

# 羧甲基壳聚糖插层膨润土的研制及其对Cu<sup>2+</sup>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<sup>2+</sup> 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<sup>2+</sup> 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<sup>2+</sup>

**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<sup>2+</sup>

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<sup>2+</sup> 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<sup>2+</sup> was good. When carboxymethyl chitosan : Organo-bentonite (w/w) was 1 : 15, the adsorption time was 2h and the concentration of Cu<sup>2+</sup> was 100mg/L, the adsorption rate reached 99.6%.

**Key words** carboxymethyl chitosan intercalation bentonite adsorption Cu<sup>2+</sup>

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 -COOH,而且仍保留着游离的 -OH、-NH<sub>2</sub> 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<sup>[1,2]</sup>。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<sup>[3,4]</sup>。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<sup>[6]</sup>。

**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<sup>[6,7]</sup>。

1.2.3 对Cu<sup>2+</sup>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 ( $\lambda_{max}=750nm$ ), 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 $\alpha$  辐射,  $\lambda=0.15404nm$ , 管电压 45kV, 管电流 40mA, 石墨单色器滤波, 扫描速度: 0.1°/s, 扫描范围 30~900。

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 4000~400 cm<sup>-1</sup> 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  $2\theta$  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,  $\theta$  为入射角,  $\lambda$  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。

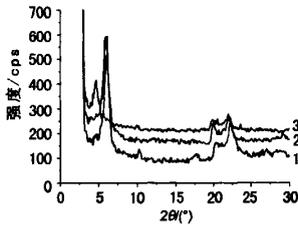


图1 膨润土XRD图

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<sup>-1</sup> 和 3415.22cm<sup>-1</sup> 为 -OH 伸缩振动吸收峰, 1042.68cm<sup>-1</sup> 为 Si-O 伸缩振动吸收峰, 1000cm<sup>-1</sup>~450cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> 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, 2926.86 cm<sup>-1</sup> 为 -CH<sub>3</sub> 和 -CH<sub>2</sub> 对称和反对称伸缩振动吸收峰, 1610 cm<sup>-1</sup> 为 C=O 伸缩振动吸收峰, 1315cm<sup>-1</sup> 为 C-N 的伸缩振动和 N-H 弯曲振动重叠吸收峰, 1000cm<sup>-1</sup>~450cm<sup>-1</sup> 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。

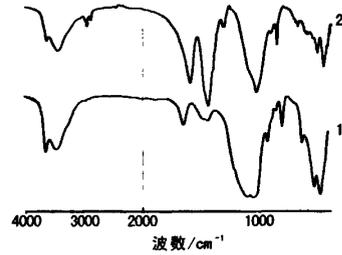


图2 膨润土的IR图

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。

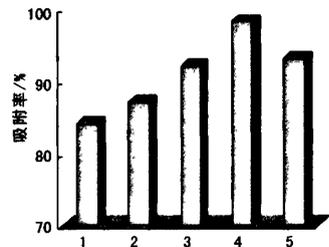


图3 插层比例对吸附性能的影响

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。

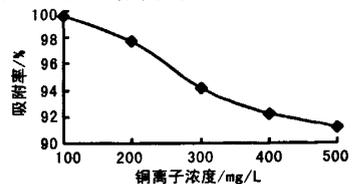


图4 铜离子的浓度对吸附性能的影响

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。

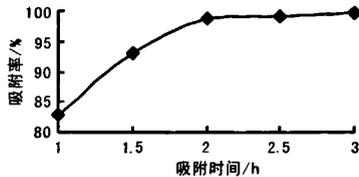


图5 吸附时间对吸附性能的影响

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AgNO<sub>3</sub>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<sup>-</sup>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<sup>-</sup>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 <sup>2+</sup> 的吸附率/%	81.2	89.7	94.5	97.2
第二次再生对Cu <sup>2+</sup> 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Zn<sup>2+</sup>的吸附[J]. 信阳师范学院学报,2007,20(3): 338-340.
- [4] 叶巧明,刘兴奋. 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]. 非金属材料,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. 羟基聚合铝铁混凝剂制备参数的确定[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.