

EDDHA-Na 与 Na_2SiO_3 二元体系在麦草浆漂白中的应用

于兴凯 卫杰刚

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海, 201620)



于兴凯先生

摘要:乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 无磷环保,在碱性条件对重金属离子锰、铁、铜螯合能力强,可以有效的络合纤维素和漂白用水的重金属离子,避免双氧水被金属离子过度激活与分解导致的黄变与白度下降。水玻璃 Na_2SiO_3 在碱性条件下会形成海绵状的胶体,可以吸附金属离子的同时也能吸附双氧水分解后的产物 HOO^\cdot 和 O^\cdot 等漂白因子,并在漂白进程中进行缓慢释放。EDDHA-Na 与 Na_2SiO_3 对双氧水的漂白有明显的协同与互补作用,将 EDDHA-Na 与 Na_2SiO_3 二元体系应用于麦草浆的双氧水漂白中,可以获得良好的白度与较高的得浆率。

关键词:无磷;EDDHA-Na;水玻璃;麦草浆;漂白

中图分类号:X5

文献标识码:A

文章编号:1671-4571(2023)01-0001-05

DOI:10.19696/j.issn1671-4571.2023.1.001

引文格式:于兴凯,卫杰刚. EDDHA-Na 与 Na_2SiO_3 二元体系在麦草浆漂白中的应用[J]. 造纸科学与技术, 2023, 42(1):01-05.

Application of Binary System with EDDHA-Na and Na_2SiO_3 in Bleaching Process of Wheat Straw Pulp

YU Xingkai WEI Jiegang

(Shanghai Xihe Fine Chemical Co., Ltd, Shanghai 201620, China)

Abstract: EDDHA-Na has no phosphorus and strong chelating ability to manganese, iron and copper in alkaline condition. It can effectively chelate the heavy metal ions in bleaching solution, EDDHA-Na can avoid hydrogen peroxide being activated by metal ions, which can cause the low whiteness and yellow point. Na_2SiO_3 can form a spongy magnesium hydroxide colloid under alkaline conditions, which can absorb bleaching factors such as HOO^\cdot and O^\cdot , these bleaching factors can slowly release themselves during the bleaching process in the control of colloid. EDDHA-Na and Na_2SiO_3 have obvious synergistic and complementary effect on hydrogen peroxide bleaching. The binary system of EDDHA-Na and Na_2SiO_3 can obtain good whiteness and high pulp yield in hydrogen peroxide bleaching process of wheat straw pulp.

Key words: no phosphorus; EDDHA-Na; sodium silicate; wheat straw pulp; bleaching

0 引言

在纸浆的漂白工艺中,为了实现无氯漂白,减少制浆过程黑液的排放,可以利用双氧水破坏木素内部的共轭羰基和醛基等发色基团,实现漂白目的。双氧水漂白具有返黄率低、漂浆得率高等特点,漂白后的废水无有害的氯元素,对环境几乎没有污染,废水经回收净化后可循环利用于其它造纸环节^[1]。在双氧水漂白过程中,纸浆中存在的 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+}

等过渡金属离子在碱性条件下可以催化双氧水在很短的时间内剧烈分解,不仅降低了双氧水的漂白效率,大量产生的过氧离子会氧化木质素中的亚甲基蒽醌等基团,生成新的发色基,导致纸浆白度下降^[2]。

在双氧水纸浆漂白工艺中,为了提高漂白效果,会加入螯合剂屏蔽重金属离子,乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 是一种含有酰胺基团的大分子量螯合剂^[3],EDDHA-Na 螯合锰、铁、铜等金属离子的能

作者简介:于兴凯,生于1984年,博士,工程师,主要从事新型绿色精细化学品的合成以及在造纸中的应用研究。E-mail: 138651@qq.com

力强,可以与金属离子形成稳定的三元环网状立体结构,且聚合物不含磷,属于环保型的高分子助剂,可用来替代含磷 HEDP、DMPMPA 等有机磷产品^[4]。以乙二胺、氯乙酸、邻氯苯酚为主要原料合成与乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na,并测试其螯合与分散性能,并将产物 EDDHA-Na、水玻璃、硫酸镁、碱剂氢氧化钠共同应用于麦草浆双氧水漂白,并通过正交实验确定最佳的原料配比。

1 试验

1.1 药品和仪器

药品:乙二胺(EDA,分析纯,南通凯勒精细化工有限公司),双氧水 30% (分析纯,上海天助化学试剂有限公司),氢氧化钠(工业级,滨州化工股份有限公司),氯乙酸(分析纯,上海清奈实业有限公司),邻氯苯酚(工业级,湖北绿兰莎医药有限公司),EDTA、DTPA、HEDP、DTPMPA(工业级,上海喜赫精细化工有限公司),水玻璃(工业级,淄博颐丰水玻璃有限公司),麦草浆(上海浦江造纸厂)。

仪器:76-1 型数显恒温加热搅拌机(上海麦普龙实验设备有限公司);DSBD-1 型电子数字白度仪(上海华岩仪器设备有限公司);AR4201CN 精密天平(上海衡发实业有限公司)。

1.2 测试方法

1.2.1 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 螯合值测试 分析天平准确称取(2.22 ± 0.01)g EDDHA-Na 于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 g 去离子水并充分搅拌均匀,用移液管准确移取不同用量的氢氧化钠溶液使待测液维持在所需 pH 值,然后用移液管加入 10 mL Na_2CO_3 溶液(浓度为 2%)并充分搅拌均匀。用 0.25 mol/L 的 CaCl_2 或 MgCl_2 溶液滴定,直至溶液由清澈透明转变为浑浊并开始出现明显絮状物。记录所消耗的 CaCl_2 或 MgCl_2 溶液体积 V_1 ,并计算以 CaCO_3 和 MgCO_3 计钙离子和镁离子的螯合值。

1.2.2 重金属离子螯合值测试 用分析天平准确称取(2.22 ± 0.01)g EDDHA-Na 样品用去离子水定容至 1000 mL,加入乙二胺四乙酸 EDTA 溶液,加 2 mL 浓度为 20% 磺基水杨酸作为指示剂,用移液管准确移取 10 mL 缓冲溶液使 pH 值维持在所需 pH 值范围,用 0.05 mol/L 的 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液、0.1 mol/L 的 CuCl_2 标准溶液、0.1 mol/L 的 MnCl_2 溶

液、0.05 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液滴定,分别测试 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 的螯合数值。

1.2.3 分散性能测试(轻质 MgO 法) 准确称取(2.22 ± 0.01)g EDDHA-Na 样品用去离子水定容至 100 mL,称取(1 ± 0.01)g 粒径 200 目氧化镁,加入到上述溶液中,均匀搅拌 180 s 后室温静置 30 min。用 15 mL 移液管准确移取 10 mL 清澈的悬浮液至烧杯中,加入 100 mL 去离子水搅拌均匀,再用移液管准确移取 2.5 mL 的 0.5 mol/L 的 HCl 标准溶液至烧杯中,待 MgO 充分溶解后,加入适量溴甲酚绿-甲基红指示剂,最后用 0.5 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定,直至溶液变为浅绿色。记录此时 NaOH 消耗量,计算分散值。

$$F_{(\text{MgO})} = 0.5(V_1 - V_0)C_2Mr / (10/100)$$

V_0 : 滴定样品消耗 NaOH 的量, mL

V_1 : 滴定空白消耗 NaOH 的量, mL

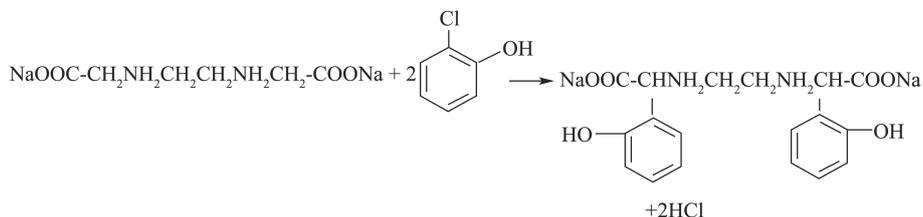
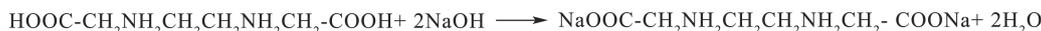
C_2 : NaOH 标准滴定溶液的浓度值, mol/L

Mr : MgO 的摩尔质量数值 40.30

1.2.4 双氧水漂白浆料 氧脱木素后的麦草浆以及化学助剂放入烧杯,并用搅拌器搅拌,烧杯置于恒温水浴器保持实验所需温度,其中麦草浆浆浓为 12%, H_2O_2 2%、EDDHA-Na、NaOH、 Na_2SiO_3 、 MgSO_4 分别按照实验设计用量,温度恒温 60 °C 搅拌时间 4 h。漂白结束后用布氏漏斗抽干漂白浆,纸浆抄制成浆片并烘干,湿平衡后用 DSBD-1 型电子数字白度仪测试白度;用移液管取抽滤液 25 mL 于锥形瓶中,用硫代硫酸钠标准溶液滴定法,测定漂后残液中 H_2O_2 含量。

1.3 乙二胺二邻苯基乙酸钠的合成

将 150 g 30% 氯乙酸加到四颈烧瓶中,冷却至 0 °C,剧烈搅拌下将 22 g 乙二胺溶液缓慢滴入到氯乙酸溶液中,同时滴加三乙醇胺溶液保持反应液 pH 值大于 11,约 1h 滴完,反应温度逐渐上升为 40 °C,继续反应 6 h,反应液转变为白色。将反应液于室温静置熟化 24 h,柠檬酸调节 pH 值为 7,在室温下搅拌并加入催化剂三氧化二铝,缓慢滴加 90 g 邻氯苯酚,滴加完成后氮气置换两次,以 5 °C/min 逐步升温至 140 °C,反应过程保持(140 ± 2) °C,充分反应 5 h 后,滴加三乙醇胺溶液将产物 pH 值调整为 6-8,静置 24 h 后得到红褐色目标产物,有效含量为 45%。反应机理如下:



2 结果与讨论

2.1 EDDHA-Na 的螯合与分散性能

螯合分散剂在不同的 pH 值条件下的螯合性能相差较大,一般螯合剂在中性条件下螯合与分散效果最好,随着 pH 值升高,工作液的 OH⁻ 浓度增大,金

属离子开始脱离螯合剂的束缚并与 OH⁻ 结合,螯合剂的螯合金属离子的能力随 pH 值的升高呈下降趋势^[5]。纸浆的双氧水漂白一般是在强碱性条件下进行,因此测试了合成产物乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 在不同碱性 pH 值条件下的金属离子的螯合值与分散性能,数据见表 1。

表 1 不同 pH 值条件下的螯合与分散值

		pH = 7	pH = 8	pH = 9	pH = 10	pH = 11	pH = 12
螯合值	CaCO ₃	1581.5	953.3	536.5	280.4	250.0	239.7
	MgCO ₃	6035.9	5507.2	2862.7	1461.8	644.4	327.2
	Cu(OH) ₂	280.5	281.3	282.1	271.8	250.2	247.4
	Fe ₂ O ₃	503.7	309.9	295.2	287.9	250.9	222.3
	MnCO ₃	750.5	502.7	407.1	330.3	350.7	333.4
	ZnCO ₃	400.4	356.6	352.6	350.4	320.7	340.3
分散值	MgO	188.91	193.70	200.25	197.41	192.55	178.69

通过表 1 数据可知,乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 螯合钙、镁离子的能力随 pH 值升高呈下降趋势,pH 值超过 9 后下降幅度明显,EDDHA-Na 对重金属离子的螯合,随着 pH 值升高下降幅度缓慢,对锌离子和铜离子的螯合几乎不受 pH 值的影响。由此可知 EDDHA-Na 对钙、镁离子的螯合值耐碱性较差,对铜、铁、锌、锰离子的螯合具有优异的耐碱性。在分散力方面,EDDHA-Na 具有一定的分散性,并随 pH 值的升高分散性能几乎没有变化,这有助于在漂白过程中分散硅酸盐沉积和氢氧化镁胶体。

2.2 EDDHA-Na 在麦草浆漂白实验中的应用

乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 在溶液中能够解离出两个 -COO⁻ 离子,所带的负电荷与溶液中带有正电荷的 Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺ 等金属离子通过静电作用相互吸引,从而有效的捕捉与束缚金属离子,防止金属离子与双氧水接触发生催化反应,抑制 HO·

自由基的生成^[6]。硅酸钠与硫酸镁在碱性条件下可以形成类似于海绵状的硅酸镁凝胶,可以吸附与封闭重金属离子,使其失去活性,阻止金属离子与双氧水发生反应^[7];氢氧化钠提供足够的碱性,一方面可以溶胀草浆,有利于双氧水渗透入木质素纤维的内部,另一方面也能促进双氧水生成过氧根 HOO⁻,加速漂白的效率。以氢氧化钠作为碱剂,乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na、水玻璃 Na₂SiO₃、MgSO₄ 作为双氧水稳定剂的成分,确定了正交试验因素水平如表 2,试验测试结果与极差分析见表 3、表 4。

表 2 正交试验因素水平表

水平	用量/% (对绝干浆)			
	(A) EDDHA-Na	(B) NaOH	(C) Na ₂ SiO ₃	(D) MgSO ₄
1	0.3	0.5	1	0.03
2	0.6	1	1.5	0.06
3	0.9	1.5	2	0.09

表3 正交实验结果

项目	(A)	(B)	(C)	(D)	白度/%	H ₂ O ₂ 残余率/%
1	0.3	0.5	1.0	0.03	60.95	1.77
2	0.3	1.0	1.5	0.06	61.25	1.68
3	0.3	1.5	2.0	0.09	62.33	0.60
4	0.6	0.5	1.5	0.09	61.74	3.21
5	0.6	1.0	2.0	0.03	63.18	2.49
6	0.6	1.5	1.0	0.06	61.46	1.30
7	0.9	0.5	2.0	0.06	64.91	4.78
8	0.9	1.0	1.0	0.09	62.58	3.69
9	0.9	1.5	1.5	0.03	61.63	3.50

表4 正交试验极差分析

项目		A	B	C	D
白度/%	均值1	61.510	62.533	61.663	61.920
	均值2	62.127	62.337	61.540	62.540
	均值3	63.040	61.807	63.473	62.217
	极差	1.530	0.726	1.933	0.620
H ₂ O ₂ 残余率/%	均值1	1.350	3.253	2.253	2.587
	均值2	2.333	2.620	2.797	2.587
	均值3	3.990	1.800	2.623	2.500
	极差	2.640	1.453	0.544	0.087

2.3 各因素对纸浆漂白白度的影响

通过表4可知,各因素对纸浆漂白白度的影响因素排序为 Na₂SiO₃ > 乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na > NaOH > MgSO₄,水玻璃 Na₂SiO₃ 在漂白的过程中,不仅能够吸附金属离子,使其彻底失去催化活性,也能将 pH 值缓冲稳定在 11 左右,有利于过氧化氢缓慢的发生分解反应,因此对漂白的影响最为明显。乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 耐碱性能好,在 pH 值 11 的碱性条件下对 Mn²⁺ 的螯合值 300 mg/g,对 Fe³⁺ 的螯合值 180 mg/g,对 Cu³⁺ 的螯合值 180 mg/g,螯合数据好于 EDTA 和 DTPA,可以有有效的螯合漂白用水以及草浆中存在锰、铁、铜等过渡金属离子,有效的抑制由过渡金属离子引起的双氧水无效分解^[8],保证 H₂O₂ 以缓慢均匀的速率分解,因此 EDDHA-Na 对漂白白度影响也较大。氢氧化钠作为碱剂,在较低的漂白温度下,会促进双氧水快速分解,有利于漂白的进程,氢氧化钠的催化效果也有不利于漂白的方面,碱性过强会导致双氧水分解过快,漂白不彻底,泛黄^[9]。硫酸镁主要作用是和硅酸钠形成比表面积大大、结构蓬松多空腔的硅酸镁胶体^[10],对重金属的包裹更彻底,因此氢氧化钠

和硫酸镁对漂白的影响因素较小。

2.4 各因素对双氧水分解效率的影响

通过表4可知,各因素对漂白后残余的双氧水影响因素排序为乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na > NaOH > Na₂SiO₃ > MgSO₄,双氧水的分解受重金属离子的含量以及 pH 值影响较大,EDDHA-Na 的螯合性较强、络合稳定常数大,与金属离子结合后不易二次离解出金属离子,可以防止 H₂O₂ 由于 Mn²⁺、Fe³⁺ 等金属离子催化作用下而剧烈无效分解,乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 对双氧水的分解率影响最大。在漂白过程中双氧水会生成中间体过氧酸,反应为双平衡反应,OH⁻ 可以中和过氧酸从而有利于双氧水持续不断的生成过氧酸,加速双氧水的分解,碱剂对双氧水的分解影响因素也较大。水玻璃和硫酸镁起到吸附金属离子作用,减少金属离子与双氧水的接触,这种吸附作用一般不稳定,其吸附金属离子的作用弱于螯合剂的螯合作用,因此水玻璃和硫酸镁对双氧水分解影响因素较小。最终,参照白度值最高的 7 号实验,得出漂白工艺最佳的碱剂与螯合剂的用量(对绝干浆%)为 EDDHA-Na 0.9%, NaOH 0.5%, Na₂SiO₃ 2.0%, MgSO₄ 0.06%。

2.5 几种螯合剂的漂白性能比较

将乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 与常用的乙二胺四乙酸 EDTA、二乙烯三胺五乙酸 DTPA、有机磷羟基乙叉二磷酸 HEDP、二乙烯三胺五甲叉磷酸 DTPMPA 以相同的用量应用于麦草浆漂白,并比较漂白纸浆的白度、双氧水残余率等数据指标。

表 5 不同螯合剂漂白的白度和双氧水残余率

螯合剂	白度/%	双氧水残余/%
Na ₂ SiO ₃ + MgSO ₄	55.62	0.1
Na ₂ SiO ₃ + MgSO ₄ + EDTA	56.77	0.1
Na ₂ SiO ₃ + MgSO ₄ + DTPA	58.20	1.22
Na ₂ SiO ₃ + MgSO ₄ + EDDHA-Na	62.91	3.15
Na ₂ SiO ₃ + MgSO ₄ + HEDP	62.65	3.77
Na ₂ SiO ₃ + MgSO ₄ + DTPMPA	63.73	3.08

由表 4 可知,只用 Na₂SiO₃ 和 MgSO₄ 作为双氧水稳定剂,双氧水残余率几乎为零,白度仅为 55.62%,说明是漂白工作液中存在的金属离子会导致双氧水过度分解,原因 Na₂SiO₃ 和 MgSO₄ 的吸附包裹重金属离子的作用力较弱,金属离子容易脱离硅酸镁胶体重新进入漂白工作液激活过氧化氢。Na₂SiO₃ 和 MgSO₄ 复配螯合剂后,对金属离子同时具有吸附于螯合作用,白度都有提升,提升效果排序 DTPMPA > EDDHA-Na ≈ HEDP > DTPA > EDTA。其中有机磷螯合剂 DTPMPA 的漂白效果最为理想,但是 DTPMPA 含磷,会导致废水总磷超标。乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 稳定双氧水的效果好于 EDTA 和 DTPA,可以替代有机磷类螯合剂,耐碱性优异,对环境友好,可实现漂白废水无磷排放。

3 结论

(1)以氯乙酸、乙二胺、邻氯苯酚为原料,在三氧化二铝催化下,制得有效含量 45% 的乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na,产物在中性条件下钙离子螯合值为 1 581.5 mg/g,镁离子螯合值为 6 035.9 mg/g,铜离子螯合值为 280.5 mg/g,铁离子螯合值为 503.7 mg/g,锰离子螯合值为 750.5 mg/g,锌离子螯合值为 400.4 mg/g,分散力为 188.91 mg/g。乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 具有一定的耐碱性,随着 pH 值的升高,对铜、铁、锰、锌离子的螯合值几乎没有变化。

(2)乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 与水玻璃 Na₂SiO₃ 有良好的协同作用,能同时络合金属离子和吸附过氧根 HOO· 离子,漂白后的麦草浆白度和得浆率高,并通过正交实验确定了漂白工艺最佳的碱剂与螯合剂的用量用量(对绝干浆%)为 EDDHA-Na 0.9%, NaOH 0.5%, Na₂SiO₃ 2.0%, MgSO₄ 0.06%。

(3)乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 与乙二胺四乙酸 EDTA、二乙烯三胺五乙酸 DTPA、有机磷羟基乙叉二磷酸 HEDP、二乙烯三胺五甲叉磷酸 DTPMPA 以相同用量用于双氧水漂白麦草浆的工艺中,几种螯合剂的漂白效果 DTPMPA > EDDHA-Na ≈ HEDP > DTPA > EDTA。EDDHA-Na 的漂白效果虽然差于 DTPMPA,但是 EDDHA-Na 属于无磷产品,更符合限制磷排放的环保趋势。

参考文献

- [1] 周景辉,杨永刚. 氧漂稻草浆的 H₂O₂ 补充漂[J]. 造纸科学与技术,2003(5):45-47. DOI:10.3969/j.issn.1671-4571.2003.05.014
- [2] 陈双双,张岩,曹云峰,等. 低温氧碱麦草浆的全无氯漂白[J]. 纤维素科学与技术,2012,20(4):29-35. DOI:10.16561/j.cnki.xws.2012.04.005
- [3] 于兴凯,卫杰刚,左建民. 乙二胺二邻苯基乙酸钠的合成以及在皂洗中的应用[J]. 染整技术,2012,34(9):35-38. DOI:10.3969/j.issn.1005-9350.2012.09.009
- [4] 王淑莉,薛群翔. o, o-EDDHA 的制备、表征及反应条件优化[J]. 广东化工,2014,41(3):54-55. DOI:10.3969/j.issn.1007-1865.2014.03.027
- [5] 杨倩倩,郭静,宋文婷,等. 重金属络合螯合剂研究进展[J]. 应用化工,2020,49(5):1304-1307. DOI:10.3969/j.issn.1671-3206.2020.05.054
- [6] 王长守,薛群翔,李轶,等. EDDHA 及其铁螯合物 EDDHA-Fe 的研制[J]. 应用化工,2007,(10):983-985. DOI:10.3969/j.issn.1671-3206.2007.10.013
- [7] 季爱坤,王永贵,周衡欣,等. 过渡金属离子对过氧化氢漂白的危害及控制措施[J]. 造纸科学与技术,2012,31(1):16-21. DOI:10.19696/j.issn1671-4571.2012.01.005.
- [8] 邱玉桂,徐德,余莉娜,等. 金属离子对硫酸盐竹浆氧漂的影响[J]. 造纸科学与技术,2001(6):30-34. DOI:10.3969/j.issn.1671-4571.2001.06.008
- [9] 刘一山,张俊苗,刘连丽. 麦草浆不同漂白方法的研究[J]. 华东纸业,2014,54(4):24-27. DOI:10.3969/j.issn.1674-6937.2014.04.005
- [10] 窦正远. 氢氧化镁代替硫酸镁作为过氧化氢漂白的保护剂[J]. 纸和造纸,2006(5):37-38. DOI:10.3969/j.issn.1001-6309.2006.05.016