

CHUANGXIN SHIJIAN
CHUANGXIN SHIJIAN

CHUANGXIN SHIJIAN

Cu Mg C Ca He Cl
Fe Mn S P K O
Li H Na Al

DAXUESHENG HUAXUE JINGSAI YU CHUANGXIN SHIJIAN

大学生化学竞赛 与创新实践

童张法 王屹 主编

GUANGXI NORMAL UNIVERSITY PRESS
广西师范大学出版社

新世纪广西高等教育教学改革工程重点项目(B150)

大学生化学竞赛与创新实践

主 编 童张法 王 屹

编 委 邓光辉 黄 璠
刘长久 龙盛京

广西师范大学出版社
· 桂林 ·

图书在版编目(CIP)数据

大学生化学竞赛与创新实践 / 童张法, 王屹主编.
桂林: 广西师范大学出版社, 2004. 10
ISBN 7-5633-5134-5

I. 大… II. ①童… ②王… III. 化学—教学研究
—高等学校 IV. O6-42

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 120511 号

广西师范大学出版社出版发行

(广西桂林市育才路 15 号 邮政编码: 541004)
(网址: <http://www.bbtpress.com>)

出版人: 肖启明

全国新华书店经销

桂林日报印刷厂印刷

(广西桂林市八桂路 2 号 邮政编码: 541001)

开本: 787 mm × 1 092 mm 1/16

印张: 15.25 字数: 407 千字

2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月第 1 次印刷

印数: 0 001~1 000 册 定价: 20.00 元

如发现印装质量问题, 影响阅读, 请与印刷厂联系调换。

前 言

为了推动广西高校教育改革的进一步发展,认真执行党中央、国务院关于“全面贯彻党的教育方针,以提高国民素质为根本宗旨,以培养学生的创新精神和实践能力为重点,造就‘有理想、有道德、有文化、有纪律’的、德智体美等全面发展的社会主义事业建设者和接班人”的要求,广西高等教育学会化学专业委员会于2000年举办了首次“广西高校大学生化学化工类论文及设计竞赛”,在十几所高校的积极参与下,竞赛取得了圆满成功,并得到了广西教育厅的肯定。次年该活动被纳入自治区级的六项高校大学生竞赛项目之一,由教育厅统一发文,每年进行一次,至今已举办了五届。每届化学化工类论文及设计竞赛的规模不断扩大,质量不断提高,成为反映广西高校化学教育教学改革的一面镜子以及大学生创新能力表演的舞台。

本书由化学化工类论文及设计竞赛的竞赛委员会具体负责编写,并得到了各参赛高校的大力支持。全书由广西大学童张法教授、广西师范学院王屹教授组织统稿,广西民族学院邓光辉教授、广西师范大学黄璩副教授、桂林工学院刘长久教授、广西医科大学龙盛京教授等参与了选编工作,广西大学黄慨、林丽菁等参与了具体的修改及编辑工作。

全书分为“研究篇”、“实验篇”、“设计篇”和“教学篇”4个主题,共收录论文40篇,以研究、实验类论文为主,内容涉及无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、材料化学、生物化学、环境保护、天然产物开发、精细化工、化工设计、化学教育、计算机技术在化学教学与管理上的应用等领域。每一主题都有其鲜明的特色,并具有一定的创新性。论文按大类、按题目第一个字的拼音字母次序编排,附录中还给出了所有论文的主题索引、作者索引,以方便读者查阅。本书对高校从事化学化工类教学的教师及研究人员指导大学生、研究生撰写毕业论文以及在校大学生进行毕业论文设计或参与科研课题的研究等均有很好的参考和借鉴价值。

由于编者水平有限,书中难免存在不足和错漏之处,敬请各位读者谅解并提出宝贵意见。

编 者
2004年8月

目 录

I 研究篇

I-01	4'-香叶氧基柚皮素的全合成	(3)
I-02	CA 膜超滤特性及抗污染性能的研究	(7)
I-03	Co(II),Sr(II)水杨酸偶氮磺胺吡啶配合物的合成、晶体结构的研究	(14)
I-04	从工业废液中回收镍、钴及合成锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 的研究	(22)
I-05	电解还原法合成间苯二胺	(27)
I-06	金属-希夫碱配合物的合成、晶体结构和红外光谱研究	(33)
I-07	金属-血清白蛋白的研究	(39)
I-08	聚苯胺复合电极的制备及其电化学性能研究	(43)
I-09	利用热歧化反应法制备钛-氮化铝复合薄膜梯度功能材料的研究	(48)
I-10	纳米 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 掺杂 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的电化学性能	(54)
I-11	水鬼蕉中天然有机活性成分的研究	(58)
I-12	松香催化加氢反应动力学的研究	(65)
I-13	添加剂对原位合成 TiC/Fe 复合材料结构与性能的影响	(70)
I-14	1-(2-苯并噻唑)-3-(5,7-二溴-8-喹啉)-三氮烯显色剂的合成及与钴的显色反应	(75)
I-15	左旋多巴胺希夫碱的合成研究	(79)

II 实验篇

II-01	L-亮氨酸摇瓶发酵条件的研究	(87)
II-02	氨基环氧树脂阴极电泳漆的研究	(95)
II-03	茶汁代替酸碱指示剂的研究	(99)
II-04	高压微波催化合成肉桂酸甲酯	(101)
II-05	抗心律失常药盐酸胺碘酮的电化学行为及测定研究	(104)
II-06	荔枝核总皂甙含量的测定	(111)
II-07	磷酸酯淀粉合成新工艺与分析测试研究	(116)
II-08	溶菌酶对壳聚糖的降解研究	(124)
II-09	三相生物流化床处理餐饮废水	(129)
II-10	生物合成 ATP 的研究	(134)
II-11	天然芦荟汁中维生素 E 的荧光定性分析方法的实验研究	(138)
II-12	温度、pH 等因素对 VitC 清除 O_2^- 能力影响的实验研究	(143)
II-13	相转移催化条件下从桂叶油制备天然苯甲醛的研究	(147)
II-14	在两相体系中用相转移催化剂合成 α -萘氧乙酸	(151)
II-15	阻抑反应动力学光度法测定痕量硒	(154)

III 设计篇

III-01	氨合成塔余热回收器设计	(161)
III-02	基于 Web 的网上实时交互化学练习系统的设计与实现	(167)
III-03	年产 3 000 吨醋酸正丁酯生产的工艺设计	(172)

IV 教学篇

IV-01	从绪言课探讨初中化学“探究启发”式教学法	(183)
IV-02	多媒体网络化学课件的特点及开发制作	(187)
IV-03	化学互动教育网——化学教育在 internet 上的应用	(192)
IV-04	环境教育的新概念——应用 MultilogPro 数据采集分析系统开展城市水质监测的研究性环境教育活动	(196)
IV-05	应用电脑 Excel 软件确定化学反应级数	(203)
IV-06	压强对 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 反应平衡的影响而引起颜色变化问题的讨论	(209)
IV-07	化学教学媒体的优化与组合	(214)

附 录

附录 1	主题索引	(223)
附录 2	作者索引	(229)

I 研究篇

4'-香叶氧基柚皮素的全合成

李昌亮

指导教师 黄初升 刘红星

(广西师范学院化学系 广西南宁 530001)

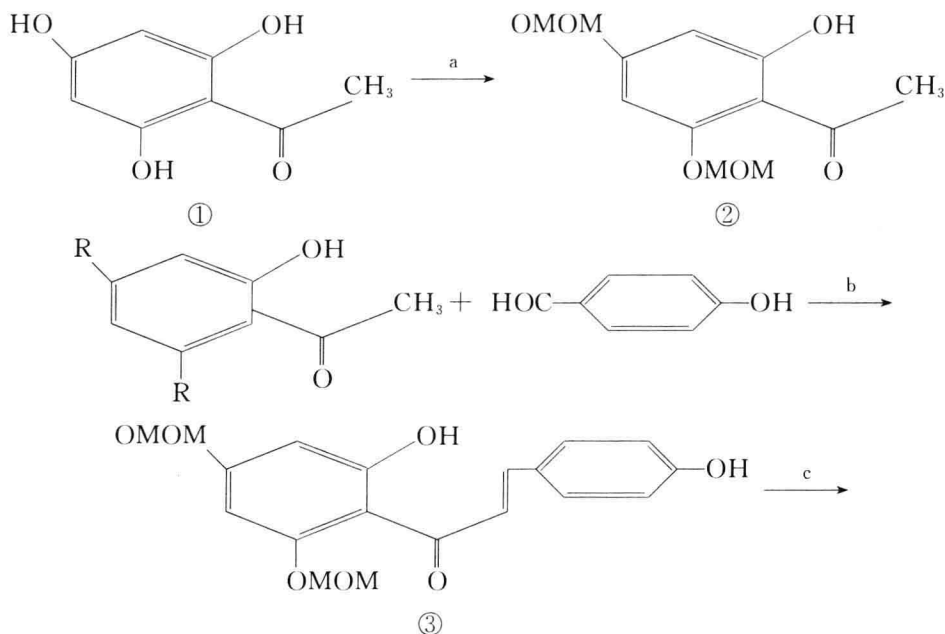
摘要:以 2,4,6-三羟基苯乙酮为起始原料,通过五步反应完成了天然产物 4'-香叶氧基柚皮素的全合成。

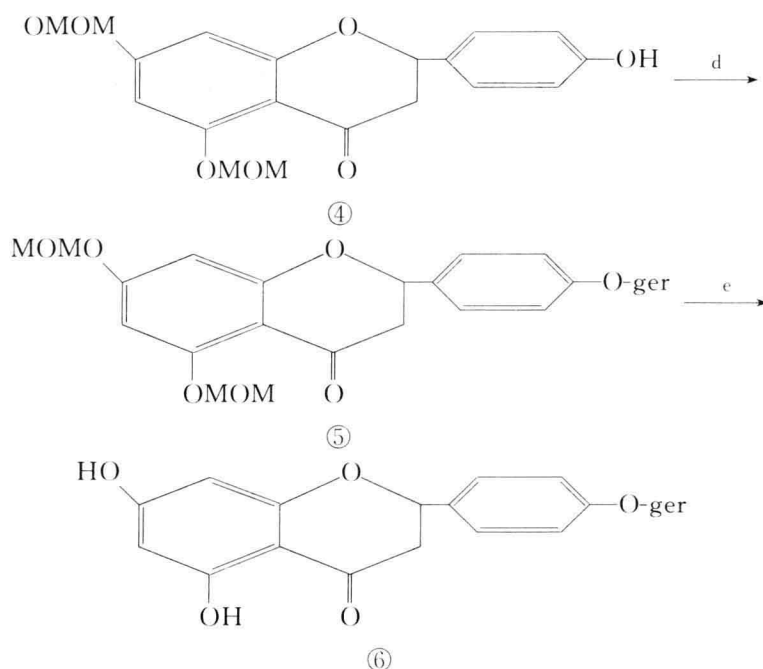
关键词:香叶基;柚皮素;全合成。

香叶基黄酮类化合物是近年在植物中发现的一大类天然产物,其结构特征是在黄酮的母核上至少存在一个香叶取代基。它们主要存在于桑属(*morus*)、槐属(*sophoras*)等传统药用植物的根、根皮、叶子和种子之中¹。实验研究表明:该类结构化合物具有消炎²、降压³、抗菌⁴、抗癌⁵等生物活性作用^{6,7}。但香叶基黄酮类化合物在植物中的含量比较少,要想从植物中获得大量的这种化合物来进行深入的药理和性质研究是很困难的。因此,对该类化合物的合成研究不仅具有重要的学术意义,而且还有着潜在的应用前景。

下面所述的化合物⑥是由 Ahsan⁸ 从澳大利亚东南部 *Boronia coerulescens* 植物的地上部分分离得到的第一个天然氧代香叶基黄烷酮化合物,也是近年来发现的唯一一个碳环香叶氧基黄烷酮⁹。它的结构经波谱分析确定为 5,7-二羟基-4'-香叶氧基黄烷酮,至今未见有关其全合成的研究和报道。因此,我们对其全合成进行了初步的研究。

1 合成路线设计





反应条件: a. MOMCl, K_2CO_3 , 无水丙酮。b. KOH, 水, 乙醇。c. NaAc, 乙醇。d. ger-Br, K_2CO_3 , 无水丙酮。e. CH_3OH , HCl 溶液。

说明: 化合物②是以化合物①为原料, 在碳酸钾和丙酮作用下与氯甲基甲醚反应而获得的, 然后与对羟基苯甲醛在氢氧化钾、水-乙醇溶液的冰水浴中搅拌反应得到化合物③(产率约 32%), 同时还得到化合物④(产率约 30%)。环化产物④是查尔酮③在醋酸钠的乙醇溶液中回流 24 h 而得到的(产率约 41%), 化合物④与香叶基溴在无水碳酸钾的干燥丙酮溶剂中回流而生成化合物⑤(产率约 52%), 化合物⑤在 3 mol/L 的 HCl 甲醇溶液中回流反应 45 min, 脱除 MOM 而得到化合物⑥。

2 实验部分

2.1 2,4,6-三羟基苯乙酮①的制备

将间苯三酚和经过煅烧后的 ZnCl_2 粉末分别放入烘箱内, 在 120°C 下干燥约 12 h。在一个装有干燥管带有导气管的 100 mL 四口烧瓶中加入经干燥后的间苯三酚 5 g (0.04 mol) 和 1 g ZnCl_2 粉末, 3.3 g 无水乙腈(4.14 mL)及 20 mL 无水乙醚, 在冰盐浴中冷却, 通入干燥的 HCl 气体 2 h, 然后将有淡黄色固体的抽滤瓶在冰箱中放置一天, 再通入 HCl 气体 2 h 后, 在冰箱中放置 3 d。抽滤后, 用 5 mL 干燥乙醚洗涤, 将黄色固体移入 500 mL 烧瓶中, 加入 100 mL 热水煮沸 2 h, 加入 1 g 活性炭脱色, 再加热 5 min, 趁热过滤, 用 25 mL 热水洗涤, 将有淡黄色固体的水溶液放置冰箱 1 d 后抽滤, 固体在 120°C 下脱水 1 d, 得到固体 4.8 g, 产率为 69.8%, 熔点为 $221\sim 223^\circ\text{C}$, 文献值为 $219\sim 221^\circ\text{C}$ 。

2.2 氯甲基甲醚(MOMCl)的制备

在装有回流冷凝管和气体导入管的 250 mL 的三口瓶中加入 28 mL 甲醇和 44 g 36% 的甲醇水溶液(含甲醇 16 g), 冰浴冷却, 通入干燥的 HCl 气体, 4 h 后开始有醚层析出, 再通入 HCl 气体 4 h, 分出醚层, 用精馏柱精馏, 收集 $58\sim 59^\circ\text{C}$ 的馏分, 得 MOMCl 25 mL, 产率为 63.5%。

2.3 香叶基溴的制备

将装有 1.6 g PBr_3 和 80 mL 石油醚(沸点 $30\sim 60^\circ\text{C}$)的 250 mL 烧瓶置于冰水浴, 搅拌 5 min,

使石油醚冷却。

将 1.5 g 香叶醇溶于 10 mL 石油醚,逐滴加入上述冷却的石油醚中。在冰水浴中搅拌 3 h 后,将石油醚倒入装有 100 mL 冰水的烧杯中,搅拌,分液,水层用石油醚萃取 3 次(10 mL),合并醚层。醚层依次用水、饱和食盐水洗涤两次,以无水 MgSO_4 干燥,减压旋转蒸发,得到产物 1.55 g,产率为 95%,产物置于冰箱中保存。

2.4 4,6-二甲氧基甲氧基-2-羟基苯乙酮②的制备

在 50 mL 的圆底烧瓶中,加入 2,4,6-三羟基苯乙酮(0.270 g, 1.58 mmol),氯甲基甲基醚(MOMCl, 0.240 g)和 10 mL 无水丙酮,开始搅拌,溶解后加入干燥 K_2CO_3 0.5 g,在搅拌良好的条件下,回流反应 1 h。冷却后,滤掉固体,旋转蒸发回收溶剂,然后在硅胶柱上层析分离(石油醚:乙酸乙酯为 10:1),得到淡黄色固体化合物②(0.193 g),熔点为 52~54℃,产率为 54%。IR V_{max} : 3 434, 3 030, 2 942, 2 820, 1 615, 1 428, 1 366, 1 150, 1 080, 870, 830(cm^{-1})。

2.5 4,6-二甲氧基甲氧基-4,2-二羟基查尔酮③的制备

在 20 mL 的圆底烧瓶中,加入 1.2 g 氢氧化钾和 2 mL 水-乙醇溶液(2:3)搅拌溶解后,用冰浴冷却至 0℃,把化合物②(0.154 g, 0.69 mmol)和对羟基苯甲醛(0.103 g)另溶解在 1 mL 的乙醇中,然后逐滴加入上述冷却的碱液中,加完后在冰浴上反应 3 h,然后在室温下持续搅拌反应 16 h,把反应后的混合物倒入 10 mL 冰水中,用稀盐酸调整 pH 至 3,用乙酸乙酯萃取(5 mL×3 次),有机层用水、饱和食盐水洗至中性,经无水 MgSO_4 干燥,过滤,减压蒸掉溶剂,残留物经硅胶柱层析(石油醚:乙酸乙酯为 8:1),分离纯化得黄色固体化合物③(72 mg),产率为 32%,同时还得到化合物③的关环产物④(168 mg),为无色晶体,产率为 30%。IR V_{max} : 3 426, 3 030, 2 920, 2 847, 1 737, 1 629, 1 342, 1 214, 1 152, 1 081, 922, 835(cm^{-1})。

2.6 (R,S)-5,7-二甲氧基甲氧基黄烷酮④的制备

在 20 mL 的圆底烧瓶中,加入查尔酮③(57 mg, 0.175 mmol),无水 NaAc(0.1 g)和 2 mL 乙醇,另加入 1 滴水使 NaAc 溶解,在磁搅拌下回流反应 24 h,放冷后加入 5 mL 冰水,用乙酸乙酯萃取(5 mL×3 次),有机层依次用水、饱和食盐水洗涤 3 次,经无水 MgSO_4 干燥,硅胶柱层析(石油醚:乙酸乙酯为 10:1),分离得到无色晶体化合物④(34 mg),产率为 41%,熔点为 111~113℃。IR V_{max} : 3 206, 3 026, 2 962, 2 878, 1 700, 1 452, 1 290, 1 215, 1 157, 1 102, 832(cm^{-1})。

2.7 (R,S)-5,7-二甲氧基甲氧基-4'-香叶氧基黄烷酮⑤的制备

将化合物④(27.2 mg, 0.083 mmol)和香叶基溴(0.018 g)溶解于 5 mL 无水丙酮中,加入干燥 K_2CO_3 (0.1 g)后,搅拌回流反应 4 h,滤掉白色固体,回收溶剂,残留物经硅胶柱层析(石油醚:乙酸乙酯为 12:1),得无色晶体化合物⑤(20 mg),产率为 52%。IR V_{max} : 3 080, 3 030, 2 930, 2 852, 1 700, 1 603, 1 252, 1 157, 983, 825(cm^{-1})。

2.8 (R,S)-5,7-二羟基-4'-香叶氧基黄烷酮⑥的制备

在 20 mL 的小烧瓶中加入化合物⑤(15 mg, 0.035 mmol), 2 mL CH_3OH , 0.5 mL 3 mol/L 的 HCl 溶液,加热回流 45 min,冷却,加入 3 mL 冰水,以乙酸乙酯萃取,经洗涤、干燥,在减压下蒸发,残余物经硅胶柱分离(石油醚:乙酸乙酯为 10:1),得到白色粉末状化合物⑥(9 mg),产率为 68%。IR V_{max} : 3 411, 3 313, 2 910, 1 639, 1 445, 1 372, 1 285, 1 229, 1 147, 1 070, 978, 814(cm^{-1})。

3 仪器和药品

3.1 仪器

减压旋转蒸发器,电磁搅拌器(78-A),电子天平(BS200S),接触调压器(TDGC2-1kVA),电炉,铁架台,磁子,球形冷凝管,直管形冷凝管,锥形瓶(50 mL),球形烧瓶,梨形烧瓶,硅胶柱,分液漏斗,漏斗,烧杯,滴管,硅胶板。

3.2 药品

石油醚(AR),乙酸乙酯(AR),丙酮(AR),甲醇(AR),无水乙醇(AR),盐酸(3 mol/L),饱和食盐水,香叶醇,硫酸二甲酯(AR),溴化磷,干燥碳酸钾,无水硫酸镁,氢氧化钠,间苯三酚,碘粉,硅胶粉(粒径约 73 μm)。

4 结果与讨论

(1) MOMCl 宜在冰箱中保存,且不易长久放置,否则酸性会增强。在保护羟基时,产率很低,可加入少许碱性 Al_2O_3 吸收其酸性,在保护 MOM 基团时, Al_2O_3 应稍微过量(1 : 1.5)。

(2) 制备 ger-Br 时, PBr_3 应稍微过量,与香叶醇的物质的量之比为 1 : 0.6,且在旋转蒸发石油醚时,水浴温度应控制在 35 $^{\circ}\text{C}$,否则 ger-Br 被氧化变黑色,所得产品应在低温避光处保存,否则会容易变黑色。最好现做现用。

(3) 制备查尔酮③(4',6'-二甲氧基甲氧基-4,2'-二羟基查尔酮),对羟基苯甲醛要稍过量(1 : 1.2),并保持在冰水浴中滴加对羟基苯甲醛,否则在强碱条件下,对羟基苯甲醛会发生歧化反应,查尔酮的产率较低。

(4) 在制备查尔酮③时,发现有 30% 的黄烷酮④生成。经查资料证明¹⁰,4 位羟基有助于查尔酮在碱性条件下关环。

(5) 对羟基苯甲醛如果先与苄基反应而保护羟基后,再与化合物②缩合,关环后,在 $\text{H}_2/\text{Pd/C}$ 的条件下脱除苄基,则可以提高化合物④的产率。

参考文献

- 1 黄初升,李裕林.天然香叶基黄酮类化合物的研究概况.天然产物研究与发展,1999,11(1)
- 2 Fourmukong, E. A., et al. *Inflammation* (N, Y), 1988, 12, 361
- 3 《全国中草药汇编》编写组编.全国中草药汇编(上册).北京:人民卫生出版社,1983
- 4 Hironori, T. J. *Ethnopharmacol*, 1996, 50(27)
- 5 Yoshio, U., et al. JP 04169580(1990)
- 6 Iinuma, M., et al. *Phytochemistry*, 1995, 38
- 7 Iinuma, M., et al. *Phytochemistry*, 1991, 30
- 8 Ahsan, M., et al. *Phytochemistry*, 1994, 37
- 9 徐任生.天然产物化学.北京:科学出版社,1993

Total Synthesis of 4'-o-Geranyl Narigenin

Li Changliang

Tutor Huang Chusheng Liu Hongxing

(Department of Chemistry Guangxi Teachers' College Nanning Guangxi 530001)

Abstract The total syntheses of natural 4'-o-geranyl narigenin was completed by five-step reaction starting from 2, 4, 6-trihydroxyacetophenone.

Keywords geranyl, narigenin, total syntheses.

CA 膜超滤特性及抗污染性能的研究^{*}

黄 慨

指导教师 童张法 李仲民

(广西大学化学化工学院 广西南宁 530004)

摘 要:用醋酸纤维素超滤膜研究甘蔗糖蜜、酒精废液和造纸黑液的超滤分离效果。实验研究表明,超滤技术用于这些液体的超滤效果比较好,超滤膜经表面活性剂处理后,对造纸黑液的抗污染性能也得到了较大提高。

关键词:超滤;超滤膜;抗污染;醋酸纤维素。

目前抗污染膜的研究排在超滤膜研究课题的首位¹,因为污染是超滤技术中存在的普遍问题,也是需要解决的主要问题。膜污染的消除可使其有更好的分离效果,将会使超滤效率提高 30% 以上,并减少投资费用达 15% 以上,同时也可拓宽超滤技术的应用范围。其次是研究比较价廉、使用寿命长的超滤膜组件以及低能耗组件的设计,为超滤技术的应用提供一个更为广阔的前景²。抗污染超滤膜的开发应用随其所应用的体系不同而异,不同体系对超滤膜的要求各不相同。本文主要是针对处理极性大的体系而设计的醋酸纤维素超滤膜,通过用表面活性剂将膜面进行处理,使得膜表面更亲水化,这样就可以达到让膜选择性地吸引极性较强的物质而与极性较弱或非极性的物质保持一定距离,从而达到保护膜面,降低其受污染的程度。

国内现有的文献有陆晓峰、陈仕意等人发表的论文“表面活性剂对超滤膜表面改性的研究”³,对膜的改性基本上都采用如下的方法:用表面活性剂与去离子水配成一定浓度的水溶液,将超滤膜面朝下,在表面活性剂溶液中浸泡一定时间后,取出排去水分后可用于超滤实验。表面活性剂的类型主要有:非离子型、阴离子型、两性离子型。不同类型的表面活性剂改性效果也不尽相同,但它们对膜表面进行改性的主要途径均是改善膜表面的亲水性能。非离子型活性剂改性后可降低膜表面与水的接触角,即增强表面的亲水性;阴离子型活性剂改性后可使膜表面带上某种电荷,若为负电荷,则可以增强表面的亲水性;两性离子型改性剂也是通过使膜表面带上电荷,而使膜的亲水性能得到改善。但表面活性剂对膜表面进行改性也存在某些有待解决的问题,主要是随着时间的延长,表面活性剂将逐渐脱落,使膜的通量下降,这主要是膜表面形成的亲水基与膜表面分子相结合的作用力较弱而引起的。

1 基本原理

浓差极化和膜污染都是使得膜渗透率下降的因素²。浓差极化现象是膜分离过程中不可避免的,虽然使用动态超滤技术可缓解它的部分阻碍作用,但仍不可能彻底消除。

膜污染是指料液中的某些组分在膜表面或膜的孔隙中沉积导致膜的渗透率下降的现象。组分在膜表面沉积形成的污染层将产生额外的阻力,该阻力可能远大于膜本身的阻力而使得渗透率与膜本身的渗透性无关;组分在膜孔隙中沉积将造成膜孔变小甚至堵塞,这实际上是减小了膜的有效表面积。影响膜污染的因素有多个方面⁴,我们可简单地叙述如下。

^{*} 广西留学回国基金资助项目(桂教科 1997-397)

1.1 影响膜污染的因素

A. 粒子或溶质的粒径;B. 膜结构;C. 静电作用力;D. 空间立体作用;E. 膜表面的粗糙度,孔隙率。

1.2 膜污染的数学模型

通常膜渗透流率 J 可表示为:

$$J = \frac{\Delta p}{\mu \cdot (R_m + R_{b_l} + R_f)} \quad (1)$$

式中: p 表示压强, μ 表示黏度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), R_m 是膜阻力 (cm^{-1}), R_{b_l} 是浓差极化边界层阻力 (cm^{-1}), R_f 是膜本身污染产生的阻力 (cm^{-1})。若用纯水测定膜的渗透流率 J_0 , 则 $J_0 = \Delta p / (\mu \cdot R_{m_0})$; 一般膜污染后其纯水渗透率为 J , 此时 R_{b_l} 可认为 0, 并假定黏度为纯水黏度, 则:

$$J = \frac{\Delta p}{\mu \cdot (R_m + R_f)} \quad (2)$$

在此情况下可认为 $R_{m_0} \approx R_m$, 即有 $J_0/J = (R_m + R_f)/R_m$, 令 $M = (J_0 - J)/J$, M 值是一个无量纲值, 其大小表示膜受污染的程度⁵。

2 实验部分

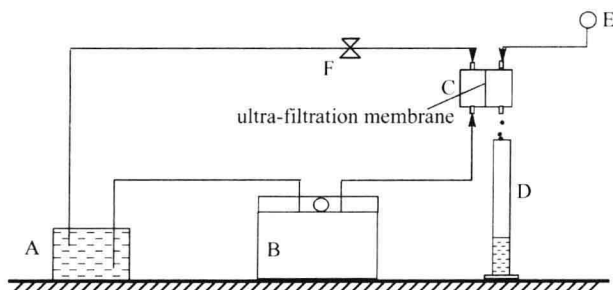
2.1 实验原料与仪器设备

实验用的主要原料如下:

二醋酸纤维素从上海化学试剂站分装厂购买 (CP); 甲酰胺、丙酮、甲醛、氯化钙 (二水) (均为 AR); 吐温 (Tween-20) 亦称聚氧化乙烯 (20) 山梨糖醇单月桂酸酯 (CD); 甘蔗糖蜜、酒精废液、造纸黑液均由广西南宁糖纸厂提供。

主要设备仪器有: HL-1 恒流泵, 721 分光光度计, 奥氏黏度计。

实验装置采用间隙错流操作², 且全循环, 其示意图可参见图 1。按此装置操作可保证进料浓度恒定, 同时增强了料液的流动状况, 有利于降低阻力。



A—烧杯及料液, B—恒流泵, C—超滤装置, D—量筒及透过液, E—压力表, F—控制阀

图 1 实验装置

2.2 膜的制备

按一定比例配制醋酸纤维素制膜液, 在室温及室内湿度下刮膜成型, 在冰水中凝胶成膜 (简称 AC 膜)。制好的膜保存在质量分数为 0.5% 的甲醛溶液中, 以防止膜产生劣化。

膜性能的测试, 主要是测定其截留率 (R)、渗透流率 (J_v) 以及污染程度 (M), 计算公式一般采用以下公式:

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \times 100\% \quad (3)$$

$$J_v = \frac{V_e}{S_e \cdot t} \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}) \quad (4)$$

$$M = \frac{J_0 - J}{J} \text{ (无量纲)} \quad (5)$$

式中: c_f, c_p 分别表示超滤前、后液体的浓度(g/L), V_e 表示通过膜的液体体积(mL), S_e 表示膜的有效面积(cm^2), t 表示超滤时间。

3 实验结果与讨论

3.1 甘蔗糖蜜的超滤

甘蔗糖蜜稀释到一定浓度后进行超滤,其原因在于原糖蜜溶液浓度和黏度都很大,不稀释会使实验难于进行正常操作。甘蔗糖蜜分别稀释至浓度为 20, 40, 60, 100(g/L)后进行超滤得到的渗透通量(即渗透流率)与时间的关系如图 2 所示。

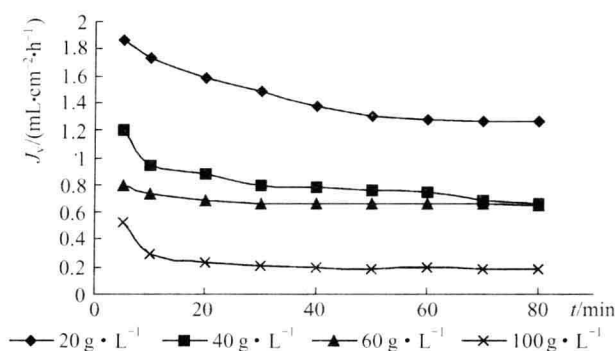


图 2 甘蔗糖蜜的渗透通量与时间的关系

由图 2 可以看出,膜的渗透通量在开始时是比较高的,但在随后 20~30 min 内急剧下降,超过 30 min 后渗透通量变化不大。这是因为开始时膜未受污染和浓差极化作用的影响较弱,当与料液接触后,随膜受污染程度的加剧和浓差极化的影响,使得膜渗透通量急剧下降,当浓差极化达到一定程度后,凝胶层厚度不再增加,膜的渗透通量达到平衡,这可由凝胶层模型解释。由此我们可以知道,在同等条件下低浓度溶液的超滤效果较好,也说明低浓度液体比高浓度液体对膜的污染程度要低。

实验还分别测定几种浓度条件下,甘蔗糖蜜超滤前后溶液的相对黏度变化率 Φ_η 和固形物含量的变化率 Φ_G ,并计算了截留率 R ,其结果如表 1 所示。(其中 η 表示相对黏度, G 为固形物含量, $\Phi_\eta = (\eta_1 - \eta_2)/\eta_1$, $\Phi_G = (G_1 - G_2)/G_1$, 下标 1, 2 分别表示超滤前和超滤后)

表 1 不同浓度甘蔗糖蜜的超滤效果 ($p=0.20 \text{ MPa}$)

浓度 $c/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	η_1	η_2	$\Phi_\eta/\%$	$G_1/\%$	$G_2/\%$	$\Phi_G/\%$	$R/\%$
20	1.025 4	1.010 9	1.41	2.45	2.04	16.73	43.26
40	1.084 4	1.057 1	2.52	3.64	3.05	16.21	58.6
60	1.153 4	1.110 7	3.70	5.34	4.41	17.42	70.0

(注:相对黏度是指同一条件下它与纯水黏度的比值)

从表 1 可知,随着料液浓度的升高,超滤后透过膜的滤液的颜色(色度与截留率成反比)有显著的降低。尤其以高浓度料液为超滤对象时更为明显,即脱色率随浓度的提高而增大。因为不同料液浓度的超滤透过液的颜色基本相同,所以由公式:

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f}$$

可知: c_p 近乎相同, c_f 越大, R 值越大。从表中还可看出, 平均渗透通量随料液浓度的增加而降低, 这符合通量计算公式(4)。

由表还说明超滤前、后液体的相对黏度和固形物含量均有不同程度下降。回收原糖的同时去除掉部分固形物(主要是一些不溶解的杂质或相对分子质量大的大分子物质), 降低糖液黏度有利于糖分子结晶的缓慢长大, 获得高质量的糖, 但是从表中也可以看出黏度的变化率不是很大。从上表还可知道: 当浓度为 60 g/L 时, 超滤后透过液的脱色率达到 70%。虽然实验中浓度增加, R 值增大, 但不是浓度越高越好。原因是: ① 浓度太大, 料液黏度过高会增加膜污染的程度, 而使膜的渗透通量下降, 以至达不到超滤目的; ② 浓度太大, 会增加料液输送所需的动能, 从而使这项技术失去经济效益。

3.2 酒精废液

酒精废液主要含有酵母体、胶体及其他杂质, 其色值较高, 固形物含量为 15% 左右。为了回收糖分及脱除色素, 我们在不同的压强下对其进行超滤, 其结果如图 3 所示。

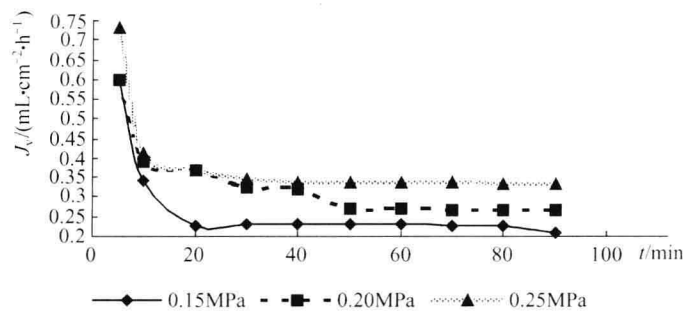


图 3 超滤酒精废液的渗透通量与时间、压强的关系

由图 3 可知, 渗透通量与时间有关, 渗透通量在短时间内有较高的值, 达到 20~30 min 左右渗透通量趋于稳定, 这可以用凝胶模型来解释; 随着操作压强的升高, 膜的渗透通量有一定提高, 但提高得不多, 这说明为了获得短时间内的低渗透通量可采用提高压强的方法。但受膜污染的影响, 在凝胶层控制传质区域内采用提高压强的方法, 不能取得长时间的低渗透通量。此时, 只有通过增加传质系数来提高膜的渗透通量。

为观察膜对酒精废液的超滤效果, 对比超滤前、后透过液的色度变化, 我们在实验中还测定了几种压强条件下酒精废液超滤前、后的固形物含量 G , 并计算固形物含量变化率 Φ_G 和截留率 R , 其测定结果如表 2 所示。由表 2 可知, 超滤前、后固形物含量和色度有不同程度的降低, 固形物的去除率达到 20% 以上, 截留率达到 70% 以上, 色度大幅度降低, 都表现出 CA 膜对酒精废液的超滤有较好的效果。若采用多级膜组件对其进行超滤, 在合理的操作环境下, 定能取得更为优异的超滤效果。

表 2 不同压强酒精废液的超滤效果

$\Delta p / \text{MPa}$	$G_1 / \text{w}\%$	$G_2 / \text{w}\%$	$\Phi_G / \%$	$R / \%$
0.15	16.5	11.96	27.52	79.1
0.20	15.08	11.94	20.82	72.5
0.25	16.89	11.99	29.01	80.6

3.3 造纸黑液

造纸黑液的色素和固形物含量大约为 20%左右。固形物中含有碱木质素,碱木质素含有活性官能基,如酚式—OH,链式—OH,CH₃O—,—COOH,C=O,—C=C—基及活性 H 原子。木质素的相对分子质量为 840~880,每个分子含有一个酚式—OH,3 个链式—OH 及 1 个 C=O 基。经碱法蒸煮反应后,木质素每个分子中含有 2 个钠原子后,即部分溶解于热水中,含有 4 个钠原子后,即达到最大溶解度,所以黑液呈现较强的碱性。我们通过对黑液进行超滤实验,可以了解其超滤效果以及膜的抗污染性能。

3.3.1 未改性 CA 膜对黑液的超滤实验。

取 300 mL 黑液进行超滤,测量其不同压强下的渗透通量随时间的变化情况,结果如图 4 所示。

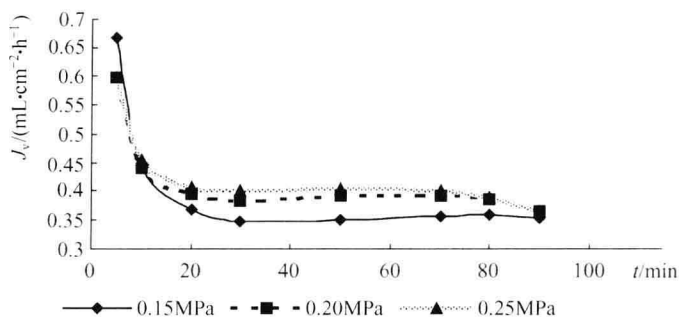


图 4 超滤造纸黑液的渗透通量与时间、压强的关系

由图 4 我们可以知道超滤膜渗透的一般机理,以及膜污染对渗透通量的影响是随时间的延长而逐渐加深的,采用凝胶层模型可以简述膜污染的基本过程,同时也说明增加压强不能获得长时间的高渗透通量。

实验中还分别量取超滤前、后 10 mL 的溶液进行木质素含量的测定,采用 CaCl₂ 法⁶ 在 90℃ 下测定,并计算出木质素(钙)的回收率,所得实验数据如表 3 所示。(S_f, S_p 分别表示超滤前、后木质素钙的含量)

表 3 超滤造纸黑液的木质素回收数据

$\Delta p/\text{MPa}$	$T/^{\circ}\text{C}$	木质素(钙)		
		$S_f/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$S_p/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
0.15	27.5		0.011 25	93.1
0.20	30.6	0.163 0	0.010 21	93.8
0.25	27.0		0.010 33	93.7

在 90℃ 条件下沉降木质素,得到木质素钙(以上木质素含量均以木质素钙来计量)。由表 3 可知,采用超滤法可以回收木质素约 93%(木质素钙),达到这一数值是相当可观的,既回收了有用物质,又为黑液处理创造了条件。但是用膜来分离造纸黑液的渗透通量很低,这主要是因为黑液对 CA 膜污染比较严重造成的,黑液是复杂的有机物和无机物的碱性溶液,有较强的腐蚀性,使得 CA 膜易变质劣化,机械强度下降,易产生破裂。

3.3.2 CA 膜抗污染实验(对比实验)。

这里我们主要考查 CA 膜经改性处理前后受污染的程度(M 值)。方法是:① 首先用未改性膜对纯水进行超滤,测出其纯水的渗透通量 J₀;然后用其对造纸黑液进行超滤 20 min(以有第一滴滤