

文章编号: 1005—8893 (2001) 03—0029—03

木质素作为脱硫剂的研究^{*}

张 静¹, 徐 鸽¹, 宗蕴玮²

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 2 常州市化工设计院, 江苏 常州 213002)

摘要: 利用木质素溶液对硫化物进行吸收, 从而脱除硫化物。根据木质素的化学性质, 从理论上对脱硫机理进行探讨, 为木质素应用和脱硫剂的开发提供依据。

关键词: 木质素; 脱硫剂; 硫化物

中图分类号: TE 624.9

文献标识码: A

木质素是植物细胞壁的主要成份之一^[1], 同时木质素又是一种极有工业价值的有机原料, 尤其在石油产品资源紧张的情况下, 木质素化学产品将成为有机原料的主要来源。

工业用木质素主要来源于造纸工业废水, 而国内造纸厂由于废水未经处理直接排放, 不仅损失了大量的木质素, 而且还造成了农田、水质等环境的严重污染, 导致国内许多造纸厂被迫停产或关闭, 或改用进口纸浆生产, 所以开发研究木质素产品既能减少污染, 又能变废为宝。目前从造纸废水中提取木质素的有关报道不多^[2], 本文就是使用从造纸废水中提取的木质素作为气体硫化物的吸收剂, 取得了较好的效果。

1 实验材料

1.1 主要原料

针叶材木质素, 自制, 由针叶材造纸废水提取硫化钠, 分析纯, 宜兴市第二化学试剂厂
磷酸, 分析纯, 江苏金坛试剂有限公司

1.2 主要仪器

BSD—0.5型湿式气体流量计, 上海市煤气公司表具厂

交直流两用大气采样机, 上海宏伟仪器厂
721型分光光度计, 上海第三分析仪器厂

2 实验方法

2.1 工艺流程

见图1。

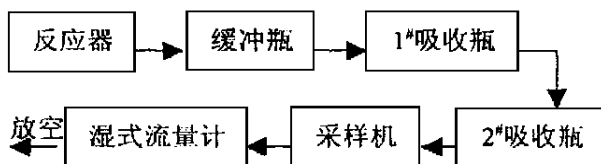


图1 木质素吸收硫化氢的流程示意图

用硫化钠与磷酸制备硫化氢气体: 将30%的磷酸、缓慢地从分液漏斗中滴加 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 固体中, 直至反应结束没有气体逸出为止。

2.2 H_2S 气体吸收

在1[#]、2[#]吸收瓶内各装有木质素溶液80 mL, 将制备生成的 H_2S 气体经过缓冲瓶后依次进入1[#]、2[#]吸收瓶, 吸收至鼓泡停止。吸收结束, 吸收后的尾气经吸收管吸收采样后进入流量计计量。

2.3 尾气中硫化氢气体的测定

* 收稿日期: 2001—06—07

作者简介: 张静 (1951—), 女, 上海人, 本科, 主要从事植物化学方面的研究。

2.3.1 配制标准溶液^[3]

取 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 用少量水清洗表面不纯物抽滤去水。称量约 0.2 g 溶于新煮沸冷却后的水中, 移及 250 mL 容量瓶中, 并稀释至刻度。所配溶液应当天配制使用。用碘量法标定浓度。标定后, 立即在容量瓶中用新煮沸、冷却后的水稀释成 1.00 mL, 即 $0.5 \mu\text{g}$ 硫化氢标准溶液。由于 S^{2-} 在水溶液中极不稳定, 稀释后应立即做标准曲线。见表 1。

表 1 标准曲线的配制

管号	0	1	2	3	4	5
吸收液/mL	10.0	9.9	9.8	9.6	9.4	9.2
标准溶液/mL	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8
硫化氢含量/ μg	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0

各管立即加 1 mL 混合显色剂, 加盖, 倒转缓慢混合均匀 (不应振摇)。放置 1 min, 再加 1~2 滴三氯化铁溶液, 摇匀。放置 30 min。加 1 滴磷酸氢二铵溶液, 摇匀, 以排除 Fe^{3+} 的颜色。用 2 cm 的比色杯, 在波长 665 nm 下, 测光密度。以光密度对硫化氢含量 (μg), 绘制标准曲线。

2.3.2 样品测定

采样后, 将吸收液全部移入比色管中, 用少量吸收液洗吸收管, 倒入比色管中, 使总体积为 10 mL。由于样品不稳定, 应在 6 h 内按绘制标准曲线的操作步骤显色, 测光密度, 查标准曲线, 得硫化氢含量 (μg)。

3 实验结果与讨论

3.1 用不同浓度新鲜木质素溶液作吸收剂

用 5%、6%、7% 的木质素溶液作吸收剂, 然后分别在不同的时间采样分析, 按 2.3.3 的方法测定尾气中硫化氢的光密度, 查标准曲线 (图 2), 求出尾气中的硫化氢含量, 然后与吸收时间作图, 实验结果见图 3。

由图 3 可以看出, 三种浓度的新鲜木质素溶液对硫化氢均有吸收作用, 但吸收能力有明显不同。5% 的溶液, 吸收速率较快, 但 80 min 后, 尾气中硫化氢含量增加很快, 说明吸收剂已失效。6% 的溶液, 吸收速率较均匀, 到 200 min 左右, 尾气中硫化氢含量才迅速增加。而 7% 的溶液, 吸收情况和 6% 相似, 只是在尾气中硫化氢含量为 $2 \mu\text{g}$ 左右, 持续约 90 min, 到 200 min, 尾气中的硫化氢含量才增加较快。这说明, 木质素溶液浓度高对硫

化氢的吸收有利。

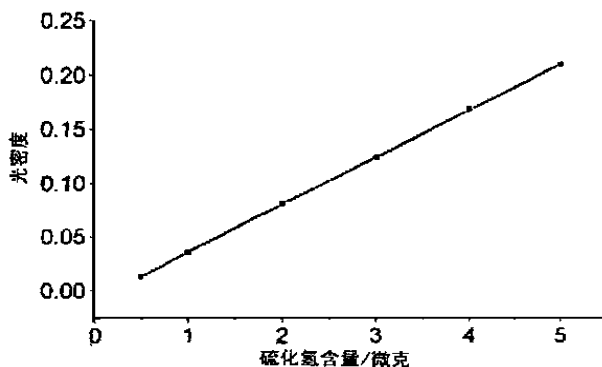


图 2 标准曲线

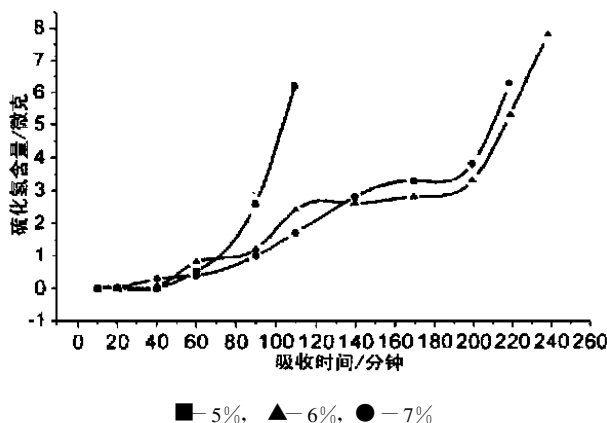


图 3 不同浓度新鲜木质素溶液吸收曲线

3.2 用上述吸收剂的再生液进行吸收试验

再生方法为: 把木质素溶液, 在室温下静置数日, 就有硫磺析出, 浮在液面上, 经过滤后的溶液称为再生液。用此再生液进行吸收试验。吸收后尾气中硫化氢含量的测定结果见图 4。

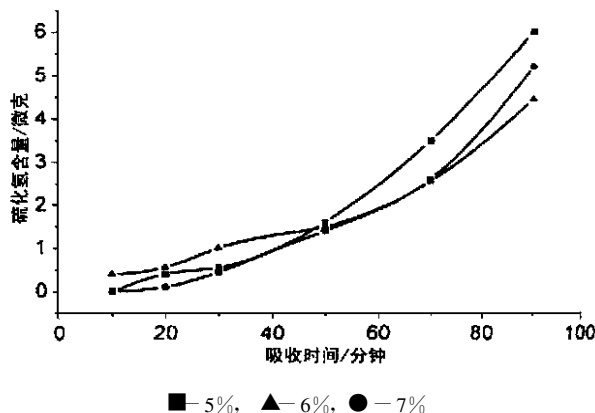


图 4 不同浓度木质素溶液吸收后再生液的吸收曲线

由图 4 可知: 再生液对硫化氢气体仍有一定的吸收作用, 但和图 3 相比, 无论是吸收速率, 还是吸收量均有所下降, 因为在 60 min 以前, 吸收后尾气中硫化氢含量均比用新鲜吸收剂要高。这可能是由于再生不彻底。这从下面吸收量的不同得到印

证。

3.3 新鲜、再生木质素的吸收量

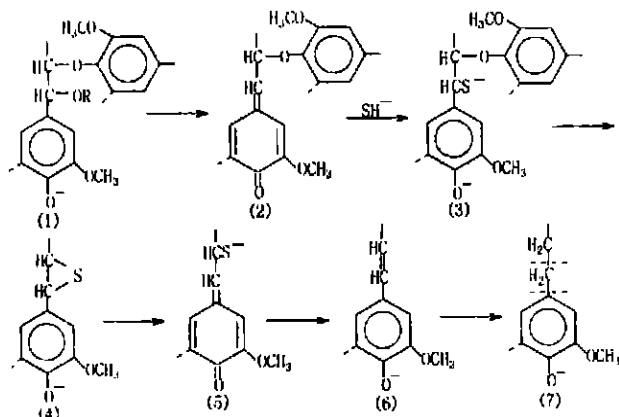
对它的吸收情况进行考察, 结果见表 2。

表 2 不同木质素吸收液与再生液的吸收量对比

新鲜液的质量分数	吸收量/mol	回收液的质量分数	吸收量/mol
5.0	0.75	5.0	0.50
6.0	1.04	6.0	0.73
7.0	1.42	7.0	1.00

说明: 吸收量以 H_2S 物质的量计, 木质素溶液用量均为 80 mL, 含量为质量分数。

从图 3、图 5、表 2 可以看出, 木质素溶液能吸收硫化氢气体, 从而达到脱除硫化氢的目的。木质素的脱硫机理与其特有的化学结构有关^[4]。根据用碱法及硫酸法蒸煮中, 木质素能与 OH^- 、 SO_3H^- 、 SH^- 、 S^{2-} 等亲核试剂起反应, 而 SH^- 、 SO_3H^- 、 S^{2-} 这些离子的亲核性比 OH^- 强, 因此, 在蒸煮中的木质素的行为:



(1) 为酚型 β^4 -芳基醚结构经硫酸盐蒸煮形成亚甲基醌中间体 (2) 的 α 碳原子与 SH^- 或 S^{2-} 反应生成苯甲基硫赶 (3), 接着在 β -芳基醚键断裂的同时生成环硫化物 (4), 环硫化物再开环生

成 β -硫赶的亚甲基醌 (5), 脱硫后成愈疮木基苯乙烯 (6), 一部分结构单元发生碳-碳键断裂 (7), 由于 HS^- 与 S^{2-} 的强烈进攻而使之断裂, 其结果促使木质素进一步破碎, 形成小分子量的结构, 从而增加了木质素的脱硫活性, 主要是 SH^- 在进攻木质素的过程中产生了木质素的降解而生成邻苯二酚, 由于电子转移则生成稳定的共振半醌游离基有色基团, 最后被氧化为邻醌结构, 而这些结构的存在, 为硫的吸收和脱除起了关键作用。

根据木质素对气体有强烈的吸附能力, 固体表面活泼、表面积大 ($180 \text{ m}^2/\text{g}$) 的特点^[3], 如果将木质素固定在某一载体上制成固体脱硫剂, 用途会更广, 这方面的工作尚待进一步研究。

4 结 论

(1) 木质素溶液脱硫效率较高, 用量少。再生液与新鲜液相比较: 吸收速率、吸收量有所下降。
(2) 吸收液的再生, 不需要加温, 只需在室温下静置数日, 溶液吸收的硫化氢以单质硫形态析出, 溶液自动还原, 不会造成二次污染。

参考文献:

- [1] 3. A. 罗果夫, H. H. 肖雷金娜. 纤维素及其伴生物化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1958.
- [2] 宋云, 王义镛. 二氧化硫处理碱法草浆黑液有关工艺及参数的研究 [J]. 中国造纸, 1991 (2): 37-40.
- [3] GB-601-88. 滴定分析用标准溶液的制备 [S].
- [4] (日) 中野准三. 木质素的化学——基础与应用 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1988.
- [5] 南京林产工业学院主编. 林产化学工业手册 [M]. 北京: 中国林业出版社, 1984.

The Study of Lignin as Desulfuizer

ZHANG Jing¹, XU Ge¹, ZONG Yun-wei²

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 2. Changzhou Academy of Chemical Design, Changzhou 213002, China)

Abstract: Sulfide was absorbed using solvent of lignin in order to remove it. Based on the chemical properties of lignin, the mechanism of removing sulfide has been discussed in theory so as to supply the foundation for the application of lignin and development of desulfuizer.

Key words: lignin; desulfuizer; sulphide