

生物质气凝胶吸收剂在油/水分离中的应用研究

何静娴 张 政 韩景新 缙 浩*

(兰州城市学院,兰州 730070)

摘 要 频发的原油泄漏事故可以对海洋生物和水体环境造成不可逆转的破坏,越来越多地引起了大家的关注。此外,工业发展和人类活动也会产生废油,这些油类污染严重损害了渔业和旅游业,甚至导致周围人类健康和居住出现问题。到目前为止,还没有切实可行的方法来有效地减少原油泄漏所造成的破坏。众多科学家开始致力于开发用于清洁油污的环保高效吸收剂。在当前众多研究中,生物质气凝胶已被证明可以用作油水分离的优异吸收剂,在解决泄露原油问题领域极富潜力。

关键词 生物质气凝胶,碳基气凝胶,纤维素,壳聚糖,油水分离

Study on the application of biomass aerogel absorbent in oil/water separation

He Jingxian Zhang Zheng Han Jingxin Gou Hao

(Lanzhou City University, Lanzhou 730070)

Abstract Frequent oil spill accidents can cause irreversible damage to marine life and water environment, and recently attracted more and more attention. In addition, industrial development and human activities can also cause oil pollution, which seriously damages fisheries and tourism, and even causes health and housing problems for surrounding humans. So far, there is no effective way to effectively reduce the damage caused by crude oil leakage. This has led many scientists to develop environmentally-friendly and highly effective absorbents for cleaning oil. In many studies, biomass aerogels have been proven to be excellent absorbents for oil-water separation, and have great potential in solving the problem of leaking crude oil.

Key words biomass aerogel, carbon-based aerogel, cellulose, chitosan, oil-water separation

气凝胶首先由美国科学家 Steven Kistler 发现,作为地球上最轻的合成类固体,气凝胶是一种衍生自水凝胶的超轻多孔材料,其中水凝胶的液体成分被气体代替,形成内部充满气体的三维(3D)气凝胶^[1-2]。这种特殊的结构导致其独特的低密度、高孔隙率和高比表面积^[3-4]。气凝胶通常基于有机/无机材料前体的溶胶-凝胶法合成^[5-6]。各种各样的气凝胶被应用于包括热绝缘、传感器等领域。最近,随着技术的进步,气凝胶也越来越多地应用到其他行业,例如阻燃剂、原油泄漏处理和化工废水处理^[7-8]。

石油作为一种不可再生能源,在各行各业中扮演着极其重要的角色^[9]。然而,石油的广泛使用对环境造成了不可逆转的损害。例如 2010 年 4 月在

墨西哥湾发生的原油泄漏事件,造成无数海洋野生动物死亡,多年来人们耗费了大量精力进行石油清理^[10]。因此迫切需要开发一种新技术来控制 and 净化海水中泄漏的原油。目前,作为一种可回收、环保且简便的方法,使用多孔材料来分离油和水的物理吸附是目前最有效的方法^[11-13]。然而,当前的一些多孔材料,例如活性炭、沸石等表现出的吸附性能不是很高,吸附后的回收问题也很麻烦。相比之下,可以广泛用于大规模油水分离的高效吸收材料的气凝胶更具经济效益,还可以通过简单的挤压来回收吸收的原油。与无机气凝胶相比,生物质气凝胶具有更好的重复使用性,从而大大减少经济损失,大比表面积可提高油水分离效率。此外,生物质气凝胶的

基金项目:兰州城市学院青年教师科研资助项目(LZCU-QN2017-23);甘肃省高等学校创新能力提升项目(2019B-171);兰州城市学院博士科研启动基金(LZCU-BS2018-02)

作者简介:何静娴(1988-),女,硕士,讲师,主要从事生物质油水分离材料的研究。

联系人:缙浩(1988-),男,博士,副教授,主要研究方向为无机化学,生物质材料。

最大优点是它可以自身降解而不会造成二次环境污染。因此,笔者综述了近年来用于油水分离的生物气凝胶的研究进展。

1 气凝胶制备方法的比较

传统的气凝胶主要采用溶胶-凝胶法制备。对于无机气凝胶,先将前驱体溶解在溶液中,然后在水或含有催化剂的另一种溶剂的条件下进行水解或缩聚。随后的步骤包括通过物理或化学方法进行老化以促进 3D 网络结构的形成以获得更好的成型状态。最后一步是通过干燥去除凝胶中的填充物,由于凝胶中固体分散相的比例通常很低(1~3%,wt,质量分数,下同),普通干燥过程会导致凝胶严重收缩,从而影响气凝胶的整体性能^[14]。为了解决这一问题,通常采用包括超临界干燥和冷冻干燥在内的特殊干燥方法以保持凝胶骨架结构不受损。将凝胶干燥来获得具有高孔隙率、高比表面积和低密度的气凝胶^[15-16]。

相比于传统的无机和有机气凝胶,大多数生物质气凝胶的制备过程更加灵活^[17],如纤维素^[18-19]和壳聚糖^[20-21]。Jiao 等^[22]首先从天然芦苇中提取纤维素,用叔丁醇置换溶剂后,浓缩的纤维素悬浮液在-55℃下冷冻干燥获得气凝胶。Lu 等^[23]通过冷冻干燥法制备了乙基纤维素海绵,合成的海绵表现出优异的分离效率和对不同油和有机溶剂的吸附能力,吸附量约为其自身质量的 37~51 倍,并且可以从水面方便地去除和回收。He 等^[24]真空过滤制备的细菌纤维素/SiO₂ 气凝胶具有超弹性,采油能力高达 88%。

采用溶胶-凝胶法制备的生物质气凝胶经过炭化处理可以制备碳基气凝胶。Wang 等^[25]以莴苣为原料制备了含碳气凝胶,在 180℃下进行简单的 10h 水热处理后获得碳基气凝胶,对有机溶剂和油的吸附能力为自身质量的 16~50 倍。不同于传统的吸油剂,这种气凝胶可以配合专门设计的集油装置,高效、持续地从水面和水下收集油和有机溶剂,并通过挤压回收。Li 等^[26-27]用杨柳絮的提取物制造气凝胶,N₂ 气氛,在 1000℃的高温下进行 4h 的高温碳化处理,得到管状结构碳气凝胶。制备的碳气凝胶质量轻,密度为 4.3mg/cm³,压缩性高达 80%,对油和有机溶剂的吸附容量为 80~161g/g。此外,制备的气凝胶对油和有机液体表现出 356 倍增重的最高吸收容量。

2 各种类型的生物质气凝胶在油水分离中的应用

2.1 基于纤维素的气凝胶

以纤维素为基础的气凝胶在油水分离领域应用广泛,不会对环境造成二次污染。通常从含有纤维素的物质中提取原料,然后再对其加以疏水亲油性修饰,如旧报纸^[28]、生姜^[29]和木制家具等^[30]。例如,Fan 等^[31]用压碎的竹叶成功制备了硅烷化改性纤维素纳米纤维气凝胶。为提高油水分离的效率,大多数用于油水分离的气凝胶都具有亲油和疏水的特性。因此,大量关于纤维素气凝胶的研究工作集中在对气凝胶的表面装饰上。化学气相沉积法(CVD)和聚合法通常用于修饰气凝胶的表面。例如使用辛基三氯硅烷通过气相沉积过程制备超疏水纤维素气凝胶^[32]。制备的气凝胶纤维直径为 20~80nm,疏水化改性后的水接触角高达 146.5°。由于这些优点,该气凝胶的吸油能力最高可达 185g/g。此外,由于纤维较细,孔隙率较高,在压缩 70%时压应力达到 12kPa。因此,气凝胶可以很容易地通过简单的压缩来去除吸收的油。并且纤维素气凝胶在多次挤压吸收循环后仍保持高吸油能力,表现出优良的可回收性。另一类改性剂是聚合物,包括聚乙烯醇(PVA)^[33]和聚酰胺-环氧氯丙烷(PAE)^[34]等。Gao 等^[35]制备了基于聚多巴胺(PDA)和十八胺(ODA)的亲油纤维素气凝胶。这种气凝胶最终可以达到 176g/g 的优异吸附容量。Li 等^[36]用表面引发原子转移自由基聚合(ATRP)法,对纤维素纳米纤维(CNFS)气凝胶进行改性。制备的 CNFS 气凝胶是可回收的,对油水混合物和表面活性剂稳定的乳液显示出惊人的分离效率。其他化学品包括十二烷基硫酸钠(SDS)也可以用来装饰纤维素气凝胶,处理后的气凝胶具有优异的疏水性和重复使用性。此外,在 30 个吸附-解吸循环后,制备的纤维素气凝胶仍可以保持 90%以上的容量。Phanthong 等^[37]用硬脂酰氯对纳米纤维素(NC)气凝胶进行处理,制备了多孔的 3D 纤维素气凝胶。这种气凝胶对正辛烷/水混合物具有很高的吸收率,并且可以重复使用至少 10 次。在压缩下释放有机液体,并在释放压力时重新吸收相同数量的液体。

2.2 壳聚糖气凝胶

壳聚糖是自然界第二大丰富的生物多糖。它可以从甲壳类动物如螃蟹和龙虾中提取。此外,壳聚糖还具有许多吸引人的特性,包括可重复性、无毒、

生物相容性和可降解性。由于含有大量的羟基和氨基,壳聚糖气凝胶被广泛应用于油水分离中。

近年来,壳聚糖基气凝胶的制备取得了长足的进展。例如,溴化锂(LiBr)溶液被用来制备纤维素-壳聚糖泡沫。Cao等^[38]制备了氟化聚多巴胺/壳聚糖还原石墨烯氧化物复合气凝胶,然后用硫醇对其进行疏水性处理,使得该气凝胶具有抗污染和自清洁性能。Su等^[39]制备了一种使用三聚磷酸钠/柠檬醛交联和十八烷基硫醇修饰的超疏水壳聚糖海绵。由于其高孔隙率和相互连接的多孔结构,吸油量高达自身质量的60倍。此外,经过15个循环的吸油实验后,吸收能力仍然很高。挤压后海绵的吸附性能略微下降,表明制备的气凝胶具有很高的可重用性和耐压性。

此外,在利用纤维素和壳聚糖制备生物聚合物基复合材料方面也有许多进展。Li等^[40]制备了壳聚糖-氧化纤维素气凝胶,然后用三甲基氯硅烷(TMCS)对其进行疏水处理。该气凝胶还显示出优异的油/水选择性和对各种油和有机溶剂的高吸附容量(13.77~28.20g/g)。

2.3 来自生物材料的碳基气凝胶

与普通气凝胶相比,碳基气凝胶具有更低的密度、更高的孔隙率和更大的比表面积,有利于实现水中油或有机溶剂的选择性吸附和更高的吸附容量。此外,碳基气凝胶具有相对较好的物理和化学稳定性,更适合在极端条件下工作^[41]。

相当数量的生物质材料被用作制造碳基气凝胶的碳源,有利于环境保护且经济高效。例如玉米苞片、冬瓜、竹纤维、爆米花、剑麻纤维、淀粉和纤维素等^[1,3,17-18,21,23-24]。Li等^[42]利用冬瓜作为碳源制备碳基气凝胶(CA),具有低密度(0.048g/cm³)和极大的疏水性(水接触角WCA=135°)。这种气凝胶对有机溶剂和油具有16~50倍自身质量的高吸容量。由于具有优异的热稳定性,可以采用蒸馏法回收碳基气凝胶吸收的油分。当温度升高到300℃时,碳基气凝胶可以重复该过程5次以上而没有任何性能损失。Wang等^[25]通过水热法以莴苣为原料制备了碳基气凝胶,并使用聚二甲基硅氧烷(PDMS)进行疏水化改性。Li等^[26]从具有管状结构的杨絮超细纤维制备了压敏和导电的碳气凝胶。这些气凝胶具有超低密度(4.3mg/cm³)、高压缩性(80%)、高电导率(0.47S/cm)和对油和有机液体的高吸收率(80~161g/g)。

与其他气凝胶相比,碳基气凝胶更适合于原油

泄漏的处理,因为它可以在超低温和腐蚀性液体等极端条件下工作,并保持其优越的吸油能力^[27]。此外,用于制造CA的原料可以从广泛的生物基资源中提取,尤其是生物质废料,其具有低成本和环境友好的优点。

3 结语与展望

综上所述,近年来生物质材料的气凝胶在油/水分离领域应用广泛。由于生物质气凝胶具有环境友好、可回收性和高吸收性等独特优势,在油水分离中的应用已成为研究热点。其中碳基气凝胶的来源更广泛,只要是富含碳的生物质即可,高温碳化过程赋予其良好的热稳定性,可以在极端条件下工作,这比其他气凝胶更具有明显的优势。因此,碳基气凝胶将成为未来油水分离领域的主要研究趋势。此外,我们也相信生物质气凝胶吸收剂的未来研究方向必须考虑极端条件下的稳定性,这将有利于原油泄漏事故的处理和实际应用,从而最大限度地减少对环境的危害和经济损失。

参考文献

- [1] Araby S, Qiu A, Wang R, et al. Aerogels based on carbon nanomaterials[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(20): 9157-9189.
- [2] Nguyen S T, Feng J, Le N T, et al. Cellulose aerogel from paper waste for crude oil spill cleaning[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(51): 18386-18391.
- [3] Budtova T. Cellulose II aerogels: a review[J]. Cellulose, 2019, 26(1): 81-121.
- [4] Yang W, Wang N, Ping P, et al. Novel 3D network architected hybrid aerogel comprising epoxy, graphene, and hydroxylated boron nitride nanosheets[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(46): 40032-40043.
- [5] Maleki H. Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 300: 98-118.
- [6] Yang W, Yuen A C Y, Ping P, et al. Pectin-assisted dispersion of exfoliated boron nitride nanosheets for assembled bio-composite aerogels[J]. Compos Part A Appl Sci Manuf, 2019, 119: 196-205.
- [7] Guo F, Jiang Y, Xu Z, et al. Highly stretchable carbon aerogels[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1-9.
- [8] Yang W, Ping P, Wang L L, et al. Fabrication of fully bio-based aerogels via microcrystalline cellulose and hydroxyapatite nanorods with highly effective flame-retardant properties[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(4): 1921-1931.
- [9] Liu R Y, Zhou Y, Yang Y, et al. Enantioselective allylation using allene, a petroleum cracking byproduct[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(6): 2251-2256.
- [10] Zhang X, Li Z, Liu K, et al. Bioinspired multifunctional foam with self-cleaning and oil/water separation[J]. Advanced

- Functional Materials, 2013, 23(22): 2881-2886.
- [11] Korhonen J T, Kettunen M, Ras R H, et al. Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(6): 1813.
- [12] Laitinen O, Suopajarvi T, Osterberg M, et al. Hydrophobic, superabsorbing aerogels from choline chloride-based deep eutectic solvent pretreated and silylated cellulose nanofibrils for selective oil removal[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(29): 25029-25037.
- [13] Saleem J, Adil R M, Gordon M. Oil sorbents from plastic wastes and polymers: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 341: 424.
- [14] Cao Y, Lewis L, Hamad W Y, et al. Pressure-responsive hierarchical chiral photonic aerogels [J]. Advanced Materials, 2019, 31(21): 1808186.
- [15] France K J D, Hoare T, Cranston E D. A review of hydrogels and aerogels containing nanocellulose[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(11): 4609-4631.
- [16] Rechberger F, Niederberger M. Synthesis of aerogels: from molecular routes to 3-dimensional nanoparticle assembly[J]. Nanoscale Horizons, 2016, 2(1): 6-30.
- [17] Jiang J, Zhu J, Zhang Q, et al. A shape recovery zwitterionic bacterial cellulose aerogel with superior performances for water remediation[J]. Langmuir, 2019, 35(37): 11959-11967.
- [18] Chen W, Li Q, Wang Y, et al. Comparative study of aerogels obtained from differently prepared nanocellulose fibers[J]. Chemsuschem, 2014, 7(1): 154-161.
- [19] Jiang F, Hsieh Y L. Cellulose nanofibril aerogels: synergistic improvement of hydrophobicity, strength, and thermal stability via cross-linking with diisocyanate[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(3): 2825.
- [20] Zhai T, Verdolotti L, Kacilius S, et al. High piezo-resistive performances of anisotropic composites realized by embedding rGO-based chitosan aerogels into open cell polyurethane foams[J]. Nanoscale, 2019, 11(18): 8835-8844.
- [21] Xie S, Huang S, Wei W, et al. Chitosan waste-derived Co and N Co-doped carbon electrocatalyst for efficient oxygen reduction reaction[J]. Chemelectrochem, 2016, 2(11): 1806-1812.
- [22] Jiao Y, Wan C, Qiang T, et al. Synthesis of superhydrophobic ultralight aerogels from nanofibrillated cellulose isolated from natural reed for high-performance adsorbents [J]. Applied Physics A, 2016, 122(7): 686.
- [23] Lu Y, Wang Y, Liu L, et al. Environmental-friendly and magnetic/silanized ethyl cellulose sponges as effective and recyclable oil-absorption materials[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 173: 422-430.
- [24] He J, Zhao H, Li X, et al. Superelastic and superhydrophobic bacterial cellulose/silica aerogels with hierarchical cellular structure for oil absorption and recovery[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 346: 199-207.
- [25] Wang Z, Jin P, Wang M, et al. Biomass-derived porous carbonaceous aerogel as sorbent for oil-spill remediation[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(48): 32862-32868.
- [26] Li L, Tao H, Sun H, et al. Pressure-sensitive and conductive carbon aerogels from poplars catkins for selective oil absorption and oil/water separation[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(21): 18001-18007.
- [27] Chen W, Zhang Q, Uetani K, et al. Sustainable carbon aerogels derived from nanofibrillated cellulose as high-performance absorption materials[J]. Advanced Materials Interfaces, 2016, 3(10): 1600004.
- [28] Fan P, Yuan Y, Ren J, et al. Facile and green fabrication of cellulose based aerogels for lampblack filtration from waste newspaper[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 162: 108-114.
- [29] Wang Duanchao, Yu Houyong, Fan X, et al. High aspect ratio carboxylated cellulose nanofibers cross-linked to robust aerogels for superabsorption-flocculants: paving way from nanoscale to macroscale[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(24): 20755-20766.
- [30] Oliveira P B D, Godinho M, Zattera A J. Oils sorption on hydrophobic nanocellulose aerogel obtained from the wood furniture industry waste[J]. Cellulose, 2018, 25(12): 1-15.
- [31] Fan B, Yao Q, Wang C, et al. Natural cellulose nanofiber extracted from cell wall of bamboo leaf and its derived multifunctional aerogel [J]. Polymer Composites, 2017, 38(11): 3869-3876.
- [32] Cervin N T, Larsson P T, Wågberg L. Ultra porous nanocellulose aerogels as separation medium for mixtures of oil/water liquids[J]. Cellulose, 2012, 19(2): 401-410.
- [33] Xu T, Wang Z, Ding Y, et al. Ultralight electrospun cellulose sponge with super-high capacity on absorption of organic compounds[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 179: 164-172.
- [34] He Z, Zhang X, Batchelor W. Cellulose nanofibre aerogel filter with tuneable pore structure for oil/water separation and recovery[J]. RSC Advances, 2016, 6(26): 21435-21438.
- [35] Gao R, Xiao S, Gan W, et al. Mussel adhesive-inspired design of superhydrophobic nanofibrillated cellulose aerogels for oil/water separation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6: 9047-9055.
- [36] Li Y, Zhu L, Grishkewich N, et al. CO₂-responsive cellulose nanofibers aerogels for switchable oil-water separation[J]. ACS applied materials & interfaces, 2019, 11(9): 9367-9373.
- [37] Phanthong P, Reubroycharoen P, Hao X, et al. Nanocellulose: extraction and application[J]. Carbon Resources Conversion, 2018, 1(1): 32-43.
- [38] Cao N, Qian L, Li J, et al. Facile synthesis of fluorinated polydopamine/chitosan/reduced graphene oxide composite aerogel for efficient oil/water separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 326: 17-28.
- [39] Su C, Yang H, Zhao H, et al. Recyclable and biodegradable superhydrophobic and superoleophilic chitosan sponge for the effective removal of oily pollutants from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 423-432.
- [40] Li Z, Lin S, Hu W, et al. Excellent reusable chitosan/cellulose aerogel as an oil and organic solvent absorbent[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 191: 183-190.
- [41] Wan W, Lin Y, Prakash A, et al. Three-dimensional carbon-based architectures for oil remediation: from synthesis and modification to functionalization [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(48): 18687-18705.
- [42] Li Y Q, Samad Y A, Polychronopoulou K, et al. Carbon aerogel from winter melon for highly efficient and recyclable oils and organic solvents absorption[J]. ACS Sustainable Chemistry, 2014, 2(6): 1492-1497.

收稿日期: 2019-10-30

修稿日期: 2019-12-20