

生物质对水体油污染吸附处理的研究进展*

历 军^{1,2,3} 汤 翊³ 黄岁探^{1,2,3#} 黄 煌³ 张世良³

(1. 南开大学环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300071;

2. 南开大学天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 天津 300071;

3. 南开大学环境科学与工程学院水环境数值模拟研究室, 天津 300071)

摘要 随着石油资源的开发与利用, 水体油污染日益严重, 寻求价廉、高效、环保的除油方法引起人们的关注, 其中吸附法除油效率高, 应用范围广, 具有很好的发展前景。介绍了水体油污染现状、危害、处理方法, 比较了不同类型吸油材料的吸油特性, 提出生物质是兼具价廉、环保等多重优点的高效吸油材料。基于此, 对生物质吸油材料的选择标准及除油影响因素进行了总结, 介绍了常用的吸油机制微观分析方法, 并对生物质除油的研究前景进行展望。

关键词 水体油污染 吸附处理 生物质 改性处理 微观机制

Research on adsorption treatment of oil in surface water by natural biomass material LI Jun^{1,2,3}, TANG Yi³, HUANG Suiliang^{1,2,3}, HUANG Huang³, ZHANG Shiliang³. (1. Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria of the Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071; 2. Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control in Tianjin, Nankai University, Tianjin 300071; 3. Numerical Simulation Group for Water Environment, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: With the development and utilization of oil resources, oil pollution in surface water is increasingly serious. So it is critical to seek inexpensive, efficient and environmental friendly processing methods. Of the various spill oil treatment method, the adsorption method has high efficient method and wide application scope, it has perfect development prospect in field of spill oil treatment. On the basis of introducing oil pollution status, impairment, disposal methods and comparison of different adsorbents, a detailed review on the research and development of natural biomass materials was conducted. It has been shown that natural biomass materials are inexpensive, efficient and environmentally friendly oil-absorbing ones. To further research, selection criteria of biomass, influencing factors of oil removal, and microscopic mechanism should be considered. Application prospect of natural biomass materials is also presented.

Keywords: oil pollution in surface water; adsorption treatment; biomass material; modification treatment; microscopic mechanism

随着石油资源需求量的增大, 石油在开采、存储和使用过程中引起的油污染日趋严重^{[1]5}。据调查, 全球每年均有大量石油在运输途中污染水环境, 仅在 2000 年到 2011 年间, 就有约 224 000 t 石油通过船舶事故污染水体^[2-3]。除溢油事故外, 水体油污染还包括工业生产、厨房残余以及交通工具含油废水的排放等^[4]。一些工业生产排放的废水中含油量高达 40 000 mg/L, 而我国最高允许排放的废水含油量为 10 mg/L^[5], 使得油类物质成为水体最广泛的有机污染物之一。

含油废水进入水体会对人体、水生生物、旅游产业等造成一定危害。目前常用的除油方法有物理

法、化学法和生物法, 其中物理法最为经济、环保。常用的物理法有围油栏法、撇油器和吸附法等, 相对于其他方法, 吸附法更具高效性^{[6]1026}。随着除油技术的研究逐步深入, 各种吸附材料, 如海泡石、粉煤灰、木屑、稻壳、高吸油树脂等应运而生。其中, 天然无机吸油材料吸附性能较差, 合成吸油材料虽然具有良好的疏水亲油性和较高的吸油倍率, 但在环境中难以降解, 易造成二次污染^[7]。因此, 环境友好的高效吸油材料研发日益引起人们的关注。

天然的生物质种类多, 来源广, 价廉易得, 然而在实际中并没有得到较好的利用。研究表明, 生物质是一种很好的吸油材料, 如棉、亚麻、羊胡子草、小

第一作者: 历 军, 女, 1987 年生, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制。* 通讯作者。

* 国家自然科学基金资助项目(No. 51079068); 南开大学本科生创新科研项目(No. 2013BX11350); 天津市科技支撑计划重点项目(No. 09ZCGYSF00400, No. 08FDZDSF03402)。

表 1 国内外溢油量超过 1 000 t 的重大溢油事故
 Table 1 The major oil spill accidents with the leakage volume of more than 1 000 t

事故	时间	地点	溢油量/t	原因	影响
北达科他州管道石油泄漏	2013-09-25	北美	2 810	地下输油管道破裂	当地农田受到严重污染,粮食减产
新泽西油库漏油	2012-10-29	北美	1 130	飓风袭击	大量柴油泄漏到水体,给当地环境造成影响
壳牌石油公司深海油田原油泄漏	2011-12-21	尼日利亚	5 500	油田泄漏	漏油数量较大,渔民和沿岸居民生计遭受威胁,邦加油田停产
大连新港输油管爆炸事件	2010-07-16	大连	90 000	输油管爆炸	释放的气体导致附近 20 km ² 内存在刺鼻异味,附近海域 50 km ² 的海面受到污染
墨西哥湾漏油事件	2010-04-20	北美墨西哥湾	627 000	钻井平台故障并爆炸	附近大范围水质受到污染,不少海洋生物及植物都受到严重的影响,路易斯安那州、密西西比州和阿拉巴马州的渔业进入灾难状态
“西阿特拉斯”钻井平台泄漏	2009-08-21	澳大利亚	30 000	泄漏	大量原油流入帝汶海,造成海洋生态大灾难,无数海鸟和海洋生物危在旦夕

表 2 水体油污处置技术比较
 Table 2 The comparison of different spill-oil treatment technology

方法	油膜厚度要求	优点	缺点
物理法	围油栏	不限	设备简单,操作方便,受天气影响较小,不会对环境造成二次污染
	撇油器	较厚	操作简便,无污染
	吸附法	较薄	可以有效地去除水中油污,在非稳定水体也能有效处理
	过滤法	≤1 mm	特别适合高浓度乳化油废水的处理
化学法	燃烧法	不限	操作简便,除油速度快,特别适合远海岸地区
	试剂法	≤3 mm	有效控制油污,见效快,受天气影响小
生物法	≤0.5 mm	成本低,除油效果好	修复时间长,菌种的引入可能会产生负面影响

麦秸秆、玉米秸秆等^[8-10]。然而,由于不同的生物质具有不同的纤维特征,其除油效果也不尽相同,因此需要对生物质的选择标准及其除油机制进一步研究。

1 水体油污污染现状、危害及处置方法

1.1 水体油污污染的现状 & 危害

水体油污污染来源于石油开采、工厂生产、海上运输等,其废水量大且成分复杂,归结起来,其来源主要有 3 方面^[11]:含油废水的排放、操作性泄漏及突发性溢油事故。其中,突发性溢油事故造成大量石油泄漏,对环境造成的压力最大。表 1 总结了近 5 年国内外发生的溢油量超过 1 000 t 的重大溢油事故及影响^[12-13]。可以看出,溢油污染具有多发性和广泛性,给当地环境和居民的生活带来了巨大的影响,如何快速、高效地处理油污已成为亟待解决的问题。

原油及含油废水进入水体,经扩散、溶解、乳化、吸附解吸等过程一般以浮油、分散油、乳化油、溶解油 4 种形式存在,对水体环境、水生生物、人体健康及环

境美观等产生巨大影响^[14-17]。首先,油膜覆盖水面将减少水中氧量,影响水生动物呼吸及水生植物的光合作用,使海洋自净能力降低;同时,油膜会阻碍水气蒸发、改变 CO₂ 的交换平衡等,对局部地区的水文气象条件产生影响。在水生生态上,水中油类物质会黏住鱼卵、幼鱼、海鸟等使其死亡,并通过分解出的芳香烃、苯系物、酚类、脂肪烃等污染水体、大气、沉积物等,使动物畸变或引起进食、生长、生殖等方面的变化;油污具有累积性,可沿食物链逐级放大,食用被油污染的水或水生食物会对人体的肺、肠胃、中枢神经系统和造血系统等造成严重的伤害。同时,油污染还会影响社会经济,如渔产品品质、滨海旅游业等。

1.2 水体油污污染处置方法及比较

石油及其产品作为当今的重要能源,其泄漏不仅对环境造成巨大的压力,也是能源的浪费。快速、高效的除油技术对油的去除及回收具有重要的意义。目前常用的油处置方法包括物理法、化学法及生物法^[18-21],其分类及比较见表 2。

表 3 不同类型吸油材料对柴油的吸油倍率及优缺点的比较
Table 3 The comparison of different adsorbents for diesel absorption and their advantages and disadvantages

类型	吸油机制	优点	缺点	吸油材料	吸油倍率	文献
无机吸油材料	呈颗粒状,组织疏松,具有发达的孔结构,利用孔间隙对油进行吸附	价廉、安全、无污染	吸油少,运输成本高,体积大,油水选择性差,吸油后难处理	膨胀珍珠岩	3.1	[23]
				硅藻土	1.5	[24]
				钠基膨润土	1.2	[24]
合成吸油材料	具有三维网状交联结构及一定的微孔,通过分子内亲油基链和油间产生范德华力来实现吸油作用	体积小,油水选择性好,吸油量大	造价高,吸油慢,难降解,非环境友好型材料	聚氨酯	14	[25]
				丙烯酸酯	22	[25]
				聚氯乙烯	38	[23]
生物质材料	自身存在大量纤维,利用纤维间隙和管腔的毛细管作用对油进行吸附	廉价、安全、环保、吸油量	体积大,保油性差,具有一定的吸水性	竹纤维	14.8	[26]
				灯芯草	27.04	[27]
				木棉纤维	36.7	[28]

物理法没有向环境中添加任何有害物质,仅是将油污从泄漏区域以某种可传输的方式暂时存贮起来,以使油水分离^[22],这种处理方法符合环境要求。其中,吸附法效率高,应用范围广,在油污处理上具有很好的发展前景。

1.3 吸油材料的发展历程

吸附法是处理水体油污最为有效的方法之一。吸油材料的发展大体经过了由传统向高性能,再向高效环保型演化的过程,其分类及比较如表 3 所示。起初人们利用黏土等物质来吸油,但因其吸附量较差,且漂浮性能不好等使其应用受到限制。后来,人们受到吸水树脂的启发而研制出高吸油树脂,其吸油倍率高、油水选择性好但制备昂贵,处理困难易造成二次污染等。近年来,天然生物质因其种类多、来源广、选择利用性强、吸油效果好、重复利用性好和易于处理等优点而得到了广泛关注。

2 生物质对水体油污染吸附处理

2.1 生物质的利用现状

生物质主要包括农林业生产过程中除粮食、果实以外的秸秆、木质纤维、农产品加工业下脚料及畜牧业生产过程中的禽畜粪便和废弃物等物质,其种类多,来源广,仅就秸秆而言,我国近年的秸秆产量达 10 亿 t/a,其中有 30%~50%被燃弃,不仅浪费能源,还污染环境^[29]。研究表明,一些生物质具有很好的吸油性能,当前水体油污染日益严重,以低廉、环保的生物质作为吸油材料,既达到了以废治废的目的,又为水体油污染的吸附处理开辟一条高效、经济、环保、便于推广的新路,具有广阔的应用前景。

为了寻找性能更为优越的吸油材料,很多学者

对不同生物质的吸附特性进行研究。HUSSEIEN 等^[30]利用大麦秆对原油和汽油进行吸附,结果表明,大麦秆在 15 min 内达到吸附饱和,对风化 1、7 d 的原油及汽油的最大吸附量分别为 11.0、12.0、7.8 g/g。王泉泉等^[31]利用香蒲纤维对机油和植物油进行吸附,结果表明 1 g 香蒲对纯机油和纯植物油的吸附量分别为 24.7、27.8 g;在 1:4(体积比)的油水混合物中,1 g 的香蒲纤维分别能吸收 17~22 g 机油和 18~24 g 植物油。ANNUNCIADO 等^[32]利用树叶、木屑、剑麻、椰子皮、丝瓜和丝棉纤维等生物质材料进行原油吸附试验,结果表明粒度在 0.85~1.70 mm 的纤维对原油的吸附量为 2.7~85.0 g/g。TEIK THYE 等^[33]对木棉纤维进行吸附性能的研究,结果表明,木棉纤维具有很好的疏水亲油性,在填充密度为 0.02 g/cm³时对柴油、液压油、润滑油的饱和吸附量最大,分别为 36、43、45 g/g。肖伟洪等^[27]研究了天然多孔介质材料灯心草对水中柴油、机油吸附性能,结果表明,灯心草在室温下对水中两种悬浮油的静态饱和吸附倍率分别为 27.04、18.13。

此外,生物质在过滤法除油中也得到较好的应用。DESCHAMPS 等^[34]用棉纤维作为过滤材料对含油废水进行处理,研究表明,温度越低、液体流速越慢、过滤棉纤维层越厚,油水分离效果就越好。HUANG 等^[35]研究了木棉纤维过滤对油的吸附性能,结果表明,木棉纤维表面存在的蜡质是该纤维吸油的一个重要原因。KHAN 等^[36]研究了米壳、椰壳、甘蔗渣、聚酯纤维的过滤除油能力。结果表明,疏水亲油性的生物质材料对油的去除率在 70%以上,而亲水性材料对油的去除率仅为 30%左右,可见纤维表面的疏水性对除油效果的影响很大。

综上,不同生物质对油的吸附性能存在较大差别,有些生物质比合成材料的吸油性能好,如木棉等,而有些生物质则表现出较差的吸油性能,这是因为生物质对油的吸附作用大多在纤维表面进行,纤维表面纤维素、半纤维素和木质素的含量不同,造成吸油性能上存在差异^[37]。

2.2 生物质的改性

不同生物质的除油效果存在较大差别,有些生物质中纤维素含量高,纤维素中较多的羟基使生物质亲水性强,大大削弱其油水选择性,从而减弱其吸油能力^{[38]166}。研究表明,通过对材料进行改性可以增强材料疏水亲油性和增加材料孔隙率,有利于提高生物质的吸油性能^[39]。

生物质的改性方法有物理法和化学法。物理法主要包括机械法、热处理法和微波处理法;化学法主要包括酯化法和接枝共聚法,比较常用的改性方法是热处理法和化学法。热处理法是使材料内部的水分(自由水、吸附水、层间水、结晶水)和空气因升温而逸出,形成许多小孔,增大材料的比表面积,使材料对油的吸附能力增强。纤维素表面的大量羟基是酯化、醚化和接枝共聚等反应的基础^{[40]2430},因此可通过化学改性来改善材料的纤维性质,增强其吸油性能。

黄彪等^[41]以杉木间伐材为原料,经蒸煮、纤维帚化疏解、热降解处理制备植物纤维吸油材料,研究了其吸油性能与热处理温度、抽出物的关系。结果表明,纤维表面的亲油性物质在热降解过程中生成并附着于纤维表面,使材料亲油性提高,350℃热处理下的材料吸油量最大,为 15.5 g/g。ANGELOVA 等^[42]对稻壳进行热改性炭化处理,结果表明,炭化稻壳具有很好的漂浮性能、吸附性能和疏水亲油性能,对柴油、原油的吸附量分别为 5.5、6.0 g/g。HUSSEIN 等^[43]对甘蔗渣的最佳炭化温度和炭化时间进行了探讨,结果表明,300℃,炭化 2 h 的甘蔗渣吸油量最大,采用炭化甘蔗渣对风化原油及汽油进行吸附研究,结果表明,其吸附性能较一般合成材料好,且具有较强的重复利用性。白景峰等^[44]研究了 DX 新型高效天然吸油材料对油的吸附性能,试验采用天然稻草纤维,用无毒无害药剂处理制成 DX 新型高效天然吸油材料,结果表明,其吸油率可达 20 倍以上,该材料具有价格低、使用方便、后处理不产生二次污染等优点。SUN 等^[45]用化学

方法对稻草秸秆进行改性,以增加稻草材料的疏水性能,研究表明,改性稻草对水体中油性物质的去除量高达 16.8~24.0 g/g。BANERJEE 等^{[6]1028}利用油酸、硬脂酸和癸酸对木屑进行酯化改性处理,以正己烷和 H₂SO₄ 为催化剂,在 65℃ 下改性 6 h,结果表明,改性后的材料对原油的吸附量由 3.5 g/g 增加到 6.0 g/g。为了进一步研究比较,现将部分吸油材料改性前后的吸油性能进行归纳比较,结果如表 4 所示。

2.3 生物质的再生

生物质材料具有良好的资源再生性能,吸油后的生物质材料可经过简单压挤的方式将吸附油排出,从而重复利用。祁佩时等^[46]以大麻纤维、亚麻纤维和棉花为吸油材料,重复利用性实验表明,将吸附的油品挤压出来后,材料第 2 次吸油能力约为第 1 次的 85% 左右,经过 5 次的吸附—解吸实验,吸油材料仍然具有较高的吸附能力。黄胡阔等^{[49]277}以落叶松树皮为原料,经过化学改性制备成生物质吸油材料,结果表明,其吸油倍率为 5.86,经过脱吸附处理,4 次重复利用后,材料吸油倍率为 5.23,吸油能力变化很小。WANG 等^[50]以木棉和改性木棉为吸油材料,重复利用性能实验表明,改性木棉具有很好的重复利用性能,可用于吸附回收石油资源。此外,稻壳、蒲绒、玉米秸秆等材料也具有很好的资源再生性能^[51]。生物质材料不仅价廉易得,还可以重复利用反复吸油,处理后的生物质吸油材料可生物降解,对环境污染很小,可见,生物质材料在再生和吸油后处置方面具有一定优越性。

3 生物质的选择及其微观吸油机制的研究

3.1 生物质的选择及影响除油效果的因素

综上,生物质吸油材料在再生和吸油后处置方面具有优越性,但不同生物质的吸油性能却存在优劣之分,这对于处理含油废水有至关重要的影响。优质吸油材料应满足以下标准:(1)吸油量大、保油性能好;(2)密度低,疏水性和漂浮性好;(3)价格低廉,容易获得;(4)性质稳定并耐用;(5)可生物降解和重复利用;(6)可以回收溢油等。大多生物质基本可以满足价廉、稳定、可生物降解和回收溢油等标准。因此,吸油量和疏水性是评价生物质吸油材料的两大重要标准,这是由材料的自身特征所决定。

综合文献[3,18,36,38,52~53]可知,材料的自

表 4 不同生物质及改性生物质的吸油性能比较
Table 4 The comparison on the oil absorption capacity of different biomass and modified biomass

生物质材料	油品	原料吸油量 ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	改性方法	改性后吸油量 ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	文献
大麦秆	汽油	7.0~8.5	400 °C 炭化 3 h	8.5~9.0	[46]
羊胡子草	汽油	16	聚酯化	17	[8]
	矿物油	19.5		20.5	
	机油	20.5		21.5	
	柴油	19		20	
木棉纤维	柴油	17	乙酰化	35~38	[47]
	豆油	25		50~55	
	机油	19.5		42~45	
甘蔗渣	柴油	10.5	NBS 酯化	20.2	[37]
	原油	13.27	300 °C 炭化	24.5	[43]
稻壳	原油	2.86	480 °C 炭化	6.0	[42]
	柴油	2.60		5.5	
玉米秆	柴油	7.03	炭化	16.5	[9,10,40]
			霉处理	18.47	
			霉处理	16.15	
	植物油	6.23	霉处理	27.23	
			SM 接枝共聚	16.73	
			SM 与 BMA 共混接枝	20.12	
芦苇	原油	3.70	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ 混合液	7.59	[1]

身特征包括:(1)漂浮性和疏水性。吸附是吸附剂和油品之间疏水作用的结果,良好的漂浮性可以使吸附剂在水面漂浮长达 10 d,有利于材料对油的吸附,如木棉、羊胡子草等。(2)官能团。 $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等官能团的存在影响吸油效果。(3)形貌特征。发达的孔结构,贯通交错的网络排布,疏松的组织结构有利于油的吸附。(4)比表面积。吸油材料的吸油性能和比表面积并没有呈现很大的正相关性。(5)孔径大小。良好孔径分布和孔间连通性有利于提高生物质的吸油性能。研究表明,小孔可以起到很好的毛细作用,有利于油的快速吸附,中大孔的存在为吸附的微小油滴提供了充分的储存空间。(6)表面作用。吸油量的不同是因为油的表面张力及吸附剂的表面能不同所致。低表面能的吸附剂与水的黏附作用较弱,使得油在吸附剂表面的润湿作用较强,有利于油水分离。吸油量相对较小和油水选择性差的生物质可以通过改善材料的自身特征,如孔径、形貌特征、官能团等而提高其吸油能力,这为生物质的研究提供了更为广阔的空间。

除材料的自身性质外,影响除油效果的因素还包括油品及操作条件。通常情况下,油品的黏度越高,吸油材料对该油的去除效果就越好。操作条件包括投加量、温度、pH 等。周俊伟等^[54]18-20 用木棉纤维作为吸附材料对 0 号柴油进行吸附研究,考察

了吸附平衡时间、等温吸附以及溶液 pH、溶液盐浓度等因素对吸油效果的影响。结果表明,溶液 pH 对吸油效果影响很小,在不同的盐浓度下吸油率略有下降,木棉纤维吸附柴油所需的平衡时间为 4 h,在室温和 pH=7 左右的条件下,对柴油的最大吸附量为 $(31.00 \pm 0.81) \text{ g/g}$,等温吸附线符合 Langmuir 和 Freundlich 模式。陈丽丽等^[55]研究了吸油草对海水中柴油的吸附效果,考察了海水盐度、温度和 pH 对柴油吸附量的影响,结果表明,柴油的吸附量随盐度的增大、pH 的升高、温度的降低而增大。综合文献[3,9,53,56],影响生物质除油效果的操作条件有以下几方面:(1)吸附剂投加量。一般来说,投加量越大,油的去除率越高。(2)吸附剂的粒径。由于较小的粒径可以为油的吸附提供更大的活性表面积,因此吸附剂粒径越小,除油效果越好。(3)振荡频度。振荡频度会影响吸附剂的漂浮性从而影响除油效果。(4)温度。温度升高,油分子的布朗运动加快,吸附材料需要更多的能量才能捕获油分子,因此温度越高越不利于油的吸附。(5)pH。pH 变化可能改变吸附剂的表面特征从而影响除油率,pH 对不同吸附剂的影响不同。(6)接触时间。未饱和时,吸油率随着吸附时间的增大而增大,当达到吸附饱和后,吸油率随着吸附时间的变化很小。大部分生物质对油的有效去除都非常迅速。(7)油初始浓

度。初始浓度越低,除油率越高。

天然生物质独特的吸油特性是由其自身结构特征引起的,然而在实际除油过程中还受到油品及操作条件的影响。因此,未来在对生物质吸油特性进行研究时,一定要综合考虑以上各种因素,以得到吸油性能和保油性能好的高效吸油材料。

3.2 生物质除油的微观机制研究方法

生物质材料主要利用纤维间隙和管腔的毛细管作用对油进行吸附,属于吸藏型。吸油过程主要分为 3 步:(1)通过亲油作用使油汇聚在吸附剂表面;(2)通过毛细作用使油被吸附剂捕获;(3)捕获的油汇聚并保留在吸附介质的孔隙及粗糙结构内,使油从水中分离^[57]。因此,生物质的纤维特征对其吸油性能影响较大。

如上所述,木棉、丝棉纤维的吸油性能要高于树叶、玉米等生物质材料;改性生物质的吸油性能要优于未改性生物质,这些表现结果的不同是由生物质材料的纤维特征导致的^[58]。而生物质材料的纤维特征与其微观物理结构和化学组成息息相关。因此,要定性分析材料的吸油性能,就要分析材料的微观变化及这些微观的改变与材料本身吸油量增减的关系。

常见微观机制研究方法主要有:利用组分含量分析表征纤维含量,傅立叶红外光谱(FTIR)表征官能团,X 射线衍射(XRD)表征结晶度,比表面积及孔径分布、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等表征材料的形貌特征。

(1) 组分含量

生物质纤维组分包括主要组分和次要组分。主要组分包括半纤维素、纤维素和木质素等。纤维素和半纤维素为亲水性组分,而木素为疏水性组分,这为生物质材料吸油性能的初步判断提供依据。朱超飞等^{[40]2430}在研究玉米秸秆的吸油性能时对玉米秸秆的组分含量进行了分析,结果表明,玉米秸秆与稻草和芦苇相比,其萃取物含量更多,木质素含量偏

低,说明玉米秸秆的亲水性强于另外两种材料。生物质纤维的次要组分指除纤维素、半纤维素、木质素之外的可以被水、乙醇、苯等中性溶剂或稀酸、碱溶液抽提出来的有机物和少量无机物,如单宁、脂肪、蜡等,这些组分的存在,也会影响材料的亲油疏水性。王泉泉等^{[31]28}在研究蒲绒纤维的吸油性能时,对蒲绒纤维表面进行蜡纸含量测定,结果发现,其表面蜡质含量约为 10.69%(质量分数),这使得蒲绒纤维表现出明显的吸油拒水特征。HUANG 等^{[35]306}研究木棉纤维对油的吸附性能时发现,木棉纤维表面存在的蜡质是其吸油的一个重要的原因。LIKON 等^{[38]150}在研究杨树种子的吸油性能时也说明了蜡质层的存在与其较高的吸油能力存在一定关系。

(2) 官能团

生物质材料的吸油特征与其化学组成的官能团有一定的关系,通过 FTIR 分析,可以根据峰值来判断生物质材料的官能团组成及改性后官能团的变化情况从而解释其吸油机制。常见的峰值与官能团的归属关系如表 5 所示^[59-62]。朱超飞等^{[40]2432}以粉末状玉米秸秆(RCS)为基体,采用接枝共聚处理改性玉米秸秆(BMS-CS),并通过 FT-IR 技术对改性前后样品的官能团进行表征,红外图谱中新出现的酯基和苯乙烯基的吸收峰说明亲油单体被接枝到 RCS 表面,吸油数据显示,常温下 RCS 和 BMS-CS 的吸油量分别为 5.23、20.12 g/g,后者是前者的 3.85 倍。黄胡阔等^{[49]276}以落叶松树皮为原料,采用酰化改性制备生物质吸油材料,并通过 FTIR 技术对材料官能团进行表征,通过图谱观察得出改性后纤维素 OH 的特征吸收峰强度变弱,并出现了酰基的特征吸收峰,这表明经过酰化改性,引入了亲油基团酰基。KHAN 等^{[36]585}在木棉纤维吸油性能研究,LIKON^{[38]163}在杨树种子的吸油性能研究中也应用了 FTIR 技术对材料的官能团进行表征。

表 5 FTIR 中各个峰的归属
Table 5 Explains to the absorptions of FTIR spectrum

波数/cm ⁻¹	官能团归属	波数/cm ⁻¹	官能团归属
3 330~3 420	O—H 伸缩振动(纤维素、半纤维素、木素)	1 265~1 270	C—O—C 振动、酚醚键振动(木素)
2 921	CH ₂ 和 CH ₃ 不对称伸缩振动(蜡)	1 225~1 235	C=O 伸缩振动(木素)
2 849	CH ₂ 和 CH ₃ 对称伸缩振动(蜡)	1 205	O—H 正面弯曲振动(纤维素、半纤维素)
1 730~1 735	非共轭 C=O 伸缩振动(聚木糖)	1 155~1 160	C—O—C 振动(纤维素、半纤维素)
1 650	共轭 C=O 伸缩振动(木素)	1 107	C—OH 伸缩振动(纤维素、半纤维素、木素)
1 640	C=C 伸缩振动	1 105	糖苷键(纤维素、半纤维素)
1 595~1 605	苯环振动(木素)	1 030~1 050	C=O 伸缩振动(纤维素、半纤维素、木素)
1 460~1 470	CH 不对称弯曲振动(纤维素、木素)	810~860	芳香烃中的 C—H 振动
1 365~1 370	CH 对称弯曲振动(纤维素、半纤维素)	700~800	芳香烃中相邻的 C—H 振动(木素)

(3) 形态结构

生物质的形态结构对材料的吸油性能起着决定性的影响,借助 SEM 可直接观察到不同生物质材料的结构特征,如纤维的断面形状、结构和组成以及存在于纤维中的各种裂隙、空洞等。可通过生物质材料改性前后的形态结构变化分析材料的除油性能。周俊伟等^[54]通过 SEM 表征木棉形态结构,结果表明,木棉纤维截面呈大中空结构,外壁光滑、内壁呈螺旋状、直径较粗,木棉纤维独特的形态结构(见图 1),为油类物质的物理吸附提供空间。许多其他具有高效吸油性能的生物质,如香蒲绒、甘蔗渣、玉米秸秆等也都通过 SEM 微观结构分析研究其吸油性能。

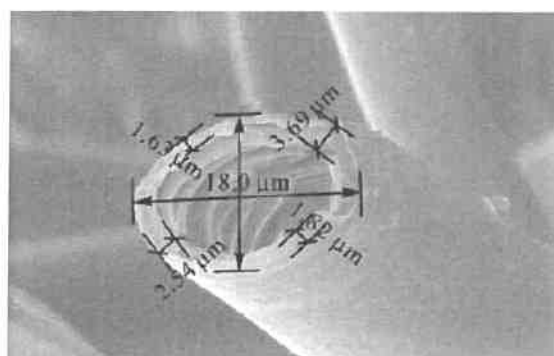


图 1 木棉纤维的 SEM 图

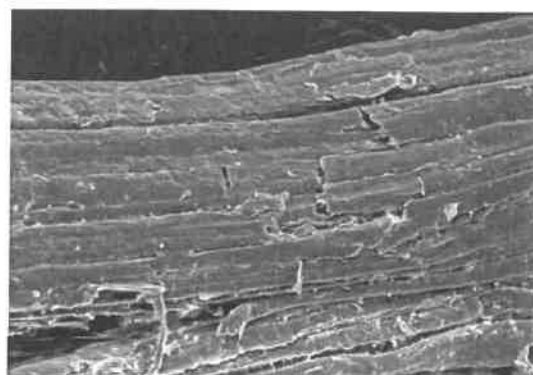
Fig. 1 SEM images of kapok fibres

某些生物质材料经过改性后吸油性能显著增加,通过 SEM 观察改性前后的微观结构可明晰其中的原因。张思文^[1]利用 $H_2O_2/NaOH$ 对芦苇进行改性,改性后芦苇吸油量由 3.70 g/g 增加到 7.59 g/g,微观结构分析发现,芦苇原材料表面条状纹理不明显,只存在部分裂缝,孔隙度不发达,而改性后的芦苇条状纹理变得非常明显,并出现了一排小孔隙,为表面吸附提供更大的空间(见图 2)。

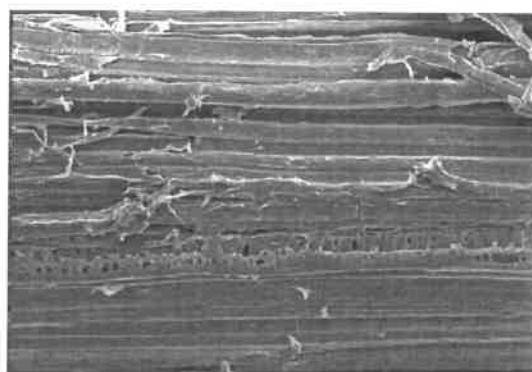
大量的 SEM 分析随着探究材料的微观形态而展开,桑洪建等^[63]对热改性前后木屑的形态结构进行了表征,解释改性后木屑吸油量增加的原因。生物质材料的微观结构和化学组成决定了材料的性质,材料的性质又在一定程度上反映出其吸油效果,所以借助材料的表征可以观察到材料的微观形态,为探究天然生物质的吸油机制及判断吸油材料性能提供理论依据。

4 研究展望

未来针对天然生物质吸附处理水体油污染的研究还需要从多方面展开:(1)尚需不断从自然中寻找并开发更为高效且疏水性好的生物质作为吸油材料,



(a) 芦苇原料



(b) 改性芦苇

图 2 芦苇原料与改性芦苇的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of reed before and after modification

理想的生物质材料无需进行改性即可高效吸附水中的油污染;(2)在吸油生物质材料的改性方法上,需要注意改性工艺的选择及新工艺的开发,以最大限度地降低处理成本和对环境的负面影响;(3)目前生物质对水体油污处理的研究大多是针对水面浮油,对于乳化油以及溶解油的处理研究还需发展;(4)虽然吸附法在油污治理中得到广泛的应用,但其吸附的动力学和热力学,以及材料的纤维特征、微观结构和吸附机制的量化还需要进一步研究;(5)大量生物质都已被证明具有很好的吸油性能,但是如何对其进行包装成型,投入到实际生产中去,还有待继续研究和解决。

生物质吸油材料的选择和制备关键在于新生物质材料的开发与已知生物质材料现有工艺的改造,在保证除油效果的前提下,应不断降低处理成本,为水体油污染的处理提供更广阔的空间。

参考文献:

- [1] 张思文. 改性天然高分子材料制备石油吸附剂及表征[D]. 广州:华南理工大学, 2011.
- [2] SRINIVASAN A, VIRARAGHAVAN T. Removal of oil by walnut shell media[J]. Bio-resource Technology, 2008, 99 (17): 8217-8220.

- [3] WAHI R, CHUAH L A, CHOONG T S Y, et al. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent; an overview[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 113(24): 51-63.
- [4] SANTANDER M, RODRIGUES R T, RUBIO J. Modified jet flotation in oil (petroleum) emulsion/water separations[J]. Colloid Surface, 2011, 375(1/2/3): 237-244.
- [5] 刘汉利. 改性粉煤灰处理含油废水的应用研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2001(2): 33-35.
- [6] BANERJEE S S, JOSHI M V, JAYARAM R V. Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust[J]. Chemosphere, 2006, 64(6): 64-68.
- [7] HUSSEIN M, AMER A A, SAWSAN I I. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse: trial for practical application[J]. Environ. Sci. Tech., 2008, 5(2): 233-242.
- [8] SUNI S, KOSUNEN A L, HAUTALA M, et al. Use of a by-product of peat excavation, cotton grass fibre, as a sorbent for oil-spills[J]. Marine Pollution Bullution, 2004, 49(11/12): 916-921.
- [9] 潘洪川, 李曼曼, 黄岁霖. 3种农业废弃物处置水面溢油研究[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(4): 1-6.
- [10] PENG Dan, LAN Zhoulin, GUO Chuling, et al. Application of cellulase for the modification of corn stalk; leading to oil sorption[J]. Bioresource Technology, 2013, 137: 414-418.
- [11] 柳婷婷, 田珊珊. 海上溢油事故处理及未来发展趋势[J]. 中国水运, 2006, 4(11): 27-29.
- [12] WIKIPEDIA. List of oil spills[EB/OL]. [2014-04-20]. http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_oil_spills.
- [13] 潮伦. 钻井平台爆炸美国遭遇石油“切尔诺贝利”[J]. 生态经济, 2010(7): 10-17.
- [14] ARNE J. The threats from oil spills; now, then, and in the future[J]. Ambio., 2010, 39(5/6): 353-366.
- [15] 桂客. 海上溢油污染的危害及防治措施[J]. 环境保护与循环经济, 2011(11): 56-58.
- [16] 徐萌. 基于天然高分子吸油材料的制备与表征[D]. 兰州: 兰州大学, 2007.
- [17] HA M, KWON H, CHEONG H K, et al. Urinary metabolites before and after cleanup and subjective symptoms in volunteer participants in cleanup of the Hebei Spirit oil spill[J]. Sci. Total Environ., 2012, 429: 167-173.
- [18] ANGELOVA D, UZUNOV I, UZUNOVA S, et al. Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks[J]. Chem. Eng. J., 2011, 172(1): 306-311.
- [19] PASILA A. A biological oil adsorption filter[J]. Marine Pollution Bullution, 2004, 49(11/12): 1006-1012.
- [20] YI X S, YU S L, SHI W X, et al. The influence of important factors on ultrafiltration of oil/water emulsion using PVDF membrane modified by nano-sized $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. Desalination, 2011, 281: 179-184.
- [21] SRINIVASAN A, VIRARAGHAVAN T. Oil removal from water using biomaterials[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(17): 6594-6600.
- [22] WEI A F, MATHER R R, FOTHERINGHAM A F. 用于回收泄漏石油的非织造吸油材料[J]. 产业用纺织品, 2003, 22(162): 26-28.
- [23] 王文华, 邱金泉, 寇希元, 等. 吸油材料在海洋溢油处理中的应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2013, 41(7): 151-154.
- [24] 尹丽丽. 黏土材料及膨胀石墨对海水中柴油的吸附及其机理研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2009.
- [25] 魏微, 王源升, 余红伟, 等. 丙烯酸酯类高吸油树脂的合成及其吸油性能研究[J]. 弹性体, 2011, 21(1): 19-23.
- [26] 唐兴平, 程捷, 林冠烽, 等. 竹纤维吸油材料的制备[J]. 福建林学院学报, 2007, 27(1): 57-60.
- [27] 肖伟洪, 王丽华, 丁海新, 等. 天然多孔灯心草对柴油和机油的吸附实验研究[J]. 江西化工, 2005(2): 68-70.
- [28] ABDULLAH M A, RAHMAH A U, MAN Z. Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1/2/3): 683-691.
- [29] 郭萃萍. 农业废弃物再生吸附剂制备及其性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [30] HUSSEIN M, AMER A A, EL MAGHRABY A, et al. Availability of barley straw application on oil spill clean up[J]. Environ. Sci. Tech., 2009, 6(1): 123-130.
- [31] 王泉泉, 徐广标, 王府梅. 蒲绒纤维的吸油性能[J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2010, 36(1).
- [32] ANNUNCIADO T R, SYDENSTRICKER T H D, AMICO S C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills[J]. Marine Pollution Bullution, 2005, 50(11): 1340-1346.
- [33] TEIK THYE L, HUANG Xiaofeng. Evaluation of kapok (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn.) as a natural hollow hydrophobic-oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup[J]. Chemosphere, 2007, 66(5): 955-963.
- [34] DESCHAMPS G, CARUEL H, BORREDON M E, et al. Oil removal from water by sorption on hydrophobic cotton fibers. 2. Study of sorption properties in dynamic mode[J]. Environ. Sci. Technol., 2003, 37(21): 5034-5039.
- [35] HUANG Xiaofeng, TEIK THYE L. Performance and mechanism of a hydrophobic-oleophilic kapok filter for oil/water separation[J]. Desalination, 2006, 190(1/2/3): 190-194.
- [36] KHAN E, VIROJNAGUD W, RATPUKDI T. Use of bio-mass sorbents for oil removal from gas station runoff[J]. Chemosphere, 2004, 57(7): 1047-1051.
- [37] ALI N, EL HARBAWI M, JABAL A A, et al. Characteristics and oil sorption effectiveness of kapok fibre, sugarcane bagasse and rice husks; oil removal suitability matrix[J]. Environ. Technol., 2012, 33(4): 481-486.
- [38] LIKON M, REM KAR M, DUCMAN V, et al. Populus seed fibers as a natural source for production of oil super absorbents[J]. J. Environ. Manage., 2013, 114: 104-110.
- [39] GUPTA K C, SUJATA A. Graft copolymerization of 4-vinylpyridine onto cellulose using Co(III) acetylacetonate complex in aqueous medium[J]. Cellulose, 2001, 8(3): 233-242.
- [40] 朱超飞, 赵雅兰, 郑刘春, 等. 改性玉米秸秆材料的制备及吸油性能的研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(10): 2015-2021.
- [41] 黄彪, 高尚愚. 杉木间伐材热降解处理制取吸油材料的研究[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(1): 69-72.
- [42] ANGELOVA D, UZUNOV I, UZUNOVA S. Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(1): 306-311.
- [43] HUSSEIN M, AMER A A, SAWSAN I I. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse: 1. Preparation and characteriza-

- tion of carbonized pith bagasse[J]. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2008, 82(2): 205-211.
- [44] 白景峰, 黄竊蕙, 周斌, 等. DX 新型高效天然吸油材对海上溢油治理的研究[J]. *交通环保*, 2002, 23(3): 8-11.
- [45] SUN X F, SUN R C, SUN J X. Acetylation of sugarcane bagasse using NBS as a catalyst under mild reaction conditions for the production of oil sorption-active materials[J]. *Biore-sour. Technol.*, 2004, 95(3): 343-350.
- [46] HUSSEIN M, AMER A A, EL MAGHRABY A. Experimental investigation of thermal modification influence on sorption qualities of barley straw[J]. *J. Appl. Sci. Res.*, 2008, 4(6): 652-657.
- [47] WANG Jintao, ZHENG Yian, WANG Aiqin. Investigation of acetylated kapok fibers on the sorption of oil in water[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(2): 246-253.
- [48] 祁佩时, 林娜, 刘云芝. 纺织纤维用于城市河道突发溢油污染的治理[J]. *华东师范大学学报: 自然科学版*, 2011(1): 156-162.
- [49] 黄胡阔, 李范霞, 高源, 等. 落叶松树皮改性制备生物质吸油材料的研究[J]. *现代化工*, 2011, 31(1).
- [50] WANG Jintao, ZHENG Yian, WANG Aiqin. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency[J]. *Industrial Crops and Products*, 2012, 40(11): 178-184.
- [51] 李政一. 白酒糟壳吸附剂去除水面油污的研究[J]. *安全与环境学报*, 2004, 4(3): 64-66.
- [52] 戴光泽, 陈德科, 倪庆清, 等. 植物炭材料的柴油吸附性能[J]. *西南交通大学学报*, 2006, 41(1): 20-24.
- [53] BANSAL S, ARNIM V V, STEGMAIER T, et al. Effect of fibrous filter properties on the oil-in-water-emulsion separation and filtration performance[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/2/3): 45-50.
- [54] 周俊伟, 汤甜玉, 钟妙珍, 等. 木棉纤维对水中柴油的吸附性能[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(7).
- [55] 陈丽丽, 夏文香, 李金成, 等. 吸油草对海水中柴油的吸附及其影响因素研究[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(3): 584-588.
- [56] ARANDELOVIC D, JOVANOVIĆ M, KOVACEVIC B, et al. Removal of mineral oil and wastewater pollutants using hard coal[J]. *Chem. Ind. Chem. Eng. Quart.*, 2009, 15(2): 57-62.
- [57] TANSEL B, PASCUAL B. Removal of emulsified fuel oils from brackish and pond water by dissolved air flotation with and without polyelectrolyte use: pilot scale investigation for estuarine and near shore applications[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(7): 1182-1186.
- [58] 吉飞. 新型纤维除油材料的制备方法及处理含油废水的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [59] 唐爱民, 孙智华, 付欣, 等. 木棉纤维的基本性质与结构研究[J]. *中国造纸学报*, 2008, 23(3): 1-5.
- [60] 许凤, 孙润仓. 化学改性秸秆原料作高效吸油剂[J]. *纤维素科学与技术*, 2003, 11(2): 51-56.
- [61] 詹怀宇, 李志强, 蔡再生. 纤维物理与化学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [62] 陈嘉翔, 余家鸾. 植物纤维化学结构的研究方法[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1989.
- [63] 桑洪建, 丁文明, 徐静年. 改性木屑吸附除油性研究[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2013, 40(1): 98-103.
- (上接第 78 页)
- [44] RAMIREZ A, DAILY W, LABRECQUE D, et al. Monitoring an underground steam injection process using electrical resistance tomography[J]. *Water Resources Research*, 1993, 29(1): 73-87.
- [45] ALLEMAN B C, LEESON A. In situ bioremediation of petroleum hydrocarbon and other organic compounds[M]. Columbus: Battelle Press, 1999.
- [46] SCHUBERT M, SCHMIDT A, MLLER K, et al. Using radon-222 as indicator for the evaluation of the efficiency of groundwater remediation by in situ air sparging[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2011, 102(2): 193-199.
- [47] JOHNSON R L, JOHNSON P C, JOHNSON T L, et al. Helium tracer tests for assessing contaminant vapor recovery and air distribution during in situ air sparging[J]. *Bioremediation Journal*, 2001, 5(4): 321-336.
- [48] AMERSON I L, BRUCE C L, JOHNSON P C, et al. A multi-tracer push-pull diagnostic test for in situ air sparging systems[J]. *Bioremediation Journal*, 2001, 5(4): 349-362.
- [49] BALCKE G U, HAHN M, OSWALD S E. Nitrogen as an indicator of mass transfer during in-situ gas sparging[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2011, 126(1/2): 8-18.
- [50] BERKEY J S, LACHMAR T E, DOUCETTE W J, et al. Tracer studies for evaluation of in situ air sparging and in-well aeration system performance at a gasoline-contaminated site[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 98(1): 127-144.
- [51] SAYLES G D, LEESON A, TRIZINSKY M A, et al. Field test of nonfuel hydrocarbon bioventing in clayey-sand soil[J]. *Bioremediation Journal*, 1997, 1(2): 123-133.
- [52] GLASS S. Deep air sparging of chlorinated solvents at naval air station cecil field, Jacksonville, Florida[R]. Monterey, CA: Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Racalcitrant Compounds, 2000.
- [53] AIVALIOTI M, GIDARAKOS E. Air sparging demonstration in a contaminated petroleum refinery site[R]. Krakow, Poland: Proceedings of the 1st International Conference on Bioremediation of Soil and Groundwater, 2004: 29-38.
- [54] JOHNSON R L, JOHNSON P C, JOHNSON T L, et al. Diagnosis of in situ air sparging performance using transient groundwater pressure changes during startup and shutdown[J]. *Bioremediation Journal*, 2001, 5(4): 299-320.
- [55] BENNER M L, MOHTAR R H, LEE L S. Factors affecting air sparging remediation systems using field data and numerical simulations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 95(3): 305-329.
- [56] 王志强, 武强, 邹祖光, 等. 地下水石油污染曝气治理技术研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(4).
- [57] MARLEY M C, BRUELL C, HOPKINS H. Air sparging technology: a practice update[M]//HINCHEE R E, MILLER R N. *Bioremediation*. Columbus, OH: Battelle Press, 1995.
- [58] LODEN M E. A technology assessment of soil vapor extraction and air sparging[R]. Washington, D. C.: United States Environmental Protection Agency, 1992.

