

基于木质纤维素海绵的废气吸附材料及其应用

姚斌¹, 孟垂华², 李博³, 王鑫³, 张尧³

¹青岛科技大学山东化工研究院, 山东 济南

²山东金海钛业资源科技有限公司, 山东 滨州

³山东青科环境科技有限公司, 山东 济南

收稿日期: 2022年8月5日; 录用日期: 2022年9月6日; 发布日期: 2022年9月14日

摘要

木质纤维素海绵表面含有大量羟基, 通过氨基酸的羧基与羟基发生酯化反应对其进行改性, 经改性后的海绵表面键合有二甲氨基、咪唑基、酰胺等, 氨基和咪唑上的氮原子能够与乙炔等气体形成氢键, 同时组氨酸咪唑N-H键及天冬酰胺N-H键可以作为良好的氢键供体与二氧化碳、一氧化碳、二氧化硫及三氧化硫等气体形成较强的氢键, 增强了吸附这些气体的能力。掺杂的活性炭颗粒可以填充到木质纤维素海绵纤维之间的孔隙中, 克服传统木质纤维素海绵孔隙过大, 气体吸附率低的问题。同时木质纤维素海绵在自然界中可生物降解, 不会对生态环境造成危害, 具有很好的应用前景。

关键词

木质纤维素, 海绵, 改性, 废气吸附

Waste Gas Adsorption Material Based on Lignocellulose Sponge and Its Application

Bin Yao¹, Chuihua Meng², Bo Li³, Xin Wang³, Yao Zhang³

¹Qingdao University of Science & Technology, Chemical Technology Academy of Shandong, Jinan Shandong

²Shandong Jinhai Titanium Industry Resources Technology Co. Ltd., Binzhou Shandong

³Shandong Qingke Environmental Technology Co. Ltd., Jinan Shandong

Received: Aug. 5th, 2022; accepted: Sep. 6th, 2022; published: Sep. 14th, 2022

Abstract

The surface of lignocellulose sponge contains a large number of hydroxyl groups, which are mod-

ified by esterification of carboxyl groups and hydroxyl groups. The surface of the modified sponge is bonded with dimethylamino groups, imidazole groups, amides, etc. Nitrogen atoms on amidogen and imidazolyl can form hydrogen bonds with gases such as acetylene. Histidine imidazole N-H bonds and asparagine N-H bonds can be used as good hydrogen bond donors to form strong hydrogen bonds with gases such as carbon dioxide, carbon monoxide, sulfur dioxide and sulfur trioxide, enhancing the ability to adsorb these gases. The doped activated carbon particles could be filled into the pores between the fibers of the lignocellulose sponge, overcoming the problems of too large pores and low gas adsorption rate of the traditional lignocellulose sponge. At the same time, the lignocellulose sponge is biodegradable in nature, does not cause harm to the ecological environment, and has a good application prospect.

Keywords

Lignocellulosic, Sponge, Modification, Gas Adsorption

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在最近的一两百年内, 工业的发展为人们的生产和生活创造了越来越多的物质财富, 大幅度提升了人们的生活水平。然而, 其发展的副作用也正在成为越来越不容忽视的问题, 例如, 在生产中所产生的越来越多的有毒有害气体被排放到空气中, 特别是化工厂、钢铁厂、制药厂等, 排放的废气气味大, 严重污染着环境并影响人体健康。在物质生活极大丰富的基础上, 为了追求更加舒适健康的生活环境, 废气处理[1]成为了人们亟待解决的问题。

随着人们环保意识的不断加强, 对于生存的环境, 特别是对空气、水等净化密切相关的环保材料[2] [3]的性能要求越来越高, 其中颗粒活性炭[4]具有发达的孔隙结构, 良好的吸附性能, 机械强度高, 易反复再生, 造价低等特点而被广泛应用于气体的净化, 废气处理等领域[5] [6]。但是粒状或粉状的结构, 使其在应用时有许多不便, 降低了其对气体的吸附效率, 从而限制了它的应用范围。木质纤维素[7]海绵具有比重小、比表面积大、孔隙率高、阻燃和保温的特点, 并且具有良好的柔韧性。且其来源广、成本低、可再生、可生物降解, 加工成海绵后质量轻, 压缩回弹性能优异, 便于储运, 并且可以重复使用, 具有很大的开发前景。但是木质纤维素海绵内孔隙率比较大, 密度低, 且未经改性的纤维素表面官能团单一, 气体吸附能力低, 因此在气体吸附领域不能很好的应用。

本研究通过在制备木质纤维素海绵过程中加入活性炭, 降低了海绵的孔隙率, 然后通过对其表面进行改性, 增强了气体吸附能力。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

氢氧化钠为分析纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司; 结晶硫酸钠为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 水为去离子水。

FD-1F-50T 冷冻干燥机; Nova NanoSEM 450 扫描电子显微镜; KQ-250DE 台式数控超声波清洗器;

HORIBA 便携式 PG-350 气体分析仪。

2.2. 吸附材料的通用制备方法

1) 碱化：将木浆粕完全浸泡到氢氧化钠溶液中，维持温度 35℃~45℃，浸泡时间为 30~60 min，制成纤维素钠；

2) 黄化：向步骤 1) 中制备的纤维素钠中通入一定量的二硫化碳，25℃~35℃下反应 2~3 h，制成纤维素磺酸酯；将制备的纤维素磺酸酯加入到氢氧化钠溶液中，搅拌溶解混合均匀，然后静置 24~36 h，制备分散均匀的纤维素粘胶液；

3) 混料：将纤维素粘胶液、木浆粕、硫酸钠晶体和纯水混合搅拌均匀，制成木质纤维素海绵体分散液；

4) 加入活性炭粉：将步骤 3) 中制备的木质纤维素海绵体分散液加入活性炭粉，超声 3~4 h，使活性炭粉均匀分散到海绵体的空隙中，然后经过冷冻干燥成型，得到活性炭木质纤维海绵体；

5) 漂洗：将步骤 4) 中得到的木质纤维素海绵体加入水中漂洗 3 次，挤干水分，烘干即得木质纤维素海绵；

6) 将 N,N-二甲基甘氨酸、N,N-二甲基天冬酰胺、N,N-二甲基组氨酸、1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳酰二亚胺、1-羟基苯并三唑加入到水中，然后加入氢氧化钠，搅拌混合均匀；

7) 将木质纤维素海绵浸泡于步骤 1) 制备的混合溶液中，室温反应 12~24 h，取出，压干木质纤维素海绵中的溶液，然后用水洗，压干，重复三次，烘干即得氨基酸改性的木质纤维素海绵。

2.3. 具有不同性能气体吸附材料的制备

基于吸附材料的通用制备方法，通过调整各步骤中原料的加入量、各原料的投料比以及添加剂的浓度等参数，我们制备了 7 个具有不同性能的木质纤维素海绵气体吸附材料。

2.3.1. 吸附材料 1 的制备

1) 碱化：将 11 g 木浆粕完全浸泡到 100 ml 氢氧化钠溶液中(质量分数为 35%)，维持温度 35℃，浸泡时间为 30 min，制成纤维素钠；

2) 黄化：向步骤 1) 中制备的纤维素钠中通入 5.5 g 的二硫化碳，25℃下反应 2 h，制成纤维素磺酸酯；将制备的纤维素磺酸酯加入到 50 ml 氢氧化钠溶液中(质量分数为 4%)，搅拌溶解混合均匀，然后静置 24 h，制备分散均匀的纤维素粘胶液；

3) 混料：将 30 g 纤维素粘胶液、4 g 木浆粕、55 g 硫酸钠晶体和 100 ml 纯水混合搅拌均匀，制成木质纤维素海绵体分散液；

4) 加入活性炭粉：将步骤 3) 中制备的木质纤维素海绵体分散液加入 40 g 活性炭粉，超声 3 h，使活性炭粉均匀分散到海绵体的空隙中，然后在-30℃，8 Pa 的压力下冷冻 12 h 干燥成型，得到活性炭木质纤维海绵体；

5) 漂洗：将步骤 4) 中得到的木质纤维素海绵体加入 100 ml 水中漂洗 3 次，挤干水分，烘干即得木质纤维素海绵；

6) 将 0.8 g N,N-二甲基甘氨酸、1.4 g N,N-二甲基天冬酰胺、1.2 g N,N-二甲基组氨酸、4.3 g 1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳酰二亚胺(EDC)、3.7 g 1-羟基苯并三唑(HOBT)加入到 200 ml 水中，然后加入 0.92 g 氢氧化钠，搅拌混合均匀；

7) 将 3.5 g 木质纤维素海绵浸泡于步骤 1) 制备的混合溶液中，25℃反应 12 h，取出，压干木质纤维素海绵中的溶液，然后用 100 ml 水洗，压干，重复三次，烘干即得氨基酸改性的木质纤维素海绵。

2.3.2. 吸附材料 2 的制备

与材料 1 的制备方式类似, 其中在步骤 1) 中, 维持的温度及浸泡时间分别为 40℃和 40 min; 在步骤 4) 中, 超声改为 4 小时; 在步骤 6) 中, EDC 的量改为 5 g。

2.3.3. 吸附材料 3 的制备

与材料 2 的制备方式类似, 其中在步骤 1) 中, 氢氧化钠溶液质量分数调为 40%; 步骤 2) 中氢氧化钠溶液质量分数调整为 5%, 二硫化碳的使用量为 6 g; 步骤 4) 中使用的活性炭粉为 45 g, 超声 3 小时; 步骤 6) 中使用了 1gN,N-二甲基甘氨酸、1.8 g N,N-二甲基天冬酰胺、1.5 g N,N-二甲基组氨酸、5.5 g EDC、5 g HOBt、氢氧化钠 1.9 g; 步骤 7) 中则使用了 4 g 制备的木质纤维素海绵。

2.3.4. 吸附材料 4 的制备

与材料 3 的制备方式类似, 其中步骤 1) 中使用 11 g 木浆粕, 氢氧化钠溶液质量分数为 40%, 浸泡时间为 50 分钟; 步骤 2) 中使用 6.5 g 二硫化碳, 氢氧化钠溶液质量分数为 5%; 步骤 3) 中使用 30 g 粘胶液、4 g 木浆粕以及 55 g 硫酸钠晶体; 步骤 4) 中使用了 45 g 活性炭。

2.3.5. 吸附材料 5 的制备

与材料 4 的制备方式类似, 其中步骤 1) 中使用了 11 g 木浆粕、氢氧化钠溶液质量分数为 40%, 45℃浸泡时间为 60 分钟; 步骤 2) 中, 使用 7.0 g 的二硫化碳, 35℃下反应 2 h, 氢氧化钠溶液质量分数为 8%; 步骤 3) 中使用 30 g 纤维素粘胶液、8 g 木浆粕以及 70 g 硫酸钠晶体; 步骤 4) 中使用了 50 g 活性炭, 超声为 3 小时; 步骤 6) 中使用 1.2 g N,N-二甲基甘氨酸、2.2 g N,N-二甲基天冬酰胺、1.8 g N,N-二甲基组氨酸、6.7 g EDC、6.0 g HOBt 以及 3.6 g 氢氧化钠; 步骤 7) 中则使用 5 g 制备的木质纤维素海绵。

2.3.6. 吸附材料 6 的制备

与材料 5 的制备方式类似, 其中步骤 1) 中使用了 11 g 木浆粕、氢氧化钠溶液质量分数为 45%, 45℃浸泡时间为 60 分钟; 步骤 2) 中, 使用 7.0 g 的二硫化碳, 35℃下反应 2 h, 氢氧化钠溶液质量分数为 8%; 步骤 3) 中使用 30 g 纤维素粘胶液、8 g 木浆粕以及 70 g 硫酸钠晶体; 步骤 4) 中使用了 50 g 活性炭, 超声为 4 小时, 冷冻时间为 16 h; 步骤 6) 中使用 1.2 g N,N-二甲基甘氨酸、2.2 g N,N-二甲基天冬酰胺、1.8 g N,N-二甲基组氨酸、7.5 g EDC、6.5 g HOBt 以及 3.6 g 氢氧化钠; 步骤 7) 中则使用 5 g 制备的木质纤维素海绵。

2.3.7. 吸附材料 7 的制备

与材料 6 的制备方式类似, 其中步骤 1) 中使用了 11 g 木浆粕、氢氧化钠溶液质量分数为 45%, 45℃浸泡时间为 60 分钟; 步骤 2) 中, 使用 7.0 g 的二硫化碳, 35℃下反应 3 h, 氢氧化钠溶液质量分数为 8%; 步骤 3) 中使用 40 g 纤维素粘胶液、8 g 木浆粕以及 70 g 硫酸钠晶体; 步骤 4) 中使用了 50 g 活性炭, 超声为 4 小时, 冷冻温度为-25℃, 压力为 10 Pa, 冷冻时间为 24 h; 步骤 6) 中使用 2.0 g N,N-二甲基甘氨酸、3.0 g N,N-二甲基天冬酰胺、2.2 g N,N-二甲基组氨酸、16.1 g EDC、12.5 g HOBt 以及 3.1 g 氢氧化钠; 步骤 7) 中则使用 5 g 制备的木质纤维素海绵。

3. 结果与讨论

3.1. 木质纤维素海绵的表征

我们通过扫描电子显微镜对吸附材料 1 制备的木质纤维素海绵的形貌进行观察, 如图 1 所示, 可以清楚的观察到木质纤维素海绵纤维丝及其均匀分散在其中的活性炭颗粒。

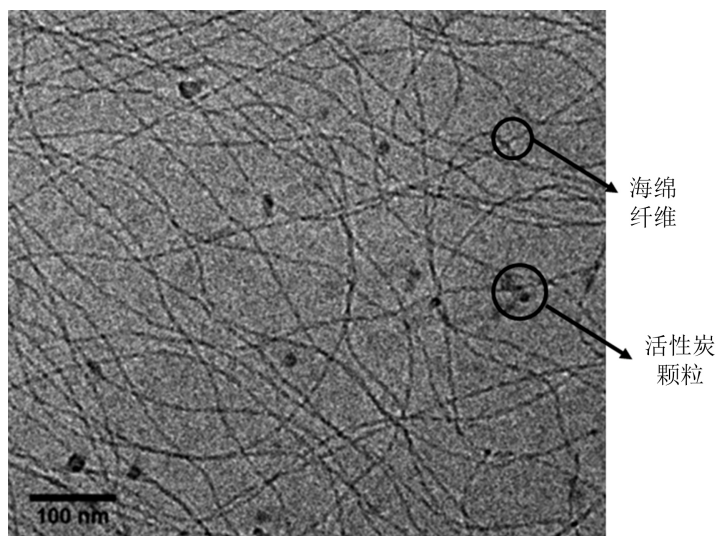


Figure 1. SEM image based on lignocellulosic sponge adsorption material
图 1. 基于木质纤维素海绵吸附材料的 SEM 图像

3.2. 气体吸附性能研究

我们通过采集某水泥厂的废气，然后对制备的吸附材料经过相同条件的废气吸附后，对吸附过的废气进行检测，结果如表 1 所示。

Table 1. Detection data of exhaust gas before and after adsorption
表 1. 废气吸附前后的检测数据

	SO ₂ /mg/m ³	CO/mg/m ³	CO ₂ /mg/m ³	NO _x /mg/m ³
吸附前	564.1	187.3	2764.5	619.2
材料 1	10.3	10.1	48.2	33.1
材料 2	9.4	9.6	35.7	28.3
材料 3	8.8	9.2	28.7	24.3
材料 4	7.8	9.0	25.7	18.3
材料 5	6.3	8.4	20.3	16.2
材料 6	5.4	6.8	15.4	13.1
材料 7	4.9	6.0	13.4	12.6

由表 1 的结果可以看出，基于木质纤维素海绵的废气吸附材料对废气中的污染物吸附效果显著，经吸附处理后能够达到大气污染物排放标准。其中材料 7 的性能最为优异，可以吸附 99% 以上的二氧化硫、二氧化碳以及 97% 以上的一氧化碳和氮氧化物。

4. 结论

1) 通过在木质纤维素海绵过程中加入活性炭，掺杂的活性炭颗粒可以填充到木质纤维素海绵纤维之间的孔隙中，增强了木质纤维素海绵的气体吸附能力。

2) 经氨基酸改性的木质纤维素海绵表面键合有二甲氨基、咪唑基、酰胺等,对二氧化硫、二氧化碳、一氧化碳和氮氧化物具有良好的吸附能力。

3) 在通用合成方法的基础上,我们通过控制原料的投料量及投料比,制备了7种具有不同性能的气体吸附材料,通过对比实验发现这类材料具有优异的针对多种气体的吸附能力,在所有制备的7中材料中,材料7具有最为优秀的性能,足以满足工业生产中的使用需求。

参考文献

- [1] 李明广. 大风量超低浓度有机废气处理方法研究[J]. 清洗世界, 2022, 38(7): 52-53.
- [2] 曾泊淞. 工业废水处理方法研究进展[J]. 化学工程与装备, 2020(9): 257-258.
- [3] 陈梦艳, 仲兆祥, 邢卫红. 石墨烯功能化纳米纤维空气净化材料研究进展[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2021, 43(4): 411-419.
- [4] 俞乙平, 林少华, 宣悦, 高莉苹. 电化学法再生颗粒活性炭的研究现状[J]. 应用化工, 2022, 51(2): 501-508.
- [5] 徐浩东, 宁平, 蒋明, 田森林, 张永, 师容梅, 王学谦. 净化 PH_3 和 H_2S 气体改性活性炭的制备与表征[J]. 环境科学学报, 2008(7): 1365-1369.
- [6] 岳彩霞. 表面改性的活性炭纤维在气体净化中的应用[J]. 当代化工研究, 2017(2): 24-25.
- [7] 孔维庆, 胡述锋, 俞森龙, 周哲, 朱美芳. 木质纤维素功能材料的研究进展[J]. 纺织学报, 2022, 43(4): 1-9.