

# 磁性聚苯胺/腐殖酸复合微胶囊的制备及其对水中Cr(VI)吸附性能研究

杨帆 陈均\* 吴思 王圣达

(安徽工业大学化学与化工学院, 马鞍山 243002)

**摘要** 以腐殖酸胶体粒子稳定的 Pickering 乳液液滴为模板, 通过化学氧化聚合制备了磁性聚苯胺/腐殖酸复合材料(PANI/HA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)。采用扫描电镜、红外光谱和 X 射线衍射等手段对复合材料进行表征分析, 并考察了其在水中 Cr(VI) 的吸附性能。结果表明: PANI/HA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 Cr(VI) 表现出优异的吸附性能, 25℃ 下最大吸附容量为 210.75 mg/g, 且其吸附动力学和吸附等温线分别符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温模型。

**关键词** 吸附, 聚苯胺, 腐殖酸, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr(VI), Pickering 乳液

## Preparation of magnetic polyaniline/humic acid composite microcapsule and its adsorption for Cr(VI) in water

Yang Fan Chen Jun Wu Si Wang Shengda

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology,  
Ma'anshan 243002)

**Abstract** Magnetic polyaniline/humic acid (PANI/HA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) composite was prepared by chemical oxidative polymerization with the Pickering emulsion droplets stabilized by humic acid colloidal particles as template. The composite material was characterized by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and X ray diffraction. And its adsorption properties for Cr(VI) in water were investigated. The results demonstrated that PANI/HA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> exhibited excellent adsorption performance for Cr(VI) ions and the maximum adsorption capacity was 210.75 mg/g at 25℃. The adsorption kinetics and adsorption isotherm followed the pseudo-second-order model and Langmuir isothermal model, respectively.

**Key words** adsorption, polyaniline, humic acid, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr(VI), Pickering emulsion

在重金属离子存在的情况下, 水资源的污染日益严重。铅、铜、镉、铬、汞、钴和镍等重金属离子都是常见的水污染物。由于重金属离子具有持久性、毒性和生物蓄积性, 其造成的水污染已经成了一个严重的环境问题<sup>[1]</sup>。在工业废水中, 铬及其化合物是常见的污染物, 染料、皮革制备、电镀、水泥和摄影等行业都会产生大量的有毒污染物<sup>[2]</sup>。而目前针对含 Cr(VI) 污水的处理方法主要有氧化还原法、吸附分离法、化学沉淀法和膜分离法等<sup>[3-6]</sup>。吸附分离法由于操作简单方便、成本低、去除能力高, 成为最常见的重金属离子处理方法<sup>[7]</sup>, 受到了广泛关注。目前, 常用的吸附剂有活性炭、天然高分子、聚合物和磁性纳米复合材料等, 该类吸附剂具有吸附效率高、

适用范围广、易于操作等优点<sup>[8-11]</sup>。然而, 吸附剂的低成本高效率、绿色环保、易于分离回收等问题一直是吸附法需要解决的问题。

近年来, 导电聚合物由于特殊的结构和化学特性, 在吸附重金属离子研究中表现出优异的性能。其中聚苯胺因为具有结构多样化、掺杂机制独特、合成原料易得、合成方法简单、成本低等优点<sup>[12]</sup>而被广泛使用。另外, 作为天然大分子聚合物的腐殖酸来源广泛、成本低、无污染、自然环保, 且分子上含有大量可以与金属离子产生交换、络合、螯合等作用的官能团, 对金属离子有较好的吸附能力<sup>[13]</sup>, 这使得絮凝后的腐殖酸颗粒拥有较好的亲水亲油平衡性能, 被引入复合微球中可以作为稳定剂用于制备

**基金项目:**国家自然科学基金(21576001 和 21207001);安徽省大学生创新训练项目(201510360162)

**作者简介:**杨帆(1992-), 男, 硕士, 主要研究方向为高分子纳米复合材料。

**联系人:**陈均(1980-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高分子纳米复合材料。

Pickering 乳液来提高吸附剂的吸附能力。另外,随着磁分离技术获得越来越多的关注<sup>[14-15]</sup>,磁性被引入到复合微球中,使其易于在外部磁铁作用下分离。作为磁性材料的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  由于其优异的磁性、化学稳定性与生物相容性而得到广泛应用<sup>[16]</sup>。

本研究以环己烷为油相,加入油酸改性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子和苯胺单体,利用腐殖酸胶体粒子稳定的 Pickering 乳液液滴为模板,通过过硫酸铵引发剂实现苯胺在油水界面上的氧化聚合,制备出磁性聚苯胺/腐殖酸(PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )复合材料,并将其应用于水中 Cr(VI)离子的吸附,主要考察了溶液 pH、吸附时间和初始浓度对 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料吸附性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

油酸改性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子<sup>[17]</sup>、环己烷、六水合三氯化铁、七水合硫酸亚铁、氨水、过硫酸铵、丙酮、二苯基碳酰二肼、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、NaOH、HCl、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、工业酒精等,国药集团化学试剂有限公司;苯胺、油酸,阿拉丁试剂有限公司;除工业酒精外,以上试剂均为分析纯试剂;腐殖酸(HA),侯马市佳友腐植酸有限公司。

电子天平(FA1004 型),上海上平仪器有限公司;光学显微镜(DN-10 型),永新光学有限公司;强磁力搅拌器(84-B 型),山东鄞城华鲁电热有限公司;pH 计(PHS-3C 型),上海金迈仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6020 型),上海一恒科技有限公司;恒温水浴振荡器(SHA-B 型),常州翔天实验仪器厂;增力电动搅拌器(JJ-1 型),金坛市杰瑞尔电器有限公司;紫外-可见分光光度计(TU-1810 型),北京普析通用仪器有限责任公司;场发射扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型),日本 Hitachi 公司。

### 1.2 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的制备

在高型烧杯中先加入 0.064g HA,再加蒸馏水和 NaOH 溶液,调  $\text{pH}=9$  使其溶解,获得 0.2% (wt,质量分数,下同) HA 水溶液,再加入 1mol/L HCl 溶液调  $\text{pH}=3$ ,静置 40min 使 HA 絮凝。另取 8g 环己烷加入 1.00g 苯胺,搅拌 15min,再加入 2g 油酸改性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子,超声分散均匀,然后把油相加入絮凝的水相中,用乳液均质剪切机剪切成 Pickering 乳液。在冰水浴条件下搅拌,缓慢滴加含有 2.45g 过硫酸铵和 4.02g 5mol/L HCl 的 10mL 混合溶液,反应 12h。将产物磁分离后用工业

酒精抽除油相,用蒸馏水洗涤数次至无色,真空干燥后备用。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 溶液 pH 对 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料吸附性能的影响

称取 20mg 吸附剂,加入 20mL 200mg/L 具有不同 pH ( $\text{pH}=2, 4, 6, 8, 10$ ) 的 Cr(VI) 溶液,在  $25^\circ\text{C}$ 、150r/min 的条件下振荡 12h,磁分离后测定溶液中 Cr(VI) 的浓度。

#### 1.3.2 吸附时间对 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料吸附性能的影响

称取 200mg 吸附剂,加入 200mL 300mg/L  $\text{pH}=2$  的 Cr(VI) 溶液,在  $25^\circ\text{C}$ 、150r/min 的条件下振荡,定时取样磁分离后测定溶液中 Cr(VI) 的浓度。

#### 1.3.3 初始浓度对吸 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料吸附性能的影响

称取 20mg 吸附剂,加入不同初始浓度(100、150、200、250 和 300mg/L)  $\text{pH}=2$  的 Cr(VI) 溶液,在  $25^\circ\text{C}$ 、150r/min 的条件下振荡 12h,磁分离后测定溶液中 Cr(VI) 的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的表征

#### 2.1.1 SEM 分析

PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料的光学显微镜图片和 SEM 图见图 1。由图可知,PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料具有球形结构,表明 PANI 在 Pickering 乳液液滴表面聚合形成微胶囊。在干燥过程中,微胶囊发生了破裂和聚并,球形结构受到破坏,但仍能够清晰看出微胶囊的囊壁结构。

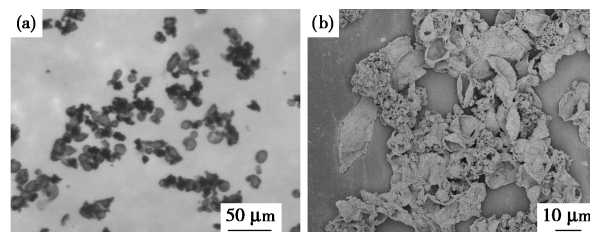


图 1 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料的光学显微镜图(a)和 SEM 图(b)

#### 2.1.2 FT-IR 分析

PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料的 FT-IR 谱图见图 2。由图可知,3440 $\text{cm}^{-1}$  附近是 PANI 中 N—H 的伸缩振动特征吸收峰,且在 1500、1306、1147 和 828 $\text{cm}^{-1}$  处出现明显的特征吸收峰,其中 1500 $\text{cm}^{-1}$  处为苯二胺芳香环 C=C 伸缩振动特征吸收峰,

$1306\text{cm}^{-1}$ 处强吸收峰为醌式结构中  $\text{C}=\text{N}$  吸收特征振动峰,  $1147\text{cm}^{-1}$  处为醌环结构中  $\text{C}-\text{H}$  振动峰,  $828\text{cm}^{-1}$  为 1,4 取代苯环上  $\text{C}-\text{H}$  面外弯曲振动峰<sup>[18]</sup>。  $3120\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰表明了腐殖酸中有羧酸基团存在<sup>[19]</sup>。  $1582\text{cm}^{-1}$  处吸收峰同时也对应 HA 中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动<sup>[19]</sup>。  $590\text{cm}^{-1}$  处吸收峰是经油酸表面改性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子中  $\text{Fe}-\text{O}$  伸缩振动引起的<sup>[20]</sup>。因此, 本实验成功制得了 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料。

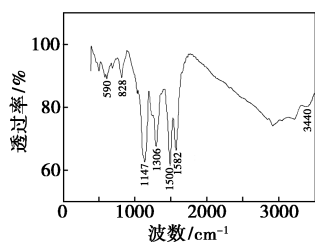


图 2 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料的 FT-IR 谱图

### 2.1.3 XRD 分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  及 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料的 XRD 谱图见图 3。由图可知, PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料的衍射峰出现在  $2\theta = 30.35^\circ$ 、 $35.56^\circ$ 、 $43.12^\circ$ 、 $53.56^\circ$ 、 $57.47^\circ$ 、 $63.21^\circ$  处, 与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的特征衍射峰完全吻合, 可见  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒存在于磁性导电复合材料中, 且为反尖晶石结构。PANI 在  $2\theta = 21.12^\circ$ 、 $25.23^\circ$  附近存在比较明显的衍射峰, 表明磁性导电复合材料中的 PANI 具有一定的结晶度<sup>[21]</sup>。因此, 本实验成功制得了 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料。

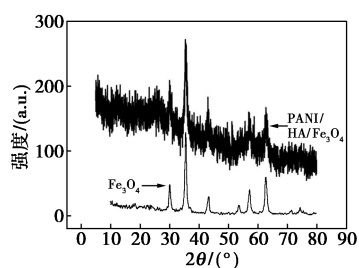


图 3  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料的 XRD 谱图

## 2.2 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附实验

### 2.2.1 溶液 pH 对 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料吸附性能的影响

溶液 pH 对 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料吸附性能的影响见图 4。由图可知, PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料对  $\text{Cr}(\text{VI})$  的吸附效果随溶液 pH 增大而不断下降, 在  $\text{pH}=2$  时, PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料对  $\text{Cr}(\text{VI})$  的去除率最好, 为 89.33%, 因此最佳

pH 选为 2。这是因为在酸性条件下,  $\text{Cr}(\text{VI})$  主要以  $\text{HCrO}_4^-$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$  的形式存在, 能够与材料中掺杂的  $\text{Cl}^-$  发生离子交换反应, 进而吸附到复合材料表面; 随着 pH 的增大, 水溶液中  $\text{OH}^-$  浓度增大, 与  $\text{Cr}(\text{VI})$  离子形成竞争吸附, 从而降低了 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料的吸附效率<sup>[22]</sup>。

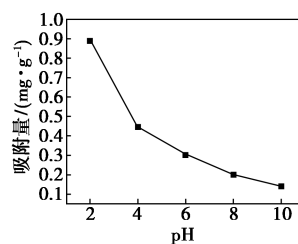


图 4 溶液 pH 对 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料吸附性能的影响

### 2.2.2 吸附时间对 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料吸附性能的影响

考察吸附时间对 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料吸附性能的影响, 并采用准一级动力学方程(式 1)和准二级动力学方程(式 2)对实验结果进行拟合, 分析吸附过程, PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料动力学拟合参数见表 1。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中,  $q_e$  为平衡吸附量,  $\text{mg/g}$ ;  $q_t$  为  $t$  时刻的吸附量;  $t$  为吸附时间,  $\text{min}$ ;  $k_1$  为一次方程吸附速率常数;  $k_2$  为二次方程吸附速率常数。

表 1 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料吸附  $\text{Cr}(\text{VI})$  的动力学参数

| $C_0 /$<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 实验值                                                       | 准一级动力学参数 |                                                          | 准二级动力学参数 |                                                          |
|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------|----------------------------------------------------------|----------|----------------------------------------------------------|
|                                                | $q_{\text{exp}} /$<br>( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $k_1$    | $q_{\text{e1}} /$<br>( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $k_2$    | $q_{\text{e2}} /$<br>( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
| 300                                            | 210.75                                                    | 0.0111   | 136.59                                                   | 0.865    | 0.000183                                                 |
|                                                |                                                           |          |                                                          |          | 218.07                                                   |
|                                                |                                                           |          |                                                          |          | 0.987                                                    |

注:  $C_0$  为初始浓度;  $q_{\text{exp}}$  为实验平衡吸附量;  $q_{\text{e1}}$  为准一级动力学平衡吸附量;  $q_{\text{e2}}$  为准二级动力学平衡吸附量;  $R_1^2$  为准一级拟合系数;  $R_2^2$  为准二级拟合系数。

吸附时间对 PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料吸附  $\text{Cr}(\text{VI})$  的影响见图 5。由图可知,  $0 \sim 15\text{min}$ , PANI/HA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料对  $\text{Cr}(\text{VI})$  的吸附速度较快; 随着吸附增长,  $15 \sim 300\text{min}$  内吸附速度较缓慢;  $300\text{min}$  之后吸附量随时间基本不变, 达到平衡, 最大吸附量达到  $210.75\text{mg/g}$ 。

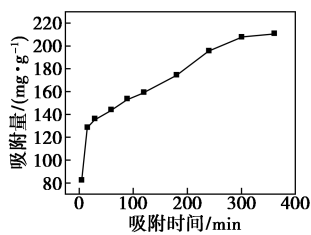


图 5 吸附时间对 PANI/HA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料吸附 Cr(VI) 的影响

PANI/HA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料吸附 Cr(VI) 的准一级和准二级动力学模型见图 6。由图可知, PANI/HA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料吸附数据的离散点对准二级动力学拟合直线回归性更好;由表 1 可知, PANI/HA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料准二级动力学拟合的  $R^2$  比准一级动力学拟合的  $R^2$  更接近于 1, 且准二级动力学方程计算出的理论最大平衡吸附量与实验值更为接近。所以 PANI/HA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料对 Cr(VI) 的吸附过程更符合准二级吸附动力学模型。

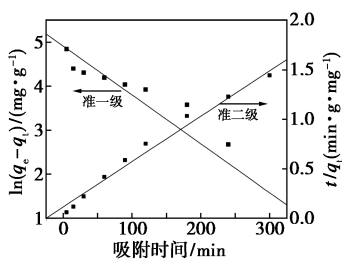


图 6 吸附动力学拟合曲线图

### 2.2.3 初始浓度对吸附的影响

利用线性模型(式 3)和 Langmuir 模型(式 4)对吸附实验数据进行拟合, 结果见图 7, Langmuir 模型拟合参数见表 2。

$$q_e = k c_e \quad (3)$$

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{c_e}{q_m} \quad (4)$$

式中,  $C_e$  为浓度, mg/L;  $k$  为吸附亲和系数, L/g;  $q_m$  为最大吸附量, mg/g;  $b$  为 Langmuir 方程的吸附平衡常数, L/mg。

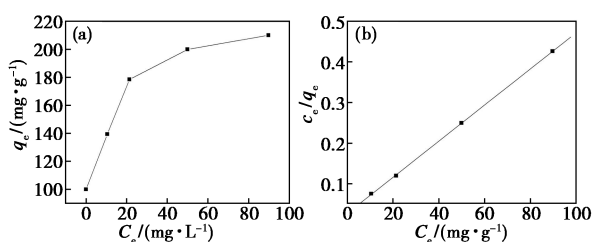


图 7 PANI/HA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料的吸附拟合图

[(a) 线性模型; (b) Langmuir 模型]

表 2 PANI/HA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料的 Langmuir 模型拟合参数

| 温度/℃ | Langmuir 拟合参数                           |                                       |         |
|------|-----------------------------------------|---------------------------------------|---------|
|      | $q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | $b / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$ | $R_L^2$ |
| 25   | 215.90                                  | 0.30                                  | 0.996   |

注:  $R_L^2$  为线性拟合相关系数。

由表 2 可知, 在 25℃ 下, Langmuir 模型的  $R_L^2$  值接近于 1, 计算所得  $q_m$  值(215.90 mg/g)与实验值(210.75 mg/g)相近。说明 PANI/HA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料对 Cr(VI) 的吸附数据符合 Langmuir 吸附模型, 即 Cr(VI) 在 PANI/HA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料表面呈单分子层吸附。

## 3 结论

以腐殖酸胶体粒子稳定的 Pickering 乳液液滴为模板, 成功制备了 PANI/HA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料。pH 对吸附有一定的影响, PANI/HA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料吸附 Cr(VI) 的最佳 pH 为 2。温度为 25℃ 时, PANI/HA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的最大吸附容量为 210.75 mg/g, 且其吸附行为符合准二级动力学模型和 Langmuir 模型。因此, PANI/HA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料在含 Cr(VI) 废水处理领域极具应用潜力。

## 参考文献

- [1] Ji F, Li C, Tang B, et al. Preparation of cellulose acetate/zeolite composite fiber and its adsorption behavior for heavy metal ions in aqueous solution[J]. Chem Eng J, 2012, 209(41): 325-333.
- [2] Chen Daimei, Li Wa, Wu Yanru. Preparation and characterization of chitosan/montmorillonite magnetic microspheres and its application for the removal of Cr(VI)[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 221(4): 8-15.
- [3] 曲江, 张海荣. 氧化还原法在处理化工废水中的应用[J]. 资源节约与环保, 2016(3): 64.
- [4] 邓景衡, 余侃萍, 肖国光, 等. 吸附法处理重金属废水研究进展[J]. 工业水处理, 2014, 31(11): 4-7.
- [5] 杜皓明. 化学沉淀法处理含铬电镀废水的研究[J]. 湖北科技学院学报, 2016, 36(1): 21-23.
- [6] 康雪晶, 魏永杰. 膜分离法处理重金属废水研究进展[J]. 广东化工, 2016, 43(12): 43-44.
- [7] Afkhami A, Saber-Tehrani M, Bagheri H. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenyl hydrazine[J]. Hazard Mater, 2010, 181(1-3): 836-844.
- [8] 杨娜, 叶树强, 周朝勇. 活性炭吸附在工业废水处理中的应用[J]. 企业技术开发, 2016(6): 49-50.
- [9] 张雪彦, 金灿, 刘贵锋, 等. 重金属离子吸附材料的研究进展[J]. 生物质化学工程, 2017(1): 51-58.

(下转第 241 页)