

## 甘蔗渣基离子吸附剂的研究



JIANG Yu

姜玉<sup>1,2</sup>, 庞浩<sup>1</sup>, 廖兵<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院广州化学研究所; 中国科学院纤维素化学重点实验室,  
广东 广州 510650; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘 要:** 以甘蔗渣为原料, 用丙烯腈和盐酸羟胺对其进行改性, 在甘蔗渣分子中引入胺基团, 提高其对金属离子的吸附能力。讨论了羟胺化反应条件如温度、时间、羟胺质量浓度对胺基团含量的影响。用红外光谱表征了产物的结构, 用元素分析法测试了产物中氮元素的含量。在反应温度 90 °C、反应时间 180 min、羟胺质量浓度 100 g/L 时, 改性甘蔗渣中最大含氮元素为 13.4%, 最大含胺基团为 3.38 mmol/g, 并对改性产物进行了铜离子的吸附研究, 其最大铜离子吸附量为 54.0 mg/g。

**关键词:** 甘蔗渣; 吸附; 改性; 重金属离子

中图分类号: TQ351.0; TQ424.19

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2009)02-0090-05

## Research on Bagasse-based Ion Adsorbent

JIANG Yu<sup>1,2</sup>, PANG Hao<sup>1</sup>, LIAO Bing<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Bagasse-based ion adsorbents were prepared by successive reactions of bagasse with acrylonitrile in an alkaline medium followed by aqueous hydroxylamine to prepare amidoximated bagasse with the aim to enhance the ability to remove heavy metal ions from waste water. The structure of the modified materials was characterized using Fourier Transform Infrared (FT-IR). The content of nitrogen in modified bagasse was determined by elemental analysis. The effect of experimental parameters, namely, reaction time, temperature, and hydroxylamine hydrochloride concentration on amidoxime content and adsorption capacity toward Cu (II) ions were studied. The contents of nitrogen and amidoxime group obtained at reaction temperature 90 °C, time 180 min and hydroxylamine concentration 100 g/L were 13.4% and 3.38 mmol/g, respectively. Under the optimum conditions, the adsorption of Cu<sup>2+</sup> onto bagasse-based adsorbent was 54.0 mg/g. Thermal properties of different bagasse derivatives were also studied.

**Key words:** bagasse; adsorption; modification; heavy metal ion

工业废水重金属污染的治理一直以来受到工业界与学术界的重视, 传统脱除离子的主要方法有沉积、离子交换、膜过滤、电离、活性炭吸附等<sup>[1-2]</sup>, 但是由于成本较高限制了应用。近年来, 人们力图寻找低成本的吸附材料, 纤维素基的天然高分子材料有其独特的优势。目前大量的农业废弃物, 由于得不到有效利用, 大部分被丢弃或焚烧, 带来资源浪费和环境污染问题, 通过对其进行改性制备离子吸附剂, 可以提高其应用价值, 减少污染以及这些残留物带来的处理问题, 同时还可以增加农民或加工者的农作物价值。研究表明, 一些农业废弃物已经用作离子吸附剂, 如麦麸<sup>[3]</sup>、锯屑<sup>[4]</sup>、稻壳<sup>[5]</sup>、向日葵叶<sup>[6]</sup>等。天然农业废弃物本身吸附能力较低, 难以满足工业应用, 为了提高这些材料的离子吸附能力, 通过采用一些改性方法如化学改性、共聚和交联等<sup>[7-8]</sup>, 在其分子中引入不同的功能基团如磷酸基团、磺酸基团、羧基、羧甲基等, 可以提高其离子吸附能力<sup>[9-11]</sup>。甘蔗渣是制糖工业的废弃物, 其主要成分为纤维素和木质素, 作者通过丙烯腈和盐酸羟胺对其进行化学改性, 在其分子中引入胺基团来提高其吸附能力。研究了羟胺反应的条件如反应时间、温度和盐酸羟胺浓度对羟胺基团含量和离子吸附性能的影响。

收稿日期: 2008-02-26

基金项目: 广东省自然科学基金(E06200692); 国家“863”计划(2007AA10074)

作者简介: 姜玉(1982-), 女, 河南郸城人, 博士生, 研究方向为纤维素基离子吸附剂的研究和应用

\* 通讯作者: 廖兵, 研究员, 博士, 博士生导师, 主要从事高分子材料的研究; E-mail: liaobing@gic.ac.cn.

## 1 实验部分

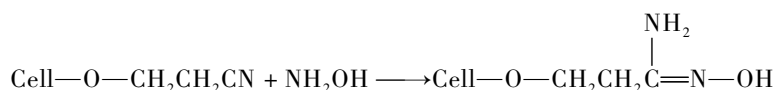
### 1.1 原料

甘蔗渣是由广西贵港提供,磨细后过0.2 mm筛,于100 ℃烘箱中干燥24 h。所有的化学试剂都是分析纯。铜离子溶液的配制是通过称取精确量的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于一定量的水中得到。

### 1.2 甘蔗渣吸附剂的制备

**1.2.1 甘蔗渣的氰乙基化改性** 将溶有0.1 g四甲基氯化铵的2 mL水喷撒到3 g甘蔗渣上,然后将处理后的蔗渣分散到72 mL丙烯腈中,并加入2 mL 36%的NaOH水溶液,于25 ℃下反应2 h。反应结束后,混合物用异丙醇处理,以除去未反应的丙烯腈<sup>[12]</sup>,然后混合物用醋酸中和后过滤,并用水洗涤数次,产物于25 ℃减压干燥。

**1.2.2 甘蔗渣的胺脲化改性** 将3 g丙烯腈处理后的甘蔗渣用盐酸羟胺溶液混合,溶液pH值用碳酸钠调整到9~10,盐酸羟胺与碳酸钠的质量比为1:0.75。混合物在一定温度(60~90 ℃)下反应一定时间(30~180 min)后过滤,用水反复冲洗,以除去未反应的盐酸羟胺,然后于60 ℃干燥。



胺脲化甘蔗渣中胺脲基团的含量( $C_A$ )可以用下式计算:

$$C_A = 10(N_2 - N_1)/M_N \quad (1)$$

式中: $C_A$ —胺脲基团的含量,mmol/g;  $N_2$ 、 $N_1$ —分别为胺脲化蔗渣和氰乙基化蔗渣中氮元素的含量; $M_N$ —氮元素的相对原子质量。

### 1.3 结构表征

改性甘蔗渣的红外光谱采用溴化钾压片法,在美国Analect公司的RFX-65A红外光谱仪上测得,扫描波数为400~4000  $\text{cm}^{-1}$ 。改性甘蔗渣的热性能是采用美国PE公司Diamond DSC/Pyris 1 TGA热重分析仪测定,在 $\text{N}_2$ 气氛下,加热速度为10 ℃/min,扫描温度范围为50~550 ℃。改性后甘蔗渣中氮元素的含量是用德国Elemental公司的Vario EL元素分析仪测定。产物的广角X射线图谱是在40 kV和20 mA下用日本D/MAX-1200仪器测定得到,衍射角 $2\theta$ 的范围为5~50°。

### 1.4 吸附研究

准确称量0.100 g胺脲化甘蔗渣放入150 mL锥形瓶中,加入40 mL一定浓度铜离子溶液,溶液的初始pH值用Clark-clubs缓冲液调整为6.0<sup>[13]</sup>,在吸附过程中pH值没有进一步调整。在室温下搅拌12 h后过滤,滤液中残留的铜离子浓度通过日本日立公司原子吸收分光光度计Z-5000测定,根据吸附前后铜离子浓度的变化,吸附量( $q$ )可以通过下式计算:

$$q = (c_0 - c)V/m \quad (2)$$

式中: $c_0$ —吸附前铜离子质量浓度,mg/L;  $c$ —吸附后铜离子的质量浓度,mg/L;  $V$ —溶液的体积,L;  $m$ —加入的吸附剂的质量,g。

## 2 结果和讨论

### 2.1 反应条件对胺脲基团含量和金属离子去除率的影响

甘蔗渣的主要成分为纤维素、半纤维素和木质素,其改性反应主要在羟基上进行。由于3种组分的含量及其羟基反应活性不同,反应机理较为复杂,当前的研究不能充分加以揭示。同时也不能够用纤维素取代反应计算取代度的方法来计算蔗渣改性的取代度,只能用氮元素含量及其计算出来的胺脲基团含量来表示改性反应的程度。为了研究蔗渣改性条件对金属铜离子去除率的影响,研究了羟胺反应条件如反应时间、温度和羟胺质量浓度对胺脲化甘蔗渣中氮元素、胺脲基团含量及其对金属离子去除率的影响。经过丙烯腈处理后的甘蔗渣中含氮元素8.67%,对铜离子吸附条件为:温度30 ℃、初始pH值为6.0、吸附剂添加量为2.5 g/L、金属离子质量浓度为172 mg/L。未改性的原始蔗渣对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附量为1.32 mg/g。从表1中可以看出,通过元素分析的方法测得的氮元素和胺脲基团的含量随着反应时

间、温度和羟胺浓度的增加而增大。胺肟基团含量随温度增加主要是由于当温度升高时,可以提高分子运动能量,较高的反应温度促进羟胺分子向蔗渣内部的扩散,使得羟胺分子与氰乙基的碰撞几率增加,胺肟化反应的速率加快,从而使更多的氰乙基转化为胺肟基团。从表1中可以看出,反应温度从60℃提高到90℃,甘蔗渣中胺肟基团从0.97 mmol/g增加到3.38 mmol/g,这说明提高反应温度对胺肟化反应是有利的。但是温度达到80℃再提高温度,胺肟基团含量提高较少,因此反应温度采用80℃。反应时间的延长,有利于羟胺分子在纤维组织内的扩散及与蔗渣中氰乙基基团的接触,从而羟胺化反应程度增加,使得更多的氰基转化为胺肟基团。从表1还可以看出,反应时间从60提高到180 min,胺肟基团含量从0.86 mmol/g提高到3.32 mmol/g。同时反应体系中羟胺的质量浓度越大,蔗渣中氰乙基基团周围可提供的羟胺分子越多,氰乙基与羟胺分子间碰撞几率越大,胺肟化反应就越容易进行,从而在分子中生成的胺肟基团越多。同时从表中还可以看出,胺肟化甘蔗渣对 $\text{Cu}^{2+}$ 的去除率也随反应时间、温度和羟胺质量浓度的增加而增大。Rime<sup>[12]</sup>通过比较未改性和改性的纤维素对离子的吸附,发现对金属离子的吸附能力主要归因于分子中的胺肟基团的出现,所以随着分子中胺肟基团含量的增加,其对金属离子的去除率也增大。

表1 反应条件对胺肟化蔗渣中氮元素和胺肟基团含量及其对铜离子去除率的影响

Table 1 Effects of reaction conditions on nitrogen and amidoxime contents of amidoximated bagasse and  $\text{Cu}^{2+}$  removal rate by amidoximated bagasse

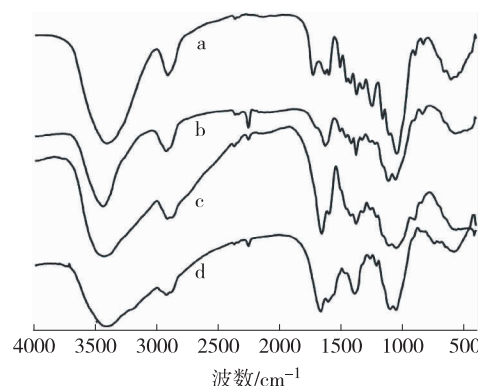
样品 samples	温度/℃ temp.	时间/min time	羟胺质量浓度/( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) hydroxylamine mass concn.	氮质量分数/% nitrogen mass fraction	胺肟基团/( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) amidoxime group	$\text{Cu}^{2+}$ 去除率/% $\text{Cu}^{2+}$ removal rate
1	60	180	100	10.1	0.97	35.6
2	70	180	100	10.8	1.51	47.4
3	80	180	100	13.3	3.32	87.2
4	90	180	100	13.4	3.38	89.3
5	80	60	100	9.9	0.86	20.8
6	80	90	100	10.5	1.31	38.3
7	80	120	100	11.5	1.99	65.3
8	80	150	100	11.8	2.18	71.8
9	80	180	20	9.4	0.51	14.9
10	80	180	40	10.7	1.44	40.6
11	80	180	60	11.3	1.88	54.7
12	80	180	80	12.3	2.61	80.4

## 2.2 红外光谱

原始蔗渣、氰乙基化蔗渣、胺肟化蔗渣及吸附铜离子后的胺肟化蔗渣的红外谱图如图1所示,其中所用的胺肟化蔗渣为3号样品。与原始蔗渣红外谱图a相比,在氰乙基化蔗渣的谱图b中增加了 $2254\text{ cm}^{-1}$ 处的新吸收峰,这归属于氰乙基化蔗渣中新的一 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动,在胺肟化蔗渣的谱图c中,除了增加了 $2254\text{ cm}^{-1}$ 处的新吸收峰,还在 $1660$ 和 $910\text{ cm}^{-1}$ 处产生了新的吸收峰,分别归属于由于胺肟化反应所产生的新键 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{N}-\text{OH}$ ,这说明蔗渣进行胺肟化改性后,分子中产生了 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{N}-\text{OH}$ 。同时可以看出,与b中一 $\text{C}\equiv\text{N}$ 峰强度相比,在c中其强度有所减小,这是由于氰乙基化蔗渣的一 $\text{C}\equiv\text{N}$ 部分转化为胺肟基团所致。在d胺肟化蔗渣吸附铜离子后的谱图中,可以发现在 $750$ 和 $580\text{ cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰,这分别为金属 $\text{Cu}-\text{N}$ 和 $\text{Cu}-\text{O}$ 的吸收,说明胺肟化蔗渣中 $\text{NH}_2$ 和 $\text{OH}$ 与金属 $\text{Cu}^{2+}$ 进行了配位<sup>[14]</sup>。

## 2.3 甘蔗渣及其衍生物的热分析

热稳定性是衡量材料性质的一个重要因素,用热重分析研究了蔗渣及其衍生物的热稳定性。其热

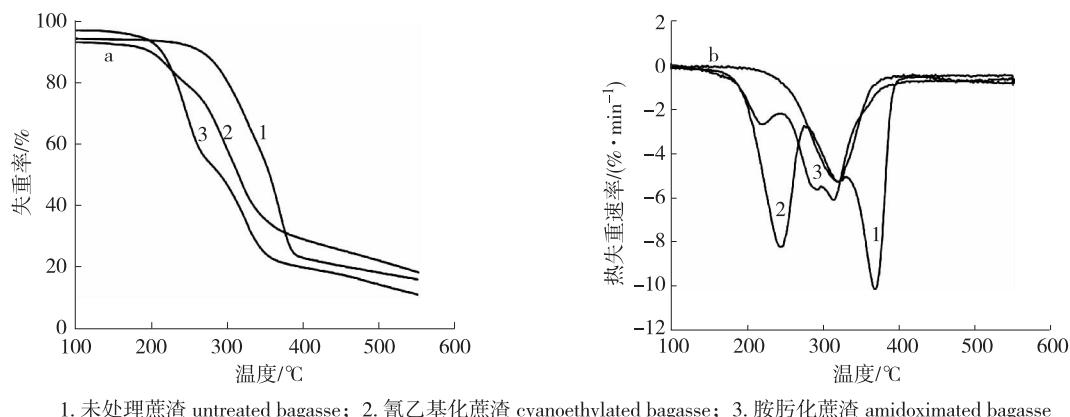


a. 未处理蔗渣 untreated bagasse; b. 氰乙基化蔗渣 cyanoethylated bagasse; c. 胺肟化蔗渣 amidoximated bagasse; d. 吸附铜离子后的胺肟化蔗渣 amidoximated bagasse after adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$

图1 不同蔗渣的红外谱图

Fig. 1 Infrared spectra of different bagasses

重曲线如图2所示,其中所用胺胍化蔗渣为3号样品。从图中可以看到未处理甘蔗渣和氰乙基化蔗渣有两个主要分解阶段,而经过盐酸羟胺处理的蔗渣衍生物其降解较为复杂,有3个分解阶段。其中较早出现的失重阶段是由于非燃烧气体如 $\text{CO}_2$ 、甲酸和乙酸的产生,高温出现的失重阶段则表明了燃烧气体的分解和产生<sup>[15]</sup>。

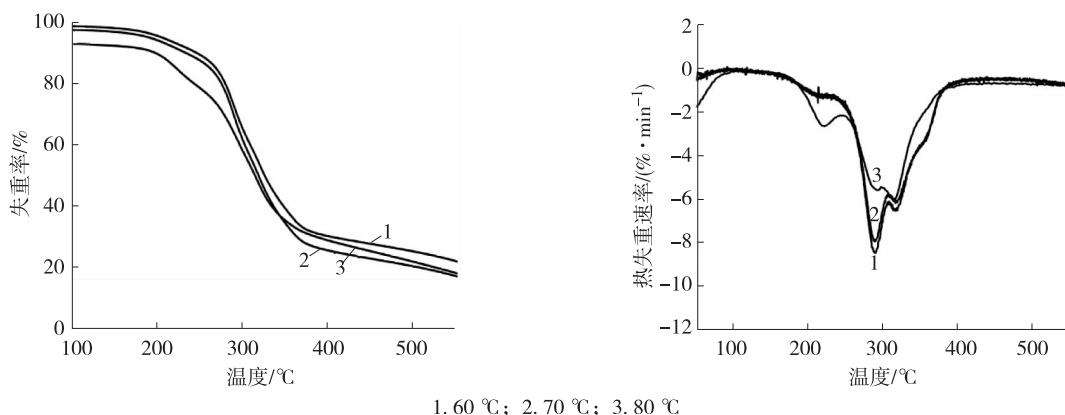


1. 未处理蔗渣 untreated bagasse; 2. 氰乙基化蔗渣 cyanoethylated bagasse; 3. 胺胍化蔗渣 amidoximated bagasse

图2 不同样品的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig.2 TG (a) and DTG (b) curves of different samples

与原始未处理的蔗渣相比,改性后蔗渣的分解温度以及最大失重温度有所降低,这可能是由于在进行化学改性的过程中,蔗渣中的木质素参与一些反应从而使其含量降低,Nada等<sup>[16]</sup>认为木质素是一种具有黏合性的材料,可以增加纤维素和木质素之间的黏合力。但是从最终失重率可以看出,氰乙基化蔗渣的热稳定性是最高的,这主要是归因于氰乙基分子的交联结构的形成和侧基的偶极作用<sup>[15]</sup>。图3给出了不同温度下制备的胺胍化蔗渣的热分析曲线。从图中可以看出60和70℃制备的胺胍化蔗渣的热行为差别不大,而于80℃制备的胺胍化蔗渣的分解温度要低于低温下制备的改性蔗渣,这可能是由于高温更利于蔗渣中的木质素参与反应,从而降低了纤维素和木质素的黏合力。



1. 60 °C; 2. 70 °C; 3. 80 °C

图3 不同温度下制备的胺胍化蔗渣的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig.3 TG (a) and DTG (b) curves of amidoximated bagasse prepared at different reaction temperatures

#### 2.4 甘蔗渣及其衍生物的 X 射线谱图

生物质材料中的主要成分是纤维素,当纤维素发生醚化反应时,其晶体结构会发生改变。图4给出了蔗渣及其衍生物的衍射图,其中所用的胺胍化蔗渣为3号样品。从图中可以看出,未处理蔗渣在 $2\theta = 22.6^\circ$  (002 晶面)及 $2\theta = 16^\circ$  (101 晶面)的 X 射线衍射峰表明其纤维素为纤维素 I 型结晶<sup>[17-18]</sup>。

但经过改性处理后,与纤维素结晶度有关的 $2\theta = 22.6^\circ$  结晶峰的强度有所降低,这说明处理后纤维素晶体的有序度降低,使其结晶度降低。次峰 $2\theta = 16^\circ$  是由有序度较低的多糖结构产生,其在处理后消失。还可以看出蔗渣经过氰乙基化和胺胍化处理后,衍射峰显示出纤维素 II 型结晶的特征,这主要

是因为纤维素 I 型结晶被氰乙基化改性中加入的 NaOH 溶液处理后转变成纤维素 II 型结晶的结构<sup>[19]</sup>。

### 3 结论

通过用丙烯酸和盐酸羟胺对甘蔗渣改性,在其分子中引入了羟胺基团,从而增加了其吸附性能,通过研究对羟胺化反应条件如反应温度、时间、羟胺质量浓度对羟胺基团含量和对铜离子吸附性能的影响,在反应温度 90 ℃、反应时间 180 min、羟胺质量浓度为 100 g/L 时,改性甘蔗渣中含氮元素 13.4%,含羟胺基团量为 3.38 mmol/g,其对铜离子的吸附量为 54.0 mg/g。

#### 参考文献:

- [1] BENAÏSSA H, BENGUELLA B. Effect of anions and cations on cadmium sorption kinetics from aqueous solutions by chitin: experimental studies and modeling[J]. *Environ Pollut*, 2004, 130: 157-163.
- [2] OZER A, OZER D. The adsorption of copper (II) ions onto dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters[J]. *Process Biochem*, 2004, 39: 2183-2191.
- [3] SINGH K K, SINGH A K, HASAN S H. Low cost bio-sorbent 'wheat bran' for the removal of cadmium from wastewater: Kinetic and equilibrium studies[J]. *Biores Technol*, 2006(97): 994-1001.
- [4] AJMAL M, KHAN A H, AHMAD S. Role of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes[J]. *Water Res*, 1998(32): 3085-3091.
- [5] BENASSA H, ELOUCHDI M A. Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves[J]. *Chem Eng Process*, 2007(46): 614-622.
- [6] KUMAR U, BANDYOPADHYAY M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk[J]. *Biores Technol*, 2006(97): 104-109.
- [7] WU H S, JONE H C, HWANG J W. Reaction of polyacrylic acid and metal oxides: Infrared spectroscopic kinetic study and solvent effect[J]. *J Appl Polym Sci*, 1997(63): 89-101.
- [8] SIMKOVIC I, LASZLO J A. Preparation of ion exchangers from bagasse by crosslinking with epichlorohydrin-NH<sub>4</sub>OH or epichlorohydrin-imidazole[J]. *J Appl Polym Sci*, 1997(64): 2561-2566.
- [9] NADA A M A, EID M A, EL BAHNASAWY R M, et al. Preparation and characterization of cation exchangers from agricultural residues[J]. *J Appl Polym Sci*, 2002(85): 792-800.
- [10] NADA A M A, EID M A, SABRY A I, et al. Preparation and some applications of phosphosulfonated bagasse and wood pulp cation exchangers[J]. *J Appl Polym Sci*, 2003(90): 97-104.
- [11] MARSHALL W E, WARTELE L H, BOLER D E, et al. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid[J]. *Biores Technol*, 1999(69): 263-269.
- [12] SALIBA R, GAUTHIER H, GAUTHIER R, et al. Adsorption of copper and chromium ions onto amidoximated cellulose[J]. *J Appl Polym Sci*, 2000(75): 1624-1631.
- [13] CLARK W M, LUBS H A. Hydrogen electrode potentials of phthalate, phosphate, and borate buffer mixtures[J]. *J Biol Chem*, 1916(25): 479-510.
- [14] 郭振楚, 韩亮, 胡博. 氨基葡萄糖及羧甲基氨基葡萄糖与铁(II)、锌(II)、钴(II)、铜(II)配合物的光谱特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2002, 22(6): 963-966.
- [15] LEVAN S L. In *Concise Encyclopedia of Wood and Wood Based Materials*[M]. SCNIEWIND A P. New York: Pergamon Press, 1989: 271.
- [16] NADA A M A, EL-WAKIL N A. Molecular structure and ion exchange of amidoximated cellulosic materials[J]. *J Appl Polym Sci*, 2006(102): 301-311.
- [17] NEWMAN R H. Estimation of the lateral dimensions of cellulose crystallites using <sup>13</sup>C NMR signal strengths[J]. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 1999, 15: 21-29.
- [18] PARK C H, KANG Y K, IM S S. Biodegradability of cellulose fabrics[J]. *J Appl Polym Sci*, 2004(94): 248-253.
- [19] 容敏智, 卢珣, 章明秋. 剑麻增强氰乙基化木复合材料的研究[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2007, 46: 52-55.

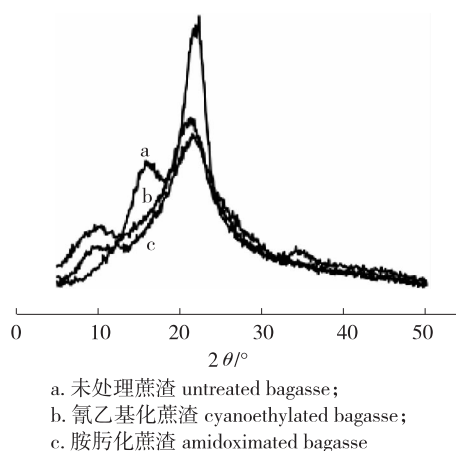


图4 X射线谱图

Fig. 4 X-ray diffraction spectra