

甜菜碱 OSB-12@高岭土杂化材料对染料吸附机理研究

徐刚 郜洪文*

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室 上海 200092)

摘要 实验设计以硅酸铝为实体框架、十二烷基乙氧基磺基甜菜碱(OSB-12)为功能有机物,通过共沉淀法合成同时吸附阴、阳离子染料的纳米材料。借助 FT-IR, SEM 以及比表面孔隙分析等多种手段表征该吸附材料的结构、形貌。材料通过静电纺丝制备成微米纤维,解决了材料的便捷、完全回收问题,且对阴、阳离子染料均有良好吸附效果,吸附速率快。结果表明,弱酸性桃红 B 和碱性艳蓝 BO 吸附量分别达到 471 和 847 mg/g,论文详细讨论了染料的吸附机理,电荷作用在离子型染料吸附过程中起主导作用,即包埋在材料中的两性表面活性剂 OSB-12 发挥着离子交换的功能。从染料去除率和材料分离性能等可以预见,该材料在实际染料废水处理中体现了良好的应用潜力。

关键词 甜菜碱;高岭土;静电纺丝;吸附;染料废水

Betaine OSB-12@kaolin Hybrid Material Synthesized for Adsorption of Dyes

Xu, Gang Gao, Hongwen*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract A new nano-sized inorganic/organic (IO) hybrid material was synthesized by self-assembly of OSB-12 into layered aluminum silicate via a coprecipitation method. The process of the fabrication of hybrid material consisted of the following steps. Firstly, aluminum nitrate and OSB-12 were homogeneous mixed in the water. Thereafter, sodium silicate was slowly added in. Elemental analysis indicated that the combination ratio of aluminum silicate and OSB-12 was 2.2 : 1. The hybrid was characterized by Zeta potential, Fourier transform infrared (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM) and surface area and porosity analyzer. The results showed that OSB-12 was inserted into the aluminum silicate layer in hybrid material with lamellar and porous structure. Based on the amphiphilic characteristic of OSB-12, the resulted hybrid could be used as a sorbent to cationic and anionic dyes simultaneously. Meanwhile, the micron fiber contained hybrid and polyacrylonitrile (PAN) was also prepared by electrospinning, which can provide a convenient recycle of sorbent from water. Various factors affecting the adsorption were investigated. Under the optimum conditions, the maximum adsorption capacity was 471 mg/g of cationic (weak acid pink red B) and 847 mg/g of anionic dyes (victoria blue BO) respectively. The adsorptions process obeyed the Langmuir isothermal model and Freundlich isothermal model, because of the electric charge attraction playing a key role between ionic dye and OSB-12 embedding in the hybrid sorbent. The changes of Zeta potential of dye solution confirmed the point. In addition, the reused of the waste fiber was also been considered, the fiber was roasted in high temperature (600 °C) to obtain a porous kaolin material which had tremendous adsorption capacity to heavy metal, the adsorption capacity was more than 8.3 mg/g of Cr^{3+} . It can be predicted that the hybrid had a tremendous application potential in dye wastewater treatment from dye removal efficiency and material separation properties.

Keywords betaine; kaolin; electrospinning; adsorption; dye wastewater

1 引言

我国每年大约排放 1.6 亿吨染料废水,只有小部分回收利用^[1]。大部分未经处理的染料废水直接排放进入水体,造成水体污染和水生物毒害^[2]。合成染料通常具有复杂的分子结构,性质稳定难以被生物降解^[3]。在众多染料去除技术中,吸附剂具有去除彻底,对不同染料选择吸附性好的优点^[4]。近年来,新型吸附材料尤其是有机-无机杂化(IO)结构材料在有机废水处理中发挥了

重要作用^[5],其制备方法简单、吸附效果好,其主要依赖于所复合有机物的功能结构,如多电荷、脂肪链、配位基^[6]等而实现高吸附容量。表面活性剂因同时具有亲水和亲脂结构,常被选择为复合体的功能有机物,一方面可作为软模板控制材料的粒度和形貌^[7],同时也对异电荷离子型染料表现较高的吸附能力^[8]。多数 IO 材料通常以超细粉末形式存在,使用时难以与水溶液有效分离。魏艳平等^[9]将磁性铁氧化物与 IO 材料复合,使材料

* E-mail: hwgao@tongji.edu.cn; Tel.: 021-65988598; Fax: 021-65988598

Received October 8, 2012; published December 10, 2012.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Foundation of State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse (No. PCRRK11003).

项目受污染控制与资源化研究国家重点实验室课题(No. PCRRK11003)资助。

带有磁性通过磁铁分离^[10]。这种方法也用于无机吸附剂的回收,如将磁性铁氧化物与活性炭复合,以方便活性炭的回收^[11]。但实际应用中存在着诸多问题,如需外加磁场、易在酸性介质中溶解等。

静电纺丝技术是一种超细纤维的重要制备方法^[12],近年来发展很快,在室温条件下就可以执行,操作方便,工艺简单、能耗低,应用范围广泛,且具有批量生产的可能^[13]。本研究选择十二烷基乙氧基磺基甜菜碱(OSB-12)为有机功能配体、硅酸铝(高岭土)为无机骨架,两者杂化合成 OSB-12-高岭土纳米吸附材料。为方便该材料使用时与水体有效分离,将该材料和聚丙烯腈(PAN)混合并借助静电纺丝技术制备成纳米纤维。比较研究了两种形态材料(粉末、纤维)对弱酸性桃红 B (APRB)和碱性艳蓝 BO (BBBO)的吸附规律和吸附性能。

2 结果与讨论

2.1 OSB-12-高岭土杂化材料合成

选用硅酸铝为无机骨架,硅酸铝是高岭土的主要成分,具有层状结构^[14],被广泛用于涂料、橡胶、皮革、印染、造纸等^[15]。选用 OSB-12 为杂化功能有机物,它是一种两性表面活性剂(结构见图 1),广泛用于香波、沐浴液、洗手液、泡沫洁面剂等生产。

通过原料配比优化实验,确定最优反应物配比。从图 1 曲线 1, 2 可见, $\text{Al}^{3+} : \text{SiO}_3^{2-} : \text{OSB-12}$ 摩尔比为 1 : 1.3 : 0.30 为最优化配比。利用溶解法、元素分析法对材料产品组分进行组成分析,表明 $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ 与 OSB-12 的结合比为 2.2 : 1,两种方法结果一致,在产品材料中,OSB-12 所占质量百分比为 42.5%, OSB-12 包埋量较高,因此该材料可能对离子型染料具有高吸附容量。

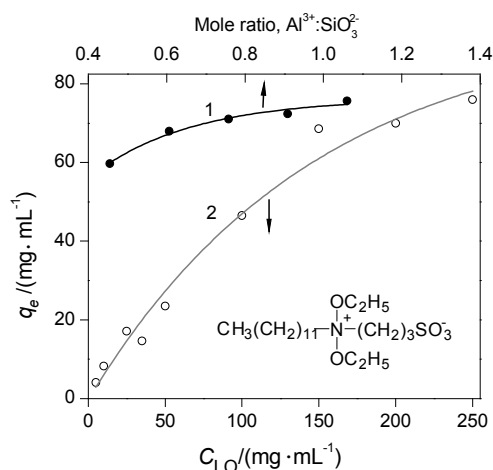


图 1 OSB-12 包埋量变化。(1) $\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$ 配比影响, (2) OSB-12 加入量影响($\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-} = 0.76$)

Figure 1 Effects of the $\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$ ratio (1) and the initial concentration of OSB-12 ($\text{Al}^{3+} : \text{SiO}_3^{2-}$ at 0.76 : 1) (2) on the embedding amounts of OSB-12

2.2 材料结构表征

2.2.1 FT-IR 分析

FT-IR 证实了 OSB-12 插入到硅酸铝层间(图 2), Al-O 和 Si-O 吸收峰为 445 和 1040 cm^{-1} , OSB-12 的特征峰位于 2925, 1733 和 1455 cm^{-1} , 因此 OSB-12 成功杂化到硅酸铝中。

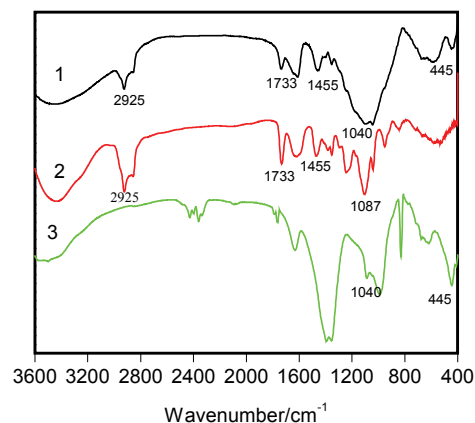


图 2 红外吸收光谱: OSB-12-高岭土复合材料(1), OSB-12 (2)和硅酸铝(3)

Figure 2 FTIR of the OSB-12@kaolin hybrid (1), OSB-12 (2) and aluminum silicate (3)

2.2.2 材料形貌分析

OSB-12@高岭土材料呈层状堆积结构(图 3A, a), OSB-12 将大量 50~100 nm 硅酸铝颗粒粘贴在一起, 形成无规则多孔结构(图 3A, b)。由 TEM(图 3B)可见, 大量不规则的条形孔分布在材料中, 孔宽 10~20 nm, 孔孔相接形成开放结构, 这有利于其他物质的进入。BET 测定结果表明, 平均孔宽 17 nm, 与 TEM 数据吻合。从 N_2 吸附曲线(图 4)可见, 材料内部孔宽 1.7~50 nm 之间, <10 nm 的孔所对应的面积占 50%, 因此该材料内部孔是以超纳米尺寸存在, 有利于有机分子的吸附。静电纺丝纤维直径约 1~2 μm (图 3C, a), 由于 OSB-12@高岭土材料与 PAN 混合不均匀造成纺丝纤维出现多个节点, 纤维表面呈条状组装形式(图 3C, b), 内部层状堆积结构, 含有大量 100~200 nm 孔穴(图 3C, c), 有利于水相渗透和染料分子的吸附。

2.2.3 电性分析

ζ 电位是胶体双电层滑动面上的电位, 当它为负值时, 表面对阴离子存在排斥力对阳离子存在吸引力, 不利于吸附阴离子而有利于吸附阳离子, 当 ζ 电位为正值, 则相反。 ζ 电位测定结果, $\text{pH} < 4.1$ 时复合材料带正电荷, 在 $\text{pH} > 7$ 时, zeta 电位负电性随着 pH 值的增加而增加。在 pH 9.76 时, ζ 电位分别变为 -38.7 mV。是因为该材料中的磺酸基发生电离反应: $\text{RSO}_3\text{H} = \text{RSO}_3^- + \text{H}^+$, 在不同 pH 溶液下, 磺酸基的质子化和去质子导致材料表面电荷的改变^[16]。

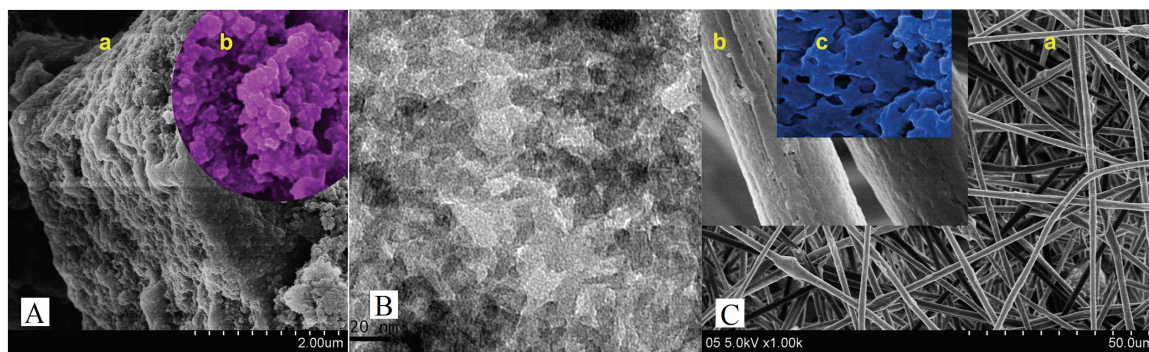


图3 OSB-12@高岭土杂化材料的SEM图(A)及TEM图(B), 以材料和PAN为原料的纺丝纤维的SEM图(C)
Figure 3 SEM images of OSB-12-kaolin hybrid (A) and its PAN electrospinning fiber (C), TEM images of OSB-12-kaolin hybrid (B)

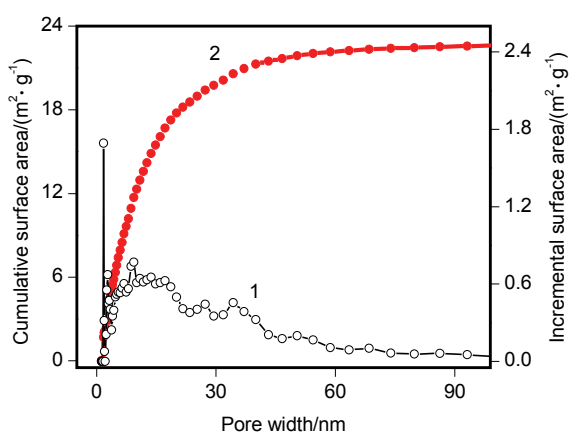


图4 孔径表面积(1)及累积表面积(2)分布曲线
Figure 4 Aperture surface area (1) and cumulative surface area (2) distribution curve

2.3 材料对染料的吸附

2.3.1 吸附性能

OSB-12是一种两性表面活性剂, 含有磺酸基和 N^+ , 可以吸附带正电荷和负电荷的有机化合物, 因此, OSB-12@高岭土材料可从水溶液中同时捕捉阳离子和阴离子染料。

通过对APRB水溶液实验(图5A), 吸附曲线符合Langmuir等温吸附模型: $c_e/q_e = 1/K_a q_\infty + c_e/q_\infty$ (c_e 为吸附质平衡浓度, q_e 为平衡吸附量, q_∞ 为饱和吸附量, K_a 为吸附常数)^[17], 计算APRB在OSB-12@高岭土材料和纺丝纤维上饱和吸附量 q_∞ 分别为543, 471 mg/g(图5A), 明显高于其它材料, 如 MnFe_2O_4 /膨润土纳米材料对APRB吸附量21.4 mg/g^[18], CaCO_3 杂化材料对APRB吸附量为221 mg/g^[19]。通过曲线斜率值比较, 发现电纺丝吸附量(只计算纤维中杂化材料的量, 实验表明PAN对APRB不吸附)比粉末材料降低约15%, 表明电纺丝过程对杂化材料的吸附性能影响不大, 同时也表明染料分子容易从电纺丝PAN层渗透进纺丝内部。通过对BBBO水溶液实验(图5B), 吸附曲线符合Frendlich等温吸附模型: $\log q_e = \log K_F + 1/n \log c_e$ (c_e 为吸附质平衡浓度, q_e 为平

衡吸附量, K_F 为与温度、吸附剂比表面积等因素有关的常数, n 为与温度等因素有关的常数), 含杂化材料量为20%和50%的两种纤维分别对BBBO吸附 n 值是2.646, 2.653(只计算纤维中杂化材料的量, 实验表明PAN对BBBO不吸附), 说明纤维对BBBO的吸附为优惠吸附, 且 n 值几乎相等, 说明随着纤维中材料比例的增加, 吸附量没有受到影响, 在电纺丝中可以提高材料的比例, 以节省PAN的用量。

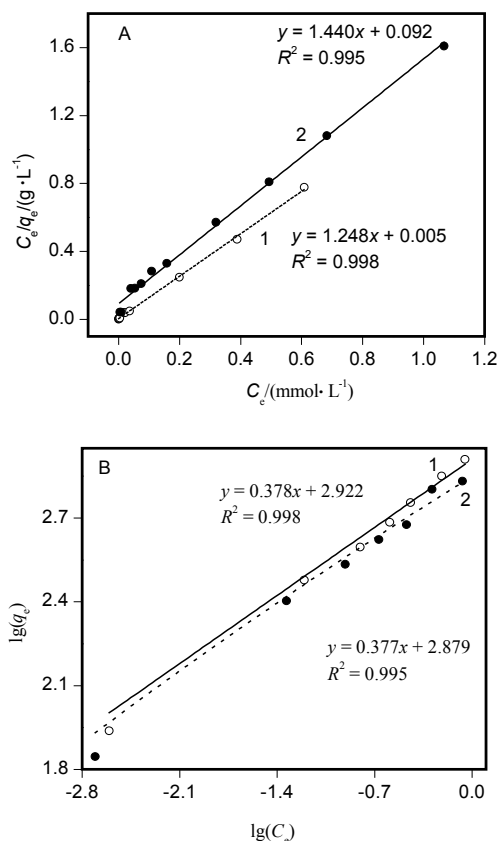


图5 杂化材料(A1)及其纺丝纤维(A2)对APRB(A)的吸附; 含材料量20% (B1), 50% (B2)的纤维对BBBO(B)的吸附

Figure 5 Adsorption of APRB (A) to the hybrid material (A1) and its PAN electrospinning fiber (A2); Adsorption of BBBO (B) to electrospinning fiber including material 20% (B1) and 50% (B2)

因此, OSB-12@高岭土杂化材料是一种对阴离子、阳离子染料去除效果良好的吸附材料. 高岭土(硅酸铝)对染料有少量吸附^[20], 因此, 该材料对染料的吸附主要是 OSB-12 杂化的结果.

2.3.2 吸附条件影响

pH 对材料的吸附性能有明显影响(图 S1, 支持信息), 当 pH 3.12 上升至 10.81, 纤维对 APRB 的吸附量 q_e 下降 47%, 而 BBBO 吸附量上升 34%. 因为 pH 升高, ζ 负向增加, 有利于材料阳离子有机物的吸附, 而不利阴离子有机物的吸附, 因此正/负电荷作用在离子型染料吸附过程中起主导作用, 即包埋在材料中的两性表面活性剂 OSB-12 发挥着离子交换的功能. pH 7.5, 8.63 条件下, 材料的 zeta 电位为负, 其对阴离子染料仍具有较高的吸附量, 是因为 OSB-12 为两性分子, 同时含有 N^+ 和 SO_3^- , 但由于磺酸基的电离反应($RSO_3H = RSO_3^- + H^+$), 在碱性溶液中正电荷数少于负电荷数, 但由于正、负电荷空间位置较远(图 1), 即使材料净电荷为负, 仍然可同时吸附阴、阳离子染料. 吸附前粉末材料表面的 ζ 电位值为 -7.12 mV, 吸附阴离子染料 APRB 后, 电位变为 -19.1 mV, 材料的电负性增加了. ζ 电位的变化证实了电性作用在离子型染料吸附过程中起主导作用.

该纤维对染料的吸附量随离子增加而大幅增加(图 S2, 支持信息), 当电解质达到 0.3 mol/L NaCl 时, 纤维对 APRB 和 BBBO 吸附量 q_e 均增加 40%. 这是由于随着溶液离子强度的增加, 染料分子或离子在氢键作用下, 倾向形成多聚体^[21], 离子强度增加有利于染料分子在材料上自聚集. 因此, 吸附材料更有利于处理高盐度的染料废水.

染料的吸附平衡在 $20\sim 30$ min(图 S3, 支持信息), 吸附速率明显快于活性炭^[22]. BET 测定结果表明, 该材料表面积仅 41.38 m²/g, 远远小于活性炭, 但染料的吸附量接近或超过活性炭^[23], 因此该材料具有与活性炭不同的吸附机理, 即电性吸附占主要作用.

3 结论

近年来, 一些 IO 吸附剂被研制成功^[16,19], 但能同时吸附阴、阳离子染料的 IO 材料并不多见. 本实验通过设计两性表面活性剂 OSB-12 杂化高岭土制备 IO 材料, 可以同时吸附阴、阳离子染料, 且吸附容量大、平衡时间短, 对 APRB 和 BBBO 吸附量达到 543 和 847 mg/g. 同时, 应用静电纺丝技术将 OSB-12@高岭土复合材料电纺成纤维, 使吸附剂容易从水中分离、回收(图 S4, 支持信息). 此外, 初步研究了电纺纤维废物的处置方法, 该电纺纤维在高温(600 °C)下焙烧, 形成的多孔高岭土材料对重金属表现良好的吸附能力(如 Cr^{3+} 吸附量超过 8.3 mg/g). 因此, 该材料在实际染料废水处理中有较高应用价值.

4 实验部分

4.1 设备和试剂

阵列二极管光谱仪(S-4100, Korea), 扫描电子显微镜(SEM) (Quanta 200 FEG, FEI Co, USA), 透射电子显微镜(TEM)(Model TECNAI G2, S-TWIN, FEI Co, USA), 全自动比表面孔隙分析仪(ASAP2020, Micromeritics Co, USA), 红外光谱仪(Equinox/hyperion 2000, BRUKER Co, Germany), 元素分析仪(ICP-OES) (Optima 2100 DV, PerkinElmer, USA), ζ -电位仪(Zetasizer Nano Z, Malvern, United Kingdom), 恒温磁力搅拌仪(85-2, 上海司乐仪器有限公司), 电热恒温水槽(DK-8D, 上海一恒科技有限公司).

硝酸铝、偏硅酸钠、盐酸、氢氧化钠等(阿拉丁试剂上海公司, AR), OSB-12(上海诺颂实业有限公司提供), 氯化钠和 DMF(国药集团化学制药有限公司, AR), PAN (Sigma-Aldrich, AR), BBBO 和 APRB(杭州近江染料厂提供).

4.2 OSB-12@高岭土杂化材料合成

将 50 mL 20%硝酸铝溶液与 30 mL 50% OSB-12 混合均匀后, 在搅拌下缓慢加入 50 mL 20%硅酸钠溶液, 混匀后静置 12 h. 充分沉淀后, 离心分离去除上清液, 材料用去离子水多次清洗, 除去材料残留的 OSB-12 后即得材料成品, 105 °C烘干后进行材料的结构(FTIR)、形貌(SEM, BET)等表征.

4.3 静电纺丝

取 20 mL 固含量为 2.27% 材料液体离心分离后, 与 1.8 g PAN 混合, 加入到二甲基甲酰胺(DMF)中, 在 60 °C水浴锅中搅拌 20 min, 混合均匀, 迅速将液体移至 10 mL 注射器中, 将注射器安装在静电纺丝机推进器上, 开始静电纺丝, 电压设置 20 kV, 针头直径 1.2 mm, 溶液注射速度 0.5 mL/h, 针头与接收板间距离 20 cm, 实验温度 20 °C.

4.4 染料吸附

含 0.05% OSB-12-高岭土复合材料液体和含 20% 纺丝分别加入到 APRB 和 BBBO 溶液中, APRB 浓度 $0.05\sim 1.4$ mmol/L, BBBO 浓度 $0.1\sim 1.8$ mmol/L, 混合液体振荡 30 min 即可. 前者离心分离 5 min(转速 1000 r/min), 后者可直接将纺丝取出即可(图 S4, 支持信息), 上清液染料浓度使用分光光度法测定. 染料吸附条件影响实验包括 pH $4.21\sim 10.81$ 、离子强度($0\sim 0.3$ mol/L NaCl)和时间影响($0\sim 40$ min).

References

- [1] Brindley, L. *Chem. World* **2009**, 6, 38.
- [2] Gupta, V. K.; Suhas J. *Environ. Manage.* **2009**, 90, 2313.
- [3] Crini, G. *Bioresour. Technol.* **2006**, 97, 1061.
- [4] Jain, A. K.; Gupta, V. K.; Bhatnagar, A.; Suhas J. *Hazard. Mater.* **2003**, 101, 31.

- [5] (a) Gao, B.; Liu, B.; Chen, T.; Yue, Q. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 187, 413; (b) Logar, N. Z.; Kaucic, V. *Acta Chim. Slov.* **2006**, 53, 117.
- [6] Jiang, P. F.; Gao, B. J.; Lei, H. B. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64, 817. (姜鹏飞, 高保娇, 雷海波, 化学学报, **2006**, 64, 817.)
- [7] Boissiere, C.; Grosso, D.; Chaumonnot, A.; Nicole, L.; Sanchez, C. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 599.
- [8] Jin, Y. Z.; Wang, C.; Zhang, J.; Bao, Y. X.; Zhao, Z. G.; Xiao, J. X. *Acta Chim. Sinica* **2005**, 63, 239. (金一政, 王晨, 张惊, 暴艳霞, 赵振国, 肖进新, 化学学报, **2005**, 63, 239.)
- [9] Wei, Y. P.; Gao, H. W. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 5715.
- [10] (a) Tolbert, S. H.; Firouzi, A.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. *Science* **1997**, 278, 264; (b) Chen, S. Z.; Liu, C.; Yang, M.; Lu, D. B.; Zhu, L.; Wang, Z. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 170, 247.
- [11] Zhang, G. S.; Qu, J. H.; Liu, H. J.; Liu, R. P.; Wu, R. C. *Acta Scientiarum Circumstantiae* **2006**, 26, 1763. (张高生, 曲久辉, 刘会娟, 刘锐平, 武荣成, 环境科学学报, **2006**, 26, 1763.)
- [12] Huang, Z. M.; Zhang, Y. Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, 63, 2223.
- [13] Li, C. J.; Huang, L.; Xiao, B.; Feng, P. *Acta Chim. Sinica* **2010**, 68, 571. (李从举, 黄丽, 肖斌, 冯苹, 化学学报, **2010**, 68, 571.)
- [14] Moscofian, A. S. O.; Silva, C. R.; Airoidi, C. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 107, 113.
- [15] Li, L. S.; Ren, X. W.; Jia, X.; Liu, J. B.; Zhu, J. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 6824.
- [16] Lin, J.; Gao, H. W. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 3598.
- [17] Giancane, G.; Ruland, A.; Sgobba, V.; Manno, D.; Serra, A.; Farinola, G. M.; Omar, O. H.; Guldi, D. M.; Valli, L. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 2481.
- [18] Hashemian, S. *Afr. J. Biotechnol.* **2010**, 9, 8667.
- [19] Zhao, D. H.; Shen, Y. L.; Zhang, Y. L.; Wei, D. Q.; Gao, N. Y.; Gao, H. W. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 3098.
- [20] Ghosh, D.; Bhattacharyya, K. G. *Appl. Clay Sci.* **2002**, 20, 295.
- [21] Dahne, L.; Biller, E. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 241.
- [22] Sun, L.; Tian, C. G.; Wang, L.; Zou, J. L.; Mu, G.; Fu, H. G. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 7232.
- [23] Trevino-Cordero, H.; Juarez-Aguilar, L. G.; Mendoza-Castillo, D. I.; Hernandez-Montoya, V.; Bonilla-Petriciolet, A.; Montes-Moran, M. A. *Ind. Crop Prod.* **2013**, 42, 315.

(Qin, X.)