

木质素电氧化的影响因素研究*



薛建军, 钟 飞

(南京航空航天大学 应用化学系, 江苏 南京 210016)

XUE J J

摘 要: 木质素是天然高分子聚合物, 具有一定的化学反应惰性。本文率先研究草类木质素在膜助电解时的电氧化作用。其结果表明: 膜助电解对黑液中的有机物具有一定的氧化作用, 能使木质素中的芳环被氧化而打开; 同时木质素的氧化作用与施加的电压、阳极的电极材料等因素有关。通过对木质素氧化产物结构的进一步研究, 可为木质素的电化学改性提供了新的方法。

关键词: 膜助电解; 木质素; 电氧化

中图分类号: TQ 15

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2002) 03-0037-04

膜助电解技术是膜分离技术之一, 膜分离技术可用于有机合成、产品纯化、废水处理等方面^[1-3], 其工作原理是利用离子交换膜的选择透过性和直流电场的共同作用, 来实现分离、电解氧化等功能。

木质素是含有苯丙烷结构单元的天然立体高聚物, 大量存在于植物中。在造纸工业中, 人们只提取植物中的纤维, 而将裹夹纤维的木质素废弃于造纸蒸煮黑液中, 这对环境产生了严重的污染^[4]。由于我国植物纤维来源的特点, 在造纸中大量使用禾草类植物纤维制浆, 形成了我国独有的造纸方式, 因而在这类造纸黑液中就含有大量的草类木质素(这类木质素成为本文研究的对象)。如将木质素回收并加以利用, 不但可减轻其对环境的污染, 还可废物利用。膜助电解技术可用于造纸黑液的处理, 一方面能从黑液中回收碱等化学品, 还能回收大量的木质素^[5]。从黑液中回收的木质素目前有多种用途, 但由膜助电解技术回收的木质素与用酸析法等方法回收的木质素在结构上存在着一定的差异(原因是膜助电解技术在处理黑液时, 木质素在膜助电解技术的阳极区域析出, 由于阳极区域的氧化作用, 可改变木质素某些官能团的结构^[6]), 使木质素的一些性质发生变化。这一结果可为木质素的改性提供一种新研究方法, 还可为木质素的利用提供新的途径。另外, 经过膜助电解技术处理的草浆黑液, 其 COD_{Cr} 值有明显下降, 又可为草浆黑液的环境治理提供一种新的技术路线。为此本文率先讨论草浆黑液经过膜助电解技术处理后, 阳极区析出木质素结构的变化, 以及影响木质素电氧化的因素。

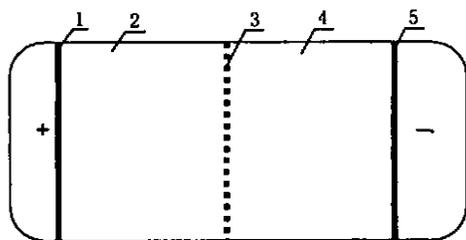


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Scheme of experiment unit

- 1. 阳极 anode;
- 2. 木质素溶液 lignin solution;
- 3. 阳离子交换膜 cation exchange membrane;
- 4. 阴极区 cathode area;
- 5. 阴极 cathode

1 实验部分

1.1 实验方法

用酸析方法从草浆黑液中得到纯化碱木质素, 在模拟黑液的物化条件(pH 值 12.00、电导率为 0.271 S/m、初始阳极液中木质素含量为 33.0%)下, 用同样的实验装置(图 1)和实验条件, 进行碱木质素的电氧化实验。

* 收稿日期: 2002-04-01

作者简介: 薛建军(1958-), 男, 江苏阜宁人, 副教授, 博士, 从事环境工程研究。

1.2 分析方法

在电化学氧化实验中,膜助电解的阳极区首先因析氧而使该区域的 pH 值降低,同时因氧化作用而在阳极区析出木质素和氧化木质素并粘附在电极上;实验终了部分木质素因氧化而溶于酸性阳极液中。本研究收集的实验样品为阳极上粘敷物和溶解产物,以及纯化碱木质素。

对原料和部分产物进行红外光谱测定。观察这些波谱的变化情况,分析其产物可能发生的结构改变。

2 结果与讨论

红外光谱分析采用碘化钾压片法,在 RFX-65A 红外光谱仪上进行。表 1 列出木质素红外光谱常见吸收峰的波长值。

2.1 木质素芳环的破坏

木质素中的芳环在红外光谱中的特征吸收峰在 $1\ 600, 1\ 510, 1\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 附近,这是芳环的骨架振动的特征吸收带, $1\ 325\ \text{cm}^{-1}$ 是紫丁香芳环所引起的, $1\ 270\ \text{cm}^{-1}$ 是愈创木基芳核所引起的吸收等吸收峰。

从木质素及氧化产物的红外光谱图(见图 2)可看出:在 $1\ 600, 1\ 510, 1\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 附近芳环的骨架振动的特征吸收峰基本消失,在膜助电解的阳极区草浆黑液中的木质素被氧化,其中芳环结构被破坏^[7]。并且氧化产物在非碱性水溶液中的溶解性明显增强,其水溶液极易霉变。另外,从谱图中可发现,氧化产物谱图中除上述变化外,在 $2\ 370, 1\ 120, 617\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰明显增强,这为以后进一步研究氧化产物的结构提供了线索。

2.2 电极材料的影响

在膜助电解中,阳极材料对阳极区的氧化作用具有非常重要的作用,甚至关系到氧化的成败。本研究使用含钛阳极(1[#])和活性炭阳极(2[#])两种电极材料,观察不同阳极材料对木质素氧化产物结构的影响。

从图 3 中可看出:在波长为 $1\ 200\sim 1\ 660\ \text{cm}^{-1}$ 的范围内,阳极 1[#] 和阳极 2[#] 两种电极材料氧化产物的波谱有一定的差异,这表明氧化产物的结构有所不同。即不同的电极材料对木质素的氧化效能不同(最终氧化产物结构上的区别有待进一步分析研究),这对讨论木质素电化学改性是重要的。

2.3 电压变化的影响

电压是电化学氧化的动力源,电压的高低在某种程度上可反映阳极的氧化能力。因此,电压的变化将会对木质素的氧化产生一定的影响,图 4 为阳极 2[#] 在电压为 $3.50\ \text{V}$ 和 $5.00\ \text{V}$ 时氧化产物的红外光谱图。

表 1 木质素常见红外吸收带^[5]

波数/ cm^{-1} wave numbers	吸收带判属 band assignment
3460~3412	O—H 振动 O—H stretch
3000~2842	甲基、亚甲基的 C—H 振动 C—H stretch in methyl and methylene groups
1738~1709	非共轭的 C=O C=O stretch in unconjugated ketones
1675~1655	与苯环共轭的 C=O C=O stretch in conjugated aryl ketones
1605~1593	芳环骨架振动 aromatic skeletal vibrations
1515~1505	芳环骨架振动 aromatic skeletal vibrations
1470~1460	C—H 不对称振动 C—H deformations
1430~1422	芳环骨架振动 aromatic skeletal vibrations
1370~1365	非 OMe, OH, 苯环的 C—H 振动 C—H stretch, non in OMe, phen, OH
1330~1325	紫丁香环 syringyl ring
1270~1266	愈创木基环 guaiacyl ring
1166	脂基中 C=O 振动 C=O in ester groups
1128~1125	芳环的 C—H 振动 aromatic C—H in-plane deformations
1086	C—O 弯曲振动 C—O deformations
1035~1030	芳环 C—H 的面内弯曲振动 aromatic C—H in-plane deformations
990~966	—HC=CH— 的面外弯曲振动 —HC=CH— out-of-plane deformations
925~915	C—H 面外振动 C—H out-of-plane
858~853	愈创木基 2, 5 和 6 位的 C—H 面外震动 C—H out-of-plane in position 2, 5 and 6 of guaiacyl units
835~834	紫丁香 2, 6 位的 C—H 面外震动 C—H out-of-plane in position 2 and 6 of syringyl
832~817	愈创木基 2, 5 和 6 位的 C—H 面外震动 C—H out-of-plane in position 2, 5 and 6 of guaiacyl units

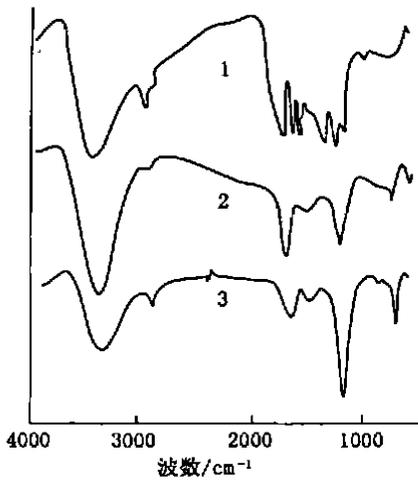


图2 木质素及氧化产物红外光谱图

Fig. 2 FT IR spectra of lignin and oxidative products

1. 木质素 lignin;
2. 氧化产物 1 oxidative products No. 1;
3. 氧化产物 2 oxidative products No. 2

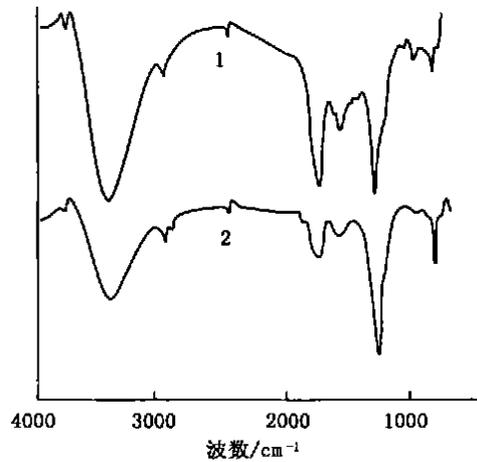


图3 不同阳极材料氧化产物的红外光谱图

Fig. 3 FT IR spectra of oxidative products with different anode materials

1. 阳极 1[#] 氧化产物 anode 1[#] oxidative products
2. 阳极 2[#] 氧化产物 anode 2[#] oxidative products

从图4中可看出:在800~1660 cm⁻¹波长范围内,两种产物的波谱有一定的差别,可定性说明:在不同电压下,木质素在阳极区的氧化产物不同,可能是木质素被氧化的程度有所不同;同时,最优化的电压条件也是木质素电化学改性的一个重要环节。

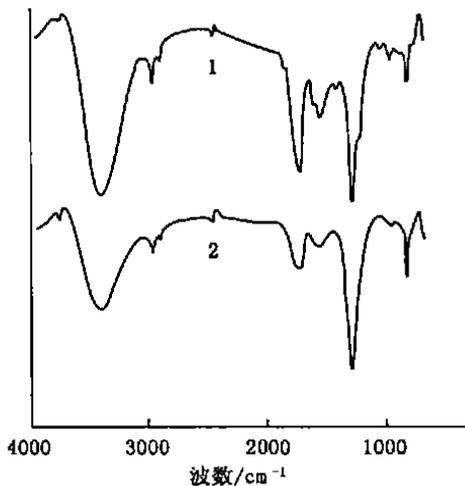


图4 不同电压下氧化产物的红外光谱图

Fig. 4 FT IR spectra of oxidative products with different voltage

1. 电压为 3.5 V 时的氧化产物 oxidative products at 3.5 V;
2. 电压为 5.0 V 时的氧化产物 oxidative products at 5.0 V

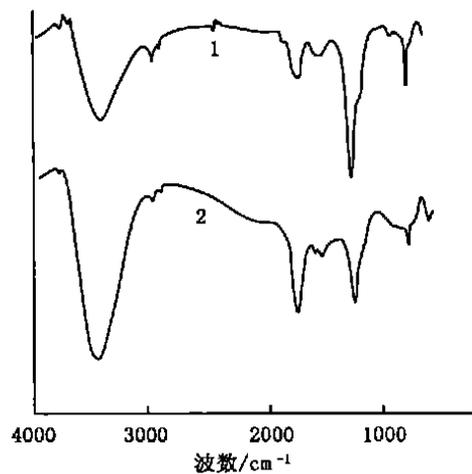


图5 不同浓度时氧化产物的红外光谱图

Fig. 5 FTIR spectra of oxidative products in different concentration

1. 木质素含量为 33.0% 的氧化产物 oxidative products of 33.0% lignin solution;
2. 木质素含量为 16.5% 的氧化产物 oxidative products of 16.5% lignin solution

2.4 木质素含量的影响

使用阳极 2[#], 在木质素含量分别为 33.0% 和 16.5% (见图 5) 的模拟黑液的条件下进行氧化实验。从图 5 可看出:两种产物的波谱差异不明显,尚不能看出木质素含量改变对氧化产物是否有影响;但木质素含量变化对木质素氧化速率、能量消耗有无影响,有待进一步研究。

3 结论

3.1 由于膜助电解阳极区中电极和初生态氧的氧化作用,氧化了木质素中具有还原性能基团,破坏了木质素中的芳环结构,通过红外光谱图,证明了氧化木质素产物中芳环的打开^[7];同时,氧化产物的水溶性增强,其生化性极好, COD_{Cr}值大幅下降,有利于黑液的无害化治理,对环境保护而言意义极为重大。

3.2 草浆黑液中木质素的氧化与阳极材料的性质密切相关,电极材料是影响木质素氧化的一个重要因素。

3.3 木质素的氧化与所施加的电压因素有关,电压的高低对木质素的电化学改性有着重要的影响,可反映木质素氧化程度。

3.4 通过上述研究可为进一步开发利用木质素提供了研究线索,也为草浆黑液的综合治理提供一新的途径。

参考文献:

- [1] SURENDRA S, TAKESHI M, PRITAM R. Treatment of coating plant with an ultrafiltration membran[e] J. Tappi Journal, 1999, 82(4): 146.
- [2] CLONTIER J N, AZARNIOUCH P K, CALLENDER D. Electrolysis of weak black liquor. Part III: Continuous operation test and system design consideration[J]. Pulp and Paper Canada, 1994, (5): 95.
- [3] SPRINGE A M, HANG V C. Electrochemical removal of color and toxicity from bleached kraft effluents[J]. Tappi Journal, 1995, 78(12): 85.
- [4] 黄润斌. 全国中小型造纸企业碱法草浆污染治理技术交流会会议讲话[J]. 江苏造纸, 1997, (2): 1.
- [5] 薛建军, 李忠正. 利用电渗析回收草浆黑液中钠的平衡现象[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2001, 25(3): 64.
- [6] VERA L P, CARMEN Z S. Mechanism of electrooxidative cleavage of lignin model dimmers[J]. American Chemical Society, 1991, 56: 7305.
- [7] 薛建军, 李忠正. 木质素电化学氧化[J]. 林产化学与工业, 2001, 21(2): 5-8.

STUDY ON FACTORS AFFECTING ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF LIGNIN

XUE Jian-jun, ZHONG Fei

(Department of Applied Chemistry, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Lignin are natural polymers with inertness of reaction. In this paper, research on electrochemical oxidation of grass lignin by membrane-assisted electrolysis was carried out for the first time both at home and abroad. Result showed that aromatic rings of lignin are opened by electrochemical oxidation, and oxidation of lignin is closely related to the electrode material and electric voltage. Further study on the structure of the lignin oxide could provide a new way to modify the electrochemical property of lignin.

Key words: membrane-assisted electrolysis; lignin; electrochemical oxidation