



# *L*-半胱氨酸和聚吡咯功能化 磁性高岭土对水中 $\text{Hg}^{2+}$ 的吸附

许砚铭<sup>1</sup>, 张书园<sup>1</sup>, 曹红杰<sup>2</sup>, 郭永福<sup>1,3</sup>

(1. 苏州科技大学市政工程系, 江苏苏州 215011; 2. 江苏若焱环境设计有限公司, 江苏苏州 215000;  
3. 江苏省水处理材料技术与材料协同创新中心, 江苏苏州 215009)

**[摘要]** 为提高高岭土对水中  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附能力并改善其团聚性能, 采用一种安全、高效、绿色的方法合成了 *L*-半胱氨酸和聚吡咯双功能化的磁性高岭土( $\text{m@Kaolin-LC/Ppy}$ )。通过扫描电镜、傅里叶红外、X射线衍射仪、比表面积分析仪和磁强计等对吸附剂进行表征, 分析了  $\text{m@Kaolin-LC/Ppy}$  合成前后的各项参数, 同时研究了不同 pH 和反应温度下对水中  $\text{Hg}^{2+}$  的去除情况。结果表明:  $\text{m@Kaolin-LC/Ppy}$  在 pH=7 和投加量为 0.05 g/L 的条件下取得最佳吸附量 372.5 mg/g, 对  $\text{Hg}^{2+}$  的去除过程符合准二级动力学和 Langmuir 等温吸附, 并以化学吸附为主。  $\text{m@Kaolin-LC/Ppy}$  具有较好的重复使用性、良好的分散能力和化学稳定性, 吸附后易于从水中分离出来。

**[关键词]** 磁性高岭土; *L*-半胱氨酸; 聚吡咯; 汞离子; 吸附

**[中图分类号]** X703.1      **[文献标识码]** A      **[文章编号]** 1005-829X(2023)01-0095-07

## Adsorption of $\text{Hg}^{2+}$ with *L*-cysteine and polypyrrole functionalized magnetic kaolin

XU Yanming<sup>1</sup>, ZHANG Shuyuan<sup>1</sup>, CAO Hongjie<sup>2</sup>, GUO Yongfu<sup>1,3</sup>

(1. Department of Municipal Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, China;  
2. Jiangsu Ruoyan Environmental Design Co., Ltd., Suzhou 215000, China;  
3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Technology and Material of Water Treatment, Suzhou 215009, China)

**Abstract:** To improve the adsorption capacity and agglomeration properties of kaolin to  $\text{Hg}^{2+}$  in water, *L*-Cysteine and polypyrrole bi-functionalized magnetic kaolin( $\text{m@Kaolin-LC/Ppy}$ ) was synthesized by a safe, effective and green method. The adsorbent was characterized by scanning electron microscopy, Fourier infrared, X-ray diffractometer, specific surface area analyzer and magnetometer, and the parameters before and after the synthesis of  $\text{m@Kaolin-LC/Ppy}$  were analyzed and studied. The removal of  $\text{Hg}^{2+}$  from water was investigated under the conditions of various pH values and temperatures. The results showed that the optimal adsorption capacity of 372.5 mg/g is obtained for the  $\text{m@Kaolin-LC/Ppy}$  at pH=7 and a dosage of 0.05 g/L. The adsorption process of  $\text{Hg}^{2+}$  can be characterized by the Pseudo-second-order kinetics and Langmuir isotherm models, and is mainly attributed to chemisorption. The  $\text{m@Kaolin-LC/Ppy}$  has good reusability, dispersibility and chemical stability, and is easily separated from aqueous solution after adsorption.

**Key words:** magnetic kaolin; *L*-Cysteine; polypyrrole; mercury ion; adsorption

近年来,来自冶炼、电镀、化工等行业的含重金属离子废水大量进入自然水体,已经对自然环境和生态链带来严重的威胁。在这些污染物中,重金属汞离子(主要以微量  $\text{Hg}^{2+}$  的形式存在)由于具有高毒性、易在生物体内蓄积等特性而受到广泛关注。

随着水处理技术的快速发展,利用吸附剂去除水体中微量重金属的技术,因其具有高效、低耗等优点而得到广泛应用<sup>[1]</sup>。吸附技术的关键在于对吸附剂的选择,不同基体材料,如分子筛 SBA-15<sup>[2]</sup>、活性炭<sup>[3]</sup>、氧化石墨烯<sup>[4]</sup>、膨润土<sup>[5]</sup>、氧化硅纳米球<sup>[6]</sup>以及

**[基金项目]** 张家港市科技局产学研预研资金项目(ZKCY2113)

聚氨酯<sup>[7]</sup>等,即便是去除水中同一种重金属离子时,效果也不尽相同,甚至有时差异较大。另外,常规吸附材料的最大问题在于对重金属离子的吸附容量偏小,而且吸附后难以从水中分离出来,极易造成由于使用吸附剂而带来的二次污染。

黏土基的高岭土,具有分布较广、成本低廉及二维结构固有的高比表面等特性。此外,高岭土表面丰富的羟基可与金属阳离子发生螯合反应,使其在去除水中重金属离子方面具有独特的优势和潜力<sup>[8]</sup>。然而,吸水性差、阳离子交换能力偏弱以及对重金属离子吸附量小的缺陷,使得高岭土在水处理领域中的应用受限。为此,众多学者对高岭土开展了一系列的无机改性和有机改性研究,并主要以 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 等<sup>[9-11]</sup>污染物为主。

高岭土的无机改性多采用高温煅烧、添加无机氧化物或酸液浸泡<sup>[9-10]</sup>等方法,有机改性则多采用添加或接枝三甲氧基硅烷、二乙醇胺、三乙醇胺、聚乙烯醇、3-氨丙基三甲氧基硅烷<sup>[11-15]</sup>等方法。这些改性方法在一定程度上提高了高岭土对重金属离子的吸附能力,但存在以下亟需解决的难题:第一,改性后的高岭土复合材料对水中重金属离子的吸附容量依然偏低,难以满足实际工程的需求;第二,改性高岭土吸附重金属后难以从水相中分离出来,不但易带来二次污染,而且吸附剂的使用成本偏高,也不利于工程应用;第三,上述单一无机或有机的改性方法,难以从根本上解决上述问题。此外,高岭土对水中 $\text{Hg}^{2+}$ 的去除研究不足,数据匮乏。

文献调研和实践经验表明:对吸附剂采用多个官能团进行改性并添加磁性材料的方法,能有效改善上述的诸多缺陷。例如,笔者曾以钴铁氧体为磁核,通过包裹 $\text{SiO}_2$ 和介孔硅并接枝氨基和巯基之后形成的磁性复合材料 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{-SiO}_2\text{-SH/NH}_2$ <sup>[16]</sup>,以及将磁性材料钴铁氧体与分子筛SBA-15结合,并接枝吡咯和苯胺后形成的磁性复合吸附材料 $\text{PPy-PANI/M-SBA-15}$ <sup>[17]</sup>,都显示出了对水中重金属汞的优异去除能力,并且易于固液分离。因此,这种采用多个官能团进行改性并添加磁性材料的方法,对于改善高岭土去除重金属离子过程中存在的缺陷具有极大的借鉴价值。

因此,本实验采用一种安全、高效、绿色的方法,以L-半胱氨酸(L-Cysteine)和聚吡咯(Ppy)为改性

前驱体,以 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为磁性载体,以高岭土为基体材料,形成L-Cysteine和Ppy双官能团改性的磁性高岭土复合材料 $m@Kaolin\text{-LC/Ppy}$ ,并用于对水体中 $\text{Hg}^{2+}$ 的去除研究,旨在为高岭土材料在水处理领域中的进一步应用,尤其是对重金属离子的去除提供技术参考。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

材料:高岭土(Kaolin)由江苏若焱环境设计有限公司提供, $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、吡咯单体(Py)、L-半胱氨酸(L-Cysteine)、十二烷基苯磺酸钠等购买于上海国药,均为分析纯。

仪器:FEG250型扫描电子显微镜(SEM);Autosorb-IQZ-MP-XR-VP型 $\text{N}_2$ 吸附-解吸装置;Nicolet-6700型傅立叶变换红外光谱(FT-IR);D/MAX-2550型X射线衍射(XRD);PPMS-9型磁强计(VSM);F732-VJ型冷原子吸收测汞仪。

### 1.2 $m@Kaolin\text{-LC/Ppy}$ 的制备

采用课题组以往的方法得到磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[18]</sup>。 $m@Kaolin\text{-LC/Ppy}$ 的制备方法如下:将0.15 g高岭土和1.5 g L-半胱氨酸加入200 mL去离子水中,超声搅拌6 h,随后加入0.025 g十二烷基苯磺酸钠,搅拌30 min后,再缓慢加入0.2 mL吡咯。另取3.0 g  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于10 mL去离子水中,超声分散10 min后,将其缓慢滴加到上述高岭土的溶液中,继续搅拌6 h后用外加磁场进行固液分离,所得固体材料用去离子水洗涤6~8次,然后以333 K的温度烘干即可获得L-半胱氨酸和聚吡咯改性的磁性高岭土复合材料 $m@Kaolin\text{-LC/Ppy}$ 。

### 1.3 实验部分

称取一定量的 $m@Kaolin\text{-LC/Ppy}$ 复合材料,置于含100 mL  $\text{Hg}^{2+}$ 溶液的锥形瓶中,于不同pH和温度条件下震荡8 h,再抽取3 mL混合液并经0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤后,采用分光光度计测定溶液中剩余的 $\text{Hg}^{2+}$ 浓度,并根据初始 $\text{Hg}^{2+}$ 质量浓度 $C_0(\text{mg/L})$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 吸附平衡质量浓度 $C_e(\text{mg/L})$ 、溶液体积 $V(\text{L})$ 和投加的吸附剂质量 $m(\text{g})$ ,可计算出 $m@Kaolin\text{-LC/Ppy}$ 对 $\text{Hg}^{2+}$ 的平衡吸附容量 $q_e(\text{mg/g})$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面特性

Kaolin、磁性高岭土( $m@Kaolin$ )及 $m@Kaolin\text{-LC/Ppy}$ 的表征结果见图1。

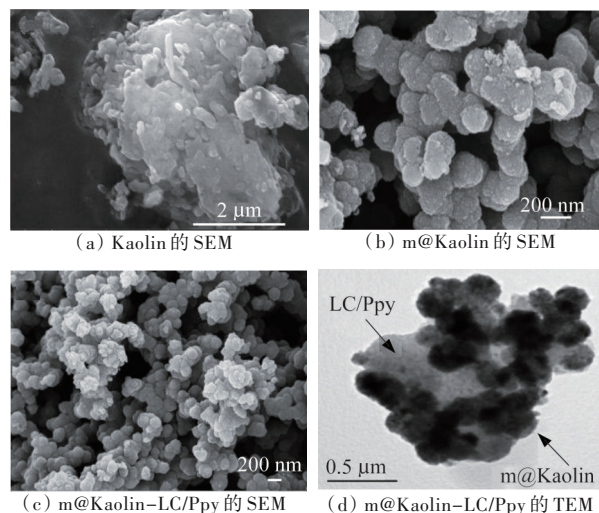


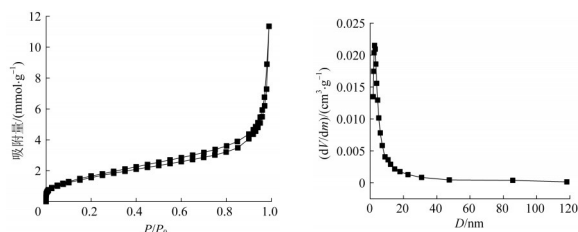
图1 Kaolin、m@Kaolin 和 m@Kaolin-LC/Ppy 的表征结果

Fig. 1 Characterization results of Kaolin, m@Kaolin and m@Kaolin-LC/Ppy

由图1(a)~图1(c)可知,改性之前的高岭土表现出严重的团聚现象。改性后的磁性高岭土 m@Kaolin 及 m@Kaolin-LC/Ppy,其形状由高岭土的块状变为具有光滑表面的球形颗粒,高岭土的团聚现象得到明显改善。对比改性前后高岭土的SEM图可知,高岭土形状的变化与负载的磁性颗粒  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  有关;由图1(d)可知, *L*-半胱氨酸和聚吡咯包裹在磁性材料 m@Kaolin 的表面上,表明 *L*-半胱氨酸和聚吡咯已成功负载在 m@Kaolin 表面上。

## 2.2 结构特性

m@Kaolin-LC/Ppy 的  $\text{N}_2$  吸附脱附分析及孔径分布见图2。

图2 m@Kaolin-LC/Ppy 的  $\text{N}_2$  吸附脱附分析及孔径分布Fig. 2  $\text{N}_2$  adsorption/desorption plot and pore size distribution of m@Kaolin-LC/Ppy

由图2可知,高岭土在添加磁核并负载 *L*-半胱氨酸和聚吡咯后,其比表面积由原来的  $10.30 \text{ m}^2/\text{g}$  增加到  $25.21 \text{ m}^2/\text{g}$ ,平均孔径由原来的  $11.53 \text{ nm}$  下降到  $6.51 \text{ nm}$ 。尽管改性后高岭土的平均孔径有所下降,

但其孔容却由改性前的  $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$  增加到改性后的  $0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。孔容及比表面积的增加,有利于 m@Kaolin-LC/Ppy 对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附。

## 2.3 XRD

m@Kaolin-LC/Ppy 的 XRD 见图3。

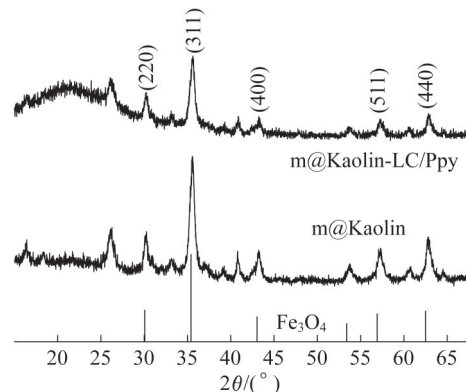


图3 m@Kaolin-LC/Ppy 的 XRD

Fig. 3 XRD of m@Kaolin-LC/Ppy

由图3可知,  $30.6^\circ$ 、 $35.5^\circ$ 、 $43.6^\circ$ 、 $57.6^\circ$ 、 $63.0^\circ$  处的特征衍射峰分别对应于 m@Kaolin-LC/Ppy 中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的衍射面 (220)、(311)、(400)、(511)、(440)。这些特征峰的位置及峰强与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 XRD 标准卡所示晶面完全一致,表明了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  已成功地负载到了高岭土的表面上。

m@Kaolin-LC/Ppy 在  $20^\circ \sim 25^\circ$  出现的宽峰,是由于非晶态聚合物的典型特征引起的。由于聚吡咯的负载, m@Kaolin-LC/Ppy 中 m@Kaolin 的特征峰减弱,再采用 *L*-半胱氨酸改性后, m@Kaolin-LC/Ppy 的峰与 m@Kaolin 的峰相比没有明显变化,表明 Ppy 和 LC 已成功负载到 m@Kaolin 的表面上,且合成材料的结构较为稳定。

## 2.4 红外特征

m@Kaolin-LC/Ppy 的 FT-IR 见图4。

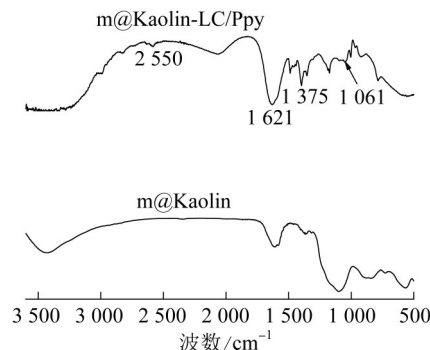


图4 m@Kaolin-LC/Ppy 的 FT-IR

Fig. 4 FT-IR of m@Kaolin-LC/Ppy

由图4可知,  $2550 \text{ cm}^{-1}$  附近的宽峰归属于 *L*-半



胱氨酸上的—SH官能团特征峰<sup>[19]</sup>, 1 621、1 375、1 061  $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰分别对应于L-半胱氨酸上的C—N、—CO—和—CH特征峰<sup>[20]</sup>, 这些特征峰的存在表明了L-半胱氨酸已在高岭土表面成功接枝。

## 2.5 磁化强度特征

m@Kaolin-LC/Ppy的磁滞回线见图5。

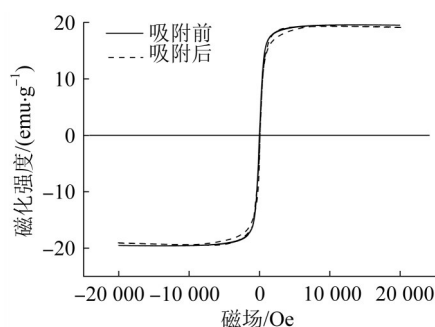


图5 m@Kaolin-LC/Ppy的磁滞回线

Fig. 5 Hysteresis loop of m@Kaolin-LC/Ppy

由图5可知,本实验制备的m@Kaolin-LC/Ppy材料具有典型的S型磁滞回线,其吸附前后的饱和磁化强度约为20  $\text{emu/g}$ 。在实际操作过程中, m@Kaolin-LC/Ppy吸附重金属汞离子后,20  $\text{emu/g}$ 的饱和磁化强度依然能够使其在外界磁场作用下快速从水中分离出来,表明了较好的应用潜力。

## 2.6 pH对 $\text{Hg}^{2+}$ 吸附的影响

在 $\text{Hg}^{2+}$ 初始质量浓度为40  $\text{mg/L}$ ,吸附剂投加量为0.05  $\text{g/L}$ ,反应温度为25  $^{\circ}\text{C}$ ,吸附时间为8 h的条件下,考察不同溶液pH对m@Kaolin-LC/Ppy吸附性能的影响,结果见图6。

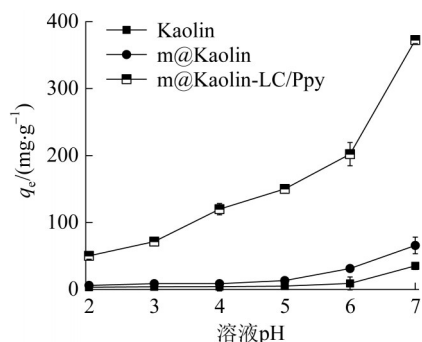


图6 pH对吸附 $\text{Hg}^{2+}$ 的影响

Fig. 6 Effect of pH on  $\text{Hg}^{2+}$  adsorption

由图6可知,随着pH的升高, m@Kaolin-LC/Ppy的吸附容量逐渐增加, m@Kaolin-LC/Ppy中的聚吡咯富含丰富的氨基基团,当pH小于5时,氨基基

团轻微质子化会使得氮原子具有孤对电子,为维持电荷中性会吸引更多阴离子。此时,负一价的巯基会与溶液中的汞离子形成 $\text{S—Hg}^{+}$ 而带正电荷,从而影响对汞离子的吸附;当pH大于5时,共聚物上的氨基完成了去质子化,具有孤对电子的氮原子则成为汞离子的主要吸附位点,并与 $\text{Hg}^{2+}$ 形成稳定的金属络合物 $\text{—N—Hg}$ 。同时在高pH下,  $\text{Hg}^{2+}$ 会以 $\text{HgOH}^{+}$ 和 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 的形式出现,并与—SH形成中性的 $\text{S—HgOH}$ ,实现了在高pH下对 $\text{Hg}^{2+}$ 的高效去除。在pH=7时, m@Kaolin-LC/Ppy对 $\text{Hg}^{2+}$ 的吸附容量达到了372.5  $\text{mg/g}$ 。

m@Kaolin-LC/Ppy与其他吸附剂对 $\text{Hg}^{2+}$ 吸附能力的对比见表1。

表1 不同吸附剂对 $\text{Hg}^{2+}$ 的吸附能力比较

Table 1 Comparison of adsorption capacity of  $\text{Hg}^{2+}$  by various adsorbents

吸附剂	BET/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	pH	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	参考文献
m@Kaolin-LC/Ppy	25.21	7	372.5	本实验
磁性GO	58.6	6	71.3	[21]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{—NH}_2$	17.08	7	149.3	[22]
Ppy/SBA-15	97.6	8	200	[2]
磁性CNTs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$	97.16	6.5	65.52	[23]
还原氧化石墨烯	—	7	128.98	[15]
改性活性炭	977	7	2.83	[24]
膨润土	—	5.5	2.44	[5]

由表1可知, m@Kaolin-LC/Ppy对 $\text{Hg}^{2+}$ 具有极高的吸附容量,优于许多其他吸附材料,表明m@Kaolin-LC/Ppy对去除水中重金属汞的明显优势与应用潜力。

## 2.7 吸附动力学

为进一步考察 $\text{Hg}^{2+}$ 在m@Kaolin-LC/Ppy上的吸附行为,分别采用准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散模型对 $\text{Hg}^{2+}$ 的吸附过程进行拟合,拟合结果见图7,拟合参数见表2。

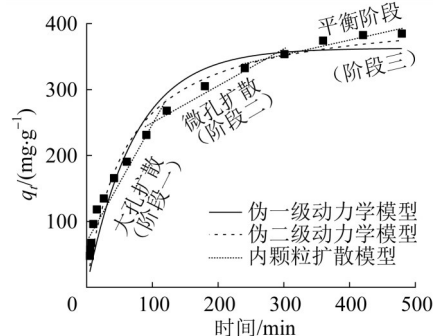


图7 m@Kaolin-LC/Ppy对 $\text{Hg}^{2+}$ 吸附的动力学拟合

Fig. 7 Kinetic fitting of  $\text{Hg}^{2+}$  adsorption onto m@Kaolin-LC/Ppy

由图7、表2可知,准二级动力学模型对 $\text{Hg}^{2+}$ 吸

表2 拟合参数  
Table 2 Fitting parameters

准一级动力学模型				
$q_{e,\text{exp}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_{e,\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$X^2$
372.5	366.24	0.01	0.978 5	0.960 5
准二级动力学模型				
$q_{e,\text{exp}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_{e,\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$R^2$	$X^2$
372.5	398.25	2.11	0.990 3	0.991 2
颗粒内扩散模型				
$K_{d1}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$	$C_1/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R_1^2$		
2.34	48.35	0.938 4		
$K_{d2}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$	$C_2/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R_2^2$		
0.59	181.67	0.944 3		
$K_{d3}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$	$C_3/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R_3^2$		
0.24	277.35	0.902 8		

附过程的相关系数最大( $R^2=0.990\ 3$ ),且拟合吸附量(398.25 mg/g)更接近实际吸附量(372.5 mg/g),表明m@Kaolin-LC/Ppy对Hg<sup>2+</sup>的吸附过程更符合准二级动力学模型,同时该吸附过程主要受控于化学吸附。

m@Kaolin-LC/Ppy对Hg<sup>2+</sup>的吸附过程可分为3个阶段,分别为第一阶段的大孔扩散过程、第二阶段的微孔扩散过程和第三阶段的吸附平衡阶段。在 第一阶段和第二阶段,大量Hg<sup>2+</sup>在浓度梯度的作用下,快速由液相向固相(吸附剂外表面)扩散,同时,通过化学作用吸附在m@Kaolin-LC/Ppy的外表面上,相应的吸附常数 $K_{d1}$ 、 $K_{d2}$ 分别对应于Hg<sup>2+</sup>的快速、瞬时吸附。

在第三阶段,游离的Hg<sup>2+</sup>逐渐向m@Kaolin-LC/Ppy的孔内表面进行扩散,并逐渐达到吸附平衡,该过程进行得较为缓慢,相应的吸附常数与第一阶段相比下降了近90%,对应于Hg<sup>2+</sup>的缓慢、平衡吸附。另外,第三阶段的 $C_3$ 不为0,也进一步印证了Hg<sup>2+</sup>在m@Kaolin-LC/Ppy上的吸附过程涉及化学吸附<sup>[25]</sup>。

2.8 等温吸附

Langmuir和Freundlich等温模型用来对Hg<sup>2+</sup>在m@Kaolin-LC/Ppy上的吸附过程进行拟合,以进一步考察所制备吸附剂的性能,拟合结果见图8。

由图8、表3可知,Langmuir与Freundlich两种模型对实验结果的拟合效果都较好,但Langmuir模型的 $R^2$ 相对较大,表明m@Kaolin-LC/Ppy对Hg<sup>2+</sup>的吸附为单分子层吸附。此外,Freundlich拟合结果中的 $1/n$ 均小于1,意味着该吸附过程与化学吸附有关<sup>[22]</sup>,等温拟合的结果与动力学拟合结果相对一

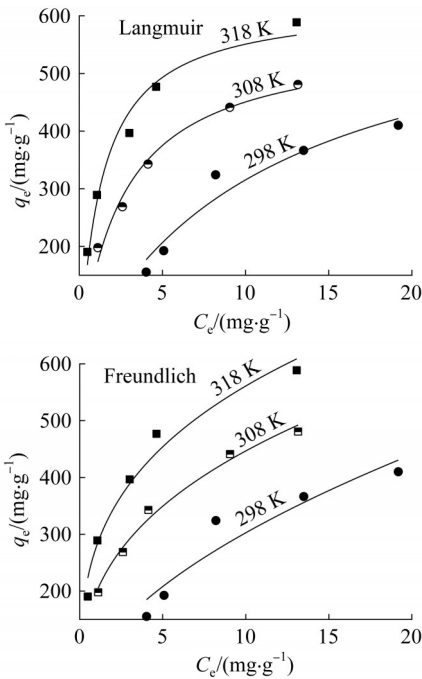


图8 m@Kaolin-LC/Ppy对Hg<sup>2+</sup>的等温吸附拟合  
Fig. 8 Fitting results of Hg<sup>2+</sup> isothermal adsorption onto m@Kaolin-LC/Ppy

表3 Hg<sup>2+</sup>的等温吸附拟合数据  
Table 3 Fitting data of Hg<sup>2+</sup> isothermal adsorption

T/K	Langmuir模型			Freundlich模型		
	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
298	517.72	0.09	0.985 6	88.82	0.53	0.920 2
308	551.44	0.45	0.991 5	204.64	0.34	0.988 6
318	652.73	0.79	0.975 4	278.94	0.30	0.970 4

致。另外,由图8还可知,m@Kaolin-LC/Ppy对Hg<sup>2+</sup>的吸附容量随着反应温度的上升而逐渐增大,即升高温度有利于该吸附过程的进行。

2.9 再生实验

通过对吸附Hg<sup>2+</sup>后的m@Kaolin-LC/Ppy进行再生实验,考察吸附剂的循环利用性能。利用0.1 mol/L的稀盐酸作为洗脱剂,将已经对Hg<sup>2+</sup>吸附饱和的m@Kaolin-LC/Ppy材料置于0.1 mol/L的稀盐酸溶液中,在常温下搅拌4 h,停止搅拌后利用钕磁铁将吸附剂m@Kaolin-LC/Ppy从水溶液中分离出来,再用去离子水洗涤数次后置于烘箱内烘干,而后再投入下一次使用。结果表明:经过5次的吸附-脱附循环之后,m@Kaolin-LC/Ppy对Hg<sup>2+</sup>的吸附容量为328.1 mg/g,与第1次的吸附结果相比仅仅下降了11.9%。因此,m@Kaolin-LC/Ppy具有较高的经济性。对于Hg<sup>2+</sup>再生

液的深度处理,可以考虑当再生液中的  $\text{Hg}^{2+}$  达到某一浓度时,采用浓缩或化学法,将其中的  $\text{Hg}^{2+}$  回收利用。

## 2.10 机理分析

m@Kaolin-LC/Ppy 吸附  $\text{Hg}^{2+}$  前后的 FT-IR 和 XPS 见图 9。

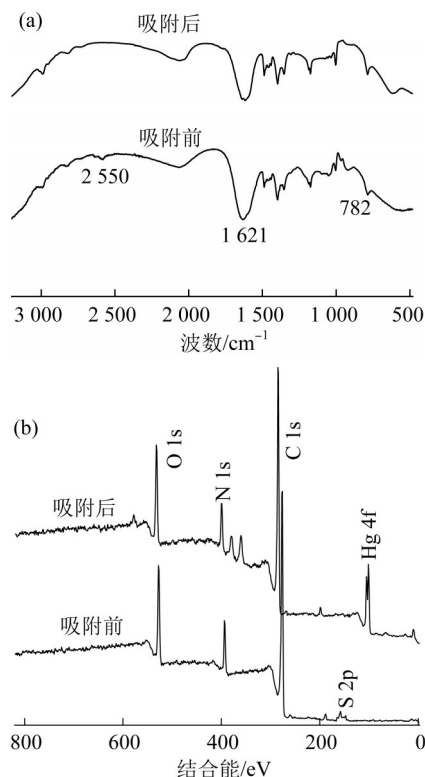


图9 m@Kaolin-LC/Ppy 吸附  $\text{Hg}^{2+}$  前后的 FT-IR 和 XPS

Fig. 9 FT-IR and XPS spectra of m@Kaolin-LC/Ppy before and after adsorption of  $\text{Hg}^{2+}$

由图 9(a) 的 FT-IR 谱图可知,原本处于  $782\text{ cm}^{-1}$  的氨基特征峰在吸附  $\text{Hg}^{2+}$  后发生了削弱,这种削弱可以归因于 Ppy 聚合物上的氨基基团与汞离子发生了络合作用,氨基与汞离子之间形成了稳定的金属络合物,即  $\text{—N—Hg}$ 。另外,原本处于  $2550\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{—SH}$  特征峰在吸附  $\text{Hg}^{2+}$  后消失,这种现象出现的原因可以归因于巯基与汞离子之间进行了离子交换作用,与  $\text{—SH}$  形成结构稳定的  $\text{—S—Hg}$ ,从而有效地去除了水溶液中的  $\text{Hg}^{2+}$ 。

由图 9(b) 可知, N 1s 和 S 2p 的峰强变弱,特别是 S 2p 的峰;并且吸附后的 XPS 曲线在  $100\text{ eV}$  左右的位置上出现一个很强的 Hg 4f 特征峰,表明  $\text{Hg}^{2+}$  由液相转移到了固相 m@Kaolin-LC/Ppy 的表面上,氨基与巯基参与了  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附过程,并且巯基的贡献度可能更大。

结合等温吸附与动力学研究可知,  $\text{Hg}^{2+}$  是通过 m@Kaolin-LC/Ppy 上的氨基与巯基进行结合之后,完成了由液相到固相的空间变换,并且在该变换过程中,  $\text{Hg}^{2+}$  与氨基和巯基之间通过某种化学键相结合,从而实现了水中  $\text{Hg}^{2+}$  的高效去除。

## 3 结论

本研究采用一种安全、高效和绿色的方法,成功合成出 L-半胱氨酸与聚吡咯双官能团改性的磁性高岭土复合材料 m@Kaolin-LC/Ppy。该磁性高岭土对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附在  $\text{pH}=7$  时取得最佳吸附容量  $372.5\text{ mg/g}$ , 吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 模型。吸附过程中, m@Kaolin-LC/Ppy 上的氨基和巯基通过某种化学键参与了  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附。此外, m@Kaolin-LC/Ppy 还具有良好的再生性、分散性和稳定性,是去除水中  $\text{Hg}^{2+}$  的优良吸附剂。

## 参考文献

- [1] LI Zhenyuan, PAN Zhidong, WANG Yanmin. Preparation of ternary amino-functionalized magnetic nano-sized illite-smectite clay for adsorption of  $\text{Pb}(\text{II})$  ions in aqueous solution[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(11): 11683-11696.
- [2] SHEN Yi, JIANG Nan, LIU Shanshan, et al. Thiol functionalization of short channel SBA-15 through a safe, mild and facile method and application for the removal of mercury( $\text{II}$ )[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(4): 5420-5433.
- [3] 郝一男, 颜鹏飞, 王喜明, 等. 硝酸铜改性文冠果活性炭对汞离子的吸附[J]. 应用化工, 2021, 50(9): 2479-2483.  
HAO Yinan, JIE Pengfei, WANG Ximing, et al. Adsorption of  $\text{Hg}^{2+}$  on Xanthoceras sorbifolia bunge activated carbon modified by  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(9): 2479-2483.
- [4] 朱鹤, 周超, 王钦, 等.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米氧化石墨烯制备及对汞( $\text{II}$ )的吸附[J]. 水处理技术, 2018, 44(1): 48-54.  
ZHU He, ZHOU Chao, WANG Qin, et al. Synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic graphene oxide nanocomposite and its adsorption for mercury( $\text{II}$ )[J]. Technology of Water Treatment, 2018, 44(1): 48-54.
- [5] 郭渊, 王晓焕, 谢海燕. 不同产地膨润土对汞( $\text{II}$ )离子吸附性能的研究[J]. 非金属矿, 2018, 41(1): 87-89.  
GUO Yuan, WANG Xiaohuan, XIE Haiyan. Comparative study on the adsorption properties of bentonite from different areas for mercury( $\text{II}$ ) ions[J]. Non-Metallic Mines, 2018, 41(1): 87-89.
- [6] 谢晓倩, 田华, 贺军辉, 等. 巯基化多孔氧化硅纳米球及其对汞的吸附富集[J]. 水处理技术, 2021, 47(7): 48-53.  
XIE Xiaoqian, TIAN Hua, HE Junhui, et al. Enrichment of mercury ions from aqueous solutions by thiol-modified porous silica nanospheres[J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47(7): 48-53.

- [7] 周进康,陈珊,赵君,等. 螯合型聚氨酯微粒的制备及对Hg(Ⅱ)吸附行为[J]. 高分子通报, 2021(11): 42-52.  
ZHOU Jinkang, CHEN Shan, ZHAO Jun, et al. Preparation and adsorption behavior of chelated polyurethane particles of mercury ions[J]. Polymer Bulletin, 2021(11): 42-52.
- [8] ARIZAVI A, MIRBAGHERI N S, HOSSEINI Z, et al. Efficient removal of naphthalene from aqueous solutions using a nanoporous Kaolin/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2020, 17(4): 1991-2002.
- [9] YAN Zhaoli, FU Liangjie, YANG Huaming. Functionalized 2D clay derivative: Hybrid nanosheets with unique lead sorption behaviors and interface structure[J]. Advanced Materials Interfaces, 2018, 5(4): 1700934.
- [10] BHATTACHARYYA K G, SEN GUPTA S. Influence of acid activation of kaolinite and montmorillonite on adsorptive removal of Cd(Ⅱ) from water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(11): 3734-3742.
- [11] ZHANG Yakun, CHEN Sisi, FENG Xuezheng, et al. Self-assembly of sponge-like Kaolin/chitosan/reduced graphene oxide composite hydrogels for adsorption of Cr(Ⅵ) and AYR[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(28): 28898-28908.
- [12] UNUABONAH E I, ADEBOWALE K O, OLU-OWOLABI B I, et al. Comparison of sorption of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> on Kaolinite clay and polyvinyl alcohol-modified Kaolinite clay[J]. Adsorption, 2008, 14(6): 791-803.
- [13] KOTEJA A, MATUSIK J. Di-and triethanolamine grafted kaolinites of different structural order as adsorbents of heavy metals[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 455: 83-92.
- [14] 孔先凤. 表面改性纳米高岭石材料的制备及其重金属离子吸附性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2019.  
KONG Xianfeng. Preparation of surface modified nano-kaolinite material and its adsorption properties of heavy metal ions [D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2019.
- [15] 王卓, 邓娟, 朱君妍, 等. 负载铬钴石墨烯基材料对汞(Ⅱ)的吸附性能研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(7): 43-47.  
WANG Zhuo, DENG Juan, ZHU Junyan, et al. Study on the adsorption capacity for mercury(Ⅱ) with chromium/cobalt-doped graphene oxide materials[J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(7): 43-47.
- [16] ZHANG Zhenzong, XIA Kai, PAN Ziwei, et al. Removal of mercury by magnetic nanomaterial with bifunctional groups and core-shell structure: Synthesis, characterization and optimization of adsorption parameters[J]. Applied Surface Science, 2020, 500: 143970.
- [17] SHEN Jingtao, ZHANG Shuyuan, ZENG Zheng, et al. Synthesis of magnetic short-channel mesoporous silica SBA-15 modified with a polypyrrole/polyaniline copolymer for the removal of mercury ions from aqueous solution[J]. ACS Omega, 2021, 6(39): 25791-25806.
- [18] LIN Zhenfeng, PAN Ziwei, ZHAO Yuhao, et al. Removal of Hg<sup>2+</sup> with polypyrrole-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Kaolin: Synthesis, performance and optimization with response surface methodology[J]. Nanomaterials (Basel, Switzerland), 2020, 10(7): 1370.
- [19] ZHAO Minghu, HUANG Zhen, WANG Shixing, et al. Design of l-cysteine functionalized UiO-66 MOFs for selective adsorption of Hg(Ⅱ) in aqueous medium[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(50): 46973-46983.
- [20] KOLLARAHITHLU S C, BALAKRISHNAN R M. Adsorption of ibuprofen using cysteine-modified silane-coated magnetic nanomaterial[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(33): 34117-34126.
- [21] ZHOU Chao, ZHU He, WANG Qin, et al. Adsorption of mercury(Ⅱ) with an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic polypyrrole-graphene oxide nanocomposite[J]. RSC Advances, 2017, 7(30): 18466-18479.
- [22] WANG Xi, ZHANG Zhenzong, ZHAO Yuhao, et al. A mild and facile synthesis of amino functionalized CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> for Hg(Ⅱ) removal[J]. Nanomaterials(Basel, Switzerland), 2018, 8(9): 673.
- [23] ZHANG Cheng, SUI Jiehe, LI Jing, et al. Efficient removal of heavy metal ions by thiol-functionalized superparamagnetic carbon nanotubes[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210: 45-52.
- [24] 谢新苹, 蒋剑春, 孙康, 等. 改性竹活性炭去除汞离子[J]. 环境工程学报, 2014, 8(4): 1285-1289.  
XIE Xinping, JIANG Jianchun, SUN Kang, et al. Removal of mercury ion with modified bamboo activated carbon[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(4): 1285-1289.
- [25] HE Kai, YAN Ming, HUANG Zhenzhen, et al. Fabrication of ploydopamine-kaolin supported Ag nanoparticles as effective catalyst for rapid dye decoloration[J]. Chemosphere, 2019, 219: 400-408.
- [作者简介] 许砚铭(1996—), 硕士。电话: 15861559220, E-mail: 1484506144@qq.com。通讯作者: 郭永福, 教授。E-mail: yongfuguo@163.com。
- [收稿日期] 2022-11-16(修改稿)