

杉木间伐材热降解处理制取吸油材料的研究*



黄 彪^{1,2}, 高尚愚¹

(1. 南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037;
2. 福建农林大学 材料工程学院, 福建 南平 353001)

HUANG B

摘 要: 以杉木间伐材为原料, 经蒸煮、纤维帚化疏解、热降解处理制备出植物纤维吸油材料。研究了吸油材料的吸油性能及其与热处理温度、抽出物的关系等问题。结果表明, 经过 350 °C 热处理试样的吸油量最大、吸水量最小, 吸油量与吸水量之比值最大, 高达 77.5, 是原料用蒸煮纤维的 10 倍以上, 显示出卓越的吸油性能。蒸煮纤维在 200~ 500 °C 热处理时, 试样的热水抽出物与 1% NaOH 抽出物含量随热降解温度升高而减少, 苯醇抽出物含量则在 200~ 250 °C 时减少, 300 °C 时增大, 400 °C 后急剧减少。研究表明, 纤维表面的亲油性物质对吸油能力有重要影响。制备过程中的热水、苯醇抽出物等的生成、分解、挥发对其选择性吸油能力影响较大, 亲油性物质在热降解过程中生成并附着于纤维表面使吸油材料的亲油性提高。

关键词: 杉木间伐材; 吸油材料; 热降解处理; 纤维

中图分类号: TQ351. 2

文献标识码: A

文章编号: 0253- 2417(2004) 01- 0069- 04

PREPARATION OF OIL-SORBING MATERIAL FROM INTERMEDIATE CUTTING WOOD OF CHINESE FIR BY THERMO-DEGRADATION

HUANG Biao^{1,2}, GAO Shang-yu¹

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;
2. College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Nanping 353001, China)

Abstract: Oil-sorbing material was prepared from intermediate cutting wood of Chinese fir by processes comprised of wood cooking, mechanical fibrillating and thermo-degradation. Relations between oil sorption properties of the product and temperature, extract content were studied. Water sorption of heat-treated fiber decreased when temperature increased. Oil-sorption (except at 350 °C) showed much the same pattern, but the selectivity for oil was increased. Hot water and 1% NaOH extracts decreased with increasing temperature. Ethanol-benzene extracts decreased at 200- 250 °C and then increased at 300 °C. Significant decreases of ethanol-benzene extracts occurred at 400 °C, which were caused by secondary decomposition and volatilization of these products. These results indicate that oil selectivity of the heat-treated wood fiber depends on the increased hydrophobicity of polysaccharides and decreased hydrophilic components. The adhesion of lipophilic pyrolyzate on the fiber surface greatly affects oil selectivity.

Key words: intermediate cutting wood of Chinese fir; oil sorbent; thermo-degradation; wood fiber

* 收稿日期: 2003- 09- 05

基金项目: 福建省教育厅赞助项目(JA01044)

作者简介: 黄 彪(1966-), 男, 福建古田人, 副教授, 南京林业大学在职博士生, 从事林产化工研究工作。

E-mail: bhuang@ public. fz. fj. cn

油类是人们重要的生活必需品,也是重要的能源和工业原料,特别是有工业血液之称的石油。随着经济发展,油类及其制品广泛地应用于国民经济的各领域和人们的日常生活中,然而其在开采、贮存、运输、加工和应用过程中的排放和泄漏对环境的污染也日趋严重。据统计,世界上每年至少有500~1 000万t油类通过各种途径进入水体^[1]。2002年11月13日希腊油轮“声望”号发生了原油大量泄漏事故,造成了一场严重的生态灾难,引起了国际社会的强烈反响。油类污染物已成为水体的主要污染物之一,它对环境生态和人体健康的危害已引起人们极大的关注,海洋溢油污染危害更引起国际社会的普遍重视。联合国和我国都已将海洋溢油污染治理列入“21世纪重大议程”。含油污水治理方法和技术也是当今环境工作者研究的热点问题。

吸附法是较常见的处理含油废水的方法。该法关键在于选择或制备合适的吸附材料。吸附法中常用的吸油树脂成本高,制备工艺复杂,吸油后回收处理相对困难,废弃后难于降解,处理不当有可能造成二次污染。传统的植物纤维吸油材料,其吸油作用主要通过纤维表面吸附,利用纤维间隙和管腔的毛细管作用对油进行吸附,这时纤维特性对其吸油性影响较大^[2]。因纤维素羟基多,有较大的亲水性,这样减弱了其吸油能力,同时也影响了其对油的保持能力,当在油水中长时间放置时,所吸着的油易被水所置换而流出。故而十分必要提高植物纤维材料的吸油性能,并尽可能降低其吸水量,即在保持较高的吸油性能的情况下,尽可能提高其吸油量与吸水量之比,亦即提高其选择性吸油性能。

本研究以杉木间伐材、山场剩余物为原料,开发出能有效改善水体油污染的“植物纤维吸油材料”,实验研究了试样的吸油性能,并对各类试样抽出物与吸油量和吸水量的关系进行了考察。

1 实验部分

1.1 蒸煮纤维的制备

以杉木间伐材为原料,切片后在蒸煮器中蒸煮5~10 min,温度控制在160~165℃,之后在精磨机中进行纤维帚化疏解,风干后得到蒸煮纤维。

1.2 纤维的热解

将上述蒸煮纤维放置于改装过的马福炉中进行热解处理,升温速度为3℃/min,到设定温度(200~500℃)后保温1 h,制成吸油材料试样。

1.3 吸油量的测定

在1 000 mL锥形瓶中加入500 mL蒸馏水,再加入25 mL柴油后,在振荡机上振荡5 min(120 r/min, 20℃),形成乳浊液。称取约1 g试样加入锥形瓶中,振荡10 min。振荡后过32目筛,静置2 min,沥去过剩的水与油后称量,由吸油前后试样质量之差计算出粗吸油量。接着将该试样移入100 mL量筒内,加入50 mL正己烷,轻微摇动后静置30 min,使试样中油水相分离,油相溶入正己烷中,水相下沉至量筒底部,读取水层体积,作为试样的吸水量。将粗吸油量减去吸水量,即得试样的吸油量。

1.4 抽出物含量测定

参照文献[3],对各试样的热水抽出物,1% NaOH抽出物,苯-乙醇(简称苯醇)抽出物进行测定。

1.5 元素测定

采用CHN元素分析仪(Vario. EL III elementar),分析试样量1.893~1.996 mg,分析压力为101.058 kPa,分析出C、H值以质量分数计,氧元素值则按下式计算: $w_O(\%) = 100 - (w_C + w_H + w_N)$

2 结果与讨论

2.1 热处理温度对吸油材料吸油及吸水性能的影响

杉木间伐材蒸煮纤维在不同热降解温度下所得试样的吸油实验结果如表1所示。从表1中可以清楚地看出,在实验温度范围内,经过350℃热处理试样的吸油量最大,吸水量最小,吸油量与吸水量之比最大,显示出卓越的吸油材料性能。特别是作为吸油材料重要质量指标的吸油量与吸水量之比,高达77.5,是原料用蒸煮纤维的10倍以上。除350℃以外,随热处理温度的升高,试样的吸油量与吸水量

都逐渐减少,但反映吸油材料性能的吸油量与吸水量之比值却逐渐升高,说明作为吸油材料的性能逐渐变好。从表 1 可知,随着热处理温度升高,吸油量与吸水量之比值逐步增大,并在 350 °C 时达到最大值,这说明纤维对油的选择性吸着性能逐步增大。

蒸煮纤维的主成分为纤维素,含有大量羟基,表面呈亲水性,故有较大吸水量,同时缘于纤维管腔的毛细管作用和纤维间空隙,使其亦具较强吸油能力。随着热处理温度升高,纤维开始热分解,纤维中的亲水性官能团减少,因此吸水量不断减少。另一方面,热解作用对吸油量的影响则比较复杂,可能与热解产物中亲油性官能团的含量等因素有关。

2.2 热处理温度对吸油材料得率及其元素组成的影响

不同热处理温度下的杉木间伐材纤维吸油材料的得率及其元素组成见表 2。从表 2 可知,随热处理温度升高,得率下降,300~500 °C 之间下降十分明显。试样中碳含量随温度升高而升高,而氧、氢含量则相反。在 300 °C 以上时,碳元素含量增加较快。

表 1 热处理纤维的吸油与吸水量

Table 1 Oil and water sorption of heat-treated wood fiber

热处理温度/°C treating temp.	吸着量/(g·g ⁻¹) sorption		吸油量与吸水量之比值 sorption ratio of oil and water
	油 oil	水 water	
蒸煮纤维 original fiber	15.2	2.1	7.2
200	14.6	1.2	12.2
250	13.1	0.6	21.8
300	12.6	0.5	25.2
350	15.5	0.2	77.5
400	11.2	0.4	28.0
450	10.6	0.3	35.3
500	10.2	0.2	51.6

表 2 热处理纤维的得率和 C、H、O 元素组成

Table 2 Elemental composition and yield of heat-treated wood fiber

热处理温度/°C treating temp.	得率/% yield	元素组成 elemental composition/%		
		C	H	O
蒸煮纤维 original fiber	100	51.3	6.4	42.0
200	96.6	52.3	6.2	41.1
250	87.8	53.7	5.7	40.4
300	62.8	58.6	4.9	36.0
350	47.3	70.2	3.9	25.6
400	42.2	72.3	3.8	23.5
450	40.1	76.5	3.5	19.6
500	30.3	79.8	2.9	17.1

木材热降解时,其主成分在 300 °C 左右发生热分解,纤维素在约 300 °C 时开始发生配糖键的断裂,生成 1,6-脱水-β-D-吡喃葡萄糖和其他热解产物^[4]。日本学者栗山旭研究表明^[5],木材在 310 °C 前后发生半纤维素、纤维素正位异构化及配糖基的解离和糖单体的聚合作用,结构向芳香族化方向发展,纤维自身的疏水性得以生成。同时由于碳表面被氧气、水蒸气等氧化剂氧化,或多或少地生成含氧官能团,这种表面状态的差异,形成了碳材料的界面化学性质的多样性^[6]。因此可以推测,在 300 °C 前后热处理,生成的热分解产物附着于蒸煮纤维的固态残留物上,对其亲水亲油性能产生了较大影响。

2.3 热处理温度对吸油材料抽出物的影响

不同热处理温度下的杉木间伐材吸油材料的抽出物含量见表 3。从表 3 可知,200~300 °C 之间试样的 1% NaOH 抽出物含量差异不大,这可能缘于木材主成分主要在 300 °C 左右开始热分解,故而在这温度段内,碱性化学成分变化不大。300~350 °C 时该值急剧减少,这主要由于这一温度段的半纤维素、纤维素逐步芳香族化造成。

对于苯醇抽出物,200 °C 时含量减少,而 250 °C、300 °C 时又有所增加,350 °C 以后又开始减少。这可能由于 200 °C 左右纤维本身所含有的低沸点成分受热挥发,故其苯醇抽出物含量降低,而 250~300 °C 这一温度段所生成的热分解产物增加,导

表 3 热处理纤维的抽出物含量

Table 3 Extracts from heat-treated wood fiber

温度/°C temp.	抽出物 extracts/%		
	苯-乙醇 ethanol+benzene	热水 hot-water	1% NaOH
原料纤维 original fiber	3.53	2.92	12.23
200	1.96	2.68	11.98
250	2.51	2.15	8.49
300	3.96	1.21	9.98
350	2.15	0.25	3.87
400	0.32	0.12	0.73
450	0.23	1.10	0.62
500	0.15	1.18	0.97

致其苯醇抽出物含量增加,然而温度达到 350 °C 后,所生成的热解产物又因为受热发生分解、挥发,致使

其苯醇抽出物含量再次下降。图1为试样苯醇抽出物含量与其吸油量的关系。由图可见,总体上来说,呈现出试样苯醇抽出物含量越高吸油量亦越大的趋势。另一方面,试样的热水抽出物含量越高,其吸水量亦呈现出越大的趋势(见图2)。因此可以说,经热处理后,试样的热水抽出物减少、苯醇抽出物增加,出现了亲油化现象。并逐步形成憎水性。特别是苯醇抽出物等亲油性热分解产物的生成并且附着在纤维表面,进一步增大了亲油性和选择性吸油能力。

合成的高性能吸油树脂是由亲油性单体构成的聚合物,其分子间具有三维交联的网状结构,内部有一定的微孔,通过分子内的亲油基链段和油分子的溶剂化作用,使树脂发生膨润。由于交联结构的存在,树脂不会溶于油中,而油品则包裹在网络结构中,从而达到吸油、储油的目的^[7]。对于天然纤维类的吸油材料来说,其吸油机理类似于合成的高吸油性树脂,其纤维间也形成三维交联网,内部有微孔,主要借助毛细管作用对油产生吸着作用,但由于其纤维表面主要是亲水基团,故其吸油、储油效果较合成的高吸油树脂弱^[2]。经过热处理后,纤维吸油的机理更接近于合成的高吸油树脂,即纤维间形成三维交联网,纤维内有许多微孔产生毛细管作用,并且表面附着有许多热分解而生成的亲油性基团。

经过热降解处理后,杉木间伐材蒸煮纤维对油的选择性吸着能力提高了,然而对于吸油量本身来说一般是温度高,吸油量低,但是在350℃时却有一最高值(见表1),故可推断在350℃时其表面附着了许多亲油性物质(见表3中苯醇抽出物),且其纤维间的三维交联网状结构最好。同时从表1可知,其吸油与吸水量之比最大,即其对油的选择性吸着能力最好,故相对其他试样来说,是较理想的吸油材料。当热解处理温度大于400℃时,由于温度较高,纤维表面的亲油性物质减少了,纤维的三维交联网结构与多孔性受到破坏,故而其吸油量下降。

3 结论

3.1 以杉木间伐材为原料,经蒸煮、纤维帚化疏解、热降解处理制备出植物纤维吸油材料,其纤维表面的亲油性物质对其吸油能力十分重要。制备过程中,试样的热水、苯醇抽出物等的生成、分解、挥发对其选择性吸油能力影响较大,亲油性物质在热解过程中生成并附着于纤维表面使吸油材料的亲油性提高。

3.2 蒸煮纤维在200~500℃热处理时,经过350℃热处理试样的吸油量最大、吸水量最小,吸油量与吸水量之比最大,说明纤维对油的选择性吸着性能好,显示出卓越的吸油材料性能。特别是作为吸油材料重要质量指标的吸油量与吸水量之比,高达77.5,是原料用蒸煮纤维的10倍以上。

3.3 当温度较高时(350℃以上),由于热分解作用纤维表面的亲油性物质减少,且蒸煮纤维的三维交联网结构及多孔性受到破坏,造成了其吸油量减少。

参考文献:

- [1] 陈国华. 水体油污染治理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 1-3.
- [2] 张相如. 吸附法处理含油废水和水面溢油的吸附剂研究进展[J]. 环境科学进展, 1997, 5(1): 77-81.
- [3] 陈佩蓉, 屈维均, 何福望. 制浆造纸实验[M]. 北京: 轻工业出版社, 1999. 30-35.
- [4] 黄律先. 木材热解工艺学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1996. 3-18.
- [5] 栗山旭. 木材炭化过程的研究[J]. 林場試験場研究報告, 1979, (304): 71-76.
- [6] 高尚愚. 活性炭的应用技术[M]. 南京: 东南大学出版社, 2002. 3-18.
- [7] 费晓峰, 张季爽. 高吸油树脂的研究进展[J]. 现代化工, 1998, 18(1): 13-15.

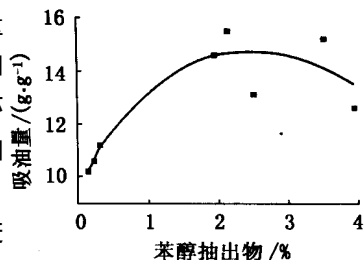


图1 试样的苯醇抽出物含量与吸油量的关系

Fig. 1 Effect of ethanol-benzene extracts content in sample on oil sorption

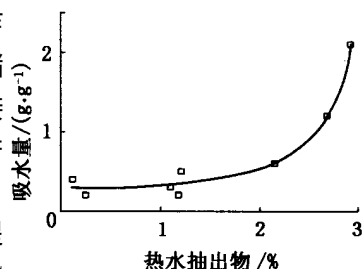


图2 试样的热水抽出物含量与吸水量的关系

Fig. 2 Effect of hot-water extracts content in sample on water sorption