



任世学 编著
方桂珍 主审

碱木质素的活化及 多效碱木质素水处理剂 的合成与应用



东北林业大学出版社

碱木质素的活化及多效碱木质素 水处理剂的合成与应用

任世学 编著

方桂珍 主审

东北林业大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

碱木质素的活化及多效碱木质素水处理剂的合成与应用/任世学编著.

—哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2007.6

ISBN 978-7-81131-035-1

I. 碱… II. 任… III. ①碱度-木质素-活化②碱度-木质素-水处理剂 IV. Q946.82

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 097310 号

责任编辑: 郑国光

封面设计: 彭 宇



NEFUP

碱木质素的活化及多效碱木质素水处理剂的合成与应用

Jianmuzhisu De Huohua Ji Duoxiaojianmuzhisu Shuichuliji De Hecheng Yu Yingyong

任世学 编著

方桂珍 主审

东北林业大学出版社出版发行

(哈尔滨市和兴路 26 号)

黑龙江省教育厅印刷厂印装

开本 850 × 1168 1/32 印张 5.375 字数 137 千字

2007 年 6 月第 1 版 2007 年 6 月第 1 次印刷

印数 1—1 000 册

ISBN 978-7-81131-035-1

Q·138 定价: 17.00 元

前 言

麦草碱木质素是我国造纸工业重要的剩余物。由于麦草碱木质素结构决定了其反应活性比较低,因而应用受到较大的限制。本书着重介绍有关提高麦草碱木质素的反应活性以及利用麦草碱木质素制备多功能水处理剂。根据麦草碱木质素具有多种官能团的结构特点,介绍了麦草碱木质素季胺盐、磺化麦草碱木质素季胺盐、麦草碱木质素磷酸季铵盐和麦草碱木质素膦基盐四种多效水处理剂,根据其官能团结构特点,分别探讨了其絮凝、分散、络合和阻垢等性能,并阐述了麦草碱木质素季胺盐的絮凝机理和麦草碱木质素磷酸季铵盐的阻垢机理。全书由任世学主编,方桂珍教授审阅。

本书可作为林产化工、轻化工程专业研究生有关高等木材化学课程的参考用书,也可供有关科研人员、技术人员和高校有关专业师生参考。

本书由于编写时间仓促,很多内容都是作者的经验和见解,不妥之处,衷心希望读者给予指教,以使本书更为完善。

编著者
2007年5月



作者简介

任世学，男，湖北人，2005年获工学博士学位。主持东北林业大学青年基金项目1项、中国博士后基金项目1项，曾参加国家“九五”攻关项目1项、国家自然科学基金项目4项、国家林业局引进国际农业先进技术项目(948)2项、黑龙江省重点攻关项目2项等，发表论文20余篇。现主要从事木材防腐、木素化学改性、天然高分子多效水处理剂等方面的研究。

目 录

1	木质素基础	(1)
1.1	前 言	(1)
1.2	木质素的结构、性质和应用概况	(2)
1.3	碱木质素的活化	(10)
1.4	水处理剂	(13)
1.5	木质素系水处理剂的研究进展	(17)
2	超声波处理活化麦草碱木质素	(26)
2.1	前 言	(26)
2.2	超声波处理对麦草碱木质素物理性质的影响	(27)
2.3	超声波处理对麦草碱木质素结构的影响	(30)
2.4	超声波处理与钯/炭 (Pd/C) 催化处理对麦草 碱木质素影响比较	(42)
2.5	超声波处理麦草碱木质素的作用机理	(49)
3	麦草碱木质素季胺盐的合成与应用	(59)
3.1	前 言	(59)
3.2	麦草碱木质素季胺盐的物理性质	(60)
3.3	麦草碱木质素季胺盐的分散性能	(62)
3.4	麦草碱木质素季胺盐的对几种酸性染料的絮凝 性能	(64)
3.5	麦草碱木质素季胺盐对高岭土溶液的絮凝 性能	(71)
3.6	麦草碱木质素季胺盐对造纸黑液的絮凝性能	(83)
3.7	麦草碱木质素季胺盐对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的作用	(84)
3.8	麦草碱木质素季胺盐絮凝剂絮凝作用机理	(85)

4	磺化麦草碱木质素季胺盐水处理剂的合成与应用	(92)
4.1	前 言	(92)
4.2	磺化麦草碱木质素季胺盐物理性质	(93)
4.3	磺化麦草碱木质素季胺盐分散和絮凝性能	(97)
4.4	磺化麦草碱木质素季胺盐的絮凝作用机理	(117)
5	麦草碱木质素膦酸季胺盐类水处理剂的合成与应用 ...	(121)
5.1	前 言	(121)
5.2	碱木质素膦酸季胺盐的物理性质	(123)
5.3	碱木质素膦酸季胺盐的分散性能	(124)
5.4	碱木质素膦酸季胺盐的絮凝性能	(130)
5.5	碱木质素膦酸季胺盐的阻垢性能	(131)
5.6	碱木质素膦酸季胺盐的阻垢机理	(136)
6	麦草碱木质素膦基盐类多效水处理剂的合成与应用 ...	(141)
6.1	前 言	(141)
6.2	碱木质素膦基盐的物理性质	(143)
6.3	碱木质素膦基盐的分散性能	(144)
6.4	碱木质素膦基盐的絮凝性能	(150)
6.5	碱木质素膦基盐阻垢性能	(152)
6.6	碱木质素膦基盐阻垢作用机理	(156)
	参考文献	(160)

1 木质素基础

1.1 前 言

木质素是一种来源丰富、价格低廉的可再生植物资源，主要来源于造纸工业，根据蒸煮方法的不同，可分为木质素磺酸盐和碱木质素，木质素磺酸盐约占我国工业木质素总量的 6%。木质素磺酸盐由于表面活性高，因而可以得到较为充分的利用，而碱木质素利用率很低。

造纸工业是我国国民经济的支柱产业之一，我国森林资源缺乏，而农作物秸秆来源丰富，造纸工业原料约 86% 为禾本科作物秸秆和草类，主要采用碱法制浆。在碱和高温的作用下，木质素发生降解反应溶于黑液中，成为制浆造纸工业的主要副产品——碱木质素。对于碱木质素的处理，一种是对黑液进行碱回收，浓缩黑液燃烧木质素，回收部分制浆化学品；另一种是开发黑液中碱木质素产品。前种方法虽然能回收蒸煮液中的氢氧化钠和利用热值，但秸秆木质素热值低，黑液含硅量高、黏度大，不利于回收，同时毁灭黑液中具有潜在价值的有机组分，浪费资源，是一种低值利用植物资源的方式；后一种方法通过对碱木质素进行改性，开发碱木质素产品，是合理利用碱木质素的主要途径。木质素的有效利用，不仅可减少环境污染，还可缓解资源危机，维持可持续发展。

研制化学改性碱木质素产品，提高木质素产品的市场竞争力是国内外造纸行业、植物化学、天然高分子化学、精细化工和环境科学等领域研究者、企业家长期以来共同关注，并积极致力于

研究和技术开发的重点领域。目前,大多碱木质素改性产品处于研究阶段,尚未工业化生产。实验研制的产品种类很多,但实际应用较少。在许多领域,碱木质素为主要原料制备的产品在性能和价格上尚无法与目前利用率较高的木质素磺酸盐竞争,更无法与以石油为原料制备的产品竞争。但随着石油资源的日益紧缺,其价格必然上涨,如能充分利用天然可再生资源——木质素,部分替代石化原料,可充分利用木质素资源,缓解资源危机,减少环境污染。

另外,随着世界性水资源危机的加剧,不同国家和地区环境保护法日趋严格,水处理剂市场也正迅速扩大。天然高分子水处理剂具有以下优点:①原料来源丰富、无毒、价格便宜;②分子结构多样化,易于制成特殊功能的水处理剂;③对环境无污染。从木质素的结构上分析,木质素分子含有酚羟基、醇羟基、羧基、羰基等官能团;羧基是絮凝功能团,酚羟基、醇羟基、羰基对高价金属离子具有螯合作用,是阻垢功能团;酚羟基能吸附在金属表面保护金属,酚醚结构具有稳定保护膜的作用,因而具有缓蚀、防锈作用。但在水处理中,木质素的絮凝、阻垢、缓蚀、防锈剂等效果作用不显著,不能直接用作水处理剂,尤其不能作为多效水处理剂,所以通过改性的方法提高木质素的水处理性能是木质素应用的重要方向之一。

1.2 木质素的结构、性质和应用概况

1.2.1 木质素在自然界中的存在

木质素在自然界存在的数量很大,就总量而言,在植物中的存在量仅次于纤维素。估计每年全世界由植物生长可产生 1500 亿吨木质素,我国森林资源不是很丰富,但农作物秸秆每年有 5~6 亿吨。

木质素广泛存在于高等植物中，一般可分为三种：阔叶木质素、针叶木质素和草类木质素。在木本植物中，木质素含量为 20% ~ 35%，在草本植物中为 15% ~ 25%。木质素在自然界存在数量很大，而且总是与纤维素伴生。人类利用纤维素已有几千年的历史，而木质素真正开始研究是 1930 年以后的事，而且至今没有得到很好的利用。

1.2.2 木质素的结构和性质

1.2.2.1 木质素的结构

(1) 木质素的元素组成

木质素结构单元是苯丙烷，同时，苯环上还有甲氧基存在。木质素的元素组成随植物品种和分离方法的不同而不同。表 1-1 列出了几种磨木木质素 (Milled wood lignin, MWL) 的元素组成。

表 1-1 三种磨木木质素 (MWL) 的元素组成

磨木木质素	元素组成
云 杉	$C_9H_{8.83}O_{2.27}(OCH_3)_{0.95}$
山毛榉	$C_9H_{7.10}O_{2.41}(OCH_3)_{1.36}$
桦 木	$C_9H_{9.05}O_{2.77}(OCH_3)_{1.58}$

甲氧基是木质素结构中的特征官能团之一，并且比较稳定，在表示木质素的元素组成时往往也将它列出。甲氧基含量因木质素的来源而异，一般针叶木质素中含 13% ~ 16%，阔叶木质素中含 17% ~ 23%。阔叶木质素中甲氧基含量高于针叶木，因为阔叶木质素既存在愈疮木基结构单元，也存在紫丁香基结构单元。

(2) 木质素化学结构

迄今的研究表明，组成木质素的苯基丙烷单体有三种：对位

香豆醇、松柏醇和芥子醇，它们首先经酶解脱氢，生成苯氧基团的中间体；随后发生随机偶联反应，生成无定型的三维高分子聚合物。在这种聚合物中，木质素单体与单体之间有 2/3 通过醚键（—O—）连接，其余为碳碳键（C—C）连接。

非木材植物纤维原料中的木质素与阔叶木的木质素相似，是由愈疮木基丙烷（G）、紫丁香基丙烷（S）、对羟基丙烷（H）三种类型组成的。但其 H 型的比例远高于针叶木和阔叶木中相应的比例。此外，非木材植物纤维原料木质素中，尚含有较多的对-香豆酸和阿魏酸，以酯的形式联结于木质素的结构单元的侧链上。木质素结构单元得三种类型如图 1-1 所示。

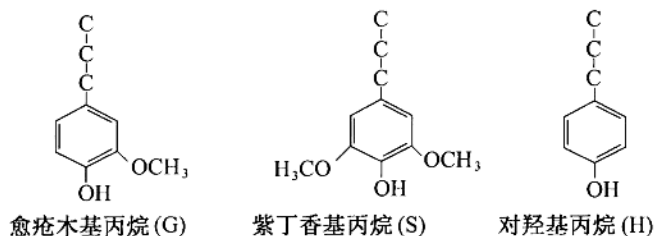


图 1-1 木质素结构单元得三种类型

表 1-2 中列出了麦秆纤维原料木质素碱性硝基苯氧化物的分析结果，可得到木质素中三种基本结构单元的比例。

表 1-2 麦秆木质素的结构单元

	愈疮木基 G 1%	紫丁香基 S 1%	对羟基基 H 1%	醚得率 1%	摩尔比 V:S:H
MWL	14.58	13.5	3.59	31.76	1:0.77:0.31
CEL	6.67	9.25	1.39	17.4	1:1.16:0.26

影响木质素结构的因素很多。对于天然木质素，其结构往往随着植物种类、植物组织和木质素在植物细胞壁上的分布位置不同而变化，而同一生态因素如植物的生长年龄、所在地气候光照的差异以及其他环境条件差异也会有一定影响。影响较大的因素还有木质素的提取方法。对于造纸制浆黑液中的木质素，蒸煮工艺条件又是影响木质素结构的一个重要方面。在蒸煮过程中，木质素发生一定的反应，引起某些化学键的裂解或重新缩合。

(3) 木质素的官能团

木质素的官能团主要含有羟基、羰基、羧基等。木质素结构中存在较多的羟基，以醇羟基和酚羟基两种形式存在。木质素结构中的酚羟基是一个十分重要的结构参数，酚羟基直接影响木质素的化学性质和物理性质。如木质素的醚化、酯化和缩合的程度，溶解性能等。磨木木质素中羟基总数是 $1.00 \sim 1.25/\text{OCH}_3$ ，其中酚羟基是 $0.24 \sim 0.335/\text{OCH}_3$ ，这些酚羟基又分为四种类型：非缩合型、缩合型、侧链位有羰基的共轭型和肉桂醛型的共轭型。木质素中游离羟基的含量可采用乙酰化方法测定，酚羟基的含量可采用气相色谱法或紫外分光光度计测定。

木质素结构中存在约 6 种羰基，其定量通常用盐酸羟胺法，与芳香环共轭的羰基，可用紫外光谱法定量测定，磨木木质素的羰基含量为 $0.18 \sim 0.20/\text{OCH}_3$ 。

木质素中还存在着不同的侧链结构，有醚键和酯键。

(4) 木质素的光谱特性

紫外光谱 (UV)、红外光谱 (IR) 和核磁共振谱 (^1H NMR、 ^{13}C NMR) 是木质素化学结构研究的重要波谱手段。

一种物质的分子或电子受到外界给予的能量，当满足一定条件时可定量吸收，致使物质的运动状态由所处的能级向高一能级跃迁，产生光谱或波谱吸收。如紫外光谱 (UV) ($6 \sim 400 \text{ nm}$) 可见光光谱 ($400 \sim 760 \text{ nm}$) 能量可使分子内电子能级跃迁。

木质素具有芳香环结构，还有一些共轭羰基和烯键，因此紫

外和可见光光谱可用于木质素结构的定性和定量。木质素的紫外光谱的特征吸收峰,首先是在 280 nm 附近很强的吸收,其次在 210 nm 附近的吸收;另外在 230 nm 及 310 ~ 350 nm 附近有弱的吸收峰。针叶木木质素在 280 nm 或波长稍长处有吸收最大值,而阔叶木木质素的极大值在 275 ~ 280 nm 之间,这种略向短波长移动的现象,是由于阔叶木木质素中含有较多的对称性较高的紫丁香基引起的。

木质素两种吸收强的波长(280 nm 和 210 nm),都可以用于微量木质素的定量测定,具有简单、快捷、直接等优点。对于不溶性木质素,可采用固体试样压片法测定,对于可溶性木质素,可选择适当的溶剂配制成溶液在比色皿中测定。

到目前为止,木质素的具体化学结构还没有定论,但随着现代科技的发展,人们对木质素的结构有了更多的认识。在电子显微镜下,人们对木质素表面微细结构有了比较直观的认识。木质素—多糖复合物和从亚硫酸盐制浆工艺获得的木质素磺酸钠都近似球形,对木质素结构的计算机模拟表明木质素分子具有恒定的显微结构。采用化学方法和紫外光谱、红外光谱、色谱、质谱、核磁共振(氢谱和碳谱)等研究手段,人们对木质素结构单元和结构单元之间的连接有了更进一步的了解。目前,已经对一些针叶木、阔叶木和某些草类如芦苇、蔗渣等提出了它们新的木质素结构模式。

1.2.2.2 木质素的物理和化学性质

不同制浆工艺和提取方法获得的木质素主要物理和化学性质包括以下方面:

(1) 木质素的颜色

原本木质素是一种白色或接近无色的物质,我们见到的木质素的颜色,是在分离、制备过程中造成的。随着分离、制备方法的不同,呈现出深浅不同的颜色。

酸木质素、铜胺木质素、过碘酸盐木质素的颜色较深,在浅

黄褐色到深褐色之间，由 Brayns 分离的并以其名字命名的云杉木质素是浅奶油色。

(2) 木质素的分子量分布

通常的高分子化合物，相对分子质量一般是几十万、几百万，甚至上千万，木质素虽然也是高分子化合物，但分离木质素的相对分子质量要低得多，一般是几千到几万，只有原本木质素才能达到几十万。相对分子质量的高低与分离方法有关。

高分子的一个重要特征是分子具有多分散性，即相对分子质量大小有一定范围。高聚物的分子量具有统计平均意义，采用不同的测试方法测得的结果不同。常常测定重均分子量和数均分子量，以重均分子量和数均分子量的比值表示分散性。

木质素是天然高分子聚合物，其分子量也呈多分散性。针叶木磨木木质素的重均分子量为 2000，阔叶木磨木木质素的稍低；用硫酸从黑液中沉淀出的木材木质素分子量在 330 ~ 63 000 之间，其中 65% ~ 80% 的木质素分子量在 500 ~ 50 000 之间。草浆木质素的分子量也呈现出多分散性，其分散系数一般大于 2。

(3) 木质素的溶解性

高聚物的溶解过程实质上是溶剂分子进入高聚物中，克服大分子的作用力，达到大分子和溶剂分子相互混合的过程。同低分子物质相比较，高聚物的溶解过程一般有二个阶段 - 溶胀和溶解，整个溶解过程比较复杂和缓慢。

木质素是一种聚集体，结构中存在许多极性基团，尤其是较多的羟基，使木质素具有很强的分子内能和分子间的氢键，因此原本木质素是不溶于任何溶剂的。分离木质素时，因为发生了缩合或降解，许多物理性质改变了，溶解度也随之改变。

碱木质素在酸性及中性介质下不溶于水，但是溶于具有氢键构成能力强的溶剂，如在 NaOH 水溶液中（其 pH 值在 10.5 以上）、二氧六环、丙酮、甲基溶纤剂和吡啶等溶剂中；磺酸盐木质素可溶于各种 pH 值的水溶液中，而不溶于有机溶剂中。

(4) 木质素的玻璃态转化温度

除酸木质素和铜胺木质素外,原本木质素和大多数分离木质素为一种热塑性高分子物质,无确定的熔点,具有玻璃态转化温度。这种玻璃态转化温度与植物种类、分离方法、相对分子质量有关,同时,其湿态和干态也有很大差别。

(5) 木质素的化学反应性

木质素分子中含有甲氧基($-\text{OCH}_3$)、醚键($-\text{O}-$)、羧基($-\text{COOH}$)、碳碳双键、苯甲醇羟基($\text{PH}-\text{CH}_2\text{OH}$)、酚羟基($\text{PH}-\text{OH}$)、羰基($\text{C}=\text{O}$)和苯环等。对木质素的反应性能起着重要作用的官能团主要有酚羟基、苯甲醇羟基、羧基以及羰基,其结构表明可以进一步发生烷基化、羟甲基化、酯化、酰化等反应。如通过甲基化发生初步亲核反应、引起醚键的断裂;通过磺化反应,产生脱甲基反应作用,同时将其转化为水溶性产物;通过羰基紫外吸收性能发生光化学变色;通过活化酚羟基的邻位和对位可以发生亲电子反应。

(6) 木质素的胶体化学性

木质素在碱法制浆黑液中呈胶体状态,在 pH 值不小于 10 时,具有较强的亲水性。在碱性水溶液中,无定型的木质素分子形成靠极性基团相互作用结合在一起的聚集体,其憎水性基团在内部,亲水性基团构成聚集体的外表面。随着酸的加入,溶液的 pH 值降低, H^+ 与木质素胶体上的负电荷基团发生亲电反应,木质素分子间缩合、凝聚,形成沉淀析出。

(7) 木质素的生物可降解性

木质素原本是一类难于生物降解的高分子聚芳基化合物,单位质量木质素的 BOD 值较低,如来源于烧碱法草浆黑液的木质素的 BOD 为 $0.10 \sim 0.11 \text{ g/g}$ 木质素。但在一些特殊菌株如 *Trametes versicolor* 作用下,木质素衍生物可被生物显著降解和吸收,从而从草浆中去除;另外,木质素降解酶和半纤维素酶对木质素也有一定的降解作用。

(8) 木质素的毒性

碱木质素是无毒的酚型结构大分子, 毒力水平致死剂量 LD_{50} 的比较见表 1-3。

表 1-3 碱木质素的毒力水平致死剂量 LD_{50}

名 称	毒力水平致死剂量 LD_{50} / (mg/kg)
剧毒呋喃丹农药	14
微毒杀虫双农药	200
无毒碱木质素	5 000

1.2.3 工业木质素的综合利用

1.2.3.1 工业木质素的分类

工业木质素主要来源于造纸制浆工业的蒸煮废水, 根据纤维原料、制浆工艺以及提取方法等的不同, 物理化学性质相差很大, 导致其可应用的途径多样化。工业木质素可分为以下四类: ①水解木质素: 水解木质素是用酸糖化后的残渣, 对水和溶剂的溶解性都很差, 反应性能差, 大部分已经发生缩合, 用途多作为燃料, 受到限制。②碱木质素: 碱木质素主要来自于硫酸盐法、烧碱法等碱法制浆废液中。③木质素磺酸盐 (LS): 木质素磺酸盐 (LS) 来自于亚硫酸盐制浆废液中, 其具有很好的水溶性和广泛的应用途径。④其他木质素: 应用溶剂法制浆、蒸汽爆破法制浆等制浆方法所得的木质素, 如乙酸木质素、蒸气爆破木质素等。

1.2.3.2 工业木质素的利用

木质素有两种利用形式: ①木质素在制浆黑液中直接进行利用; ②利用酸沉淀、超滤或溶剂萃取等方法将木质素从制浆黑液中分离回收后加以利用。表 1-4 是木质素的应用领域。

表 1-4 木质素的应用分类

序号	应用分类	举 例
1	能源	燃料
2	纸及纸板类	
3	降解及化学反应产物	香草醛、L-杜巴, 二甲基硫醚、二甲亚砜、酚及儿茶酚、苯衍生物、煤气类
4	在 高 分 子 水 溶 液 中 的 化 学 应 用	分散剂、乳化稳定剂、沉淀剂、絮凝剂、阻垢剂、缓蚀剂等
5	在 高 分 子 材 料 领 域 的 应 用	热固性树脂、橡胶增强剂、混合剂、防氧化剂等
6	在 基 质 或 凝 胶 方 面 的 应 用	吸附、脱吸、离子交换树脂等
7	炭化及热分解	活性炭、碳、石墨纤维
8	土质稳定剂肥料	

木质素应用范围广, 工业上可用作混凝土减水剂、分散剂、泥浆处理剂、土质稳定剂、表面活性剂、水处理剂、粘合剂等等, 其性能还不够理想, 与合成化合物相比明显存在着性能差的缺点。但由于木质素有许多相似的官能团、连接方式和共同性质, 含有酚羟基、甲氧基、羰基、醛基等可发生化学反应的官能团, 可对工业木质素进行改性, 提高其应用性能, 既可有效地缓解造纸黑液污染环境的问题, 又可带来明显的经济和社会效益。

1.3 碱木质素的活化

为了使木质素具有某些特定的物理或化学性能, 需要在木质素分子上接上特定的官能团, 从而制得具有某些物理和化学性能的产品, 扩大木质素的应用范围。我国造纸工业主要是碱法草浆造纸, 其剩余物碱木质素化学反应活性低, 难以直接改性利用。因此, 需要对碱木质素“活化”处理。所谓活化, 就是通过物理