

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.2017.02.010

微波辅助羧基改性黄麻吸附材料的制备工艺优化

杜兆林¹, 郑 彤¹, 王 鹏^{1,2}, 王燕霞¹

(1.哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2.城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 哈尔滨 150090)

摘 要:在突发水污染应急处置过程中,纤维状吸附材料形态自由度大,应用灵活且便于回收,但现有的纤维状材料制备时间较长,严重限制其在实际中的应用.为此,以价廉易得的黄麻为基体,采用微波辅助对其进行快速预处理和接枝改性.在单因素实验的基础上,采用响应曲面法对黄麻预处理工艺的参数进行优化,并与高温碱煮法进行对比;而后在预处理黄麻上接枝羧基,通过对微波辅助与水浴加热法下的接枝反应速率进行比较,揭示微波在接枝反应中的作用;最后,考察改性黄麻对水中重金属离子的吸附效果.结果表明,与高温碱煮工艺相比,微波辅助碱预处理工艺缩短了反应时间(缩短约 70%),降低了碱液质量分数(由 20% 降至 16%);微波辅助下的初始接枝反应速率约为水浴加热下的 18.6 倍.这是因为微波提高了接枝反应的指前因子,降低了表观活化能,促进了反应的发生.与原麻相比,改性黄麻对水中重金属离子的吸附效果有明显提高.

关键词:微波辅助; 吸附; 黄麻; 羧基改性; 应急处置; 响应曲面法

中图分类号: X522 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2017)02-0054-08

Optimization of the microwave-assisted preparation process for the carboxyl modified jute fiber adsorbent

DU Zhaolin¹, ZHENG Tong¹, WANG Peng^{1,2}, WANG Yanxia¹

(1.School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
2.State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China)

Abstract: The morphology of fibrous adsorbents possessed the large degree of freedom so that they can be used flexibly and recycled easily in emergency water treatment. Traditionally, long time preparation of the fibrous adsorbents severely limited their wide application. To solve the above mentioned problem, the microwave-assisted method was applied to prepare a new adsorbent which was derived from the low-cost and available jute. The pretreatment process was optimized with the response surface methodology (RSM) method based on single factor experiments, and the performance of microwave-assisted method was compared with the control test by alkali boiling under water-bath heating. The above pretreated jute was then grafted with carboxyl groups, and the contribution of microwave during graft reaction was clarified. Finally, the adsorption behaviors of modified jute toward heavy metal ions removal were studied. Compared to alkali boiling under water-bath heating, the pretreatment time was reduced 70% and alkaline mass fraction was declined from 20% to 16% under microwave-assisted method. Initial microwave-assisted grafting reaction rate was about 18.6 times higher than that under water-bath heating, because the microwave heightened the pre-exponential factor and lowered the apparent activation energy of graft reaction. Modified jute exhibited a higher removal efficiency of heavy metal ions than raw jute.

Keywords: microwave-assisted; adsorption; jute; carboxyl modified; emergency treatment; response surface methodology

近年来,中国地表水突发重金属事件频发^[1],造成严重的环境污染和重大的经济损失.吸附法是将重金属污染物从水体中有效移除的主要方法^[2].目前,在实际应急处置过程中,颗粒状吸附材料应用时存在流阻大、不便施用和较难回收等问题,而纤维状吸附材料因其使用形态自由度大等特点,可避免上述问题,从而在应急处置现场适用性方面

有很大的优势.考虑到突发污染现场往往水大流急,污染物在水中扩散速度很快,研发纤维状吸附材料的快速制备技术尤为重要^[2].近年来,生物质材料因其数量丰富、来源广泛和廉价易得等优势得到广泛关注,黄麻^[3-4]就是其中一种,加之黄麻机械强度高,因此,适合用于突发污染的应急处置中.黄麻本身对重金属离子的吸附能力较差,但是可以通过化学接枝改性等手段在黄麻的纤维素上引入一种或多种对重金属离子有很强吸附能力的络合基团(如羧基等),达到快速高效去除重金属的目的.考虑到黄麻的化学组成比较复杂,除了含有纤维素,还有木质素、半纤维素、果胶等各种成分^[5],严重阻碍了纤维

收稿日期: 2016-03-20
基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07205005)
作者简介: 杜兆林(1988—),男,博士研究生;
郑 彤(1967—),男,教授,博士生导师;
王 鹏(1957—),男,教授,博士生导师
通信作者: 郑 彤, zhengtong@hit.edu.cn

素分子与化学试剂的反应,而且纤维素本身结晶度高,反应试剂只能抵达纤维素的10%~15%^[6],进而使得改性产物的性能降低.因此,在改性前需要先将黄麻预处理,去除木质素和果胶等非纤维素成分,增加纤维素分子的反应可及度.目前预处理的主要手段——高温碱煮工艺^[7]存在处理时间长、化学药剂用量多等问题,为此,本文设计了微波辅助黄麻碱处理的新工艺,并采用响应曲面法^[8-9]对预处理参数进行优化,以期在保证改性黄麻吸附效果的前提下,提高预处理效率.

之前已有纤维素改性去除重金属的报道^[10],但普遍改性时间较长^[11],严重限制了吸附材料在实际过程中的应用.考虑到微波对极性分子有快速选择性加热且热损失少等优点^[12],且黄麻中存在极性分子,因此,开展微波辅助接枝反应,通过比较其与水浴加热方式对黄麻接枝反应速率的影响深入探讨微波在黄麻接枝反应中的作用.

1 实验

1.1 实验试剂与仪器

原料及试剂:黄麻,市售;硝酸铅、四水合硝酸镉、五水合硫酸铜、硫酸锰、氯化锌、六水合硫酸镍、氢氧化钠、N,N-二甲基甲酰胺、均苯四甲酸二酐,所有试剂均为分析纯.

主要仪器:COOLPEX型微波化学反应仪、SHA-C型水浴恒温振荡器、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES).

1.2 微波法辅助制备改性黄麻材料

1.2.1 微波法辅助黄麻预处理

取适量黄麻加入250 mL烧瓶中,然后向烧瓶中倒入一定浓度的氢氧化钠溶液;将烧瓶置于微波炉中,调节温度,反应一段时间后,取出烧瓶,冷却,过滤取出预处理后的黄麻,水洗至中性,干燥后备用.

1.2.2 微波法辅助黄麻接枝羧基

将上述预处理后的黄麻加入溶有均苯四甲酸二酐的N,N-二甲基甲酰胺溶液中,将装有上述反应溶液和预处理黄麻的烧瓶置于微波炉中,调节温度,反应一段时间后,取出烧瓶,冷却,过滤取出反应后的黄麻,依次用N,N-二甲基甲酰胺、0.1 mol/L氢氧化钠溶液清洗,最后水洗至中性,干燥后得到改性黄麻.

1.2.3 两种加热方式辅助黄麻接枝羧基反应速率比较

反应前先使两种加热方式下的温度均升到同一指定温度,然后反应计时开始,这样能排除微波升温快的影响;比较两种加热方式在相同加热温度(分别为50,60,70,80,90℃)下反应速率的变化.

1.3 吸附实验

在温度为30℃下,将适量的吸附材料加入到一定质量浓度的重金属溶液中,振荡吸附12 h后,过滤,用ICP-AES测其滤液中重金属离子质量浓度,吸附材料对重金属离子的平衡吸附量计算公式为

$$q_e = \frac{V(\rho_0 - \rho_e)}{m} \times 100\%. \quad (1)$$

式中: q_e 为平衡吸附量,mg/g; V 为溶液的体积,L; m 为吸附材料用量,g; ρ_0 为铜离子的初始质量浓度,mg/L; ρ_e 为铜离子的平衡质量浓度,mg/L.

2 结果与讨论

2.1 微波辅助黄麻预处理工艺的优化

2.1.1 单因素实验

采用微波辅助快速对黄麻进行预处理,以对铜离子的吸附量为评价指标,考察预处理时间、预处理温度和碱液质量分数等因素对吸附量的影响.预处理黄麻的接枝反应条件为:预处理黄麻与均苯四甲酸酐的质量配比为2:4,水浴加热,温度为90℃,反应时间为30 min;吸附实验的实验条件为:改性黄麻的投加量为0.10 g、铜离子溶液初始质量浓度为100 mg/L、pH为6.0±0.2.

1) 预处理时间对改性黄麻除铜效果的影响.在预处理温度为95℃和碱液质量分数为20%的反应条件下,考察预处理时间对预处理效果的影响,结果如图1所示.可以看出,随着预处理时间的延长,改性黄麻对铜离子的吸附量逐渐增加,但超过10 min后,吸附量没有明显增加,预处理效果逐渐达到最佳.这是因为预处理时间越短,碱液的渗透效果越差,预处理效果越不理想,进而导致改性黄麻的吸附效果越差;随着预处理时间的延长,碱液与木质素、果胶等成分的反应更充分,预处理效果有所提高;当反应达到平衡时,继续延长预处理时间,预处理效果不会提高,但黄麻的机械性能有所下降^[13],不利于黄麻在突发污染应急处理中的应用.综上,预处理时间的范围确定为10~20 min.

2) 预处理温度对改性黄麻除铜效果的影响.在预处理时间为15 min和碱液质量分数为20%的反应条件下,考察预处理温度对预处理效果的影响,结果如图2所示.可以看出,预处理温度越高,改性黄麻对铜的吸附量越大,说明预处理效果越好;但当温度超过90℃时,吸附量缓慢增加,预处理效果逐渐达到最佳.这是因为当温度较低时,黄麻中的木质素、果胶等非纤维素成分尚未能充分发生反应,无法达到去除这些成分、增加纤维素反应可及度的目的.随着温度增高,水分子及非晶区纤维素分子链段受

热后运动速率加快,同时氢氧根离子无规则运动加剧,进入黄麻内部的几率增加,导致化学反应越来越剧烈^[14].但当温度过高时,会造成黄麻单纤维的过度分离,从而严重损失黄麻的机械强度,不利于黄麻在水处理中的应用^[15].综上,预处理温度的范围确定为 90~100 ℃.

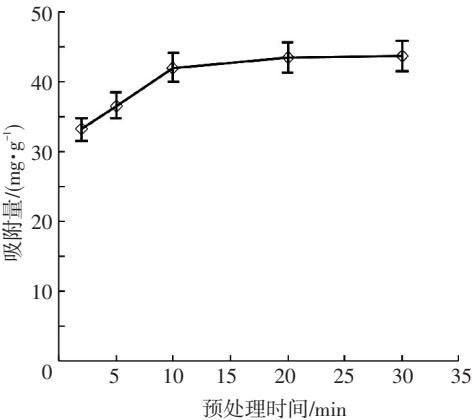


图 1 预处理时间对改性黄麻除铜效果的影响

Fig.1 Effect of pretreatment time on the copper removal efficiency of modified jute

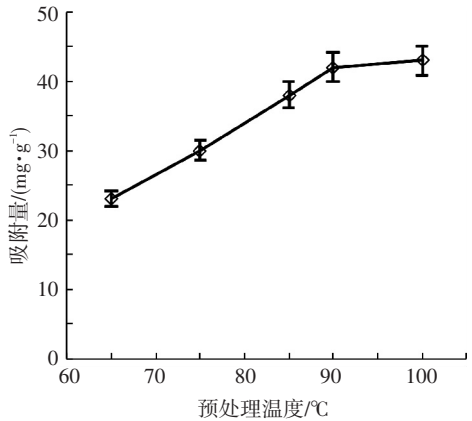


图 2 预处理温度对改性黄麻除铜效果的影响

Fig.2 Effect of pretreatment temperature on the copper removal efficiency of modified jute

3) 碱液质量分数对改性黄麻除铜效果的影响. 在预处理时间为 15 min 和反应温度为 95 ℃ 的反应条件下,考察碱液质量分数对预处理效果的影响,结果如图 3 所示.可以看出,碱液质量分数由 2%增加到 10%时,改性黄麻对铜离子的吸附量快速增加,这说明碱液质量分数能明显提高黄麻改性效果;但当碱液质量分数高于 10%时,吸附量缓慢增加,预处理效果逐渐达到最佳.这是因为当碱液质量分数较小时,黄麻中的木质素、果胶等大分子很难发生断裂分解,从而不能使纤维素充分暴露;随着碱液质量分数的增大,这些成分在碱环境下逐渐溶解^[16],使得纤维结构松散,结晶度下降,因而增加了纤维素的反应可及度;但当碱液质量分数过大时,过多的木质素和果胶会被溶解,从而

使得黄麻的短绒率大大增加,机械强度急剧下降^[15],不利于黄麻在水处理中的应用.综上,碱液质量分数的范围确定为 10%~20%.

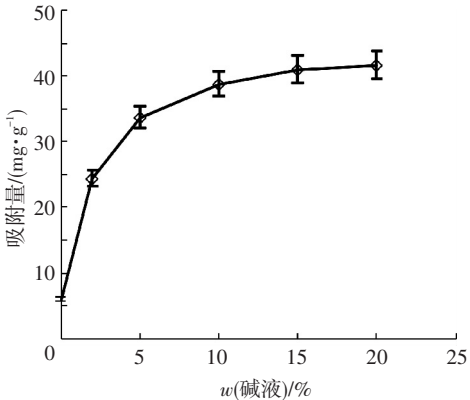


图 3 碱液质量分数对改性黄麻除铜效果的影响

Fig.3 Effect of alkaline concentration on the copper removal efficiency of modified jute

2.1.2 响应曲面设计分析

1) 响应曲面设计与实验结果. 利用 Design Expert 软件,采用中心复合设计(CCD)来设计实验,寻找黄麻预处理工艺的影响因素与改性黄麻除铜效果之间的关系.以改性黄麻对铜离子的吸附量为唯一响应值 Y ,以微波预处理时间、微波预处理温度和碱液质量分数 3 种因素为输入变量,分别记为 A 、 B 和 C ,得到多元规划模型:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C - \beta_{12} AB - \beta_{13} AC - \beta_{23} BC - \beta_{11} A^2 - \beta_{22} B^2 - \beta_{33} C^2. \quad (2)$$

式中: β_0 为常数项; β_1 、 β_2 和 β_3 分别为线性系数; β_{12} 、 β_{13} 和 β_{23} 分别为交互项系数; β_{11} 、 β_{22} 和 β_{33} 分别为二次项系数.

根据上述单因素实验结果中各因素的优化范围,将每个工艺因素的实验水平分为 5 类,分别为 $-\alpha$ 、 -1 、 0 、 $+1$ 、 $+\alpha$;具体的响应曲面设计的实验因素及分布水平如表 1 所示.

表 1 响应曲面设计的实验因素及分布水平

Tab.1 Experimental factors and distribution level of response surface design

因素 代码	分布水平				
	$-\alpha$	-1	0	$+1$	$+\alpha$
A	6.59	10.00	15.00	20.00	23.41
B	86.59	90.00	95.00	100.00	103.41
C	6.59	10.00	15.00	20.00	23.41

整个实验矩阵共 20 组;改性黄麻对铜离子吸附量的响应值由实验得出, A 、 B 、 C 3 种因素的 CCD 响应曲面实验设计和实验结果如表 2 所示.对表 2 中的实验数据进行多元回归拟合,获得以编码值为依据的二次多元回归模型公式为

$$Y = 42.19 + 1.97A + 0.90B + 1.15C - 0.16AB - 0.35AC - 0.081BC - 1.51A^2 - 1.61B^2 - 1.22C^2.$$

(3)

计算可得该模型拟合的相关性系数 R^2 为 0.977 1,表明该模型拟合效果较好.通过对上述实验数据进行方差分析,检测得各因素方差膨胀因子分别

为在1.00和 1.02 范围内,与 1 非常接近,说明该模型拟合过程没有出现失真情况,可以较好地说明各预处理因素和改性效果的关系.模型对应的 P 值<0.05,说明模型显著,因此,可以看出预处理时间、预处理温度和碱液质量分数及其平方项对黄麻预处理效果具有显著性影响.

表 2 响应曲面设计与实验结果

Tab.2 Design of response surface modeling and its experimental results

编号	编码值			真实值			因素范畴	吸附量/(mg · g ⁻¹)
	A	B	C	A	B	C		
1	-1	-1	-1	10.00	90.00	10.00	2 ⁿ 阶乘点 8 组	32.97
2	1	-1	-1	20.00	90.00	10.00		37.99
3	-1	1	-1	10.00	100.00	10.00		35.12
4	1	1	-1	20.00	100.00	10.00		39.67
5	-1	-1	1	10.00	90.00	20.00		36.03
6	1	-1	1	20.00	90.00	20.00		39.81
7	-1	1	1	10.00	100.00	20.00		38.03
8	1	1	1	20.00	100.00	20.00		40.99
9	-1.682	0	0	6.59	95.00	15.00	2 ⁿ 轴向点 6 组	35.12
10	1.682	0	0	23.41	95.00	15.00		41.45
11	0	-1.682	0	15.00	86.59	15.00		36.47
12	0	1.682	0	15.00	103.41	15.00		39.57
13	0	0	-1.682	15.00	95.00	6.59		37.17
14	0	0	1.682	15.00	95.00	23.41		41.08
15	0	0	0	15.00	95.00	15.00	n_c 中心点 6 组	42.48
16	0	0	0	15.00	95.00	15.00		42.69
17	0	0	0	15.00	95.00	15.00		42.01
18	0	0	0	15.00	95.00	15.00		42.80
19	0	0	0	15.00	95.00	15.00		42.01
20	0	0	0	15.00	95.00	15.00		41.02

2)响应曲面三维图分析.利用上述所得到的二次多元回归模型,得到 3 种预处理因素的交互作用对改性黄麻吸附量影响的响应曲面三维图,结果如图 4 所示.可以看出,3 种因素的交互作用对改性黄麻除铜效果的影响均为正相关,即随着任意两种因素实验值的增加,改性黄麻除铜效果呈现不同程度的增加,其中预处理时间和预处理温度对响应曲

面坡度相对较陡,说明二者的交互作用对改性黄麻除铜效果的影响相对较大.这可能是因为 在预处理的过程中,温度越高,碱液分子的运动速率加快,导致黄麻与碱液的反应越来越剧烈;反应时间越长,就会在一定程度上延长这种剧烈作用,因此,二者的协同作用使得反应很快达到平衡.

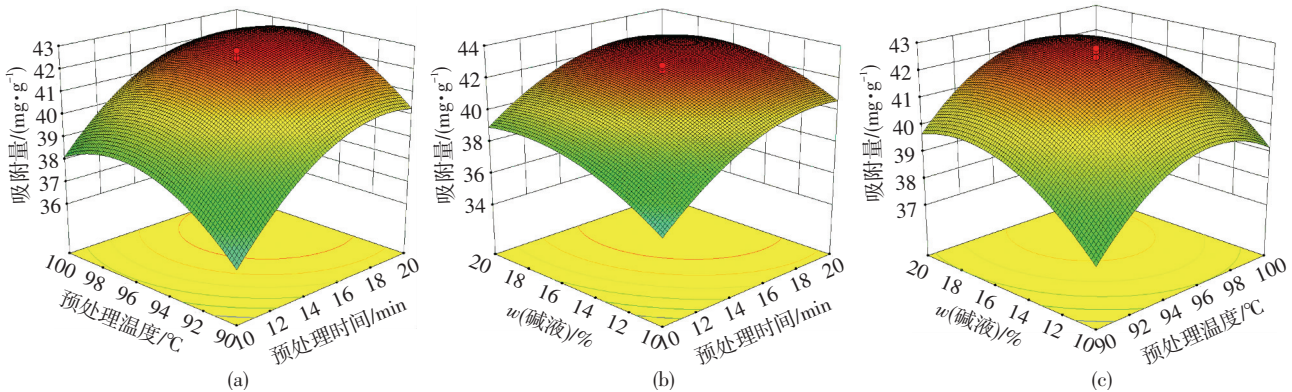


图 4 3 种预处理影响因素交互作用对改性黄麻除铜效果影响的响应曲面

Fig.4 Response surface plots showing the effect of interaction of three factors on the copper removal efficiency of modified jute

3)最佳预处理条件确定及模型验证.对上述二次多元回归模型进行求解,得到黄麻预处理工艺的最佳操作条件为:微波预处理时间为 17 min,微波预处理温度为 96 ℃,碱液质量分数为 16%,由二次多元回归模型求得的吸附量计算值为 43.10 mg/g.在该实验条件下进行 3 组平行实验,得到改性黄麻除铜吸附量的平均值为 43.60 mg/g.模型计算值与验证实验平均值的相对误差为 1.1%,说明该二次多元回归模型能较真实地反映预处理过程中各影响因素对改性黄麻除铜效果的影响,证明该模型较为可靠.

2.1.3 不同预处理工艺的比较

采用微波辅助对黄麻进行快速预处理,并与未进行预处理和传统的高温碱煮工艺作对比,其中未进行预处理的黄麻直接接枝羧基,3 种预处理方式下接枝羧基的反应条件一致,结果如表 3 所示.可以看出,当黄麻未被预处理而直接接枝羧基时,改性黄麻对铜离子的吸附量较低,说明此时黄麻中纤维素的反应可及度较差,只有很少的一部分参与了反应,因此,有必要在接枝羧基前对黄麻进行预处理.与高温碱煮预处理法相比,在保证改性黄麻吸附效果相同的前提下,微波辅助预处理工艺缩短了处理时间(缩短约 70%),而且降低了碱液质量分数(由 20% 降至 16%).这是因为水浴加热是由外到内的传导加热,热耗散较大,而微波可直接穿透进入黄麻纤维内部,实现整体加热,热耗散较小^[17];黄麻中吸收了微波的极性分子使得材料内部温度升高,压力增大,会对黄麻木质素与半纤维素的外部封闭有一定的破坏作用,使得纤维素暴露出来^[17];同时极性分子会在微波电磁场作用下发生瞬时极化,做高频的极性变换运动^[18],使得分子运动速率加快、运动区域增大,碰撞加速,从而进一步破坏了黄麻原来致密的网状结构,引起黄麻纤维充分溶胀^[14,17].因此,在微波辅助下,即使碱液质量分数较低时,碱液分子也能快速地渗透到黄麻纤维内部^[19],以更高的效率作用于黄麻中的非纤维素成分如半纤维素和果胶等,从而提高了黄麻的预处理效率.

表 3 不同预处理工艺的比较

Tab.3 Comparison of different pretreatment technical processes

预处理工艺	预处理 时间/min	预处理 温度/℃	w(碱液)/ %	改性黄麻对铜 离子的吸附量/ (mg·g ⁻¹)
未进行预处理	—	—	—	10.12
高温碱煮工艺	60	96	20	43.50
微波辅助预处理工艺	17	96	16	43.60

2.2 微波辅助黄麻接枝羧基工艺的优化

2.2.1 两种加热方式下黄麻接枝反应速率的比较

采用微波辅助预处理黄麻进行接枝反应,以对铜离子的吸附量为评价指标,在酸酐与黄麻质量比为 2 : 1 和接枝反应温度为 90 ℃ 的反应条件下,对比考察微波辅助与水浴加热接枝改性速率,结果如图 5 所示.可以看出,随着接枝反应时间的延长,两种加热方式下制备的改性黄麻对铜的吸附量逐渐增加直到平衡.但两种加热方式下达到平衡所需的反应时间却不同,微波辅助至少需要 15 min,而水浴加热至少需要 180 min.

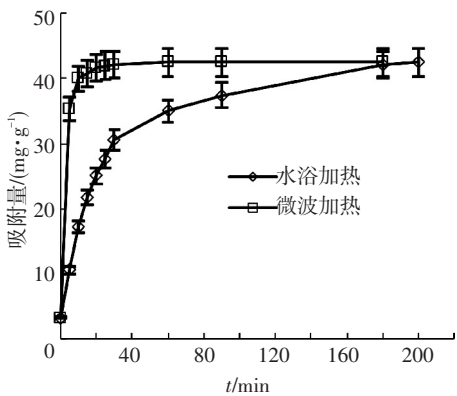


图 5 两种加热方式下接枝反应速率对比

Fig.5 Comparison of graft reaction rate under two heating methods

为了更深入地比较两种加热方式对反应速率的影响,对实验结果进行动力学分析,分别选择准一级动力学方程和准二级动力学方程进行拟合.相关动力学参数如表 4 所示.

准一级动力学模型表达式为

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t).$$

(4)

式中: q_t 为平衡吸附量,mg/g; k_1 为准一级模型的吸附速率常数,min⁻¹; t 为吸附反应时间,min.

准二级动力学模型表达式为

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2.$$

(5)

k_2 为准二级模型的吸附速率常数,g/(mg·min).其中,当 $t \rightarrow 0$ 时,初始吸附速率 $v_0 = k_2 q_e^2$.

由表 4 可知,两种加热方式下准二级反应动力学的线性拟合度比准一级反应动力学的要好,其线性相关系数均为 0.999,说明准二级反应动力学能更好地描述两种加热方式下的接枝过程,其线性拟合结果如图 6 所示.由表 4 可知,微波辅助下的初始接枝反应速率约是水浴加热下的 18.6 倍,说明微波辅助法比水浴加热法更能促进接枝反应的进行,这与前期的实验结果相吻合.

为了探究原因,采用阿伦尼乌斯方程对一系列

温度下(50~90 ℃)两种加热方式下的实验结果进行拟合分析,相关参数的计算结果如表 5 所示.

阿伦尼乌斯方程为

$$k=A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

(6)

公式的对数形式为

表 4 两种加热方式下的动力学模型参数

加热方式	准一级动力学方程		准二级动力学方程		
	反应速率常数/ (10 ⁻³ g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	线性相关系数 R ²	反应速率常数/ (10 ⁻³ g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	初始反应速率/ (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	线性相关系数 R ²
微波加热	75.8	0.856	26.8	49.75	0.999
水浴加热	19.8	0.987	2.7	2.67	0.999

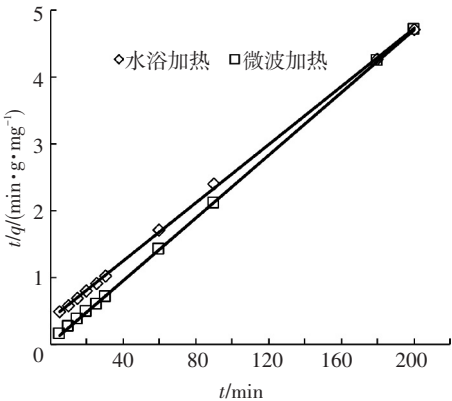


图 6 两种加热方式下准二级动力学方程的线性拟合结果
Fig.6 Linear fitting results of the pseudo-second-order model under two heating methods

表 5 两种加热方式的指前因子和表观活化能比较

Tab.5 Comparison of the values of pre-exponential factor and apparent activation energy under two heating methods

方法	指前因子	表观活化能/ (kJ·mol ⁻¹)	线性相关 系数 R ²
水浴加热法	23.06	29.03	0.998
微波辅助法	35.69	19.37	0.995

由表 5 可知,阿伦尼乌斯方程对两种加热方式下的接枝反应均有较好的拟合度;与水浴加热相比,微波辅助提高了反应的指前因子,增加了单位时间、单位体积内黄麻表面活性位点与均苯四甲酸酐的碰撞次数^[19],同时一方面黄麻中的极性分子吸收了微波能,提高了分子能量,另一方面微波的电磁场使反应物中电子转移的“方向性”更好,从而使反应物中的活化分子增多,更容易发生有效碰撞,表现出了表观活化能降低^[19],促进了反应的进行.因此,微波能加快接枝反应速率.

2.2.2 接枝反应温度对羧基改性黄麻除铜效果的影响

在酸酐与黄麻质量比为 2 : 1 和微波反应时间为 15 min 的反应条件下,考察微波反应温度对接枝

$$\ln k=\ln A-\frac{E_a}{RT}$$

(7)

式中: E_a 为表观活化能, kJ/mol; A 为指前因子, g/(mg·min); k 为准二级模型的吸附速率常数, g/(mg·min); T 为反应温度, K; R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K).

改性效果的影响,结果如图 7 所示.可以看出,随着反应温度的升高,改性黄麻对铜离子的吸附量逐渐增加,说明提高微波反应温度能明显提高预处理效果,但当温度超过 120 ℃时,吸附量几乎保持不变,说明接枝改性效果没有明显提高.这是因为随着温度的增高,黄麻表面活性位点与均苯四甲酸酐的反应速率加快,有利于酯化反应向正方向进行;但当温度超过 120 ℃时,接枝反应逐渐达到平衡,继续增加温度,只会增加微波能耗,降低黄麻的机械强度;而且反应溶剂 N,N-二甲基甲酰胺的沸点约为 158 ℃,接枝反应不宜在过高的温度下进行.综 上,优化后的反应温度确定为 120 ℃.

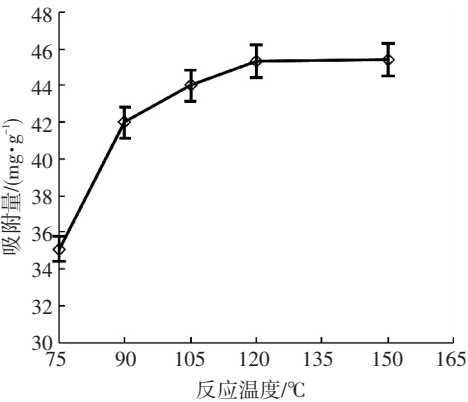


图 7 接枝反应温度对改性黄麻除铜效果的影响
Fig.7 Effect of graft reaction temperature on the copper removal efficiency of modified jute

2.2.3 微波在黄麻接枝反应中的作用

微波辅助黄麻改性的过程本质上是在微波作用下,黄麻中纤维素的醇羟基与酸酐发生酯化反应,从而在黄麻表面引入羧基.从宏观上讲,这是一种局部化学反应,酸酐分子逐步从纤维素无定形区渗透到结晶区^[8].从微观上讲,该反应属于亲核取代,如图 8 所示,分两步进行:第一步,酸酐中羰基碳的正电性受到亲核试剂(黄麻纤维素的醇羟基)的进攻,而羧

基碳上的苯环是吸电子的,增强了羰基碳的正电性,这更有利于黄麻纤维素的醇羟基的进攻;第二步,第一步带负电的中间体中 C—O 键发生断裂,从而形成了酯基和另外的羧基基团,即改性黄麻红外谱图中波数 1 739 和 1 244 cm^{-1} 代表的峰^[20].本文所用的 N,N-二甲基甲酰胺溶液是一种极性试剂,可更好地吸收微波,从而促进反应的发生;另外,微波本身对亲核取代反应有着非热效应^[12],这种效应通过微波的电磁场使得反应中的分子做高速极性变换运动,加快了分子间的碰撞频率,同时使得反应中电子转移方向性更佳,从而降低了反应的表现活化能,提高了反应速率.

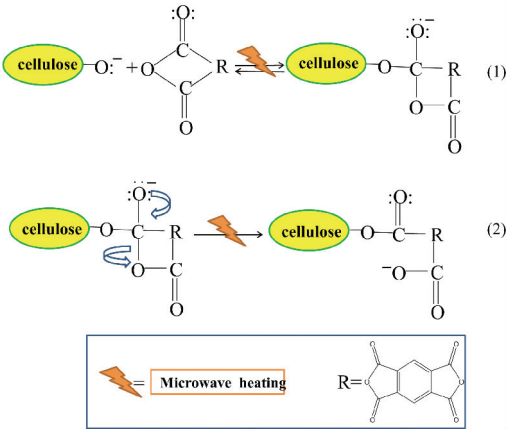


图 8 微波辅助黄麻接枝改性的机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of microwave-assisted graft reaction mechanism

2.3 改性黄麻对重金属离子的吸附研究

针对一些国家十二五规划重点防控的重金属离子(Pb(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Mn(Ⅱ)和Ni(Ⅱ)),对比考察原麻和改性黄麻对重金属离子的吸附效果.在黄麻的投加量为 0.10 g、重金属离子溶液的初始质量浓度为 200 mg/L 和 pH 为 6.0±0.2 的反应条件下,结果如图 9 所示.

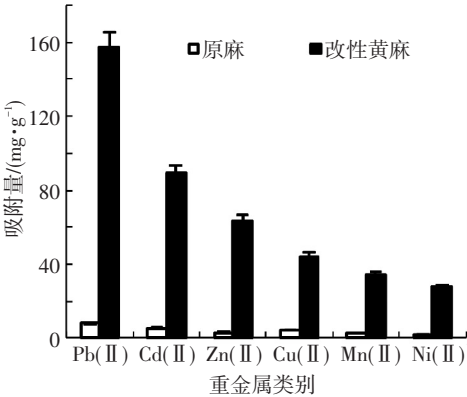


图 9 原麻和改性黄麻对不同重金属的吸附效果对比

Fig. 9 Comparison of adsorption performance toward heavy metals of raw jute and modified jute

由图 9 可以看出,与原麻相比,改性黄麻对同种

重金属离子的吸附量要高出几倍甚至十几倍;同时羧基改性黄麻对不同重金属离子的吸附效果相差较大,对铅的吸附效果最好(约为 160 mg/g),而对镍的吸附效果最差(约为 27 mg/g).之所以改性黄麻对不同重金属离子的吸附效果有所差异,是因为不同重金属离子之间存在较大的离子特性差异(如离子表面电荷密度、离子半径和离子的电荷数等).具体来说,针对带相同电荷量的重金属离子,随着原子系数的增加和离子半径的增大,水合能降低,水化半径越小,因而重金属离子表面有效正电荷密度越大,越易吸引改性黄麻表面带负电的羧基基团,使得羧基改性黄麻的活性位点与重金属离子的结合能力越强^[21],则根据结合能力的大小顺序,改性黄麻对重金属离子的吸附量大小有以下顺序: Ni(Ⅱ) < Mn(Ⅱ) < Zn(Ⅱ) < Cu(Ⅱ) < Cd(Ⅱ) < Pb(Ⅱ),这与实验结果一致.

综上,改性黄麻对水中重金属离子有较好的吸附效果,加之其仍呈纤维状,应用形式比较灵活,产生的水流阻力小且便于回收,在突发重金属污染应急处置领域有较好的应用前景.

3 结 论

1) 由响应曲面法的结果可知,预处理的最佳工艺条件是反应时间为 17 min,反应温度为 96 ℃,碱质量分数为 16%;与高温碱煮法相比,微波辅助碱预处理法具有缩短反应时间和减少碱液用量等优点.

2) 与水浴加热法相比,在微波辅助下,接枝反应速率提高了约 18.6 倍,这是因为微波提高了接枝反应的指前因子,降低了表现活化能,促进了接枝反应的进行.

3) 与原麻相比,改性黄麻对水中重金属离子的吸附效果有明显的提高,且呈现选择性吸附,对铅离子的吸附效果最好(约 160 mg/g).

参考文献

[1] 曲建华,孟宪林,尤宏.地表水源突发污染应急处置技术筛选评估体系[J].哈尔滨工业大学学报, 2015, 47(8): 54-58.
QU Jianhua, MENG Xianlin, YOU Hong. Evaluation system for emergency disposal technology in surface drinking water source pollution [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2015, 47(8): 54-58.
[2] 郑彤,杜兆林,贺玉强,等.水体重金属污染处理方法现状分析与应急处置策略[J].中国给水排水, 2013, 29(6): 18-21.
ZHENG Tong, DU Zhaolin, HE Yuqiang, et al. Analysis on current treatment of heavy metal pollution in water bodies and emergency disposal strategy [J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(6): 18-21.
[3] ROMBALDO C F, LISBOA A C, MENDEZ M O, et al. Brazilian

- natural fiber (jute) as raw material for activated carbon production [J]. *Anais Da Academia Brasileira De Ciências*, 2014, 86(4): 2137–2144.
- [4] 赵磊.表面改性对黄麻纤维性能的影响[J].上海毛麻科技, 2010(2):2–5.
ZHAO Lei. Effect of surface modification on the properties of jute fiber [J]. *Shanghai Wool & Jute Journal*, 2010(2):2–5.
- [5] 陈琼华,于伟东.黄麻纤维的形态结构及组分研究现状[J].中国麻业, 2005(5):254–258.
CHEN Qionghua, YU Weidong. Investigation on the morphology, microstructure and chemical component of jute fiber [J]. *Plant Fiber Sciences in China*, 2005(5):254–258.
- [6] 高洁,汤烈贵.纤维素科学[M].北京:化学工业出版社, 1996: 64–66.
GAO Jie, TANG Liegui. *Cellulose science* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996:64–66.
- [7] 付书玉,俞建勇,吴丽莉,等.黄麻纤维高温脱胶工艺初探[J].纺织科技进展, 2008(1):73–74.
FU Shuyu, YU Jianyong, WU Lili, et al. Study on high temperature degumming of jute fiber [J]. *Progress in Textile Science & Technology*, 2008(1):73–74.
- [8] 李家元,吴彦瑜,周少奇.响应曲面法优化絮凝处理木薯淀粉废水.环境工程学报, 2010, 4(7):1555–1560.
LI Jiayuan, WU Yanyu, ZHOU Shaoqi. Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation treatment of cassava starch wastewater [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(7):1555–1560.
- [9] SECULA M S, SUDITU G D, POULIOS I, et al. Response surface optimization of the photocatalytic decolorization of a simulated dye-stuff effluent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 141(1/2/3):18–26.
- [10] GURGEL L, JUNIOR O, GIL R, et al. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(8):3077–3083.
- [11] SHUKLA S R, PAI R S. Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on modified jute fibers [J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(13):1430–1438.
- [12] KALHORI S, MINAEV B, STONE-ELANDER S, et al. Quantum chemical model of an SN2 reaction in a microwave field [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2002, 106(37):8516–8524.
- [13] 丁小五.黄麻工艺纤维拉伸细化研究[D].上海:东华大学, 2008.
DING Xiaowu. Research on slenderizing jute technical fiber by stretching [D]. Shanghai: Dong Hua University, 2008.
- [14] 覃杏珍,张玉军,巩桂芬.微波-NaOH 预处理稻秆纤维素的实验研究[J].化学与粘合, 2009, 31(2):43–46.
QIN Xingzhen, ZHANG Yujun, GONG Guifen. Experimental study on the pretreatment of the straw by microwave-NaOH [J]. *Chemistry and Adhesion*, 2009, 31(2):43–46.
- [15] 徐蓓蓓.黄麻纤维精细化改性和可纺性能研究[D].上海:东华大学, 2007.
XU Beilei. Study on the refining modifying and spinning properties of jute fiber [D]. Shanghai: Dong Hua University, 2007.
- [16] 丁小五,俞建勇,刘丽芳,等.预处理助剂对黄麻纤维性能的影响[J].山东纺织科技, 2007(6):10–11.
DING Xiaowu, YU Jianyong, LIU Lifang. The effect of slenderizing pretreatment of the jute on its properties [J]. *Shandong Textile Science & Technology*, 2007(6):10–11.
- [17] BUNDHOO Z M A. Promising unconventional pretreatments for lignocellulosic biomass [J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2013, 43(20):2140–2211.
- [18] 杨英贤,姜宜宽,张书策.罗布麻微波-超声波脱胶工艺的研究[J].毛纺科技, 2006(9):27–30.
YANG Yingxian, JIANG Yikuan, ZHANG Shuce. Study on degumming technology of apocynum under microwave-ultrasonic [J]. *Wool Textile Journal*, 2006(9):27–30.
- [19] 陈新秀,徐盼,夏之宁.微波辅助有机合成中“非热效应”的研究方法[J].化学通报, 2009, 72(8):674–680.
CHEN Xinxiu, XU Pan, XIA Zhining. Methods for non-thermal microwave effects in microwave assisted organic synthesis [J]. *Chemistry*, 2009, 72(8):674–680.
- [20] DU Zhaolin, ZHENG Tong, WANG Peng, et al. Fast microwave-assisted preparation of a low-cost and recyclable carboxyl modified lignocellulose-biomass jute fiber for enhanced heavy metal removal from water [J]. *Bioresource Technology*, 2016(201):41–49.
- [21] 顾觉奋.分离纯化工艺原理[M].北京:中国医药科技出版社, 2002:122–123.
GU Juefen. Principle of the separation and purification technology [M]. Beijing: China Press of Traditional Chinese Medicine, 2002:122–123.

(编辑 刘 彤)