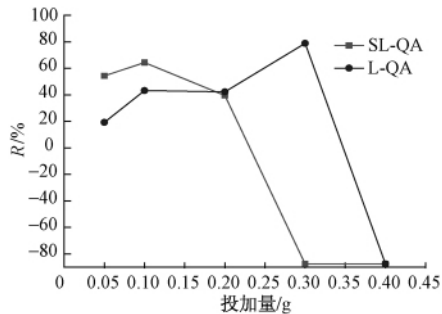


图7 絮凝剂投加量对絮凝性能的影响

Fig. 7 Effects of flocculant dosage on flocculation performance

2.3.3 酸性黑 ATT 的质量浓度对絮凝性能的影响

絮凝剂投加量均为 0.1 g 时,酸性黑 ATT 的质量浓度对絮凝剂絮凝能力的影响见图 8。

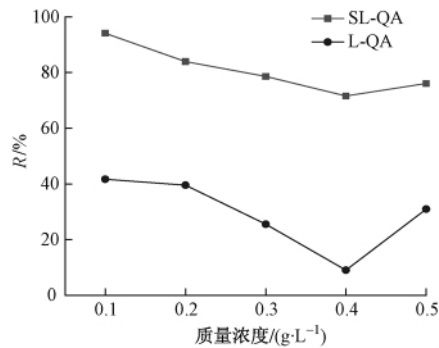


图8 酸性黑 ATT 的质量浓度对絮凝性能的影响

Fig. 8 Effects of concentration of acid black ATT on flocculation performance

从图 8 可以看出:逐渐增加酸性黑 ATT 的质量浓度,絮凝剂对酸性黑 ATT 的絮凝性能先减少后略有增加。当酸性黑 ATT 的质量浓度为 0.1 g/L 时,絮凝剂的絮凝效果最佳。

3 结 论

通过单因素和正交实验得出制备球形三甲基木质素季铵盐的最佳条件为:分散剂司盘 60 用量 2.5%、反应时间 1 h、搅拌转速 100 r/min、甲醛用量 11%。产物平均粒径为 0.161 μm。

球形三甲基木质素季铵盐对酸性黑 ATT 的絮凝性能优于粉体状三甲基木质素季铵盐。球形三甲基木质素季铵盐对酸性黑 ATT 絮凝性能的范围表

现在 $pH < 7$ 较三甲基木质素季铵盐的絮凝范围宽;在 $pH = 1 \sim 2$ 的条件下,球形三甲基木质素季铵盐对酸性黑 ATT 染料溶液的脱色率为 94.09%,三甲基木质素季铵盐在最佳 pH 值 3~4 时的脱色率为 78.82%。球形三甲基木质素季铵盐对质量浓度 0.1 g/L 的酸性黑 ATT 的最佳投加量为 0.1 g,而粉体三甲基木质素季铵盐的则为 0.3 g。随着酸性黑 ATT 质量浓度的增大,絮凝剂的絮凝性能先减少后略有增加。球形三甲基木质素季铵盐对酸性黑 ATT 的絮凝速度较快,分层也明显,易于回收利用。

参 考 文 献

- [1] WU Y, ZHANG S Z, GUO X Y, et al. Highly effective adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by macroporous xylan-rich hemicelluloses-based hydrogel [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 7709-7715.
- [2] 杨爱丽,高伟,魏文韬,等.新型木质素季铵盐的合成与絮凝性能[J].中国造纸学报,2008,23(2):60-63.
- [3] 罗渊,李云雁,赵军涛,等.木质素基阳离子型絮凝剂的制备与性能研究[J].武汉工业学院学报,2009,28(4):55-59.
- [4] BAKLANOVA O N, PLAKSIN G V, DROZDOV V A, et al. Preparation of microporous sorbents from cedar nut shells and hydrolytic lignin [J]. *Carbon*, 2003, 41(9): 1793-1800.
- [5] SUHASP J M, CARROTT M M L. Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98: 2301-2312.
- [6] HARMITA H, KARTHIKEYAN K G, PAN X J, et al. Copper and cadmium ions sorption onto kraft and organosolv lignins. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 6183-6191.
- [7] FANG R, CHENG X S, XU X R. Synthesis of lignin-base cationic flocculant and its application in removing anionic azo-dyes from simulated wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 7323-7329.
- [8] 方桂珍,何伟华,宋湛谦.阳离子絮凝剂木质素季铵盐的合成与脱色性能研究[J].林产化学与工业,2003,23(2):38.
- [9] SONG S F, LUAN Y X, SU X R. Studies on manganese peroxidase im-mobilized in gelatin-containing microemulsion-based gels [J]. *Chem Res Chinese Universities* 2005, 21(4): 423-425.
- [10] 任世学.超声波活化碱木质素及多效碱木质素水处理剂合成与应用研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2005.
- [11] 刘明华,邹锦光,洪树楠,等.造纸黑液制备球形阳离子吸附树脂[J].环境科学,2005,26(5):120-123.
- [12] 任世学,方桂珍,王鹏,等.微波辐照下麦草碱木质素三甲基季铵盐的合成[J].北京林业大学学报,2012,34(2):141-145.

(责任编辑 李文军)