

羧甲基壳聚糖插层膨润土的研制及其对 Cu^{2+} 的吸附

杨莹琴 陈慧娟

(信阳师范学院 化学化工学院, 河南 信阳 464000)

摘要 以钠基膨润土为原料制备插层膨润土复合吸附材料。通过 X-衍射 (XRD) 和红外吸收光谱 (IR) 表征插层膨润土的结构, 用分光光度法分析插层膨润土对 Cu^{2+} 的吸附性能。结果表明: 羧甲基壳聚糖成功插入膨润土层间, 插层土对 Cu^{2+} 有良好吸附性能, 当羧甲基壳聚糖与有机膨润土质量比 1:15, 吸附时间 2 h, 铜离子浓度为 100mg/L, 吸附率达 99.6%。

关键词 羧甲基壳聚糖 插层膨润土 吸附 Cu^{2+}

中图分类号: TD97; X703 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-8098(2009)01-0081-03

Preparation of Carboxymethyl Chitosan Intercalation Bentonite and Its Adsorption to Cu^{2+}

Yang Yingqin Chen Huijuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000)

Abstract The intercalation bentonite compound adsorption materials was prepared from sodium bentonite. Its structure was characterized by XRD and IR. The adsorption behaviour to Cu^{2+} was analyzed by infrared spectrum analysis. The results showed that the carboxymethyl chitosan had been inserted into the organo-bentonite's layer successfully, and the adsorption performance of the intercalation organo-bentonite to Cu^{2+} was good. When carboxymethyl chitosan : Organo-bentonite (w/w) was 1 : 15, the adsorption time was 2h and the concentration of Cu^{2+} was 100mg/L, the adsorption rate reached 99.6%.

Key words caboxymethyl chitosan intercalation bentonite adsorption Cu^{2+}

随着工业的迅猛发展,越来越多的水资源受到不同程度的重金属离子污染。目前处理含重金属离子废水的方法有化学沉降和离子交换等方法,但费用高。羧甲基壳聚糖是壳聚糖的取代产物,其取代度小于 1,其分子结构不仅含有 $-\text{COOH}$,而且仍保留着游离的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等活性基团,对重金属具有更加优良的螯合吸附作用,但单独使用价格昂贵,因此其应用受到限制^[1,2]。膨润土是一种层状结构的多孔硅铝酸盐矿物,具有良好的吸附和离子交换性能,然而,由于膨润土原土吸附容量较低,吸附速率较慢,往往需要进行改性处理^[3,4]。为了克服羧甲基壳聚糖和膨润土在应用中的缺点,本研究将羧甲基壳聚糖插层膨润土中,制得一种新型、无毒、无污染且价廉的重金属离子吸附材料。利用 X-衍射、红外吸收光谱对膨润土复合材料进行结构表征,并对其进行吸附性能探讨。

1 实验部分

1.1 仪器和原料

仪器: D8/Advance X-射线衍射仪(德国 Bruker 公司); PE-680 型红外光谱仪(美国 PE 公司);水浴恒温振荡器(江苏金坛市中大仪器厂);80-3 大容量离心机(江苏金坛市中大仪器厂);电热鼓风干燥箱(北京

中兴伟业有限公司);722 分光光度计(上海精密科学仪器有限公司);电热恒温水浴锅(上海医疗器械厂) STA409-PC 热分析仪(德国 Netzch 公司)。

原料: 钠基膨润土(信阳华兴膨润土有限公司提供);十六烷基三甲基溴化铵(分析纯);壳聚糖(脱乙酰度大于 90%);乙醇(95%);氢氧化钠(分析纯);氯乙酸(分析纯);硝酸铜(分析纯)。

1.2 实验步骤

1.2.1 羧甲基壳聚糖的制备: 称取 10g 壳聚糖于 1000ml 烧杯中,用 100ml 去离子水溶胀 30min 后搅拌升温至 40℃,同时加入体积分数为 5% 的盐酸溶液 100ml 使壳聚糖完全溶解,再加入浓度为 40% 的氢氧化钠溶液 25ml (总量的 1/5) 碱化 60min,然后分 4 批次加入 45 克氯乙酸并升温至 65℃,再分批加入剩余的氢氧化钠溶液继续反应 3h,用冰醋酸调节 pH 至中性,用 95% 的乙醇沉淀,减压抽滤并用无水乙醇洗涤,抽滤,65℃下烘干,粉碎,备用^[6]。

1.2.2 插层膨润土复合材料的制备: 将 5g 钠基膨润土配制成浓度为 50% 的悬浮液,搅拌 10min,使膨润土充分分散,调整 pH 值为 5,然后按 2:1 的量先后加入十六烷基三甲基溴化铵和羧甲基壳聚糖。70℃ 恒温搅拌活化 2h,冷却至室温,减压抽滤,用蒸馏水洗涤,再抽滤,所得滤饼在 90℃ 下烘干,粉碎,得到插层

收稿日期: 2008-11-10

基金项目: 河南省科技攻关资助项目(项目编号: 082102350035)

复合膨润土复合材料^[6,7]。

1.2.3 对Cu²⁺的吸附实验: 配制一定浓度硝酸铜标准溶液, 取各类膨润土进行常温吸附 2h, 离心 20min, 取上清液采用分光光度法测其吸光度 ($\lambda_{\text{max}}=750\text{nm}$), 从而计算出插层复合膨润土对硝酸铜的吸附率。

$$\text{吸附率} = (1 - A/A_0) \times 100\%$$

式中: A , 吸附后清液的吸光度; A_0 , 原废水溶液的吸光度。

1.2.4 膨润土的 X-射线衍射分析: 试样的 X-射线衍射 (XRD) 测试是在室温下用德国 Bruker 公司产的 D8/Advance 型旋转阳极 X-射线衍射仪上进行, 测试条件: Cu 阳极, Cu K α 辐射, $\lambda=0.15404\text{nm}$, 管电压 45kV, 管电流 40mA, 石墨单色器滤波, 扫描速度: $0.1^\circ/\text{s}$, 扫描范围 $30^\circ\sim 90^\circ$ 。

1.2.5 膨润土的红外吸收光谱测定: 实验仪器为美国 Perkin-Elmer 公司的 PE-680 型红外光谱仪, 采用溴化钾压片, 在 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围内摄谱。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析 各类膨润土的 XRD 图谱, 见图 1。从图 1 可看出, 膨润土经改性插层后的 $d(001)$ 面衍射峰首峰的位置、锐度和对称度都发生了变化。首峰的 2θ 角由原土的 6.25° 转变为 4.31° 。由 Bragg 方程: $2d\sin\theta=n\lambda$ (其中 d 为层间距, θ 为入射角, λ 为入射线的波长, n 为衍射级数) 可知: 插层土层间距 d 较原土明显增大, 说明羧甲基壳聚糖已插入膨润土片层间。

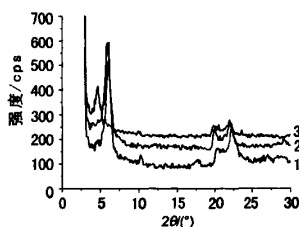


图1 膨润土XRD图

1-钠化土; 2-原土; 3-插层土

2.2 IR 分析 膨润土原土和插层土的 IR 图谱, 见图 2。原土 IR 图谱中 3626.97cm^{-1} 和 3415.22cm^{-1} 为 -OH 伸缩振动吸收峰, 1042.68cm^{-1} 为 Si-O 伸缩振动吸收峰, $1000\text{cm}^{-1}\sim 450\text{cm}^{-1}$ 的峰为膨润土 Si-O 四面体和 Al-O 八面体骨架振动的特征峰。插层土 IR 图谱在 3424.42cm^{-1} 位置出现一强宽峰, 是 N-H 与 O-H 伸缩振动发生重叠吸收峰, 2926.86cm^{-1} 为 -CH₃ 和 -CH₂ 对称和反对称伸缩振动吸收峰, 1610cm^{-1} 为 C=O 伸缩振动吸收峰, 1315cm^{-1} 为 C-N 的伸缩振动和 N-H 弯曲振动重叠吸收峰, $1000\text{cm}^{-1}\sim 450\text{cm}^{-1}$ 的峰大多发生面积的变化, 说明两种物质骨架相似, 但不属于同

一种物质。总之, 红外吸收光谱表明, 在插入土中, 羧甲基壳聚糖已插层到膨润土层间。

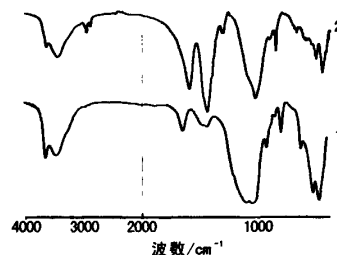


图2 膨润土的IR图

1-原土; 2-插层土

2.3 羧甲基壳聚糖和有机膨润土比例对吸附性能的影响 按 1.2.2 节的方法, 其它条件不变, 改变羧甲基壳聚糖和有机膨润土的比例, 制备系列插层土, 并在废水溶液 pH 值为 6 (pH 值减小, 功能基团易质子化; pH 值增大, 出现氢氧化铜沉淀, 两种情况都影响吸附性能, 所以, pH 值一般取 6~8 比较好), 温度为 25°C 条件下进行吸附实验, 吸附结果见图 3。

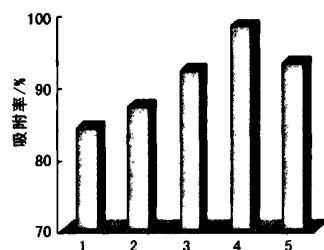


图3 插层比例对吸附性能的影响

羧甲基壳聚糖和有机膨润土的比例: 1-1:5; 2-1:8; 3-1:10; 4-1:15; 5-1:20

由图 3 可知, 当羧甲基壳聚糖和有机膨润土的比例为 1:15 时, 插层土对铜离子吸附性能最佳。羧甲基壳聚糖比例过小, 其进入插层土层间的量少, 吸附效果欠佳, 但插层剂羧甲基壳聚糖比例过大, 可能有大量的插层剂分子包裹在膨润土表面, 阻碍了插层土对铜离子的吸附, 因此导致插层膨润土复合材料吸附率下降。

2.4 铜离子浓度对吸附性能的影响 在废水溶液 pH 值为 6, 温度为 25°C 条件下, 改变其铜离子的浓度并进行吸附实验, 吸附结果如图 4。

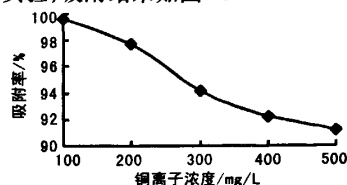


图4 铜离子的浓度对吸附性能的影响

由图4可知,随着溶液中铜离子的浓度的增大,插层膨润土复合材料对铜离子的吸附性能下降。根据实际情况,实验中废水铜离子的浓度应控制在200mg/L。

2.5 吸附时间对吸附性能的影响 在废水溶液 pH 值为 6、温度为 25℃ 条件下,改变吸附时间并进行吸附实验,吸附结果如图 5。

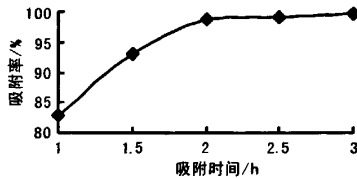


图5 吸附时间对吸附性能的影响

由图5可知,随着吸附时间的延长,插层膨润土复合材料对铜离子的吸附率逐渐增大,当吸附时间达2h时,吸附率达98.6%,此时吸附基本达到平衡,再延长吸附时间,吸附率增加趋缓,因此吸附时间应控制在2h。

2.6 插层膨润土吸附材料的再生利用 将吸附过铜离子的插层膨润土复合材料用自来水洗涤3次,并用食盐水浸泡,捞出用清水洗涤至无氯离子(用AgNO₃检验),烘干,用以上同样的方法进行吸附实验,结果见表1。由表1可知,膨润土复合材料再生后,可重复使用,且经过两次再生后,吸附率仍可达到95.6%。

3 结论

(上接第80页) 用交联剂与累托石交联后再煅烧,形成金属氧化物柱撑交联累托石,但这样会使大量的羟基因高温而被破坏,从而影响对F⁻的吸附作用。本实验将钠基累托石先在500℃下煅烧,再用交联剂改性制备聚羟基铝铁改性累托石,该法制得的吸附剂在含低氟饮用水的处理上取得了更好的效果。

4. 吸附剂起主要作用的是聚羟基铝铁提供了大量的可与F⁻发生离子交换的羟基。虽然单独用聚羟基铝铁能取得较好的除氟效果,但其沉降效果不佳,500℃煅烧累托石能够为聚羟基铝铁提供很好的附着位点。

参考文献:

[1] 白焱,刘巍. 水域氟污染与人体健康[J]. 东北水利水电, 2006, 268(24): 52-54.
[2] 江涛,刘源骏. 累托石[M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 1989.
[3] GB2997-82. 致密定形耐火制品显气孔率、吸水率、体积密度和真气

表1 插层膨润土复合材料的再生

浸泡时间/h	5	10	15	20
第一次再生对 Cu ²⁺ 的吸附率/%	81.2	89.7	94.5	97.2
第二次再生对 Cu ²⁺ 的吸附率/%	79.5	86.8	92.9	95.6

1. X-衍射(XRD)和红外吸收光谱(IR)图表明羧甲基壳聚糖成功插入膨润土层间。

2. 当插层剂与膨润土质量比为1:15时,吸附时间为2h,铜离子浓度为100mg/L 吸附率达99.6%。

3. 插层膨润土复合材料再生后可重复利用。

参考文献:

[1] Yoshinari Baba Hiroshi Noma, et al. Preparation of chitosan derivatives containing methyhiocarbamoyl and phenyhiocarbamoyl groups and their selective adsorption[J]. Analytical Sciences March, 2002, 18(6): 359-361.
[2] 刘维俊,刘兰侠,刘志芳,等. 壳聚糖改性膨润土吸附剂的研制及其吸附性能研究[J]. 化学世界, 2005(7): 358-388.
[3] 杨莹琴,陈惠娟. 壳聚糖插层膨润土的制备及其对Zn²⁺的吸附[J]. 信阳师范学院学报, 2007, 20(3): 338-340.
[4] 叶巧明,刘兴备. Adsorption of benzoic acid by CTAB exchanged montmorillonite[J]. 硅酸盐通报, 2004(5): 40-43.
[5] 曾德芳,马甲益,袁继祖. N,O-羧甲基壳聚糖制备工艺的优化研究[J]. 武汉理工大学学报, 2005, 27(6): 15-18.
[6] 韩笑,谭天伟. 羧甲基壳聚糖制备新工艺研究[J]. 北京化工大学学报, 2000, 27(3): 1-4.
[7] 丘增萍,沈伟,曾文辉,等. N,O-羧甲基壳聚糖的制备[J]. 广东化工, 2005(4): 13-14.

孔率实验方法[S].

[4] 季金华. 氧化铝交联累托石研制[J]. 江苏地质, 1989(4): 55-56.
[5] 张荣英,陈济美. 交联累托石[J]. 硅酸盐学报, 1990, 18(2): 171.
[6] 陈济美. 氧化钛交联累托石制备与特性研究[J]. 矿物学报, 1990, 10(2): 167.
[7] 杜冬云,王代芝,赵小蓉,等. 累托石对含氟废水中氟离子吸附作用的研究[J]. 非金属矿, 26(3): 37-38.
[8] 李益民,张华,李海洋. 羟基金属柱撑膨润土吸附氟的性能研究[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(1): 1-3.
[9] 胡勇有,宁寻安,高健,黄瑞敏. 羟基聚合铝铁凝胶剂制备参数的确定[J]. 水处理技术, 2001, 27(2): 87-89.
[10] 黄韵,马晓燕,袁莉,等. 改性累托石吸附水溶液中苯酚的研究[J]. 矿业研究与开发, 2004, 24(5): 48-50.
[11] Raichur A M, Basu M J. Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides[J]. Sep. Purif. Technol., 2001, 24: 121-127.
[12] Mohapatra D, Mishra M, Mishra S P, et al. Use of oxide mineralsto abate fluoride from water[J]. J Colloid Interface Sci, 2004, 275: 355-359.