

H₂O₂/NaOH 改性玉米秸秆制备石油吸附剂的实验研究

张思文, 党志*, 彭丹, 郭楚玲, 郑刘春, 卢桂宁, 易筱筠

(华南理工大学环境科学与工程学院/工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006)

摘要:本文采用 H₂O₂/NaOH 对玉米秸秆(RCS)进行改性来制备可吸附石油的生物质吸附剂(HNCS)。通过模拟实验,比较了不同改性时间的 HNCS 吸油量,发现改性 14 h 的吸油量最大,达 14.08 g·g⁻¹,而改性前 RCS 仅为 4.33 g·g⁻¹,改性使得吸油量提高了 325%,且吸油速率更快。通过扫描电子显微镜(SEM)、比表面积/孔隙度分析仪和傅里叶红外光谱仪(FT-IR),对改性前后样品结构进行表征,同时采用洗涤剂法和硫酸法对纤维素、半纤维素、木质素含量进行测定,结果发现:改性后的 HNCS 表面更加粗糙,且出现大量的吸附孔隙,比表面积为 7.14 m²·g⁻¹,表面亲水性官能团减少,纤维素含量增加而木质素含量减少。这说明吸油量和吸油速率受到吸附剂表面官能团、比表面积和孔隙/间隙的影响。

关键词:玉米秸秆;改性;吸附剂;溢油处理

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2011)11-2384-05

Modification of Corn Stalk by H₂O₂/NaOH for Producing Oil Adsorbent

ZHANG Si-wen, DANG Zhi*, PENG Dan, GUO Chu-ling, ZHENG Liu-chun, LU Gui-ning, YI Xiao-yun

(The Ministry of Education Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Oceans or inland fresh water disasters resulting from oil spills have created a great need to find more efficient materials for oil spill cleanup. Mechanical recovery by the help of oil adsorbents is one of the most important methods in oil spill cleanup. Most biomass adsorbents, however, end up in landfills or in incineration after a single use. In this study, H₂O₂/NaOH was used to modify raw corn stalk(RCS) to obtain biomass oil adsorbent(HNCS). After 14-hour modification, the maximum sorption capacity of HNCS reached 14.08 g·g⁻¹, which increased by 325% compared with RCS(4.33 g·g⁻¹). The oil adsorption rate also increased rapidly. The structure of RCS and HNCS was further characterized by Scanning Electron Microscope(SEM), BET surface area analyzer and Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR). The amount of cellulose, hemicellulose and lignin were measured using Van-Soest Method and Sulfuric Acid Method. The results showed that the surface roughness of HNCS increased and a large number of adsorption pores appeared; the specific surface area of HNCS reached 7.14 m²·g⁻¹ and hydrophilic functional groups were reduced; the cellulose content was increased with the decrease in lignin content. Functional groups, surface area and pore of adsorbent were the main factors that influence the oil sorption capacity and oil absorption rate. The results indicated that use of the HNCS as oil adsorbent was quite feasible.

Keywords: corn stalk; modification; adsorbent; oil spill treatment

石油污染常发生在海洋,河流,对自然水体造成严重的污染。石油物质漂浮在水体表面,影响浮游植物光合作用,同时消耗水中的溶解氧,导致水体生态

系统失衡^[1]。更为严重的潜在危害是,石油中普遍含有多环芳烃(PAHs)、苯和酚类等有毒物质,其中许多是4环及4环以上的PAHs,由于其能够影响生物体的代谢作用而具有“三致”效应^[2]。

现有处理石油水体污染的技术中,吸附法普遍被认为是一种高效、经济的处理方法^[3-4]。吸附剂主要分成3大类:无机矿物材料、有机合成材料和有机天然材料^[5]。国内外对于吸油材料的研究集中在改性和合

收稿日期:2011-04-11

基金项目:广东省自然科学基金团队项目(9351064101000001);广州市环保局新技术基金

作者简介:张思文(1986—),男,江苏南通人,硕士研究生,主要研究方向为石油污染治理技术。E-mail:zhangsiwen_2009@126.com

* 通讯作者:党志 E-mail:chzdang@scut.edu.cn

成无机矿物材料,其中膨胀石墨^[6]、膨润土^[7]、海泡石^[8]、粉煤灰和硅藻土^[9-11]等研究较多;合成有机材料研究也有所涉及^[12-14],聚丙烯是有机合成材料中一种广泛使用的吸油材料,其吸油量在 10~16 g·g⁻¹^[15];在有机天然材料方面,泥炭^[16]、杉木^[17]、胡桃壳^[1]、甘蔗渣^[18]、锯末^[19]等材料经改性制备的石油吸附剂,比未改性的原材料吸油量明显提高,其中吸油效果最好的藓类泥炭经改性可吸附自身重量 15~20 倍的原油。

农业废弃物玉米秸秆作为一种天然高分子材料,其产量十分可观,具有极大的研究和应用价值。本文以玉米秸秆作为原材料,用过氧化氢(H₂O₂)和氢氧化钠(NaOH)混合剂对其进行改性,制备成石油吸附剂并考察其吸油效果。

1 材料与方法

1.1 实验材料

玉米秸秆清水洗净后,自然晾干。用粉碎机粉碎,在 60 °C 烘箱内烘干至恒重,过 5、20、40、60 目和 80 目筛网即获得 5~20、20~40、40~60 目和 60~80 目 4 种不同粒径的玉米秸秆材料,存放备用。实验所用主要试剂有 30%过氧化氢、氢氧化钠、盐酸,均为分析纯。

原油由广州石化黄埔分公司提供,经过 48 h 挥发去除挥发性有机化合物(VOC),测得其基本性质如表 1。

表 1 供实验用石油基本性质

Table 1 Characteristics of oil samples for experiment used

密度/g·mL ⁻¹	粘度/MPa·s	表面张力/mN·m ⁻¹	24 h	48 h
0.852	28	28.4	9.9%	11.8%

注:9.9%、11.8%分别为石油挥发 24 h 和 48 h 后的重量损失。

1.2 石油吸附剂的制备方法

用 NaOH 将 1% H₂O₂ 溶液的 pH 调至 11~12,称取 10 g 烘干玉米秸秆,加入溶液中,分别用磁力搅拌机搅拌 4、6、8、10、12、14、16、18、20、22 h 和 24 h。然后用 6 mol·L⁻¹ HCl 调节溶液 pH 至 6~7,用尼龙网过滤。最后用去离子水洗涤,放入 60 °C 烘箱烘干,即得到改性不同时间的石油吸附剂。

1.3 吸油实验

将石油 20 g 加入装有 150 mL 的去离子水的烧杯中,静置后形成约 0.5 cm 厚的油层。将 200 目不锈钢网置于烧杯上部(不接触油面),石油吸附剂(0.2 g)放入不锈钢网上,慢慢的将不锈钢网往下移动直至接触油水混合面。将上述烧杯放入 THZ-82A 型恒温振荡器中 80 r·min⁻¹、室温 25 °C 振荡。振荡一定时间后,

取出不锈钢网沥干 5 min,放入 60 °C 烘箱烘至恒重,同时做空白实验。使用重量法重复 3 次计算吸油量^[20]。

1.4 纤维素、半纤维素、木质素含量测定

参照文献[21-22]采用洗涤剂法和硫酸法,对 RCS 和 H₂O₂/NaOH 改性 14 h 后生物质吸附剂(HNCS)的纤维素、半纤维素、木质素含量进行测定,取 3 次重复平均值。

1.5 玉米秸秆和石油吸附剂的表征方法

利用 Vector 33 型傅里叶变换红外谱仪(德国 Bruker 公司)测试玉米秸秆和吸附剂的红外图谱,观察官能团的变化;并利用 S-3700N 型扫描电镜(日本日立公司)在加速电压 10 kV 条件下观察玉米秸秆和石油吸附剂的微观表面形貌的差异。

1.6 数据分析

实验结果利用 Excel 2003 软件来计算标准偏差和算数平均值,并用 Origin 8.0 对数据进行作图。

2 结果与讨论

2.1 不同粒径玉米秸秆吸油实验

通过吸油实验,振荡 1 h。考察了 5~20、20~40、40~60 目和 60~80 目的 4 种不同粒径的玉米秸秆的吸油效果,结果如图 1 所示。

由图 1 可见,随着粒径的减小,吸油量增加。这是由于粒径减小,比表面积增大,从而导致吸油量增加。20~40 目的吸油量(4.33 g·g⁻¹)比 5~20 目(3.50 g·g⁻¹)的提高了 24%,而 20~40、40~60 目和 60~80 目的玉米秸秆吸油量分别为 4.33、4.37 g·g⁻¹ 和 4.40 g·g⁻¹,差异不大,且过小的粒径容易导致玉米秸秆的微粉化,对玉米秸秆原有的构造产生破坏而降低吸油能力,故选择 20~40 目的玉米秸秆做后续试验。

2.2 改性时间对改性玉米秸秆吸油效果的影响

磁力搅拌机上搅拌改性 4、6、8、10、12、14、16、

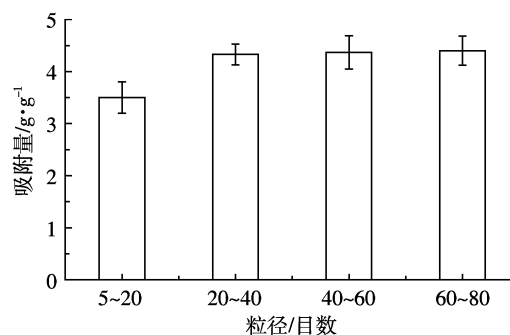


图 1 不同粒径玉米秸秆吸油量

Figure 1 Adsorption capability of RCS in different particle sizes

18、20、22 h 和 24 h, 制得不同改性时间的石油吸附剂。通过吸油实验, 振荡 1 h 考察其吸油效果(如图 2)。随着改性时间的增加, HNCS 吸油量也随之提高, 随后呈现减小的趋势。改性 14 h 后的 HNCS 饱和吸油量最大达到 14.08 g·g⁻¹, 故改性时间选取 14 h 最佳。HNCS 吸油量远高于 RCS 的吸油量 4.33 g·g⁻¹。

2.3 RCS 和 HNCS 组成及比表面积分析

采用洗涤剂法和硫酸法, 测定了 RCS 和 HNCS (改性 14 h) 的纤维素、半纤维素、木质素的含量; 使用全自动比表面积和孔隙度分析仪测定 RCS 和 HNCS 的比表面积(表 2)。由表 2 可见, HNCS 纤维素的含量增加, 这是由于 RCS 经 H₂O₂/NaOH 改性后, 木质素的减少导致纤维素含量相对增加。

表 2 RCS 和 HNCS 组成及比表面积				
Table 2 Compose and surface area of RCS and HNCS				
材料	纤维素/%	半纤维素/%	木质素/%	比表面积/m ² ·g ⁻¹
RCS	35.6	26.2	16.9	3.89
HNCS	46.7	26.5	11.3	7.14

研究表明, 有机天然植物材料吸油, 其吸油作用主要通过纤维表面吸附, 利用纤维间隙和管腔的毛细管作用对油进行吸附^[23-25]。所以比表面积的大小和表面官能团亲油疏水性是影响材料吸油量的两个重要因素。改性后的 HNCS 体积膨胀, 经 TriStarII 3020 全自动比表面积和孔隙度分析仪测定, 改性后制备成的 HNCS 的比表面积为 7.14 m²·g⁻¹, 而 RCS 比表面积只有 3.89 m²·g⁻¹。HNCS 吸油量良好是由于玉米秸秆在改性后体积膨胀, 同时去除了部分木质素而导致孔隙增多, 增大了比表面积^[23]。

2.4 红外光谱分析

RCS 和 HNCS 的 FTIR 测定结果见图 3。谱图表明, 3 329 cm⁻¹ 处的吸收峰是纤维素上羟基(-OH)的伸

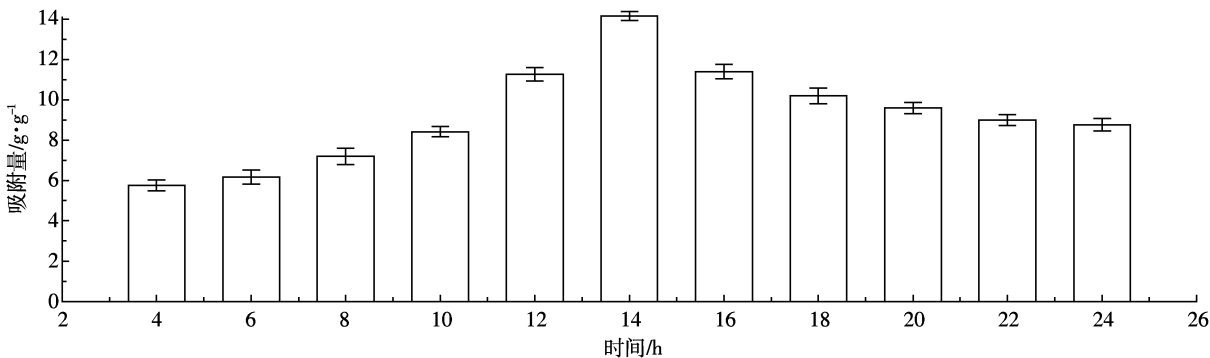


图 2 改性不同时间玉米秸秆吸油量
Figure 2 Sorption capability versus different modified time for HNCS

缩振动峰, 2 922 cm⁻¹ 较明显出现 C-H 键伸缩振动吸收峰, 1 640 cm⁻¹ 是 H-O-H 弯曲振动吸收峰^[26], 2 357 cm⁻¹ 是由于 -OH 伸缩所致^[19]。1 371、1 154 cm⁻¹ 吸收峰分别是 C-H 键弯曲振动和 C-O 键非对称伸缩^[27], 1 028 cm⁻¹ 吸收峰是纤维素、半纤维素、木质素中伯醇峰, 900 cm⁻¹ 吸收峰是葡萄糖吡喃环振动峰。与 RCS 相比发现, HNCS 结构发生了变化, 3 329、2 922、2 357、1 738、1 640、1 242 cm⁻¹ 处的峰强度减小, 其中 1 738 cm⁻¹ 峰明显消失, 该峰是木质素和半纤维素中羧基峰, 羧基是亲水性基团。1 028 cm⁻¹ 和 900 cm⁻¹ 处的峰强度增加。说明 HNCS 的纤维素结构明显, 且表面亲水性基团减少。

2.5 扫描电子显微分析

RCS、HNCS 的扫描电镜照片见图 4。对比图 4(a, b) 可发现, 改性后的 HNCS 表面变得更加粗糙, 同时出现了很多的小孔隙。这些小孔隙构成了石油吸附剂的较大储存空间, 所以具有大的吸油容量。比表面积的测定证明了这点。同时大量小孔的出现也使得 HNCS 相比 RCS 能够更快地吸附石油。

2.6 吸附时间对于 RCS 和 HNCS 吸油效果的影响

分别用 RCS 和 HNCS 进行吸油实验, 振荡时间为 1、3、5、10、20、30、40、50 min 和 60 min, 结果如图 5。

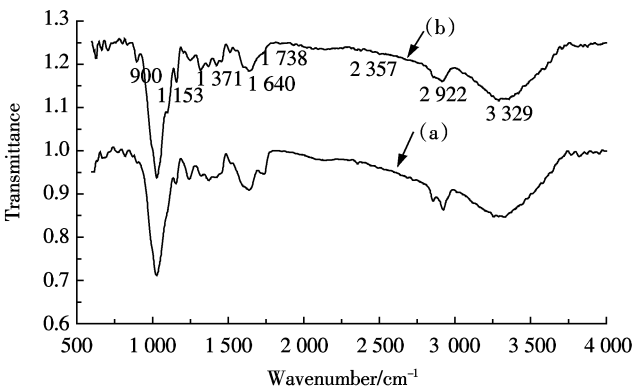


图 3 RCS(a) 和 HNCS(b) 的 FTIR 图
Figure 3 FTIR spectra of RCS (a) and HNCS (b)

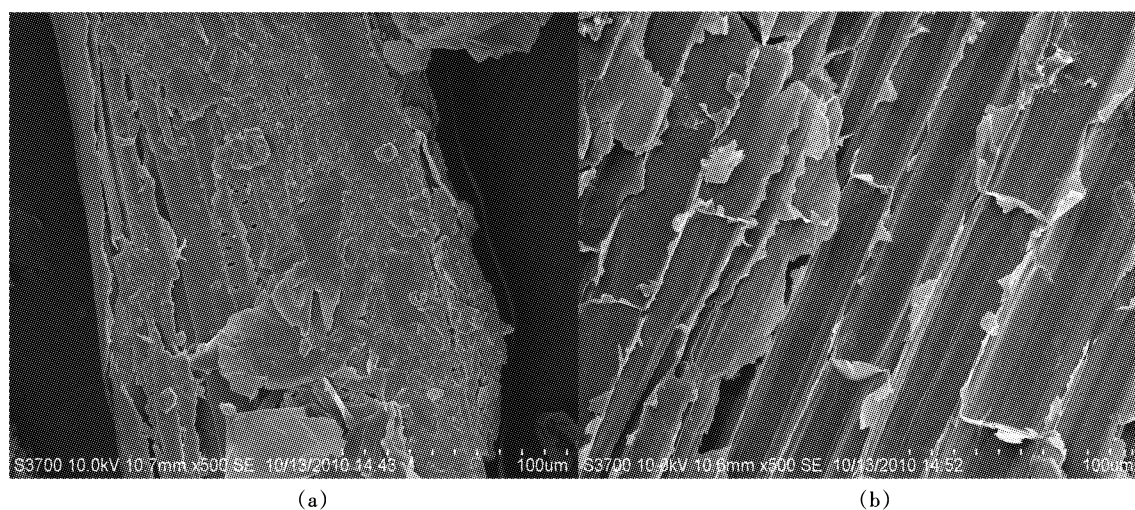


图4 RCS(a)和HNCS(b)的SEM图

Figure 4 Scanning electron micrographs of RCS (a) and HNCS (b)

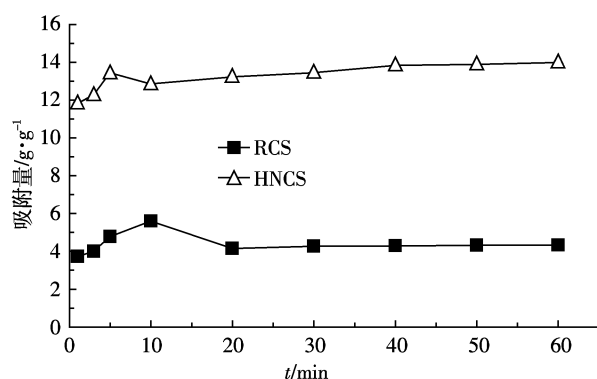


图5 吸附时间对石油吸量的影响

Figure 5 Comparison of sorption capacities for RCS and HNCS versus time

RCS 和 HNCS 分别在 10、5 min 达到最大吸附量,吸附变化趋势可分为 3 个阶段。

①吸油量急剧增加阶段:RCS 和 HNCS 分别在 0~10 min 和 0~5 min 吸油量急剧增加。这是由于水的吸附,起初吸水率极少且此时吸附速率远大于解吸速率。

②吸油量达到最大并减小阶段:RCS 和 HNCS 分别在 10~20 min 和 5~10 min 吸油量达到最大随后减小。这是由于随着吸附时间的延长,吸附剂处在水油混合界面,使吸水量增加。而纤维素表面的水使得吸油量减少^[28]。

③吸油量缓慢增加阶段:这个阶段随着吸附时间的延长,石油慢慢进入纤维素的内部^[29-30]。

3 结论

本研究通过对不同粒径的 RCS 吸油量的对比,选取 20~40 目粒径的 RCS 进行改性,比较不同改性

时间,发现改性 14 h 制备得到的 HNCS 吸油量最大,达到 $14.08 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。然后比较了 RCS 和 HNCS 吸附曲线,二者都是先增后减最后趋于稳定吸附量。此外,利用 FTIR、SEM 对 RCS 和 HNCS 进行表征,结果表明 HNCS 的纤维素结构明显,可利于石油进入纤维素内部结构,与此同时比表面积的增加,是其吸油量增加的主要因素。

参考文献:

- [1] 王传远,贺世杰,李延太,等. 中国海洋溢油污染现状及其生态影响研究[J]. 海洋科学, 2009, 33(6):57-60.
WANG Chuan-yuan, HE Shi-jie, LI Yan-tai, et al. Study on the state and ecological effect of spilled oil pollution in Chinese coastal waters[J]. *Marine Sciences*, 2009, 33(6):57-60.
- [2] 曹治国,刘静玲,栾 芸,等. 滦河流域多环芳烃的污染特征、风险评价与来源辨析[J]. 环境科学学报, 2010, 30(2):246-243.
CAO Zhi-guo, LIU Jing-ling, LUAN Yun, et al. Pollution characteristics, risk assessment and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and water of the Luan River, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(2):246-253.
- [3] Adebajo M O, Carmody O, Kokot S. Porous materials for oil spill cleanup: A review of synthesis and absorbing properties[J]. *Porous Mater*, 2003, 10(3):159-170.
- [4] Brandao P C, Souza T C, Ferreira C A. Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175:1106-1112.
- [5] Lim T T, Huang X F. Evaluation of kapok (*Ceiba pentandra* L. Gaertn.) as a natural hollow hydrophobic oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup[J]. *Chemosphere*, 2007, 66:955-963.
- [6] 郝 杨,滕厚开,顾锡慧,等. 膨胀石墨在低浓度含油废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2010, 30(2):89-92.
HAO Yang, TENG Hou-kai, GU Xi-hui, et al. Application of expanded

- graphite to the treatment of low concentrated oil-bearing wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2010, 30(2):89-92.
- [7] Didi M A, Makhoukhi B, Villemin D, et al. Acid activation of bentonite for use as a vegetable oil bleaching agent[J]. *Grasas Y Aceites*, 2009, 60(4):343-349.
- [8] Sabah E. Decolorization of vegetable oils: Chlorophyll-a adsorption by acid-activated sepiolite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 310(1):1-7.
- [9] 管俊芳, 叶瀚, 胡雪峰, 等. 改性膨润土处理含油废水的试验研究[J]. *金属矿山*, 2010, 3:154-158.
- GUAN JUN-fang, YE Han, HU Xue-feng, et al. Study on disposal of oily-containing wastewater by modified bentonite[J]. *Metal Mine*, 2010, 3:154-158.
- [10] 张彬, 迪莉拜尔·苏力坦. DATB 改性吸附剂的表征及处理石油废水研究[J]. *精细化工*, 2010, 27(7):709-714.
- ZHANG Bin, Dilbar Sultan. Characterization of adsorbent modified by DATB and experimental study on oily sewage[J]. *Fine Chemicals*, 2010, 27(7):709-714.
- [11] 李茹, 王恩德. 煤质吸附剂净化石油污染土壤的研究[J]. *金属矿山*, 2010, 3:159-161.
- LI Ru, WANG En-de. Study on treatment of petroleum-contaminated soil with coal adsorption[J]. *Metal Mine*, 2010, 3:159-161.
- [12] 刘秀奇, 张国. Fe₂O₃/EPDM 新型吸油材料的制备及其吸油性[J]. *复合材料学报*, 2007, 24(6):31-35.
- LIU Xiu-qi, ZHANG Guo. Synthesis and oil absorption of Fe₂O₃/EPDM composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2007, 24(6):31-35.
- [13] 陈玲, 马春燕, 奚旦立. 丙纶吸油毡吸附处理印染厂含油废水试验研究[J]. *净水技术*, 2009, 28(1):38-42.
- CHEN Ling, MA Chun-yan, XI Dan-li, et al. Adsorbing treatment of oily wastewater from printing and dyeing mill with polypropylene felt[J]. *Water Purification Technology*, 2009, 28(1):38-42.
- [14] 贺磊, 陈均志. 复合型高效吸油滤片处理含油废水的研究[J]. *工业水处理*, 2009, 29(10):30-32.
- HE Lei, CHEN Jun-zhi. Study on the treatment of oil-bearing wastewater with the highly efficient composite oil absorbing filter plate[J]. *Industrial Water Treatment*, 2009, 29(10):30-32.
- [15] Ceylan D, Dogu S, Karacik B, et al. Evaluation of butyl rubber as sorbent material for the removal of oil and polycyclic aromatic hydrocarbons from seawater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10):3846-3852.
- [16] 赵红艳, 王升忠, 韩毅. 泥炭作为吸油材料的试验[J]. *环境工程学报*, 2008, 2(9):1293-1296.
- ZHAO Hong-yan, WANG Sheng-zhong, HAN Yi. Experiment on peat used as oil sorbent[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2008, 2(9):1293-1296.
- [17] 陈学榕, 黄彪, 江茂生, 等. 生态型木纤维吸油材料的制备与研究[J]. *福州大学学报(自然科学版)*, 2006, 34(3):383-387.
- CHEN Xue-rong, HUANG Biao, JIANG Mao-sheng, et al. Study on preparing ecotype oil sorbent material from wood fiber[J]. *Journal of Fuzhou University(Natural Science)*, 2006, 34(3):383-387.
- [18] Said Aaaa, Ludwick A G, Aglan H A. Usefulness of raw bagasse for oil absorption; A comparison of raw and acylated bagasse and their components[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100:2219-2222.
- [19] Banerjee S S, Joshi M V, Jayaram R V. Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust[J]. *Chemosphere*, 2006, 64:1026-1031.
- [20] Radetic M M, Jovic D M, Jovancic P M, et al. Recycled wool-based nonwoven material as an oil sorbent[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37:1008-1012.
- [21] 杨云贵, 龙明秀, 王莺, 等. 牧草、玉米青贮和作物秸秆营养价值的洗涤剂法评定[J]. *草地学报*, 2004, 12(2):132-135.
- YANG Yun-gui, LONG Ming-xiu, WANG Ying, et al. Evaluation on the nutrition value of forage, silage corn and straw using Van-Soest Method[J]. *Acta Agrestia Sinica*, 2004, 12(2):132-135.
- [22] 范树国, 周丽娟, 邱璐, 等. 硫酸法测定 4 种常见农作物秸秆的木质素含量[J]. *江苏农业科学*, 2010(5):395-398.
- FAN Shu-guo, ZHOU Li-juan, QIU Lu, et al. Tested four common straw lignin content using sulfuric acid method[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2010(5):395-398.
- [23] 江茂生, 黄彪, 蔡向阳. 红麻杆高吸油材料吸油特性的研究[J]. *中国麻业科学*, 2007, 29(6):344-348.
- JIANG Mao-sheng, HUANG Biao, CAI Xiang-yang. Characterization of the oil absorbent from pyrolyzed kenaf cores[J]. *Plant Fiber Sciences in China*, 2007, 29(6):344-348.
- [24] Deschamps G, Caruel H, Borredon M E, et al. Oil removal from water by selective sorption on hydrophobic cotton fibers: 1. Study of sorption properties and comparison with other cotton fiber-based sorbents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37:1013-1015.
- [25] Nduka J K, Ezenweke L O, Ezenwa E T. Comparison of the mopping ability of chemically modified and unmodified biological wastes on crude oil and its lower fractions[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99:7902-7905.
- [26] Zheng L C, Dang Z, Yi X Y, et al. Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution using modified corn stalk[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176:650-656.
- [27] Zheng L C, Dang Z, Zhu C F, et al. Removal of cadmium(II) from aqueous solution by corn stalk graft copolymers[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 191:5820-5826.
- [28] Radetic M, Llic V, Radojevic D, et al. Efficiency of recycled wool-based nonwoven material for the removal of oils from water[J]. *Chemosphere*, 2008, 70:525-530.
- [29] Khan E, Virojnagud W, Ratpukdi T. Use of biomass sorbents for oil removal from gas station runoff[J]. *Chemosphere*, 2004, 57:681-689.
- [30] Wei Q F, Mather R R, Fotheringham A F. Oil removal from used sorbents using a biosurfactant[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96:331-334.