

改性芦苇杆对甲醛吸附性能的研究

吕韶利 巴达日夫 辛 锐 刘易伦 张雁明

(河套学院生态与资源工程系, 内蒙古 巴彦淖尔 015000)

摘要: 采用 NaOH、H₂SO₄ 对芦苇杆进行改性, 探讨一定条件下 NaOH 浓度、H₂SO₄ 浓度对改性芦苇杆吸附甲醛性能的影响。结果表明, 在水浴温度 80℃, 水浴 2h 条件下, 0.8mol/L NaOH 改性芦苇杆对甲醛效果最好, 吸附率可高达 60.0%, 且吸附率随吸附时间的增加而降低。在常温浸泡 24h 条件下, 10mol/L H₂SO₄ 改性芦苇杆对甲醛的吸附效果最好, 吸附率高达 52.3%, 且在吸附 1h 时达到最大。通过与未改性芦苇杆吸附效果对比, H₂SO₄、NaOH 改性芦苇杆对甲醛的吸附效果极显著优于未改性芦苇杆。

关键词: NaOH 改性; H₂SO₄ 改性; 芦苇杆; 吸附; 甲醛

甲醛是室内装修材料的主要污染物之一, 长期接触较高毒性的甲醛会增加人们患癌症、致畸形等多种疾病的风险^[1]。因此, 已有大量研究者对吸附室内甲醛进行了研究^[1-3]。目前, 吸附室内甲醛常用的方法有物理法、催化法、氧化法、等离子体等^[2]。这些方法有利有弊, 弊处是操作步骤复杂, 费用高, 吸附效果一般等。因此, 寻找吸附甲醛的有效吸附材料显得尤为重要。

芦苇是一种水生禾本植物, 分布广泛, 用途也广泛^[4]。但仍有大量芦苇没有得到有效处理, 造成芦苇资源的浪费和环境的污染。而芦苇具有发达的微孔结构, 超大的比表面积, 丰富的官能团等吸附特征。许多研究学者利用芦苇这些优点进行了大量的吸附研究^[4,5], 但大多数都是以改性芦苇作为吸附剂, 研究其对水中重金属离子、水体富营养限制因子(磷等)的吸附性能, 对吸附甲醛的研究甚少。本文以芦苇杆为吸附剂, 研究 H₂SO₄ 浓度、NaOH 浓度等对吸附甲醛的影响, 为吸附甲醛提供数据参考, 同时实现变废为宝的目的。

1 实验部分

1.1 实验材料、试剂与仪器

材料: 芦苇杆(采集于河套学院小湖边); 主要试剂: NaOH (AR)、H₂SO₄ (AR)、36% 甲醛 (AR)、蒸馏水自制; 主要仪器: 甲醛测定仪 (BGFM-06)、粉碎机 (浙江屹立工贸有限公司)、循环水式多用真空泵 (上海力辰邦西仪器科技有限公司)、吸附甲醛装置 (自制)。

1.2 实验方法

将芦苇杆用蒸馏水清洗干净, 置于 80℃ 烘箱烘干至恒重, 粉碎过 60 目筛。取 50g 分别置于不同浓度 (0.2mol/L、0.4mol/L、0.6mol/L、0.8mol/L、1mol/L) NaOH 溶液中, 80℃ 水浴 2h; 另取 50g 分别置于不同浓度 (2mol/L、4mol/L、6mol/L、8mol/L、10mol/L) H₂SO₄ 溶液中, 常温浸泡 24h。最后用蒸馏水洗至中性, 过滤, 烘干, 装袋备用。

实验组: 将 3g 材料放入甲醛浓度为 2~2.5mg/m³ 的密闭箱中, 用甲醛测定仪每半小时测 1 次密闭箱中甲醛浓度, 共测 5 次, 每个处理重复 3 次^[3]。空白组: 在密闭箱不放入材料测定其内甲醛浓度, 方法同上。

2 结果与分析

2.1 NaOH 改性芦苇杆对甲醛吸附效果的影响

由图 1a 可知, 在相同吸附时间内, 0.8mol/L NaOH 改

性后的吸附率普遍高于其他 NaOH 浓度, 且在 0.5h 时吸附率达到最大, 约为 60.0%。在吸附时间 0.5~2h 内, 吸附率随时间的推移呈现降低趋势。这可能是在 NaOH 改性芦苇杆吸附甲醛初期, 对甲醛的吸附主要集中在芦苇杆表面和微孔隙内, 随着吸附量的增加, 甲醛分子堵塞了芦苇杆内部孔隙, 导致后期吸附量减少。

2.2 H₂SO₄ 改性芦苇杆对甲醛吸附效果的影响

由图 1b 可知, H₂SO₄ 改性芦苇杆的甲醛吸附率随着 H₂SO₄ 浓度 (2~10mol/L) 的增加而增大, 10mol/L H₂SO₄ 的吸附率最大, 可达 52.3%, 2mol/L H₂SO₄ 的吸附率最小, 为 33.2%。此外, 在吸附时间 0.5~1h 内, 吸附率上升, 在 1~2h 内, 吸附率缓慢降低, 其最佳吸附时间为 1h。这可能是因为高浓度 H₂SO₄ 改性芦苇杆时, 芦苇杆发生炭化, 改变了芦苇杆的孔隙结构, 增强了芦苇杆的亲水性和极性, 有利于其对甲醛极性分子的吸附。但随着改性时间的增加, 芦苇杆内的微孔结构发生破坏的同时又不断生成, 导致 H₂SO₄ 改性的吸附率有升有降。

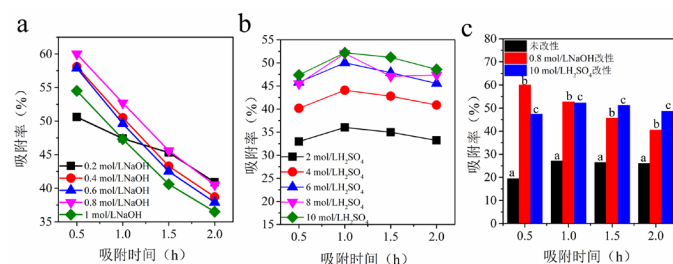


图 1 不同处理对甲醛吸附性能的影响

注: 不同小写字母代表在显著水平 $p < 0.05$ 水平上差异显著。

2.3 芦苇秸秆改性前后吸附效果对比

将 NaOH、H₂SO₄ 优化后的芦苇杆与未改性芦苇杆的吸附效果对比, 如图 1c 所知, 在一定时间内, NaOH、H₂SO₄ 改性芦苇杆的甲醛吸附率均极显著高于未改性芦苇杆 ($p < 0.001$)。

由 NaOH 与 H₂SO₄ 改性的甲醛吸附率对比可知, 不同吸附时间对甲醛吸附性能的影响差异均显著 ($p < 0.05$)。吸附时间较短时, NaOH 改性的吸附率显著高于 H₂SO₄ ($p < 0.05$); 吸附时间较长时, H₂SO₄ 改性的吸附率显著高于 NaOH ($p < 0.05$)。但整体来看, NaOH 改性的吸附率均高于 H₂SO₄。这可能是因为 NaOH 改性(下转第 217 页)

程中产生脱氢或硅氢加成产物的选择性。

Hartwig 课题组在 Rh 和 Ir 催化中也发现了类似的配体控制选择性的机制。2013 年,在其 [16b] 一项研究中, $[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{OH}]_2$ 作为前催化剂, 1,10-菲咯啉作为配体, 以降冰片烯为氢受体, 诱导末端烯烃的脱氢硅烷基化反应(图 3, 反应 3)。鉴于 Rh 物种在烯烃重排和转化过程中具有高度催化活性的特点, Huertos 和同事 [16a] 在烯烃与氢化硅烷基铑(III)配合物的硅氢加成反应中具有优势(图 4, 反应 2)。

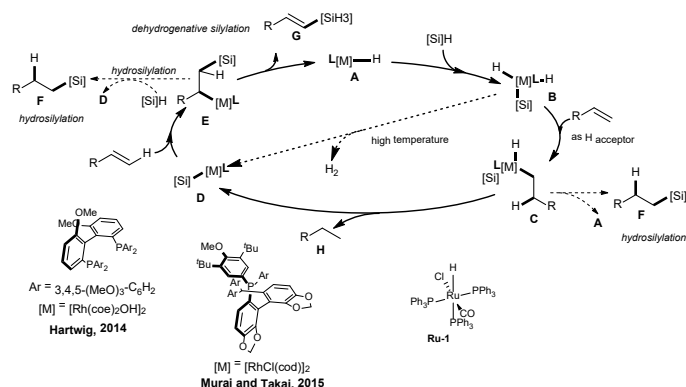


图 4 钌、铑、铱催化体系的机理假设

随着对于类似反应机理的更深入的研究, 包括对烯烃以外的底物的硅烷化的几项出色的研究成果, 揭示了配体的空间和电子效应对氢化或脱氢硅烷化倾向的重要影响。图 4 中简化了金属氢化物物种催化硅烷化反应的一般机理。在许多实验中, 可以观察到烯烃的氢硅化和脱氢硅化反应之间的竞争规律。而其中配体效应非常明显。不难发现, 整个催化循环中有两个环节可以促进氢硅加成反应过程: C-Si 还原消除代替 C-H 键还原性消除; 中间体 E 与硅烷基化物的 σ -H 键置换生成 F, 而非 β -H 消除, 从而得到脱氢硅氢加成产物 G。配体中较大的空间位阻基团可能会阻碍硅烷基和烷基的相互作用 [17d], 从而抑制了 F 的还原消除, 同时有利于金属硅基物种 D 的形成, 在硅基迁移途径的引导下, 可以生成产物 F 或 G。在某些情况下, B 也可以直接通过氢的还原消除而生成 D, 但通常需要在高

(上接第 215 页) 增加了芦苇秆上的碱性基团, 碱性基团与甲醛发生反应, 从而增强其对甲醛的吸附性能。

3 结论

不同 NaOH 浓度改性芦苇秆对甲醛的吸附率随吸附时间的增加而降低, 且 0.8mol/LNaOH 改性芦苇秆对甲醛的吸附效果最好, 吸附率可高达 60.0%。

H_2SO_4 改性芦苇秆的甲醛吸附率随其浓度的增加而增大, 且吸附 1h 时, 其甲醛吸附率最高, 可达 52.3%。

在一定吸附时间内, NaOH、 H_2SO_4 改性芦苇秆对甲醛的吸附率极显著高于未改性芦苇秆 ($p < 0.001$), 且 NaOH 改性的吸附率整体高于 H_2SO_4 改性。

参考文献:

[1] 杨亚宣, 余文婷, 罗明标. 松萝对空气中甲醛的吸附研究 [J]. 生物化工, 2018, 004(006):34-38.

温 (180℃) 下进行反应。另一方面, 缺电子的金属络合物往往可以促进 E 向 F 的转化, 而低价或富电子的过渡金属中心则可以促进 E 的 β -H 消除。

由此可见, 合适的配体来控制催化循环中各个环节在控速步骤中的反应倾向, 对于决定氢化或脱氢硅烷化选择性至关重要。此外, 烯烃和硅烷的比例也对氢化或脱氢硅烷化反应产生着显著的动力学影响。

4 总结

硅氢加成反应是形成有机硅化合物的有效方法, 是硅化学中最重要的反应之一。该工艺在工业上被广泛应用于生产硅烷偶联剂和有机硅聚合物, 如硅油、硅橡胶和硅树脂。烯烃的氢硅加成反应是制备以上产品的有效手段。

烯烃氢硅加成反应中, 铂催化剂的高成本促使人们坚持不懈地探索其替代催化体系。过渡金属催化的新成果为绿色化学在该领域的工业应用创造了条件。鉴于传统贵金属催化剂的高成本等缺点, 其他过渡金属独特的催化活性在该领域开启了新的途径, 并逐渐取得了丰硕的成果。

参考文献:

- [1] For synthetic application: (a) L. A. Paquette, Science, 1982, 217, 793; (b) H. F. Sore, W. R. J. D. Galloway and D. R. Spring, Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 1845; (c) Y. Nakao and T. Hiyama, Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 4893; (d) T. Komiyama, Y. Minami and T. Hiyama, ACS Catal., 2017, 7, 631; for allylsilanes in synthesis; (e) T. K. Sakar, Sci. Synth., 2002, 4, 837.
- [2] Silanes in biochemistry: M. B. Frampton, P. M. Zelisko, Silicon, 2009, 1, 147.
- [3] For silicon-based materials: (a) J. F. Hyde, Science, 1965, 147, 829; (b) S. B. Lin J. Appl. Polym. Sci., 1994, 54, 2135; (c) A. J. Holwell, Platinum Met. Rev., 2008, 52, 243; (d) C. Sanchez, P. Belleville, M. Popalld and L. Nicole, Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 696; (e) E. Pouget, J. Tonnar, P. Lucas, P. Lacroix-Desmazes, F. Ganachaud and B. Boutevin, Chem. Rev., 2010, 110, 1233; (f) S. A. Ponomarenko and S. Kirchmeyer, Adv. Polym. Sci., 2011, 235, 33.

- [2] 尹志芳, 严予苑. 柚子皮改性前后对甲醛吸附特性的研究 [J]. 湖南城市学院学报 (自然科学版), 2019, 28(04):70-74.
- [3] 陈莉, 徐国聪, 荆佩欣等. 改性芦苇叶渣净化空气中甲醛 [J]. 环境工程学报, 2015(06):413-418.
- [4] 揭诗琪, 乔丽媛, 李明明等. 改性生物质材料对 Cr(VI) 的吸附性能 [J]. 中国有色金属学报, 2015(5 期):1362-1369.
- [5] 郑宁捷, 唐登勇, 胡洁丽等. 混合改性芦苇生物炭对水中磷酸盐的吸附特性研究 [J]. 中国农村水利水电, 2018, No. 428(06):101-105+111.

作者简介:

吕韶利 (1990-), 女, 山西人, 硕士研究生, 助教, 研究方向: 化工。

基金项目: 河套学院自然科学青年研究项目

项目编号: HYZQ201946。