

氧化钙协同臭氧降解脱色木醋液转化液的研究

宋朝霞¹, 李宇慧¹, 李灵毓¹, 李明¹, 唐觉敏¹, 许英梅^{1,2*}

(1.大连民族大学生命科学学院, 辽宁 大连 116600;

2.生物技术与资源利用教育部重点实验室, 辽宁 大连 116600)

摘要:以氧化钙为碱催化剂,对木醋液转化液(以醋酸钙为主的溶液)进行催化臭氧氧化降解脱色。考察了反应时间、氧化钙质量对木醋液转化液降解脱色效果的影响以及催化降解过程中木醋液转化液 pH 的变化情况,明确了降解脱色完成后残余固体的性质。结果表明,随着氧化钙质量的增加,降解脱色效果显著提高,其中木醋液转化液中加入 4 g/L 氧化钙效果最佳;臭氧氧化降解是一个不断酸化的过程,氧化钙提供了碱性溶液环境,促使羟基自由基的产生,加快分解大分子有机物生成小分子有机酸类物质;降解脱色完成后木醋液转化液中的残余固体为二水合草酸钙。

关键词:氧化钙;催化臭氧氧化;降解;木醋液

中图分类号:O641.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)06-0118-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.06.025

Degradation of wood vinegar conversion solution by calcium oxide combined with ozone for decolorization

SONG Zhao-xia¹, LI Yu-hui¹, LI Ling-yu¹, LI Ming¹, TANG Jue-min¹, XU Ying-mei^{1,2*}

(1.School of Life Science, Dalian Minzu University, Dalian 116600, China;

2.Key Laboratory of Biotechnology and Bio-resources Utilization, the Ministry of Education, Dalian 116600, China)

Abstract: Calcium oxide as a base catalyst is used for catalytic ozonation degradation and decolorization of wood vinegar conversion solution (calcium acetate-based solution). Effects of reaction time and calcium oxide dosage on the degradation of wood vinegar conversion solution are investigated. In addition, both the change of pH value of wood vinegar conversion solution and the nature of residual solid products are studied. Results show that the increase of calcium oxide content results in improvement of degradation reaction. The optimum dosage of calcium oxide is determined to be 4 g·L⁻¹. Ozonation degradation is proven to be a process of continuous acidification. Calcium oxide as a typical alkaline can promote the generation of hydroxyl radicals in the process of catalytic reaction. As a result, the degradation of macromolecular organic compound is enhanced to form small molecular organic acids. It is indicated that the residual solid in wood vinegar conversion solution after degradation is composed of calcium oxalate dihydrate.

Key words: calcium oxide; catalytic ozonation; degradation; wood vinegar

木醋液是生物质热解烟气自然冷却液化得到的深褐色至茶褐色的酸性液体。其主要成分是水,同时还含有醇类、酚类、醛类、酮类、酯类、酸类等有机质成分,其中醋酸占 10% 左右。因成分复杂、难以处理以及对环境构成较大威胁,一直是生物质热解气化技术发展的瓶颈。实际上木醋液是一种宝贵的生物质资源,具有广泛的用途和发展前景^[1-4]。许英梅等^[2,5]利用廉价的木醋液代替冰醋酸,与白云石粉反应,通过转化、脱色、蒸发、结晶得到接近白色的醋酸钙镁盐环保型融雪剂,与传统氯盐融雪剂相比,该融雪剂具有腐蚀性低、冰共熔点低、可生物降

解等优点。因不含氯、钠等对土壤和环境有毒有害物质,避免了长期使用融雪剂造成土壤板结、盐碱化等潜在危害。由于木醋液中存在复杂的多环有机物、酚类等芳香族有机物在空气中会被氧化逐渐变为深棕色,影响到融雪剂的制备、推广和工业化应用,因此脱色是制备环保融雪剂工艺的关键和难点。通过膜过滤、活性炭吸附等方法对木醋液原液进行脱色^[2,6],但此类方法存在成本高、效率低等问题。臭氧氧化法作为一种高级氧化技术能使多环芳烃、杂环化合物和长链分子部分断裂,使大分子物质变成小分子物质。乙酸是臭氧氧化降解有机物的产物

收稿日期:2019-08-07;修回日期:2020-04-09

基金项目:教育部留学回国人员科研启动基金(2013693);大学生创新创业训练计划资助项目(201812026206,201912026292);大连市科技创新基金(2019J12SN70)

作者简介:宋朝霞(1970-),女,博士,副教授,研究方向为与能源和环境相关的多相催化,szx@dlnu.edu.cn;许英梅(1964-),女,硕士,教授,研究方向为生物质能源利用,通讯联系人,xym@dlnu.edu.cn。

之一,而且乙酸的氧化反应活性相对较低。臭氧化处理工艺不需要高能量的输入,对溶液色度等特性依赖性较低,反应条件温和^[7-10]。臭氧在碱性催化剂条件下可形成反应速率高、氧化性更强的羟基自由基,其氧化速率远大于酸性或者中性条件下的氧化速率^[11-13]。笔者研究了碱性氧化钙协同臭氧降解脱色木醋液转化液,加快木醋液转化液中酚类等大分子有机物转化为小分子有机酸类物质,提高臭氧利用效率,缩短脱色反应时间,以实现快速脱色的目的。此研究不仅可应用于制备醋酸盐环保型融雪剂,还可以应用于木醋液制醋酸钙补钙剂,烟气治理的脱硫脱硝剂等。

1 材料与试剂

1.1 材料

木醋液(苹果木),唐山生产。

1.2 仪器及试剂

JET-CFG型杰特臭氧发生器,大连杰特环保科技有限公司生产;PHS3-B型pH计,上海精密科学仪器有限公司生产;UV-2700型紫-外可见分光光度计,日本岛津公司生产;QP2010 Plus型气相色谱-质谱联用仪,日本岛津公司生产;XRD-6000型X射线粉末衍射仪,日本岛津公司生产;IRAffinity-1型傅里叶变换红外光谱仪,日本岛津公司生产;STA7300型热重差热分析仪,日本日立公司生产。

氧化钙(AR)、无水氯化钙(AR)、无水乙醚(AR)、甲醇(HPLC),天津市科密欧化学试剂有限公司生产。

2 实验方法

2.1 催化臭氧降解脱色实验

首先向木醋液原液中加入适量氧化钙,室温下搅拌反应30 min,使其pH为7.5,过滤去除不溶物,得到深褐色以醋酸钙为主的木醋液转化液。作为一个典型催化臭氧降解脱色实验,向250 mL木醋液转化液中再加1 g氧化钙(催化剂量相当于4 g/L)进行搅拌,并测定其pH。由臭氧发生器产生O₃/O₂混合气流(O₃质量浓度为90 mg/L)通过反应器底部的多孔玻璃膜连续鼓泡到木醋液转化液中,流速为200 mL/min,尾气通入吸收装置。在给定反应时间测定该时刻的pH,并采样5 mL进行离心分离,取上层清液稀释,用紫外-可见分光光度计进行200~600 nm区间分析。

降解脱色效率的定量分析使用简单的紫外-可见分光光度法,由吸光度的变化率来表示降解脱色程度:

$$S = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中:S为降解率;A₀为降解反应前木醋液转化液吸光度;A为降解反应过程中木醋液转化液吸光度。

2.2 木醋液转化液及转化脱色液有机相的萃取和分析

取木醋液转化液或转化脱色液5 mL,称量后倒入分液漏斗中,并加入10 mL无水乙醚分3次进行萃取(用量分别为5、3、2 mL)。萃取后合并乙醚相(上层液体),并加入一定量的无水氯化钙干燥10 min。用甲醇稀释10倍进行气相色谱-质谱(GC-MS)分析。气相色谱条件:DB-5MS毛细管色谱柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm;进样口温度为280℃,载气为氦气,程序升温50~280℃(保持25 min),检测器FID。质谱条件:电子轰击电离(EI)源,电子能量为70 eV,加速电压为0.9 kV,离子源温度为230℃,扫描范围10~350 m/z。质谱标准库为NIST库。

2.3 残余固体表征

催化臭氧降解脱色完成后,对反应器内的剩余悬浊液进行抽滤,将滤出的残余固体洗涤干燥,进行XRD、FT-IR、TG-DTA分析。

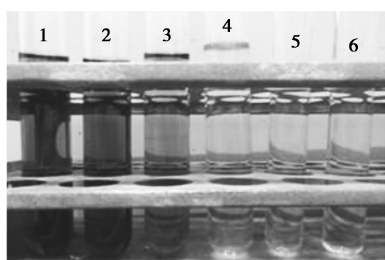
3 结果与分析

3.1 氧化钙-臭氧降解脱色木醋液转化液

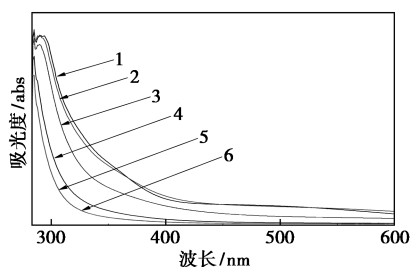
3.1.1 反应时间对降解脱色效果的影响

木醋液转化液中加入1 g(4 g/L)氧化钙,在催化臭氧脱色降解反应过程中,时间对木醋液转化液的降解效果如图1(a)所示。由图1(a)中可以看出,30 min后,木醋液转化液颜色明显变淡,120 min后几乎变成无色。加入1 g(4 g/L)氧化钙的木醋液转化液在催化臭氧脱色降解过程中各时间紫外-可见扫描全图如图1(b)所示。通常简单苯环的芳香族化合物的主要吸收波长在250~260 nm,多环芳烃吸收波长向紫外区长波方向偏移^[14]。由于在碱性介质中苯酚类能形成苯酚类阴离子,其最大吸收波长从270 nm红移至290 nm。在反应前10 min内,因为酚类物质首先氧化为共轭结构的醌类,颜色加深,在可见光范围内吸光度值也有所增加。但是随着臭氧的不断通入,在整个扫描区间吸光度值都明显下降。从图1(b)中可以看出,反应120 min以

内木醋液吸光度随时间的增加下降明显,120 min 后吸光度值不再变化。



(a) 木醋液转化液催化臭氧氧化脱色过程中的颜色变化

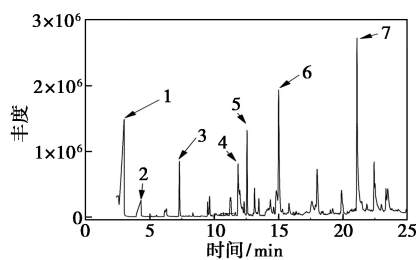


(b) 紫外-可见光谱扫描图

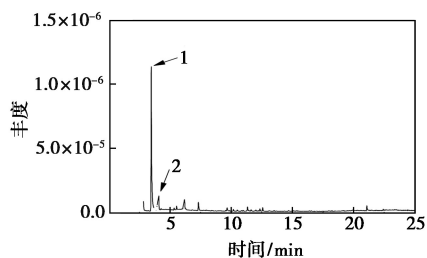
1—未经臭氧处理的木醋液转化液;2~6 分别为氧化钙-臭氧处理 10、30、60、120 min 和 180 min 后的木醋液转化液

图 1 木醋液转化液催化臭氧氧化脱色过程中的颜色变化和紫外-可见光谱扫描图

分别对脱色前的木醋液转化液和催化臭氧氧化降解 60 min 后的转化脱色液进行乙醚萃取,并对有机相进行 GC-MS 分析,结果如图 2 所示。木醋液转



(a) 脱色前



(b) 脱色 60 min 后

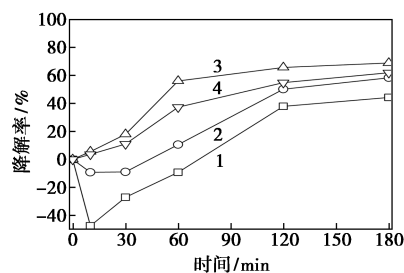
1—乙酸;2—丙酸;3—2-环戊烯酮;4—苯酚;5—2-甲基苯酚;6—2-羟基-3-甲基-2-环戊烯酮;7—2,6-二甲氧基苯酚

图 2 木醋液转化液脱色前和脱色 60 min 后的 TIC 总离子流图

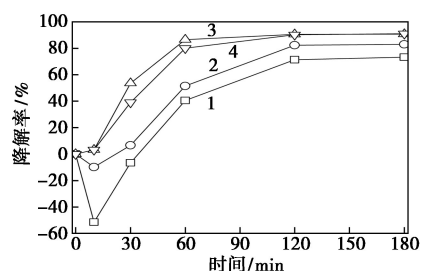
化液中的醋酸根离子大部分进入水相,而酚类等有机成分被萃取至有机相中。由图 2(b)中可以看出,氧化钙-臭氧脱色 60 min 后木醋液转化液中有机成分的种类明显减少,如苯酚、2-甲基苯酚、2-羟基-3-甲基-2-环戊烯酮和 2,6-二甲氧基苯酚等大分子物质几乎消失。臭氧氧化降解脱色的机理是臭氧及其产生的活泼自由基 $\text{OH}\cdot$ 使有机共轭体系中发色基团的不饱和键(芳香基或共轭双键)断裂生成了低分子质量有机物,进一步被氧化成乙酸、丙酸等小分子酸类。由于颜色较深的大的共轭体系被破坏,从而使得木醋液转化液的色度显著降低。

3.1.2 氧化钙质量的影响

在室温下,取 250 mL 木醋液转化液,考察分别加入 0、0.5、1 g 和 2 g 氧化钙(分别相当于 0、2、4 g/L 和 8 g/L)对降解脱色效果的影响。分别选取 290 nm 和 500 nm 处的吸光度值来计算降解效率,比较不同氧化钙投加量的降解效果,结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,在降解反应进行 10 min 内,S 值出现负值,这是因为酚类物质初步氧化为共轭结构的醌类,颜色加深导致。随着臭氧的不断通入,S 值迅速上升,在 120 min 后趋于稳定。投加氧化钙的降解效果明显,而且随着氧化钙投加量的增加降解效率增加,其中加入 1 g 氧化钙的降解效果最佳,加入 2 g 氧化钙的降解效率不再增加而且略有下降。通常臭氧能够在碱性条件下形成强氧化性的羟基自



(a) 290 nm



(b) 500 nm

1—0 g;2—0.5 g;3—1.0 g;4—2.0 g

图 3 氧化钙质量对降解效果的影响

由基。氧化钙溶解于木醋液提供了碱性溶液环境,有利于羟基自由基的产生,加快分解大分子有机物的速率。氧化钙的用量在一定范围内的增加,使得溶液中碱性增加,生成更多氧化性更强的羟基自由基。然而氧化钙投加量过多,降解效率不再增强反而略有降低,这是因其阻碍了臭氧从气相向液相传质并受限于臭氧的流速。

3.1.3 降解脱色过程中 pH 的变化

降解脱色过程中木醋液转化液 pH 的变化曲线如图 4 所示。木醋液转化的初始 pH 为 7.5,当分别加入 0.5、1.0 g 和 2.0 g (分别相当于 2、4 g/L 和 8 g/L) 氧化钙时, pH 分别为 9.0、9.5 和 10.5,木醋液转化液初始 pH 随氧化钙用量的增加而升高,这是因为氧化钙溶解于木醋液转化液中生成碱性溶液。木醋液转化液 pH 随降解脱色反应时间的延长呈下降趋势。反应 60 min 内,木醋液转化液 pH 迅速下降;60 min 以后 pH 下降趋于平缓。在木醋液转化液中加入氧化钙,形成含有氢氧化钙的木醋液转化液溶液,产生的 OH^- 可以促使臭氧生成氧化性更强的 $\text{OH}\cdot$ 自由基,优先使有机共轭体系中发色基团的不饱和键(芳香基或共轭双键)断裂生成小分子有机酸,从而导致在反应初始阶段溶液的 pH 迅速下降,所以催化臭氧化是一个不断酸化的过程。而在降解脱色 60 min 后,溶液 pH 变化放缓仍然偏向酸性,表明溶液中的小分子酸的进一步降解受到抑制,有利于有用的醋酸根不受损失。

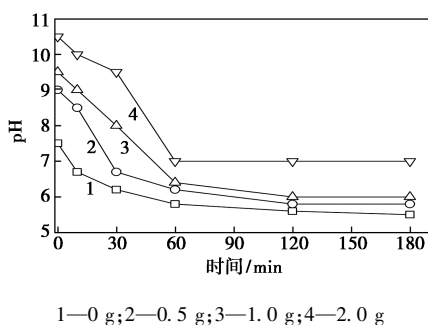


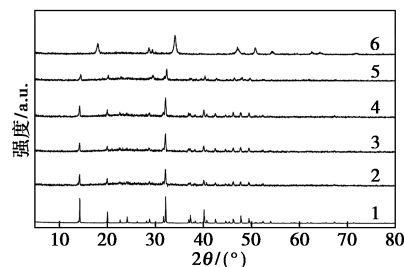
图 4 降解脱色过程中木醋液转化液 pH 的变化曲线

3.2 降解脱色完成后固体产物的分析

3.2.1 XRD 分析

氧化钙、草酸钙以及分别加入 0、0.5、1.0 g 和 2.0 g 氧化钙降解脱色完成后残余固体产物的 XRD 图谱如图 5 所示。由图 5 中可以看出,氧化钙在 2θ 为 18.1、29.5、34.2、47.2、50.9、54.4° 处出现主要衍射峰,草酸钙在 2θ 为 14.3、20.2、32.3、38.3、40.2、

47.9° 处出现主要衍射峰。所有残余固体粉末的 XRD 衍射峰基本相同,且与草酸钙的 XRD 衍射峰吻合,而与氧化钙粉末 XRD 衍射峰不同。由此可知降解脱色后的残留固体产物都是草酸钙,表明氧化钙逐渐溶解生成钙离子与降解脱色过程中生成的草酸根离子形成难溶的草酸钙沉淀物。

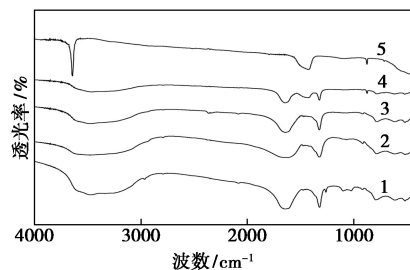


1—草酸钙;2—0 g 氧化钙;3—0.5 g 氧化钙;
4—1.0 g 氧化钙;5—2 g 氧化钙;6—氧化钙

图 5 氧化钙及残余固体产物的 XRD 图谱

3.2.2 红外吸收光谱

氧化钙及分别加入 0、0.5、1.0 g 和 2.0 g 氧化钙脱色完成后的残余固体粉末红外吸收光谱如图 6 所示。由图 6 中可以看出,氧化钙在 876、1 427 cm^{-1} 和 3 643 cm^{-1} 附近出现尖锐的吸收峰。干燥后的残余固体粉末在 3 475 cm^{-1} 和 1 645 cm^{-1} 附近出现宽峰,1 323 cm^{-1} 和 517 cm^{-1} 附近出现尖锐吸收峰。从红外吸收光谱比较可知,残余固体粉末与氧化钙粉末成分不同。羧基在 1 615~1 540 cm^{-1} 处为反对称伸缩振动峰,在 1 440~1 300 cm^{-1} 处为对称伸缩振动峰,金属离子与羧基配位后,特征峰会发生位移^[15]。1 645、1 323 cm^{-1} 处出现的 2 个特征吸收峰表征了残留产物中羧基的存在。在 517 cm^{-1} 处的吸收峰为 O—C—O 的平面弯曲振动,1 323 cm^{-1} 处的吸收峰为金属—羧基的伸缩振动,这是草酸钙的红外吸收特征。3 475 cm^{-1} 处的宽峰是配位水的对称和非对称伸缩振动峰,配位的水分子在 1 645 cm^{-1} 处产生弯曲振动,因此推测残余固体粉末草酸钙含有结晶水。



1—0 g;2—0.5 g;3—1.0 g;4—2.0 g;5—氧化钙

图 6 氧化钙及残余固体产物的红外吸收光谱

3.2.3 TG-DTA 图谱

降解脱色完成后残留物干燥后的 TG-DTA 图谱如图 7 所示。由图 7 中可以看出,有 3 个非常明显的失重阶段:第 1 阶段失重为 29.4%;第 2 阶段失重 23.5%;第 3 阶段失重 35.8%,总失重率为 88.2%。第 1 阶段表明结晶水的失去,由失重比率可以推测此草酸钙含有二结晶水;第 2 阶段表明 CaC_2O_4 分解为 CaCO_3 ;第 3 阶段表明 CaCO_3 分解为 CaO 。因此降解脱色完成后的残留草酸钙固体可通过焙烧得到氧化钙,进一步作为原料或者催化剂循环使用。

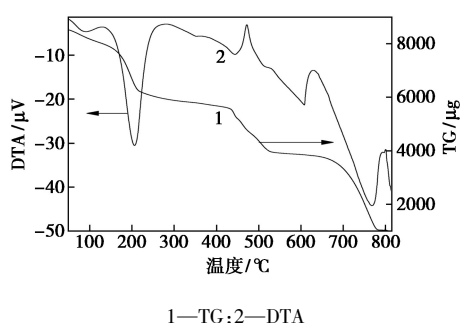


图 7 残余固体产物的 TG-DTA 图谱

4 结论

(1) 氧化钙既是木醋液转化液(以醋酸钙为主的溶液)的原料,又可作为碱催化剂对木醋液转化液进行催化臭氧化降解脱色。随着氧化钙量的增加,降解脱色效率显著提高,其中加入 1 g(相当于 4 g/L)氧化钙效果最佳。

(2) 臭氧化降解是一个不断酸化的过程,氧化钙提供了碱性溶液环境,有利于羟基自由基的产生,加快降解大分子有机物为小分子有机酸,缩短脱色时间,节能高效。

(3) 木醋液转化液进行催化臭氧化降解脱色过程中,氧化钙逐渐溶解于木醋液转化液,无二次污染。部分钙离子与草酸根离子形成二水合草酸钙沉

淀可回收,通过洗涤、干燥、焙烧又生成氧化钙,再循环重复利用,综合利用率高。

参考文献

- [1] Kanetake T, Kanetake A. Removal of phenol from pyrolygneous acid; JP10088145[P].1998-04-07.
- [2] 许英梅,张秋民.木醋液利用技术[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [3] 卢辛成,蒋剑春,孙康,等.木醋液的制备、精制与应用研究进展[J].林产化学与工业,2017,37(3):21-30.
- [4] 李占超.木醋液的分离纯化及在食品和环境领域中的应用研究[D].长春:吉林大学,2019.
- [5] 许英梅,刘倩,张秋民,等.CMA 类环保型融雪剂的应用研究进展[J].化学世界,2010,51(7):435-437.
- [6] 许英梅,张秋民,姜慧明,等.由木醋液制醋酸钙镁盐类环保型融雪剂研究[J].大连理工大学学报,2007,47(4):494-496.
- [7] Li K Y, Kuo C H, Weeks Jr J L. A kinetic study of ozone-phenol reaction in aqueous solutions[J]. AIChE Journal, 1979, 25(4):583-591.
- [8] Esplugas S, Gimenez J, Contreras S, et al. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation[J]. Water Research, 2002, 36(4):1034-1042.
- [9] Li G, He J, Wang D, et al. Optimization and interpretation of O_3 and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ oxidation processes to pretreat hydrocortisone pharmaceutical wastewater [J]. Environ Technol, 2015, 36(5-8):1026-1034.
- [10] Hostachy J C, Lenon G, Pisicchio J L, et al. Reduction of pulp and paper mill pollution by ozone treatment [J]. Water Sci Technol, 1997, 35(2):261-268.
- [11] Zhu H, Ma W, Han H, et al. Catalytic ozonation of quinoline using nano-MgO: Efficacy, pathways, mechanisms and its application to real biologically pretreated coal gasification wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327:91-99.
- [12] Wang B, Xiong X, Ren H, et al. Preparation of MgO nanocrystals and catalytic mechanism on phenol ozonation [J]. RSC Advances, 2017, 7(69):43464-43473.
- [13] Cheng W, Quan X, Li R, et al. Ozonation of phenol-containing wastewater using $\text{O}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ system in a micro bubble gas-liquid reactor [J]. Ozone: Science & Engineering, 2018, 40(3):173-182.
- [14] 蒋绍阶,刘宗源.UV254 作为水处理中有机物控制指标的意义 [J].重庆建筑大学学报,2002,24(2):61-65.
- [15] 谭燕华,欧阳健明,马洁,等.红外光谱法在草酸钙结石研究中的应用 [J].光谱学与光谱分析,2003,23(4):700-704. ■
- [16] Gao F, Xie W, Miao Y, et al. Magnetic hydrogel with optimally adaptive functions for breast cancer recurrence prevention [J]. Advanced Healthcare Materials, 2019, 8(14):1900203.
- [17] Lin S, Zhong Y, Zhao X, et al. Synthetic multifunctional graphene composites with reshaping and self-healing features via a facile biomineralization-inspired process [J]. Adv Mater, 2018, 30(34):1803004.
- [18] 薛诗山,武元鹏,刘兰芳, et al. 基于金属离子交联的自修复聚丙烯酸水凝胶 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(7):15-19. ■

(上接第 117 页)

- [13] Feng X Q, Zhang G Z, Bai Q M, et al. High strength self-healing magnetic elastomers with shape memory effect [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2016, 301(2):125-132.
- [14] Chen X, Fan M, Tan H, et al. Magnetic and self-healing chitosan-alginate hydrogel encapsulated gelatin microspheres via covalent cross-linking for drug delivery [J]. Materials Science and Engineering: C, 2019, 101(8):619-629.
- [15] 夏梦阁.磁性纳米复合水凝胶的制备及其性能研究[D].上海:东华大学,2012.