

由木醋液制醋酸钙镁盐类环保型融雪剂研究

许英梅^{*1}, 张秋民², 姜慧明¹, 张树彪¹

(1.大连民族学院 生命科学院, 辽宁 大连 116600;
2.大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116012)

摘要: 利用生物质(麦秸杆、木屑等)气化、干馏过程中的废液——木醋液与白云石粉为原料,通过转化、脱色、蒸发结晶等过程,制备出白色低成本的醋酸钙镁盐(CMA)类环保型融雪剂。同时用分光光度法研究了用活性炭进行吸附脱色的工艺条件,其最佳脱色条件为温度 30~35℃,时间 40~60 min,实际生产中吸附剂活性炭用量为每 mL 木醋液转化液 0.07~0.1 g。经系统研究,提出了如下工艺路线:将废液转化为醋酸钙镁盐—滤液用活性炭脱色—浓缩或结晶。实验表明,由木醋液制 CMA 类环保型融雪剂的方法,不仅可为道路除冰雪提供一种低成本的生产路线并根除氯害,同时可为这类生物质废液的治理提供一个变废为宝的新途径,对生物质资源的有效利用有重要意义。

关键词: 木醋液; 环保型融雪剂; 吸附脱色
中图分类号: X784 **文献标识码:** A

0 引言

生物质废料(麦秸杆、木屑等)干馏热解制燃料气过程中,产生大量的废液,俗称木醋液。它的颜色较深(黑褐色),其醋酸含量可达 6%~12%,另外还含有少量的丙酸(约 0.6%)、甲酸、苯酚、焦油等^[1~4]。由于生物质能消耗不会导致 CO₂ 排放净增加,又是可再生能源,联合国粮农组织认为,生物质能有可能成为未来可持续发展能源系统的主要能源。这表明木醋液废水将是一种很有发展前景的低成本醋酸来源^[5~7]。而我国目前是将其作为回收废料直接出售给国外(或国内),并没有充分利用它的价值。环保醋酸钙镁盐(CMA)是国际公认的绿色化学品,对钢铁桥梁的腐蚀性很小,可延长桥梁、道路的使用寿命,对花草树木也无危害,而且具有更低的融雪极限温度^[8~10]。本文首次提出利用生物质能源废液木醋液作为低成本的醋酸来源制取 CMA 类环保型融雪剂,并系统研究其制备的工艺方法。

1 实验部分

1.1 CMA 融雪剂的制备

取定量已知酸含量的木醋液,分别加入过量

5% (摩尔) 的氧化钙和氧化镁粉末 (或直接加入白云石粉), 搅拌混匀, 在室温下反应 30~50 min (pH=8.5 左右); 过滤除去不溶物, 得到黑色或者深褐色的滤液 (木醋液转化液); 按照每 mL 木醋液转化液 0.07~0.22 g 活性炭的比例加定量活性炭粉 (HG3-1290-80), 在 30~35℃ 的恒温水浴振荡器中脱色 40~60 min, 过滤得到无色 (或淡黄色) 滤液, 将滤液蒸发结晶 (或浓浆喷雾干燥) 分别得到以醋酸钙 (镁) 盐为主的低碳混合羧酸钙 (镁) 盐, 将镁盐与钙盐按比例混合, 即得到固体 CMA 融雪剂 (由白云石粉直接得到混合物 CMA)。将滤液蒸发浓缩至固含量为 30% 左右时, 即得到相应的液体 CMA 融雪剂。

1.2 脱色工艺实验

使用恒温水浴振荡器 (SHZ-82) 进行脱色实验, 用分光光度法分别测定将木醋液直接脱色后的吸光度值和将木醋液转化液 (用氧化钙和氧化镁将木醋液转化为醋酸钙镁盐) 脱色后的吸光度值, 确定脱色方法。在不同条件下 (温度、时间、活性炭用量) 脱色, 测定吸光度值, 优化脱色工艺。

1.3 分析方法

木醋液中酸的浓度测定采用酸度计法, 使用

PHS-2C型酸度计. 融雪剂中醋酸钙镁盐的结构分析和产品验证采用红外光谱仪 (Avatar 370) 和 X 射线衍射仪 (D/Max 2400) 进行分析.

2 结果与讨论

2.1 醋酸钙 (镁) 盐的结构分析与产品性能

将制得的固体融雪剂产物,分别进行红外光谱分析和 X 射线衍射光谱分析,并结合化学方法证明了产物中醋酸钙镁盐 (CMA) 的存在. 以钙盐为例,对应的光谱如图 1 2 所示. 图 1 中, 1 600. 3 cm⁻¹ 处的强吸收峰和 1 417. 2 cm⁻¹ 处的中强吸收峰表征了产物中羧酸盐的存在. 图 2 中,醋酸钙的典型衍射谱线表征了产物中醋酸钙的结构特征,另外还含有少量的丙酸钙,是由于木醋液中含有 0. 65% 左右的丙酸. 以上结果表明,以木醋液为原料,用本文的工艺方法制得的融雪剂是以醋酸钙 (镁) 盐为主要成分的低碳混合羧酸钙镁盐. 分别在可调温冰柜和冬季雪地上进行了融雪性能实验,结果表明了其优异的融雪性能,与雪的最低共熔点可达 - 34 ℃.

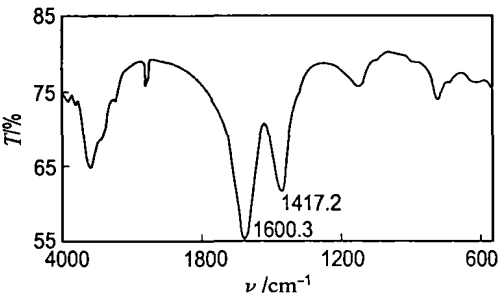


图 1 产物红外光谱图
Fig. 1 IR spectrum of product

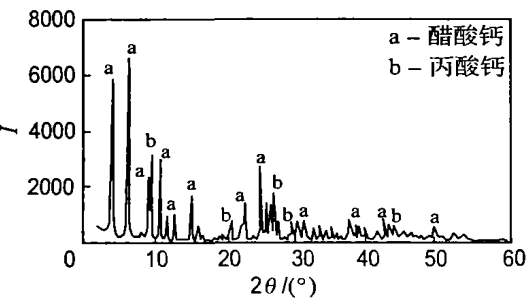


图 2 产物 X 射线衍射谱
Fig. 2 X-ray diffraction chart of product

2.2 不同脱色工艺对脱色效果的影响

本文所用木醋液主要是由废木屑、槐树枝、麦秸秆等废植物干馏所得,其化学组成如下: 乙酸 (10. 51%) 、 甲醇 (5. 0%) 、 丙酸 (0. 65%) 、 甲酸

(0. 3%) 、 丙酮 (0. 85%) 、 甲醛 (0. 45%) 、 糠醛 (0. 40%) 、 苯酚 (0. 9%) 等. 其中可被利用的主要是含量较大的乙酸,另外苯酚是导致木醋液颜色较深的原因. 苯酚在空气中因被氧化很快变成粉红色,逐渐会变为深棕色 (共轭体系的醌式结构,或部分聚合形成焦油).

活性炭 (HG3-1290-80) 具有非极性表面,为疏水性和亲有机物的吸附剂,比表面积可达 1 500 m² /g. 活性炭吸附溶质的量与溶质在溶剂中的溶解度有关,溶解度越小,越易被活性炭吸附,有机物在水中的溶解度随分子链增加而减小,而吸附容量是随相对分子质量增加而增加. 活性炭作为非极性吸附剂,可以在极性溶液中吸附非极性或极性小的溶质. 活性炭处理废水时,对芳香族化合物的吸附效果较脂肪族化合物好;在同系统中,活性炭吸附大分子有机物较小分子有机物好.

直接将木醋液用活性炭在不同条件下进行脱色,脱色效果不明显,而且脱色后的木醋液颜色易变深,吸光度值如表 1 所示 (表中数据为脱色液稀释 4 倍后的吸光度值). 而先将木醋液转化为醋酸钙镁盐 (CMA),过滤后得到木醋液转化液后,再进行脱色,相同条件下得到较理想的脱色效果,而且在室温下脱色也较容易,脱色后的溶液颜色较稳定,吸光度值如表 2 所示 (表中数据为脱色液稀释 4 倍后的吸光度值). 这是因为直接脱色时,木醋液中溶解度较小的聚合物类大分子优先占据了活性炭的内孔,影响了吸附能力,溶液中剩余的未被吸附的苯酚放置后容易被氧化而变色. 木醋液转化为醋酸钙镁盐后的过滤液中由于离子效应大大降低了大分子的溶解度,滤液中的大分子很少,保证了活性炭的吸附能力.

表 1 50 mL 木醋液在不同条件下脱色吸光度值
Tab. 1 Absorbance of pyroigneous liquid (50 mL) under different conditions

m / g	t / ℃			
	25	30	35	40
3. 0	0. 870	0. 800	0. 782	0. 790
3. 5	0. 800	0. 700	0. 680	0. 690
4. 0	0. 750	0. 700	0. 650	0. 680

注: m 代表活性炭的用量

由表 2 中木醋液转化液在不同条件下的脱色吸光度值可以看出,将 50 mL 木醋液转化液进行脱色,随着活性炭用量的增加,吸光度值不断减小,使用 3. 5 g (35 ℃) (4. 0 g (30 ℃)) 活性炭脱色 40 ~ 60 min 即可得到较好的脱色效果 (脱色

液基本无色或淡黄色)。即最佳脱色条件为吸附剂活性炭用量为每 mL木醋液转化液 0.07~ 0.1 g,脱色温度 30~ 35℃,脱色时间 40~ 60 min.

表 2 50 mL木醋液转化液在不同条件下的脱色吸光度值

Tab.2 Absorbance of pyroligneous conversion liquid (50 mL) under different conditions

<i>m</i> /g	<i>t</i> /℃			
	25	30	35	40
3.0	0.685	0.385	0.288	0.410
3.5	0.370	0.155	0.054	0.098
4.0	0.128	0.041	0.030	0.068

3 结 语

本文首次利用生物质废料(麦秸秆、木屑等)干馏热解制燃料气过程中产生的醋酸废液——黑色的木醋液作为低成本的醋酸来源,制得了近乎白色的低成本 CMA类环保型融雪剂,方法简单可行.经系统研究,提出了先转化后脱色的工艺路线.由生物质废液制 CMA类环保型融雪剂,可为道路除冰雪提供一种低成本的环保型融雪剂,对生物质资源的有效利用有重要意义.

Preparation of environment friendly calcium-magnesium acetate deicers from pyroligneous liquid

XU Ying mei^{* 1}, ZHANG Qiu-min², JIANG Hui-ming¹, ZHANG Shu-biao¹

(1.College of Life Sci., Dalian Nationalities Univ., Dalian 116600, China;
2 School of Chem. Eng., Dalian Univ. of Technol., Dalian 116012, China)

Abstract White low-cost environment friendly calcium-magnesium acetate (CMA) deicers were prepared from dolomite and pyroligneous liquid which was gasified and pyrolyzed from the biologic wastes as wheat stalk, wood scraps, etc. by means of conversion, decolorization, evaporation and crystallization. The adsorption and decolorization processes of pyroligneous liquid by active carbon were studied by means of spectrophotometric method. The optimal decolorization conditions were as follows temperature is 30-35℃, time is 40-60 min. In practice, the quantity of active carbon was 0.07-0.1 g/mL (pyroligneous conversion liquid). After systematic studies, the technological routes were put forward which were described as follows conversion of biologic wastes into calcium-magnesium acetate— decolorization of mother liquor by active carbon— concentration or crystallization. The results show that CMA deicers made from pyroligneous liquid can provide a low-cost environment friendly deicer to remove snow from roads and eliminate the harm of chlorine. Meanwhile, it provides a new way of treatment of such biologic wastes and has great significance in the effective utilization of biologic resources.

Key words pyroligneous liquid; environment friendly deicers; adsorptive decolorization

参考文献:

[1] 王成稿. 除去基础木醋液所含有害成分的方法: 韩国公开特许公报, 特 2000-0001074[P]. 2000-01-15
[2] 吴哲洙, 王思宏, 崔香兰, 等. 木醋液精制方法的探讨 [J]. 延边大学学报 (自然科学版), 2003, 29(3): 203-207
[3] OTSUKA Y, KANETAKE A. Antifungal wood vinegar JP11050061 [P]. 1999-02-23
[4] KANETAKE T, KANETAKE A. Removal of phenol from pyroligneous acid JP10088145 [P]. 1998-04-07
[5] 袁振宏, 吴创之, 马隆龙, 等. 生物质能利用原理与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005
[6] 李惠萍. 世界各国重视开发和利用生物质能 [J]. 能源技术, 1997, 4 59-60
[7] 王革华. 我国生物质能利用技术展望 [J]. 农业工程学报, 1999, 4 21-22
[8] SANTAGATA M C, COLLEPARDI M. The effect of CMA deicers on concrete properties [J]. Cement and Concr Res, 2000, 30(9): 1389-1394
[9] BENSTED J. Chemical effects on cement mortar of calcium magnesium acetate as a deicing agent [J]. Cement and Concr Res, 1996, 26(4): 637-639
[10] 秦 炜, 赵音延, 戴猷元. 醋酸钙镁盐的应用及开发 [J]. 现代化工, 2000, 20(9): 61-63