

文章编号: 1672 - 058X(2009)03 - 0286 - 05

改性膨润土的制备与表征

张永民, 任建敏*, 刘高原, 赵子龙

(重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067)

摘要:为了提高膨润土的层间距和疏水性,用十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB)对膨润土进行了改性,并用 X 射线衍射 (XRD)、红外光谱 (FTIR)技术和热分析 (DSC)对改性土进行了结构表征,结果表明:改性后,膨润土的底面层间距由 1.244 3 nm 增加到 1.996 8 nm;改性土在 2912 cm^{-1} 和 2840 cm^{-1} 附近出现了明显的甲基、亚甲基和次甲基的对称和不对称伸缩振动吸收峰,在 1498 cm^{-1} 附近出现了 $\text{N}^+ - \text{CH}_3$ 中 C - H 对称弯曲吸收峰;改性膨润土在 $300 \sim 600$ 间有明显吸热峰,是由于 CTMAB 有机链逐步分解所致,说明 CTMAB 已经成功插入膨润土层间,且常温下性质稳定。

关键词:膨润土; CTMAB; 改性; 表征

中图分类号: O64

文献标识码: A

膨润土 (Bentonite)又叫蒙脱土或斑脱岩,是以蒙脱石为主要成分的黏土岩,是一种广泛分布的非金属矿产。蒙脱石的基本结构为两层硅氧 (Si - O)四面体中间夹一层铝氧 (Al - O)八面体,晶层中带有永久负电荷,在层间通过静电引力存在着大量的 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 等离子,所以具有良好的吸附性,阳离子交换能力及较大的内、外表面积^[2]。膨润土对废水中的各类有机污染物有很好的吸附效果,并能与许多客体物质进行层间复合或插入反应,进一步提高吸附性能,所以它可以代替活性炭等其他吸附剂用于废水处理。

近年来,对于膨润土的应用研究已有很多报道^[3-5],但就其对改性膨润土的作用机理、结构 - 效应关系的研究不够深入。通过液相插层法制备了十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB)改性膨润土,并通过先进的表征技术,研究了有机改性膨润土改性前后结构上的变化,为其在废水处理中的应用打下一定的基础。

1 实验材料与方法

1.1 试剂与仪器

实验材料:钙基膨润土 (河南信阳广运膨润土制品厂生产,200 目,CEC = 59.34 mmol/100 g)。试剂:十六烷基三甲基溴化铵 (AR),国药集团化学试剂有限公司;所用其他试剂均为分析纯。

实验仪器:AL104 型电子天平 (梅特勒 - 托利多仪器 (上海)有限公司);JJ - 1 型电动搅拌器 (江苏金坛市中大仪器厂);TDZ4 - WS 低速自动平衡离心机 (长沙湘仪离心机仪器有限公司);Delta320[s 型 pH 计 (梅

收稿日期: 2009 - 03 - 20;修回日期: 2009 - 04 - 28。

作者简介:张永民 (1982 -),男,河北廊坊人,硕士研究生,从事环境功能材料研究。

*通讯作者:任建敏 (1964 -),男,博士,教授,主要从事功能材料、物理化学的教学与研究。E - mail: renjianmin123@sohu.com。

特勒-托利多仪器(上海)有限公司];RP restige-21型傅立叶变换红外光谱仪(日本岛津,KB r压片);D/MAX-C型X-射线衍射仪(CuK 射线,管电压 40.0 kV,管电流 30.0 mA);DSC204F1型差示扫描量热仪(德国耐驰仪器制造有限公司)。

1.2 改性膨润土的制备

1.2.1 钙基膨润土的钠化

称取 50.0 g 钙基膨润土于 500 mL 于烧杯中,加入 1.0 mol/L 的 NaCl 溶液 250 mL 进行混合,然后在 50~60 ℃ 下机械搅拌 2.0 h,静置 1 h 后,再加入 100 mL 的 NaCl 溶液,继续搅拌 1.0 h。反应完成后,将悬浮液静置过夜^[6,7]。第二天,弃去上清液后,离心分离,并用去离子水洗沉淀物至无氯离子(用 0.1 mol/L 的 AgCl 溶液检测)。在 100 ℃ 左右干燥后,研磨,过 200 目筛,得到钠化膨润土。用氯化铵-50%乙醇法测得钠化土的阳离子交换容量(CEC)为 85.79 mmol/100 g^[8]。

1.2.2 改性膨润土的制备

取 5.0 g 钠化膨润土于 250 mL 的三角烧瓶中,加入 100 mL 去离子水后,充分搅拌,配成 5% 的悬浮液。然后加入与其阳离子交换容量(CEC)相当的改性剂,水浴 60 ℃ 下机械搅拌 3.0 h,静置过夜后离心分离,经水洗多次后在 80~90 ℃ 间烘干、研磨、过 200 目筛,再在 105 ℃ 左右活化 2.0 h,所得样品放入干燥箱备用^[9,10]。

1.3 改性膨润土的表征

1.3.1 XRD 分析

将钠化膨润土及改性后的膨润土放在 105 ℃ 烘箱中烘 4 h 后,用玛瑙研钵研磨至过 300 目筛,于 XRD 粉末衍射仪上进行检测。测试条件:管电压 40.0 kV,管电流 30.0 mA,入射波 1.540 6 nm,扫描速度 4.0 °/min,起始角 2 °;终止角 20 °;步宽 = 0.02 °。

1.3.2 FTIR 分析

采用日本岛津公司生产的 RPrestige 型傅立叶红外光谱仪在 400~4 000 cm⁻¹ 波长范围内进行红外光谱的测定。将不同的改性膨润土和钠化土与预先烘干的 KB r 粉末混匀,在玛瑙研钵中充分研磨,压片制样后测定红外光谱图。

1.3.3 热分析

用德国耐驰仪器制造有限公司生产的 DSC204F1 型差示扫描量热仪对预处理过的改性膨润土和钠化土样品进行 DSC 的分析测试,实验条件:开始温度 $T_1 = 35$ °;结束温度 $T_2 = 600$ °;99.999% 的氮气升温速率 $V = 10$ K/min。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为钠化膨润土和改性膨润土的 X-射线衍射图谱,由布拉格方程式可以计算膨润土底面间距(d_{001} 值)。钠化膨润土的 d_{001} 值为 1.244 3 nm,属于典型的钠基膨润土特征,说明钙基膨润土的钠化效果良好^[11];改性后,膨润土的 d_{001} 值增大到 1.997 6 nm,增加值 $d = 0.753 3$ nm,说明 CTMAB 已经与膨润土层间离子发生交换,成功的插入膨润土的层间^[12]。改性膨润土层间距增大,结构变疏松,内表面积增加,吸附性能明显提高。

2.2 FTIR 分析

图 2 为钠化膨润土和改性膨润土的红外图谱。由图谱对照可知,钠化土在 3 468 cm⁻¹ 和 3 616 cm⁻¹ 附近有蒙脱石层间羟基的伸缩振动峰,这是膨润土层间吸附水的表现;在 1 643 cm⁻¹ 处,有羟基的伸缩振动峰,

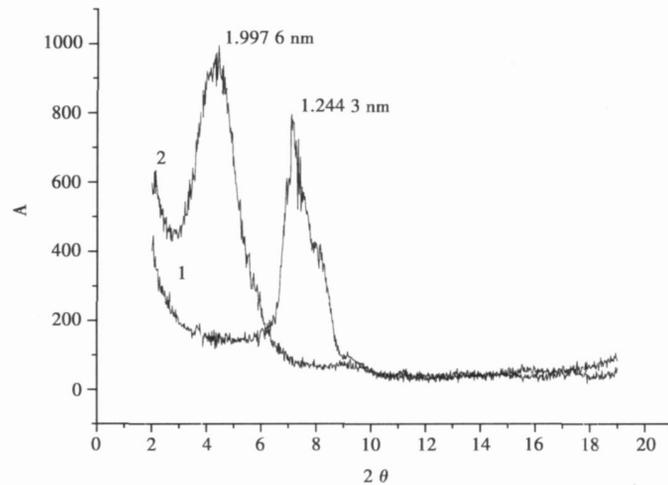


图 1 钠化膨润土和 CTMAB 改性土的 X-射线衍射图谱
1—钠化膨润土;2—CTMAB 改性膨润土

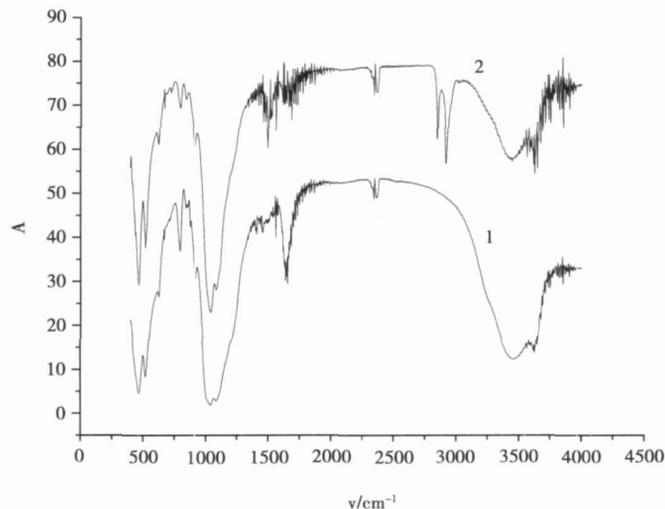


图 2 钠化膨润土和 CTMAB 改性土的红外图谱
1—钠化膨润土;2—CTMAB 改性膨润土

这是膨润土晶格中含有晶格水的反映^[13]。CTMAB 改性土在 2912 cm^{-1} 和 2840 cm^{-1} 附近出现了明显的甲基、亚甲基和次甲基的对称和不对称伸缩振动吸收峰, 1498 cm^{-1} 附近出现了 $\text{N}^+ - \text{CH}_3$ 中 C - H 对称弯曲吸收峰。再结合图 1 的 XRD 图谱,说明 CTMAB 分子已经进入膨润土层间^[14];与钠化土相比,CTMAB 改性土在 1038 cm^{-1} 附近的 Si - O - S 不对称伸缩振动峰, 1100 cm^{-1} 附近的 Si - O 伸缩振动峰, 520 cm^{-1} 附近的 Si - O - Mg 弯曲振动峰均为发生太大变化,说明有机改性剂主要进入层间,对膨润土晶体结构未产生显著的影响^[15]。但改性剂的插入会增加膨润土的表面亲油疏水性,使其与有机物的相容性增强。

2.3 DSC 分析

图 3、图 4 为钠化膨润土和改性膨润土的 DSC 图。图 3 中,在 110°C 附近只有一个失水吸热峰,在 500°C 的范围内钠化膨润土的结构稳定。图 4 中,在 300°C 左右有一个明显的吸热峰,是层间的 CTMAB 有机物开始熔融产生了相变所致;在 $450\sim 600^\circ\text{C}$ 间的吸收峰应该是 CTMAB 分子链分解所致^[12]。说明改性膨润土在常温下性质稳定,在应用中不会发生物化性质的改变; 300°C 以后出现有机物分解吸热峰,也反映出改性剂已经进入了膨润土的层间。

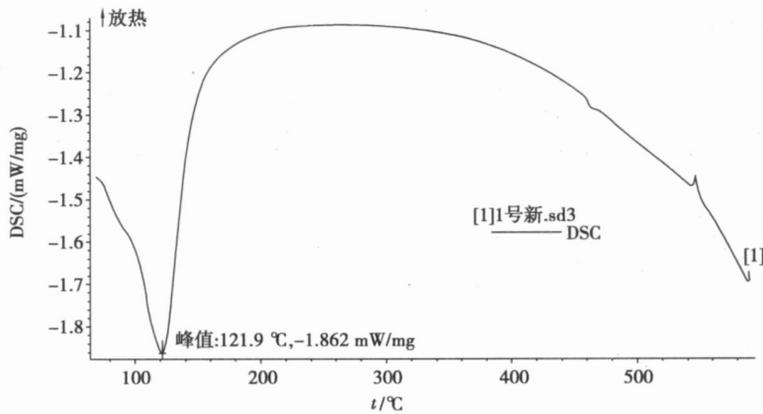


图 3 钠化膨润土的 DSC 分析

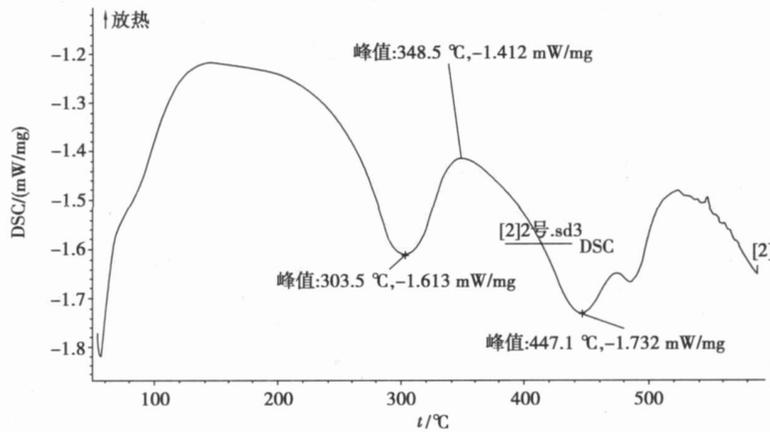


图 4 CTMAB 改性膨润土的 DSC 分析

3 实验结论

(1) 钙基膨润土经 NaCl 溶液钠化后,阳离子交换容量 (CEC) 明显增加,由 59.34 mmol/100 g 增加到 85.79 mmol/100 g,为膨润土的有机改性打下了很好的基础。通过液相插层反应,利用 CTMAB 对钠化膨润土成功进行了改性,得到有机改性膨润土。

(2) 改性膨润土,经 XRD 和红外光谱 (IR) 和差热分析 (DSC) 技术表征可知:改性膨润土的层间距由 1.2443 nm 增加到 1.9968 nm;改性土在 2912 cm^{-1} 和 2840 cm^{-1} 附近出现了明显的甲基、亚甲基和次甲基的对称和不对称伸缩振动吸收峰,在 1498 cm^{-1} 附近出现了 $\text{N}^+ - \text{CH}_3$ 中 C - H 对称弯曲吸收峰,说明有机碳链已经插入膨润土的层间;改性膨润土在 300 °C 左右才会出现物理性质的改变,说明其在常温下性质稳定,有利于在废水处理中的应用。

参考文献:

[1] 朱利中,陈宝梁.有机膨润土极其在污染控制中的应用 [M].北京:科学出版社,2006
 [2] 关晓彤,张之明.膨润土在工业废水处理中的应用研究进展 [J].化工生产技术,2006,13(3): 55-56
 [3] YAVUZ Ö,AYDIN A H. Removal of Direct Dyes from Aqueous Solution Using Various Adsorbents [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2006(1): 155-161
 [4] WANG L, WANG A Q. Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite [J]. Journal of

- Hazardous Material, 2007 (4): 157-161
- [5] KHENIFI A, BOUBERKA Z, SEKRAME F, et al Adsorption Study of an Industrial Dye by an Organic Clay [J]. Adsorption, 2007, 13 (2): 149-158
- [6] 罗太安, 刘晓东. 广丰膨润土钠化改型研究 [J]. 非金属矿, 2004, 27 (3): 36-37
- [7] GHAFI M, KALBASIR, ABBASPOUR A. Adsorption Isotherms of non-ionic Surfactants on Na-bentonite (Iran) and Evaluation of Thermodynamic Parameters [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2007, 297: 105-113
- [8] 张乃娴, 李幼琴, 赵惠敏, 等. 粘土矿物研究方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1990
- [9] RAMOS V, DWECK V, KOZIEV PICH F J, et al Characterization and Study of sorptive Properties of differently Prepared Organo-clays from a Brazilian natural Bentonite [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2005, 82: 595-602
- [10] ZENG Q R, LIAO B H, YANG B, et al Sorption of Methyl-parathion and Carbaryl by an Organo-bentonite [J]. Biol Fertil Soils, 2006, 42: 457-463
- [11] 叶力佳, 刘建远. 有机膨润土的制备及结构表征 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2008 (3): 31-33
- [12] TABAK A, AFSIN B, AYGUN S F, et al Structural Characteristics of Organo-bentonites of different Origin [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007, 87 (2): 375-381
- [13] 李继森, 徐秀峰, 潘燕飞, 等. 苄基三甲基氯化铵改性蒙脱土对甲基橙的吸附研究 [J]. 烟台大学学报: 自然科学与工程版, 2007, 20 (1): 73-77
- [14] 吴新明, 王林江, 谢襄漓, 等. 钙基膨润土的有机化及其表征 [J]. 矿产综合利用, 2007 (2): 13-15
- [15] 武保华, 王一中, 余鼎声. 有机蒙脱土的制备与表征 [J]. 石油化工, 1999, 28 (3): 153-156

Preparation and characterization of the modified bentonite

ZHANG Yong-min, REN Jian-min, LIU Gao-yuan, ZHAO Zi-long

(School of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University,
Chongqing 400067, China)

Abstract: Bentonite is modified with cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB) to improve interlayer space and the hydrophobic of Bentonite. The modified bentonite was characterized by XRD, IR and DSC techniques. The results show that the basal spacing values of the modified Bentonite is increased from 1.2443 nm to 1.9968 nm; The symmetrical and dissymmetrical stretching peaks of cymene, methylene and hypocymene are present at 2912 cm^{-1} and 2840 cm^{-1} , and the C-H symmetrical bending peak comes out at 1498 cm^{-1} in the FTIR spectra of the modified Bentonite; The endothermic peaks in the region 300 - 600 are attributed to the stepwise removal of interlayer CTMAB of the modified Bentonite. So the cetyltrimethylammonium bromide has been intercalated into the layers of Bentonite, and its character is steady at normal temperature.

Key words: bentonite; CTMAB; modification; characterization

责任编辑: 田 静