文章编号: 1007 - 4252(2022) 02 - 0002 - 166 DOI: 10.20027/j.gncq.2022.0015

磁性聚合物吸附剂的制备及其重金属离子吸附性能

于明睿[1,2,*],万 涛[1,2,*],熊 静[1,2],郑 燕[1,2],谢方玲[1,2],王泰然[1,2],何松松[1,2],王 健[1,2]
(1. 成都理工大学 矿产资源化学四川省高等学校重点实验室,成都 610059; 2. 成都理工大学 材料与化学化工学院,成都 610059)

摘要: 以 KH570 改性磁性纳米粒子和 N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,采用水溶液自由基聚合制备了具有半互穿网络结构的磁性聚合物重金属离子吸附剂,对其结构和性能进行了初步研究,磁性纳米粒子、KH570 改性磁性纳米粒子和磁性聚合物吸附剂均具有磁性 Fe_3O_4 的特征衍射峰,磁性纳米粒子和 KH570 改性磁性纳米粒子具有较显著的 Tyndall 效应和磁响应性,磁性聚合物吸附剂表面凹凸不平,具有较多的微孔和沟壑,60 min 后重金属离子吸附趋于平衡,90 min 达到吸附平衡,Cu^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+} 的平衡吸附量分别达到 152 mg/g、131 mg/g 和 450 mg/g。

关键词: 重金属离子; 吸附剂; 环境污染; 磁性; 聚合
中图分类号: TQ0281.14; O6471.314 **文献标识码:** A

Synthesis andadsorption properties of magnetic polymer adsorbent for heavy metal ions

YU Min-rui[1,2,*], WAN Tao[1,2,*], XIONG Jing[1,2], ZHENG Yan[1,2], XIE Fang-ling[1,2], WANG Tai-ran[1,2], HE Song-song[1,2], WANG Jian[1,2]
(1. Mineral Resources Chemistry Key Laboratory of Sichuan Higher Education Institutions, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. College of Materials, Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: Magnetic polymer adsorbent with semi-interpenetrating network structure was prepared by water solution free radical polymerization using KH570 modified magnetic nanoparticles and N,N-methylene diacrylamide as crosslinking agent as crosslinking agents, and the structure and properties of the adsorbent were studied. Both magnetic nanoparticles, KH570 modified magnetic nanoparticles and magnetic polymer adsorbents have characteristic diffraction peaks of magnetic Fe_3O_4. Magnetic nanoparticles and KH570 modified magnetic nanoparticles have significant Tyndall effect and magnetic responsiveness. Magnetic polymer adsorbent has uneven surface with many micropores and ravines, approaching heavy metal

收稿日期: 2021-12-13; **修订日期:** 2022-02-24
基金项目: 四川省科技厅重点研发计划项目 (2019YFG0264); 地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室自主研究课题 (SKLGP2018Z005); 四川省人社厅留学回国人员科技活动项目择优资助优秀类项目 (19BZ08-009).
作者简介: 于明睿(1998-),男,硕士研究生,主要研究方向为功能材料 (E-mail: ymr793867428@163.com).
通信作者: 万 涛(1967-),男,博士,教授,主要研究方向为功能材料 (E-mail: wantaos@126.com).

ions adsorption balance at 60 min, reaching heavy metal ions adsorption equilibrium at 90 min with adsorption capacities of Cu^{2+}, Cd^{2+} and Pb^{2+} of 152 mg/g, 131 mg/g and 450 mg/g, respectively.

Key words: Heavy metal ions; Adsorbent; Environmental pollution; Magnetism; Polymerization

0　引言

矿山、冶炼、电解、电镀、农药、医药、油漆、颜料等生产企业排放的废水，是污染水环境的含重金属离子废水的主要来源[1-2]。重金属离子被认为是生态环境的主要全球污染物，因为它们不能被生物降解、代谢或分解，可以在生物体内积累，中断食物链并造成严重的失调和许多疾病[3-5]。如何有效处理废水重金属离子已成为全球科学界关注的主要问题之一[6-8]。

去除废水重金属离子的常规处理方法有过滤、膜分离、化学沉淀法、混凝法、沉淀法、反渗透法、电渗析法、离子交换法等[9-10]。然而，这些方法都存在成本高、去除重金属不完全、后处理困难等缺点。与上述方法相比，吸附法以其操作简单、成本低、处理效果好等优点成为目前最常用的去除水中重金属离子的技术[6,11-12]。然而传统吸附剂存在再生利用较困难和产生二次污染的缺点[13-14]。磁性纳米材料因其高比表面积及高磁性在重金属离子去除领域展现出巨大的应用潜力[3,15]。但磁性纳米材料易氧化和团聚，采用具有合适官能团的聚合物对磁性纳米材料进行表面修饰可以明显改善磁性纳米材料的化学稳定性[16-17]。

本文以 KH570 改性磁性纳米粒子和 N，N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂，采用水溶液自由基聚合制备了具有半互穿网络结构的磁性聚合物吸附剂，对其结构和性能进行了初步研究，磁性聚合物吸附剂具有较高的重金属离子吸附速率和吸附容量，可以广泛应用于水体重金属离子的污染治理。

1　实验部分

1.1　主要原料

六水氯化铁、四水氯化亚铁、氨水、硅烷偶联剂 KH570、丙烯酸、氢氧化钠、丙烯酰胺、N，N-亚甲基双丙烯酰胺、聚乙烯基吡咯烷酮、过硫酸铵、亚硫酸氢钠，均为分析纯。

1.2　磁性纳米粒子的合成

将一定量的去离子水加入到 250 mL 三口烧瓶，然后加入一定量的六水氯化铁和四水氯化亚铁，通入氮气搅拌溶解，然后升温到 50～60 ℃，逐滴缓慢加入 30%氨水溶液，恒温反应 3～6 h，得到磁性纳米粒子，自然降温，磁铁分离，去离子水洗涤多次，烘干，得到磁性纳米粒子。

1.3　磁性纳米粒子的 KH570 改性

将去离子水和无水乙醇按照一定比例加入到 250 mL 三口烧瓶，通入氮气搅拌均匀，然后加入一定量磁性纳米粒子，升温到 50～60 ℃，加入 30%氨水溶液，然后逐滴缓慢加入硅烷偶联剂 KH570 溶液，恒温反应 3～5 h，得到 KH570 改性磁性纳米粒子，自然降温，磁铁分离，去离子水洗涤多次，烘干，得到 KH570 改性磁性纳米粒子。

1.4　磁性聚合物重金属离子吸附剂的制备

将 KH570 改性磁性纳米粒子和去离子水加入到 250 mL 三口烧瓶，搅拌均匀后加入由部分中和丙烯酸、丙烯酰胺和 N，N-亚甲基双丙烯酰胺组成的单体混合液以及聚乙烯基吡咯烷酮，升温到 50～55 ℃，逐滴缓慢加入质量浓度 20%的过硫酸铵-亚硫酸氢钠引发剂水溶液，恒温聚合反应 3～5 h，自然降温，采用无水乙醇浸泡，洗涤多次，烘干，粉碎，得到磁性聚合物重金属离子吸附剂。

1.5　磁性材料的磁响应性

将磁性纳米粒子和 KH570 改性磁性纳米粒子分散液用磁铁进行固液分离，测定磁性固液分离所需的时间。

1.6　重金属离子吸附量的测定实验

将一定量的磁性聚合物吸附剂放入锥形瓶，然后分别加入一定浓度的 Cu^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+} 水溶液进行恒温振荡吸附，每隔一段时间取样，直到达到吸附平衡。采用紫外-可见分光光度法测定溶液残余重金属离子浓度，磁性聚合物吸附剂重金属离子吸附量

的计算公式如下:

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m$$

式中: q_t——t 时刻重金属离子吸附量,mg/g; C_0—— 重金属离子的初始浓度,mg/L; C_t——t 时刻溶液残余重金属离子浓度,mg/L; V—— 溶液体积,L; m—— 吸附树脂质量,g。

1.7 磁性聚合物吸附剂循环利用性能实验

将饱和吸附重金属离子的磁性聚合物吸附剂用盐酸溶液震荡解吸,然后洗涤、干燥、粉碎,再在相同条件下对重金属离子进行吸附,反复循环吸附次数 5 次以评估磁性聚合物吸附剂的循环再生利用性能。

1.8 磁性材料的结构表征

采用日本电子公司(JEOL)透射电镜 JEM-100CX 观察磁性材料的形貌,采用日本日立公司 HITACHI S-530 型扫描电子显微镜观察磁性聚合物吸附剂的形貌,采用日本理学电机公司 ULTIMAIV 型 X 射线衍射仪表征磁性材料的结构。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为磁性材料的 XRD 图谱。磁性纳米粒子、KH570 改性磁性纳米粒子和磁性聚合物吸附剂均在 $2\theta = 30.53°$、$35.59°$、$43.36°$、$53.96°$、$57.45°$和 $62.92°$出现标准卡片 JCPDS19-0629 一致的磁性 Fe_3O_4 的特征衍射峰,说明磁性纳米粒子的表面改性及水溶液自由基聚合并没有破坏磁性 Fe_3O_4 的结晶结构。另外聚合物吸附剂在 $2\theta = 15° \sim 30°$出现宽化的非晶态弥散峰,说明磁性聚合物吸附剂的聚合物基体为非晶态。

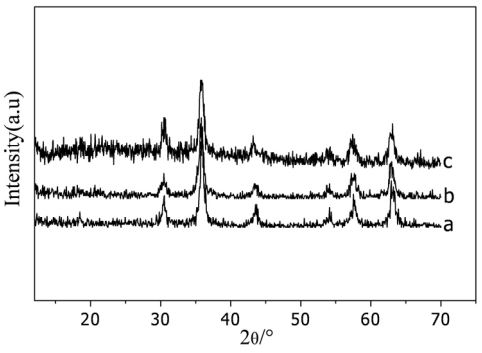

图 1 磁性纳米粒子(a)、KH570 改性磁性纳米粒子(b)和磁性聚合物吸附剂(c)的 X-射线衍射谱图

Fig. 1 XRD patterns of (a) magnetic nanoparticles, (b) KH570-modified magnetic nanoparticles and (c) magnetic polymer absorbents

2.2 磁性材料的 TEM 和 SEM 分析

图 2(a)和图 2(b)分别为磁性纳米粒子和 KH570 改性磁性纳米粒子的透射电镜图,未改性和改性磁性纳米粒子的形状均不规则,有团聚现象,粒径为 15~20 nm。通过硅烷偶联剂 KH570 的表面改性,磁性纳米粒子的团聚现象有所减弱,接枝在磁性纳米粒子表面的偶联剂分子链的空间位阻效应和范德华排斥力使磁性纳米粒子不易团聚。图 2(c)为磁性聚合物吸附剂的扫描电镜图,磁性聚合物吸附剂表面凹凸不平,微孔和沟壑较多,该结构有利于重金属离子扩散渗透到磁性聚合物吸附剂网络内部,提高重金属离子吸附性能。

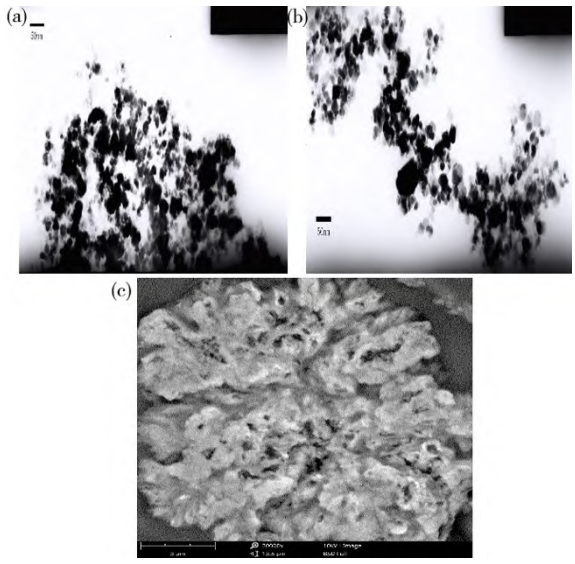

图 2 磁性材料的电镜图,TEM:(a)磁性纳米粒子;(b)KH570 改性磁性纳米粒子;SEM:(c)磁性聚合物吸附剂

Fig. 2 Electron microscopic images of magnetic materials, TEM: (a) magnetic nanoparticles; (b) KH570-modified magnetic nanoparticles; SEM: (c) magnetic polymer absorbents

2.3 磁性纳米粒子和 KH570 改性磁性纳米粒子的丁达尔现象

一般认为真溶液和尺寸较大的微米级颗粒的丁达尔现象均很弱,只有具有纳米尺度的胶体粒子丁达尔现象较为显著。由图 3 可以看出,磁性纳米粒

子、KH570 改性磁性纳米粒子分散液均出现较为明显、由光散射产生的丁达尔现象，表明磁性纳米粒子和 KH570 改性磁性纳米粒子均为具有纳米尺寸的胶体粒子。

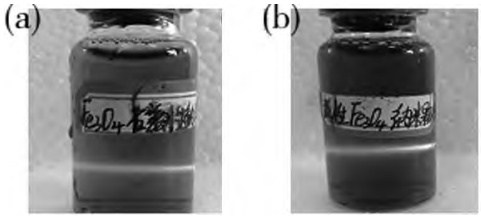

图 3　磁性纳米粒子(a) 和 KH570 改性磁性纳米粒子(b) 的丁达尔现象

Fig. 3 Tyndall effect of (a) magnetic nanoparticles and (b) KH570-magnetic nanoparticles

2.4　磁性纳米粒子以及 KH570 改性磁性纳米粒子的磁响应性

图 4 为磁性纳米粒子分散液和 KH570 改性磁性纳米粒子分散液的磁响应性示意图，可以看出，磁铁作用下磁性纳米粒子分散液和 KH570 改性磁性纳米粒子分散液分别经过 25 s 和 34 s 实现磁性固液快速分离，说明磁性纳米粒子分散液和 KH570 改性磁性纳米粒子具有很好的磁响应性。

2.5　磁性聚合物吸附剂的重金属离子吸附性能

磁性聚合物重金属离子吸附剂重金属离子吸附速率曲线如图 5，吸附初期磁性聚合物吸附剂重金属离子的吸附速率较快，随着吸附时间的延长，重金属离子吸附速率减慢，重金属离子吸附量的增幅趋缓，60 min 后重金属离子吸附量趋于平衡，90 min 达到吸附平衡，Cu^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}的平衡吸附量分别达到 152 mg/g、131 mg/g 和 450 mg/g，表明磁性聚合物吸附剂具有较高的重金属离子的吸附速率和吸附容量。

图 4　磁性纳米粒子(a) 和 KH570 改性磁性纳米粒子(b) 的磁响应性

Fig. 4 Magnetic responsiveness of (a) magnetic nanoparticles and (b) KH570-magnetic nanoparticles

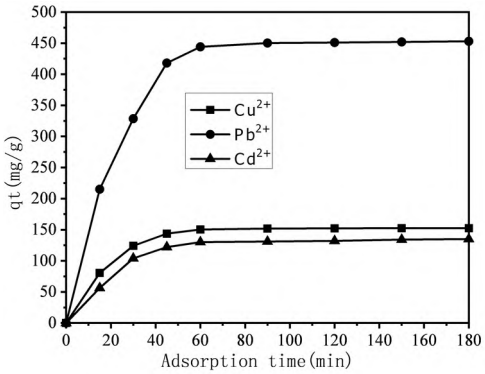

图 5　磁性聚合物吸附剂的重金属离子吸附速率曲线

Fig. 5 Adsorption rate curves of heavy metal ions for the magnetic polymer adsorbents

2.6　磁性聚合物吸附剂的循环再生性能

吸附剂能否得到实际应用的关键在于其能否重复利用。磁性聚合物吸附剂的循环再生利用性能见图 6，经过五次循环利用后，磁性聚合物吸附剂对重金属离子 Cu^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}吸附容量分别达到第一次吸附容量的 75.6%、71%和 74.1%，表明磁性聚合物吸附剂具有良好的再生利用性能，在重金属离子废水污染领域具有广阔的应用前景。

3　结论

(1) 本文以 KH570 改性磁性纳米粒子和 N，N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂，采用水溶液自由基聚合制备的磁性聚合物吸附剂 Cu^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}的平衡吸附量分别为 152 mg/g、131 mg/g 和 450 mg/g。

(2) 磁性聚合物吸附剂表面凹凸不平，具有较

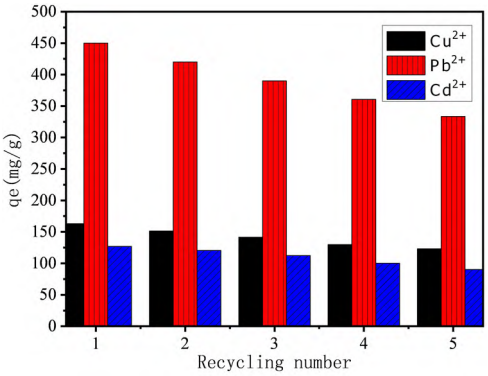

图 6 磁性聚合物吸附剂的循环再生利用性能

Fig. 6 Recycling performance for the magnetic polymer adsorbents

多的微孔和沟壑。

(3) 磁性纳米粒子、KH570 改性磁性纳米粒子以及磁性聚合物吸附剂均具有磁性 Fe_3O_4 的特征衍射峰,磁性聚合物吸附剂的聚合物基体为非晶态。

(4) 磁性纳米粒子以及 KH570 改性磁性纳米粒子的丁达尔效应及磁响应性较为显著。

(5) 五次循环利用后,磁性聚合物吸附剂对重金属离子 Cu^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+} 吸附容量分别达到第一次吸附容量的 75.6%、71%和 74.1%。

参考文献:

[1] Sivashankar R, Sathya A B, Vasantharaj K, et al. Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration-a review [J]. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2014, 1-2: 36-49.

[2] Reza B L, Hamid R Z, Mohammad E B, et al. Removal of Cu(II) ions from aqueous solutions by low-cost natural hydroxyapatite/chitosan composite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(4): 1642-1648.

[3] Dahaghin Z, Mousavi H Z, Sajjadi S M. A novel magnetic ion imprinted polymer as a selective magnetic solid phase for separation of trace lead (II) ions from agricultural products, and optimization using a Box-Behnken design [J]. Food Chemistry, 2017, 237: 275-281.

[4] He Y, Liu Q, Hu J, et al. Efficient removal of Pb(II) by amine functionalized porous organic polymer through post-synthetic modification [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 180: 142-148.

[5] Liu J, Hu C, Huang Q. Adsorption of Cu^{2+}, Pb^{2+}, and Cd^{2+} onto oil tea shell from water [J]. Bioresource Technology, 2019, 271: 487-491.

[6] Cegłowskia M, Gierczyka B, Frankowskia M, et al. A new low-cost polymeric adsorbent with polyamine chelating groups for efficient removal of heavy metal ions from water solutions [J]. Reactive & Functioanl Polymers, 2018, 131: 64-74.

[7] Saravannan A, Kumar P S, Renita A A. Hybrid synthesis of novel material through acid modification followed ultrasonication to improve adsorption capacity for zinc removal [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 172: 92-105.

[8] Anantha R K, Kota S. Removal of lead by adsorption with the renewable biopolymer composite of feather (Dromaius novaehollandiae) and chitosan (Agaricus bisporus) [J]. Environmental Technology & Innovation, 2016, 6: 11-26.

[9] Mishra A, Nath A, Pande P P, et al. Treatment of gray wastewater and heavy metal removal from aqueous medium using hydrogels based on novel crosslinkers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(16): 50242.

[10] Joshiba G J, Kumar P S, Christopher F C, et al. Fabrication of novel amine-functionalized magnetic silica nanoparticles for toxic metals: kinetic and isotherm modeling [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(22): 27202-27210.

[11] Hemavathy R R V, Kumar P S, Suganya S, et al. Modelling on the removal of toxic metal ions from aquatic system by different surface modified Cassia fistula seeds [J]. Bioresource Technology, 2019, 281: 1-9.

[12] Chen F, Wu Q, Lü Q, et al. Synthesis and characterization of bifunctional mesoporous silica adsorbent for simultaneous removal of lead and nitrate ions [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 151: 225-231.

[13] Badruddozaa A M, Shawon Z B, Daniel T W J, et al. Fe_3O_4/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 91(1): 322-332.

[14] Lee H, Lee E, Kim D K, et al. Antibiofouling Polymer-Coated Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles as Potential Magnetic Resonance Contrast Agents for in Vivo Cancer Imaging [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(22): 7383-7389.

[15] Liu X, Hu Q, Fang Z, et al. Magnetic chitosan nanocomposites: a useful recyclable tool for heavy metal ion removal [J]. Langmuir, 2009, 25(1): 3-8.

[16] Horák D, Trchová M, Beneš M J, et al. Monodisperse magnetic composite poly(glycidyl methacrylate)/ $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ microspheres by the dispersion polymerization [J]. Polymer, 2010, 51(14): 3116-3122.

[17] Xiong R，Wang Y R，Zhang X X，et al. Facile synthesis of magnetic nanocomposites of cellulose @ ultrasmall iron oxide nanoparticles for water treatment [J]. RSC Advances，2014，4(43)：22632.