

# 竹基剩余物高值转化技术与材料化应用

方红霞<sup>1,2</sup>, 潘健<sup>2</sup>, 吴强林<sup>1</sup>, 屈超<sup>1</sup>, 周逸风<sup>1</sup>

(1. 黄山学院应用化学研究所, 安徽黄山 245041;

2. 黄山永新股份有限公司技术中心, 安徽黄山 245021)

**摘要:**以苯酚为液化试剂,在低温和低浓度酸催化剂的条件下对竹粉进行选择性的酚化,优化获得热化学高值转化竹材或竹材下脚料的配方与工艺。红外光谱测试结果表明竹粉在热化学酚化条件下发生了降解反应,并产生了具有新取代基的苯环结构的酚化产物。竹粉中的无定形组分(部分纤维素组分、半纤维素组分)和木质素组分完全被酚化,得到了具有很好流动性的高活性酚化液,可用于制备高性能环保型酚醛胶,并获得中试产品。而未被酚化的残渣为高度结晶的竹纤维素,经分离得到高纯度的竹纤维素微粉。同时探讨了竹材分离转化的机理。

**关键词:**竹粉;选择性酚化;竹纤维粉;酚醛胶

中图分类号:S785

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)01-0078-04

## Technologies for bamboo-based biomass converting into high-value-added products and materials

FANG Hong-xia<sup>1,2</sup>, PAN Jian<sup>2</sup>, WU Qiang-lin<sup>1</sup>, QU Chao<sup>1</sup>, ZHOU Yi-feng<sup>1</sup>

(1. Laboratory of Applied Chemistry, Huangshan University, Huangshan 245041, China;

2. Technological Centre, Huangshan Novel Co. Ltd., Huangshan 245021, China)

**Abstract:** With phenol as liquefaction medium, the thermochemical selective liquefaction of bamboo powder is carried out under lower temperature and lower acid-catalyzed concentration, and the optimal formulaion and procedure of the thermochemical phenolication is then obtained. The structural modification of bamboo powder before and after liquefaction via phenol is investigated with FTIR. The results show that the component of bamboo powder is degraded partially and new substitutes are produced during the phenolic process of bamboo powder. The amorphous parts among bamboo cellulose and lignin are liquefied completely, the resultant phenolic solution is used to synthesize phenol-formaldehyde adhesive with good performance; while the cellulose with higher crystalline is non-liquefied, thus the bamboo-fibre powder with higher-content cellulose are obtained finally. The liquefaction mechanism is also discussed.

**Key words:** bamboo powder; selective liquefaction; bamboo-fibre powder; phenol-formaldehyde adhesive

植物纤维资源是自然界中比较丰富的可再生生物质资源,热化学液化是一种较为有效的植物纤维转化利用方法。该技术采用酚类或多羟基醇等液化试剂,在热催化条件下,将难溶、难熔的天然高分子纤维原料液化成为具有一定活性基团的可利用的低分子物质<sup>[1-4]</sup>。但由于植物基原料组分的多样性,各种液化组分的酚化反应历程和反应活性差别很大,液化产物中仍有一部分不能被液化的产物,必须经过进一步的处理,才可以用于高分子材料的制备,极大地影响了液化技术木质纤维产业化应用的进程。在处理和分离各组分的过程中,报道的文献多以“单一”的提取物为研究对象,未能实现生物质资源的综合高值利用。

笔者所在课题组曾通过特定的酚化技术对木质素进行液化,获得了具有高反应活性的液化液,可直

接代替苯酚合成具有高性能的木质素液化液基酚醛胶<sup>[5-6]</sup>。该课题组在上述研究的基础上,以黄山市丰富资源储备的竹材为研发对象,采用选择性液化技术,对竹材特别是竹材剩余物(下脚料)竹粉进行液化,获得具有优良流动性能和储存稳定性的竹基酚化液,用于制备具有环境友好竹基酚醛树脂胶粘剂;同时,通过特定的分离技术获得可高值利用的竹纤维素微粉(BCMP, bamboo cellulose micro-powder),旨在最终实现竹基生物资源的高效转化和高值利用。

## 1 试验材料和方案

### 1.1 原料和试剂

竹粉:黄山金泰竹业有限公司竹材加工下脚料,经5目筛网过筛后得到的竹粉,在105℃下干燥2h

收稿日期:2009-10-10

基金项目:黄山学院引进人才启动基金(2007xkj020);黄山永新博士后工作站2009计划项目(YX-J200805)

作者简介:方红霞(1968-),博士,教授,从事植物基绿色复合材料和涂层新材料的研究和开发工作,0559-2546653, fhx@hsu.edu.cn。

后放入干燥器中备用;纤维素浆粕:由山东太阳纸业股份有限公司提供;苯酚、盐酸、甲醛、乙醇:均为AR级,宜兴市辉煌化学试剂厂。

## 1.2 工艺流程和试验方法

### 1.2.1 热化学分离转化竹粉技术的过程设计

本试验设计了图1所示的分离和转化竹材剩余物方案,采用选择性热化学液化技术,先分离和转化竹材下脚料获得竹基液化液和竹纤维素微粉,在此基础上利用酚化液制备竹材液化液基胶粘剂和测试竹纤维素微粉的应用性能。

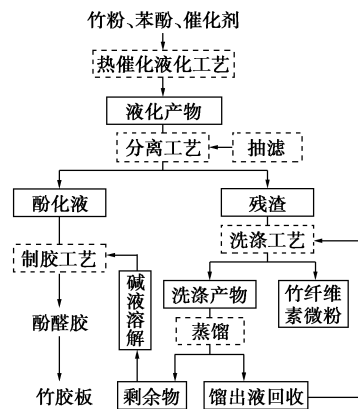


图1 热化学选择性酚化竹材剩余物技术和材料化流程

### 1.2.2 实验方法

羟值测定:采用文献[7]中方法测试竹粉液化前后的羟值。纤维素含量测定:采用文献[8]中的硝酸-乙醇法测定。红外光谱(FTIR)分析:采用美国Nicolet公司的Nexus 470 FTIR傅里叶变换红外光谱仪,用KBr压片法测定,扫描速度为32次/s,分辨率为 $4\text{ cm}^{-1}$ 。

游离甲醛含量的测定、游离苯酚含量的测定、pH的测定以及固体含量的测定参照GB/T 14074—2006《木材胶粘剂及其树脂检验方法》相关方法进行。

胶合强度按JG/T 156—2004《竹胶合板模板》进行测试;按GB/T 17657—1999中方法进行沸水煮实验。

## 2 试验结果

### 2.1 竹粉的选择性酚化与分离转化技术和液化产物的表征

笔者按照图1设计的技术路线,初步确定了热化学分离转化竹粉的配方和工艺条件,即在常压、搅拌条件下,将苯酚加热至 $45\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,加入过 $5\sim 100$

目筛网的竹粉,搅拌均匀,再加入一定浓度的酸催化剂,升温至 $85\sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保温液化 $5\sim 80\text{ min}$ ,得到竹粉液化产物;苯酚与竹粉的质量比为 $1:(0.11\sim 0.56)$ ,苯酚与酸催化剂的摩尔比为 $1:(0.01\sim 0.20)$ 。将竹粉液化产物趁热抽滤,分别得到竹材酚化液和残渣;用温度为 $75\sim 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热水或体积分数85%以上的乙醇将残渣冲洗至白色,将所得的白色物质在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干,即得到未液化部分残渣。乙醇溶液通过蒸馏回收,蒸馏剩余物可用碱液溶解,这样的碱液可用于制备下述的竹基酚化液基酚醛树脂胶粘剂。

通过考察液化工艺条件(酚竹比、催化剂浓度和用量以及液化温度与时间等因素)对液化液流动性、残渣得率、竹纤维素含量和洗涤溶剂的用量的影响,优化得到经济可行的热化学液化竹粉的配方工艺条件如下:酚竹比(苯酚与竹粉的质量比)为 $4:1$ ;反应温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;反应时间为 $45\text{ min}$ ;催化剂选用浓度 $6\text{ mol/L}$ 的盐酸溶液;催化剂用量为每 $100\text{ g}$ 物料(苯酚+竹粉)用该浓度的催化剂 $6\text{ mL}$ 。在上述条件下得到的液化液具有很好的流动性和储存稳定性。测试经洗涤分离的未被液化的残渣(竹纤维素微粉)的物理性能,结果如表所示。

表1 竹纤维素微粉的物理性能

BCMP 产率/%	纤维素质 量分数/%	长向粒 径/ $\mu\text{m}$	宽向粒 径/ $\mu\text{m}$	羟值/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	电阻率/ $\Omega\cdot\text{m}$
31.9	97.83	20~180	8~12	118.6	$4\times 10^5$

从表1中可以看出,与竹粉相比,未被液化的残渣具有很高的纤维素含量(竹粉中纤维素质量分数为 $43.18\%$ ),具有更好的耐水性(疏水性)(竹粉羟值为 $199.8\text{ mg/g}$ )。由此也可以初步断定,液化后主要产物为可高值利用的竹纤维素微粉。

对液化前后的产物进行红外光谱分析,结果如图2所示。竹粉经酚化后得到的滤液置于真空干燥箱烘干至恒重( $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $0.1\text{ MPa}$ ),即得酚化后竹粉,从图2中(b)曲线可看出,酚化后的竹粉红外光谱图发生了较大的变化,峰型变得窄而尖。对比酚化前的竹粉图2(a),变化依次表现为: $3\ 418\text{ cm}^{-1}$ 的羟基特征峰向低频移动至 $3\ 353\text{ cm}^{-1}$ ,表明游离羟基明显降低; $2\ 920\text{ cm}^{-1}$ 处亚甲基特征吸收峰显著降低,结合代表多糖分子环状 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰 $1\ 060\text{ cm}^{-1}$ 显著减弱; $1\ 594\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 512\text{ cm}^{-1}$ 处的芳香环骨架伸缩振动峰相对强度显著增大,说明酚化后具有新取代基团的苯环组分

增多;1 027  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了仲醇和醚 C—O 伸缩振动吸收峰<sup>[9]</sup>。结合以上图谱变化特点,表明纤维素的环状链或脂肪醚键发生断裂,竹粉中各组分在酚化过程中形成酚羟基和新的醇、醚 C—O 键结构;在 900  $\text{cm}^{-1}$ 以下芳香环 C—H 弯曲振动峰和取代基的振动特征峰的图谱发生了显著变化,它们分别位于除了代表芳香环 C—H 弯曲振动峰 832  $\text{cm}^{-1}$ 之外的 753  $\text{cm}^{-1}$ 和 691  $\text{cm}^{-1}$ 处<sup>[4]</sup>,表明竹粉通过酚化反应后生成了具有新的取代基的苯环衍生物,说明竹粉通过液化生成了苯酚活化产物。

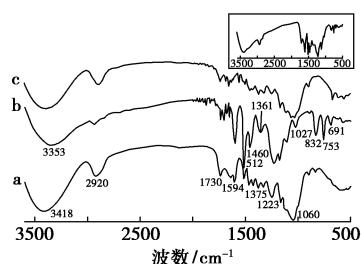


图 2 竹粉在酚中液化前后的傅里叶-红外光谱图

竹粉通过选择性酚化后分离得到的未被液化的固体残渣(质量分数约为 20%)呈白色粉状,其红外光谱如图 2 中(c)谱所示。从图谱所示的红外光谱吸收峰型可以看出,残渣曲线与竹粉的红外光谱有近似之处,特别是反映出以纤维素为主的特征红外光谱[对比图 2 中(a)曲线]。说明没有被酚化的部分组分主要以纤维素为主。对图 2(c)图谱进一步进行分析可以看出,在图 2(c)的残渣曲线中没有出现木质素中有关苯环的吸收峰;通过对比单一木质素组分酚化后木质素的红外光谱(见图 2 中右上角图)发现,竹粉液化产物的红外光谱曲线与木质素液化后的图谱有相似之处。以上结果进一步表明,竹粉中的木质素完全被液化,而其他组分只是部分被液化,特别是大量竹纤维素部分没有被液化。

竹纤维素微粉的 XRD 测试和热性能 TG 测试结果<sup>[10]</sup>也表明了没有被液化的残渣仍保留了纤维素的不完善结晶性能,并具有比竹粉更高的热性能。

## 2.2 竹基酚化液基酚醛胶与竹胶板的性能

按上述优化后的液化方案液化竹粉,在过滤后所得的竹材酚化液中,加入质量分数 20% ~ 40% 碱性催化剂,于 40 ~ 60℃ 保温反应 10 ~ 30 min 后,加入甲醛,  $n(\text{竹材酚化液}) : n(\text{碱性催化剂}) : n(\text{甲醛}) = 1 : (0.29 \sim 0.50) : (1.3 \sim 2.1)$ ,升温至 80 ~ 95℃,反应 1 ~ 3 h,采用倒泡法测定黏度至所需黏度时,停止加热,加水冷却并调节胶粘剂固体含量至所需含量(质量分数 25% ~ 52%),即得到基于竹基酚

化液的酚醛胶粘剂。

应用单因素实验与正交试验法,优化获得制备具有高性能低游离醛的竹基酚醛胶粘剂的配方和工艺,并在 50 L 搪瓷反应釜设备上完成了中试放大实验。在酚醛比(苯酚与甲醛的摩尔比)为 1:1.75;催化剂氢氧化钠的质量分数为 16%,催化剂质量分数为 30%的条件下,按照传统酚醛胶制胶工艺,分 2 次加入甲醛,所制得的竹基酚化液基酚醛胶,其性能如下:胶粘剂的质量分数为 46.60%时,竹基酚化液基酚醛胶的涂-4 杯黏度为 49 Pa·s;pH 为 10.91;游离甲醛质量分数 0.082%;游离苯酚质量分数为 0.102%;储存时间 > 60 天。

将中试放大实验所制得的竹基酚化液基酚醛胶稀释至固含量为 28%(质量分数),浸泡竹帘、竹席,之后将浸胶后的竹帘、竹席晒干至含水率为 8% ~ 18%,压制竹胶板。压板工艺条件:温度 140 ~ 145℃;压力 18 MPa;竹胶板厚度 11.0 mm;保温时间 1.5 min/mm。竹胶板的性能如表 2 所示(静曲强度、弹性模量及胶合性能,由黄山市天都林产品检测中心检测),结果表明其性能达到《竹胶板模板》标准(JG/T 156—2004)指标。

表 2 竹胶板的胶合性能

沸水煮	静曲强度/MPa	弹性模量/MPa	胶合性能/mm·层 <sup>-1</sup>
无开胶	88、95、98、 102、106、99	8280、8170、10050、 8330、9200、9370	20、20、10、0、20、10

## 3 热化学选择性分离转化竹材的技术原理

从竹粉液化前后组分的分析可以得出,竹粉在热化学酚化条件下,由于竹粉中含有大量的具亲电基团的醚键,容易与亲核试剂苯酚发生亲电取代反应,进而发生裂解,而酸催化剂的存在使醚形成质子化醚,加速了醚键的断裂和亲电取代反应,致使环状分子链和醚键等发生断裂并形成新的酚化产物。苯酚作为亲核试剂进攻无定形组分,随着液化温度的提高或液化时间的延长,竹粉中木质素组分和纤维素中无定形部分最终被完全液化,得到具有很好流动性的高活性酚化液;而竹粉中具有高度结晶性的纤维素部分很难被酚化而保留了下来。酚化的结果使得竹粉中大分子链聚合度迅速下降,随着酚化产物在苯酚中的溶解性增强,使得酚化液流动性提高。继续酚化时液化后的产物发生缩合聚合等副反应,并导致部分组分炭化,黏度增大,液化液使用性能降低。基于以上机理,本试验通过选择性液化试验,

即在选定酚化温度、时间等条件下,可以获得良好流动性的竹粉酚化液和高纯度的竹纤维粉。

#### 4 技术先进性与知识产权

该技术已通过安徽省教育厅科技成果鉴定,同时也已申请了国家发明专利<sup>[11]</sup>。

该技术与以单一液化效率为目标的液化技术相比,优势明显:

其一,由于采用了较为温和的选择性液化工艺条件,降低了难液化部分竹纤维的炭化,减少了副产物的产生,提高了酚化液的应用性能(黏度与流动性、贮存稳定性),可以直接代替苯酚,与甲醛反应得到新型竹基酚化液基酚醛树脂胶粘剂;其二,同时获得的高纯度的竹纤维素微粉,保留了竹纤维素的优点,可用于高性能的竹塑复合材料、抗静电粉体材料、涂层纤维增强粉体和医用卫生材料等。最终实现了竹材剩余物高效高值转化。

该项目技术克服了以往木材液化产物黏度高、贮存难等影响产业化进程的问题,提供了竹基生物质材料高效高值转化和应用的新途径,分离转化过程工艺经济环保可行。研究成果极大地促进了竹材或剩余物在高分子材料领域的高值应用,具有广阔的应用前景。

#### 参考文献

- [1] Kobavashi M, Asanao T, Kajivama M, et al. Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol[J]. Wood Science and Technology, 2004, 50: 407 - 414.
- [2] Lee S H, Teramoto Y, Shuaushu N. Acid-catalyzed liquefaction of waste paper in the presence of phenol and its application to Novolak-type phenolic resin[J]. Applied Polymer Science, 2002, 83: 1473 - 1481.
- [3] Zhang Qihui, Zhao Guangjie, Jie S J. Liquefaction and product identification of main chemical compositions of wood in phenol[J]. Forestry Studies in China, 2005, 7(2): 31 - 37.
- [4] 张求慧, 赵广杰, 陈金鹏. 酸性催化剂对木材苯酚液化能力的影响[J]. 北京林业大学学报, 2004, 26(5): 66 - 70.
- [5] 方红霞, 吴强林, 习小威, 等. 高性能环保型木质素基酚醛胶粘剂的制备[J]. 复旦学报, 2009, 48(3): 295 - 300.
- [6] 方红霞, 张雷, 吴强林. 一种木质素酚化液基环保型酚醛胶的制备方法及其应用: 中国, 200810035854.8[P]. 2008-09-10.
- [7] 佟琦宇, 温海成. 聚醚多元醇羟值测定方法的改进[J]. 当代化工, 2005(4): 284 - 285.
- [8] 刘力, 俞友明, 郭建忠. 竹材化学与利用[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006: 21.
- [9] 江泽慧, 于文吉, 余养伦. 竹材化学成分分析和表面性能表征[J]. 东北林业大学学报, 2006, 34(4): 1 - 6.
- [10] 方红霞, 胡长玉, 吴强林, 等. 竹纤维素微粉的结构与性能研究[J]. 生物产业技术, 2009(增刊): 195 - 199.
- [11] 方红霞, 孙金余, 胡长玉, 等. 一种竹材剩余物高值化转化的方法及其应用: 中国, 200910144257.3[P]. 2010-01-06. ■

### 超微粉碎技术与环保科技“联姻” 浙江丰利废旧线板处理设备实现绿色回收

日前,国家高新技术企业浙江丰利粉碎设备有限公司收到科技部技术创新基金管理中心颁发的科技创新基金项目验收合格证书,由浙江丰利承担的“FXS废旧电子线路板回收处理成套设备”创新基金项目已完成合同要求,通过验收。这是该产品继荣获通过浙江省科技成果鉴定,列入浙江省重点技术创新项目,进入《当前国家鼓励发展的环保产业设备(产品)目录》,荣获浙江省科技进步二等奖之后的又一殊荣。

目前,我国已经进入家电报废淘汰的高峰期,电子废弃物正成为新的危险废物污染源,已引起政府的高度重视,出台了《废弃电器电子产品回收管理条例》等政策;“发展废塑料、废家电、废汽车等废旧资源的回收、分选、再利用技术与设备”成为国家火炬计划优先发展技术领域(2010年)。

如何科学合理处置废旧线路板?业内专家指出采用物理粉碎和分离的方式,其实用性较强并且对环境影响较小,是当前较为流行的和认可的处理方式。浙江丰利在国内外先进技术的基础上,进行自主创新,研发成功的以废旧电子线路板超微粉碎机和废旧电子线路板高压静电分离机为关

键设备的回收处理成套设备,有效解决了废旧线路板的金属与非金属基体的分离、多金属的分离回收和非金属材料的高值利用这一技术难题,使电子废弃物变成再生的宝贵资源,得到充分利用。其领先技术已获中国发明专利(一种废旧电子线路板的粉碎回收处理工艺及其设备,专利号:ZL200410089413.8,2009年6月授权)。该发明采用了多种专用设备,能使金属物与非金属物得到良好的粉碎解离,具有方法独特、回收效果好、能耗低、设备使用寿命长、无二次污染等优点。

利用该设备从废旧线路板中解析出的铜和贵金属等金属粉料,可以直接进行冶炼和铸造等回收处理;其他如玻璃纤维、热固性环氧树脂和各种添加剂等非金属材料也可以作为纤维增强材料或填料使用;其废渣还可用于建材原料,真正实现了一条完整的“绿色回收产业链”。目前已成功地应用于上海、河北、广东、浙江等地多家单位的废旧线路板粉碎,用户反应效果理想,解决了环境污染和资源浪费的现象。(吴宏富)