

秸秆两性纤维素絮凝剂的辐射法制备及应用研究

林联君, 侯党社, 高燕, 韩莉萍

(咸阳职业技术学院生化工程系, 陕西 咸阳 712046)

摘要:以小麦秸秆纤维素、氯乙酸和2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(GTA)为原料,用微波辐射法扩大纤维素的活化面积,合成两性离子型纤维素絮凝剂。秸秆两性离子型纤维素絮凝剂的最佳制备条件是:纤维素羧甲基化:秸秆粉5g,醚化剂6g,乙醇浓度为70%,辐射时间为9min,碱用量为5g,醚化温度80℃;季铵基化:取代度为1.16的羧甲基纤维素钠3g,环氧丙基三甲基氯化铵5.5g,80%的异丙醇溶液50ml,10%的NaOH水溶液45mL,醚化温度80℃,微波辐射10min,反应时间5h。合成的两性纤维素絮凝剂中羧甲基取代度DS为1.16,季铵基取代度DS为1.12,通过研究该絮凝剂的絮凝性能,结果表明,微波辐射法制备的纤维素两性离子絮凝剂,在温度为30℃下,PH=8,絮凝剂用量为0.35g/100ml处理污水时,透光率可达到70%以上,絮凝效果理想。

关键词:小麦秸秆;絮凝剂;两性纤维素

中图分类号: X71

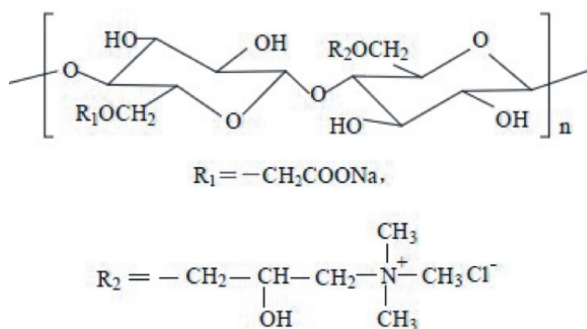
文献标志码: A

文章编号: 94047-(2013)03-042-04

我国是一个农业大国,农作物秸秆年产量达6亿t左右。因而,研究与推广农作物秸秆的资源化对环境保护、发展经济具有重大的现实意义^[1-2]。

近年来,植物秸秆中的纤维素通过改性生成的改性纤维素絮凝剂,由于具有成本低、低毒或无毒,无二次污染和环境友好等优点,在污水处理方面发展很快,但大多应用的是淀粉,壳聚糖等,利用小麦秸秆为原料制备絮凝剂的研究还较少。

本文通过对小麦秸秆中纤维素的改性,合成了两性离子型纤维素絮凝剂,并将其应用于生活污水的处理,取得了理想的效果。纤维素两性离子絮凝剂结构如下^[3]:



1 材料与方法

1.1 材料

仪器: 721 型分光光度计(上海光学仪器厂); DGF30/14-II A 烘箱(南京试验仪器厂); VARIO EL III元素分析仪(德国ELEMENTAR); WLD07S-10微波炉(南京三乐电子信息产业集团有限公司); JJ-1型电动搅拌机(金坛市国旺实验仪器厂); YP600型分析天平(上海第二天平仪器厂); HH-6恒温水浴锅(深圳市沙头角国华仪器厂); LD-02二两装高速中药粉碎机(中国温岭大海药材机械厂)。

药品: 小麦秸秆(市售), 氢氧化钠、氯乙酸、乙醇等均为分析纯, 污水来自咸阳东郊一个排污口, 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵GTA(自制)^[4]。

1.2 方法

1.2.1 碱性纤维素的制备 把小麦秸秆剪成小段用蒸馏水洗干净, 在50℃烘箱中烘干8小时, 粉碎过80目筛后, 用10%NaOH溶液煮沸一小时, 抽滤, 用去离子水洗至微碱性, 80℃下烘干得到碱性纤维素^[2]。

收稿日期: 2013-02-23

基金项目: 咸阳职业技术学院科学研究基金项目-低成本改性天然高分子絮凝剂合成及应用(项目编号: 2011KYA04)

作者简介: 林联君(1972—), 女, 籍贯: 陕西省泾阳县, 讲师, 硕士, 主要从事絮凝剂方面的研究。

1.2.2 羧甲基纤维素钠的制备^[5] 称取5g秸秆碱性纤维素, 加入70ml80%的乙醇溶液, 5gNaOH,40℃下搅拌碱化处理30min。微波辐射10min后, 加入6g氯乙酸, 20ml80%的乙醇溶液, 水浴加热至80℃, 恒温醚化80min。再加入1.7gNaOH, 80%的乙醇溶液恒温醚化。得到粗品Na-CMC(羧甲基纤维素钠)。中和洗涤: 加入1 mol/L 盐酸, 在室温下中和反应, 至pH=7~8时, 再用50%乙醇洗涤2次, 再用95%的乙醇洗涤1次, 抽滤, 烘干: 在80~90℃下烘干2 h, 得到羧甲基纤维素钠。

1.2.3 秸秆两性离子型纤维素絮凝剂的制备^[6-7] 向三口烧瓶中加入3g按1.2.2方法制备的羧甲基纤维素钠, 加入适量蒸馏水, 在室温下搅拌均匀, 再加入异丙醇溶液, NaOH水溶液, 搅拌均匀。微波辐射后, 分批加入环氧丙基三甲基氯化铵5.5g, 水浴加热, 维持恒温反应若干小时, 出现固体产品, 用丙酮沉淀, 90%乙醇洗涤, 乙腈纯化, 60℃真空干燥得秸秆两性离子型纤维素絮凝剂。

1.2.4 羧甲基纤维素钠取代度DS的测定 用灰碱法测定羧甲基纤维素的取代度^[8]。

2 结果与讨论

2.1 羧甲基纤维素钠取代度DS的影响因素

2.1.1 体系含水量对产品DS影响 固定秸秆粉用量5g, 氢氯化钠用量5g, 70ml80%的乙醇溶液, 醚化剂用量6g, 反应温度80℃, 仅改变乙醇浓度, 按1.2.2方法进行实验, 结果如表1所示。实验表明, 水含量小于10% 或大于20% , DS 均明显下降。这是因为, 水是反应必要的介质, 含水量太低, 对纤维素溶胀及氢氧化钠的扩散不利, 从而影响产品的DS; 但水分过大, 一方面氢氧化钠浓度过低, 另一方面生成的羧甲基纤维素会因溶胀形成凝胶包覆纤维素, 都不利于反应的深入和DS 的提高^[9]。

表1 水含量对DS的影响

水含量(%)	5	7	10	15	20	25
DS	0.47	1.01	1.26	1.39	0.92	0.54

2.1.2 微波辐射时间对取代度DS的影响 按1.2.2进行实验, 固定秸秆粉用量5g, 氢氯化钠用量5g, 70ml80%的乙醇溶液, 醚化剂用量6g, 反应温度80℃, 仅改变辐射时间。测定取代度DS如表2所示:

表2 微波辐射时间对取代度DS的影响

辐射时间 / min	5	7	9	10	12	13
取代度DS	0.57	1.01	1.10	1.23	1.12	1.05

由于该反应秸秆粉不能溶于溶剂中, 醚化反应很难渗入到秸秆细胞壁内与羟基发生取代反应, 本实验设计用微波辐射使纤维产生陷阱游离基(或过氧化物), 扩大活化面积, 提高取代度。

从表2中可以看出, 在微波条件下反应起初很快, 10min时, 取代度上升到最大值1.32, 之后, 随反应时间延长, 取代度反而下降。这是因为, 在微波辐射和氢氧化钠协同作用下, 反应体系活化面积增大, 取代度增大。但随着辐射时间的延长, 纤维素大分子链出现降解等副反应加强, 取代度下降。

2.1.3 NaOH用量对取代度的影响 按1.2.2方法进行实验, 其它条件不变, 只改变碱用量, 对取代度的影响如表3所示。游离碱多少对醚化剂利用率、反应速度及产品取代度有较大的影响, 过多或过少对反应都不利^[10]。用量少, 不足以形成碱纤维素, 碱用量过大, 副反应增加, 降低醚化率, 总之过多或过少都会降低产品取代度。该实验由表3可知, 碱用量为5g时, 其产品取代度最高。

表3 NaOH用量对取代度的影响

碱用量(g)	2	4	5	7	9
取代度DS	0.47	1.03	1.2	1.14	1.02

2.2 秸秆两性离子型纤维素絮凝剂取代度的影响因素

按1.2.3方法制备秸秆两性离子型纤维素絮凝剂。季铵基的接枝难度较大, 特别是羧甲基取代度对季铵基取代度的影响最大。羧甲基和季铵基团均接枝在纤维素的伯羟基上, 因此随着羧甲基取代度的增加, 季铵基的取代度逐渐减小^[11]。为了利于季铵化接枝, 调整1.2.2羧甲基化反应中的秸秆粉用量为5g, 醚化剂用量为6g, 乙醇的浓度为70%, 辐射时间为9min, 碱用量为5g, 控制秸秆纤维素阴离子取代度DS在1.10~1.20之间。选择取代度为1.16的羧甲基纤维素进行季铵化。

此外还研究了反应温度、反应时间、氢氧化钠用量等因素对秸秆两性离子型纤维素絮凝剂制备的影响。

最后确定秸秆两性离子型纤维素絮凝剂的最佳制备条件是：选用取代度DS为1.16的羧甲基纤维素钠3g，环氧丙基三甲基氯化铵用量5.5g，80%的异丙醇溶液50ml，10%的NaOH水溶液45mL，温度80℃，微波辐射10min，反应时间5h。

利用Vario EL III有机元素分析仪分析小麦秸秆改性前和改性后（上述秸秆两性离子型纤维素絮凝剂）秸秆中的C、N、H等元素含量的变化，其结果如表4所示。

表4 小麦秸秆改性前后元素含量的变化

小麦秸秆类型	N/%	C/%	H/%
原小麦秸秆	0.45	40.26	5.9704
改性小麦秸秆	4.39	46.21	6.8306

元素测定仪测定的改性后秸秆的含氮量为4.39%，约是改性前秸秆含氮量的10倍，相应的理论交换量也增大了约10倍。这是因为在秸秆的改性过程中，秸秆中引入叔胺基团，因此改性后秸秆中氮元素含量得到显著提高^[12]，效果理想。

用凯氏定氮法测定上述秸秆两性离子型纤维素絮凝剂试样中的氮含量^[13]，并计算季铵基取代度DS为1.12。

2.3 秸秆纤维素两性离子絮凝剂的污水处理效果

2.3.1 Ph值对絮凝效果的影响 为了进一步了解絮凝剂的污水处理效果，取7杯100 ml污水，调节pH值分别为4，5，6，7、8、9，10，放入0.2g絮凝剂，搅拌20min，静置12h，测定透光率。考察pH值对絮凝效果的影响，结果如表5所示。

表5 Ph值对絮凝效果的影响

PH值	4	5	6	7	8	9	10
透光率%	41.3	46.6	51.4	57.5	66.2	63.3	56.8

从表5看出，随着pH值的不断增加，污水的透光率先由小变大然后由大变小，在PH=8时达到最大值66.2%。因此，在弱碱性时絮凝效果较好。

2.3.2 絮凝剂用量对絮凝效果的影响 取7杯100 ml污水，分别加入0.1，0.2，0.3，0.35，0.4，0.45，0.5克絮凝剂，在PH=8的条件下，考察絮凝剂用量对污水处理效果的影响，结果如表6所示。

表6 絮凝剂用量对絮凝效果的影响

絮凝剂用量 / g	0.1	0.2	0.3	0.35	0.4	0.45	0.5
透光率 / %	58.1	66.4	68.5	71.2	68.1	63.6	57.4

从表4看出，透光率均随絮凝剂用量的增加而增加，但当用量达到一定范围内，透光率增加不明显，当絮凝剂用量大于0.35g时，透光率开始减小，因此，在弱碱性时絮凝剂用量为0.35g时絮凝效果较好。

2.3.3 絮凝温度对絮凝效果的影响 取5杯100 ml污水，分别加热至20℃，25℃，30℃，35℃，40℃，在PH=8的条件下，加入0.35g絮凝剂，考察温度对絮凝效果的影响，结果如表7所示。

表7 絮凝温度对絮凝效果的影响

温度 / ℃	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃
透光率 / %	65.9	70.8	76.4	68.2	65.7

从表7可以看出，随着反应温度的增加，透光率先增大后减小，在30℃时达到最大值。综合来看，温度以30℃为宜。

3 结论

3.1 秸秆两性离子型纤维素絮凝剂的最佳制备条件为：

秸秆两性离子型纤维素絮凝剂的最佳制备条件是：羧甲基化，秸秆粉用量5g，醚化剂用量6g，乙醇浓度为70%，辐射时间为9min，碱用量为5g，醚化温度80℃；季铵基化，取代度为1.16的羧甲基纤维素钠3g，环氧丙基三甲基氯化铵5.5g，80%的异丙醇溶液50ml，10%的NaOH水溶液45mL，醚化温度80℃，微波辐射10min，反应时间5h。上述条件下，合成的两性离子型纤维素絮凝剂中羧甲基取代度DS为1.16，季铵基取代度DS为1.12。

3.2 秸秆两性离子型纤维素絮凝剂的最佳应用条件

用微波辐射法制备的两性离子型纤维素絮凝剂，在温度为30℃下，PH=8,絮凝剂用量为0.35g/100ml处理污水时，透光率可达到70%以上，絮凝效果理想。可见，微波辐射法由于扩大了纤维素的活化面积，所以是制备两性离子絮凝剂的一种理想方法。

参 考 文 献

- [1] 韩鲁佳, 闰巧娟, 刘向阳,等.中国农作物秸秆资源及其利用现状[J].农业工程学报, 2002, 8(3):15-17.
- [2] 贾敬华, 金东青. 稻草改性的红外光谱分析[J]. 环境保护科学, 2008, 34(2):104-116.
- [3] 张光华,朱军峰,徐晓凤.纤维素醚的特点、制备及在工业中的应用[J].纤维素科学与技术,2006,14(1):60-65.
- [4] 刘军海, 李志洲, 黄晓洲.2, 3-环氧丙基三甲基氯化铵的合成[J].精细石油化工,2008,25(1):28-31.
- [5] 梁春群, 李莉. 玉米苞皮制备羧甲基纤维素的研究[J].化工技术与开发, 2003, 32(4):8-9.
- [6] 唐有根, 蒋刚彪, 黄振谦. 两性高分子的合成研究一羧甲基纤维素接枝长链季铵盐[J]. 中南工业大学学报, 2000, 31(2):137-140.
- [7] 蒋刚彪, 周枝凤. 羧甲基纤维素接枝长链季铵盐合成两性高分子表面活性剂[J]. 精细石油化工, 2000(1):21-23.
- [8] 关之礼. 纤维素醚基础与应用[M].北京: 化学工业出版社, 1998.
- [9] 谢文伟, 孙一峰, 刘治国.蔗渣纤维制备高取代度羧甲基纤维素[J].广西轻工业, 2000(1):31-32.
- [10] 王万森.农作物秸秆制备羧甲基纤维素工艺的研究[J].天津化工, 2004, 18(1):10-11.
- [11] 闻海峰, 路荣春, 施文健. 两性纤维素的研制、表征及性能研究[J]. 水资源与水工程学报,2011,22(6):30-37.
- [12] 王宇, 高宝玉, 岳文文, 等. 改性玉米秸秆对水溶液中硝酸根的吸附动力学研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(9):1458-1462.
- [13] 盛成乐. 关于凯式定氮法测定蛋白质的几个问题[J].中国酿造, 2002(2):43-44.

(责任编辑、校对: 阮班录)

Study on preparation and application of amphoteric cellulose

LIN Lian-jun, HOU Dang-she, GAO Yan, HAN Li-ping

(Department of Biochemical Engineering, Xianyang Vocational Technical College,
Xianyang shann xi 712046, China)

Abstract: After being basified, amphoteric hydroxyethylcellulose was obtained by straw cellulose as raw material reacting with chloroacetic acid, then with 2,3-Epoxypropyl trimethyl ammonium chloride(GTA), which by microwave radiation method to expand cellulose activation area to synthesis of Amphoteric cellulose, a new flocculant. Through experiment, we made sure The sodium carboxymethyl cellulose synthesis in the optimum conditions were that straw powder was 5g, chloroacetic acid 6g, 70% aqueous ethanol solution, radiation time 9 min, NaOH 5 g, reaction temperature 80 ℃. The optimum conditions of quaternization of sodium carboxymethyl cellulose were that sodium carboxymethyl cellulose (DS1.16) 3g, epoxy propyl three methyl ammonium chloride 5.5g, 80% of isopropyl alcohol aqueous solution 50ml, 10% NaOH aqueous solution 45 ml, reaction temperature 80 ℃, radiation time 10 min, reaction time 5 h. Under the condition of described above, synthetic amphoteric cellulose flocculant carboxymethyl degree of substitution was 1.16, and the quaternary ammonium group degree of substitution was 1.12. The practical treatments were studied by using the new flocculant to dispose of effluents. The influences of PH, temperature and ratio of solid to liquid to the flocculation effect were investigated. The optimum conditions were found as follows: temperature 30℃, PH=8, the suitable ratio of solid to liquid at 0.35g/100ml. Under these conditions, light transmission rate is more than 70%.

Keywords: wheat straw;flocculant;amphoteric cellulose