

# The Synthesis of Humic Acid-N-Isopropyl Acrylamide Cross-Linked Resin and Its Adsorption of Mn(II) from Aqueous Solution

Shumin Huo, Xiaowei Xie, Xiaoran Sun

College of Chemical Engineering, Hebei United University, Tangshan Hebei  
Email: [ming374201537@qq.com](mailto:ming374201537@qq.com)

Received: Mar. 23<sup>rd</sup>, 2015; accepted: Apr. 10<sup>th</sup>, 2015; published: Apr. 17<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

A humic acid-N-isopropyl acrylamide cross-linked resin was synthesized by reversed-phase suspension polymerization. The cross-linked resin was used as an adsorbent in a series of batch adsorption experiments for the removal of Mn(II) from aqueous solution. The effects of adsorption temperature and pH value on adsorption property were discussed. The results showed that the equilibrium adsorption capacity and removal rate of Mn (II) were up to 1.2976 g/g and 99.5% respectively with pH 4 - 8 at 32°C.

## Keywords

Manganese, Humic Acid, N-Isopropyl Acrylamide, Cross-Linked Resin, Adsorption Behavior

---

# 腐植酸-N-异丙基丙烯酰胺交联树脂的合成及其对水相中锰(II)吸附性能的研究

霍淑敏, 谢晓威, 孙晓然

河北联合大学化学工程学院, 河北 唐山  
Email: [ming374201537@qq.com](mailto:ming374201537@qq.com)

收稿日期：2015年3月23日；录用日期：2015年4月10日；发布日期：2015年4月17日

## 摘要

采用反相悬浮聚合法制备了腐植酸-N-异丙基丙烯酸酰胺交联树脂，通过静态吸附实验研究了其对水溶液中Mn(II)的吸附性能，探讨了吸附温度、pH值对水中Mn(II)吸附性能的影响。结果表明，腐植酸-N-异丙基丙烯酸酰胺交联树脂在pH值4~8范围内对Mn(II)具有良好的吸附能力，在32℃时对Mn(II)的平衡吸附量为1.2967 g/g，对Mn(II)吸附率达到99.5%以上。

## 关键词

锰，腐植酸，N-异丙基丙烯酸酰胺，交联树脂，吸附行为

## 1. 引言

锰是环境水质污染物的重要重金属监测指标之一，国家明文规定工厂排污口含锰及其化合物的最高排放质量浓度为2.0 mg/L [1]。锰在水体中的价态易发生变化，其毒性随着价态的降低而增强。过量锰的摄入会引起动物和植物中毒，主要表现为对人和动物的神经系统产生毒害。目前重金属废水处理方法主要有：化学沉淀法、生物方法、活性炭吸附法、絮凝法、离子交换法、电解法等[2]。其中最常用的锰污染治理主要采用化学方法[3]，即在碱性条件下将溶解性的Mn<sup>2+</sup>氧化成不溶的MnO<sub>2</sub>，从而除掉废水中的锰。也有报道用活化沸石降低废水中的锰[4]。前者易引起二次污染且成本较高，逐渐不被人们所采纳；后者没有深入研究吸附过程中各种因素的影响作用，且去除效果不明显。

腐植酸是一种广泛存在于土壤、湖泊、河流、海洋中的天然高分子化合物，是由相似族类的分子量大小不同、结构组成不一致的高分子羟基芳香羧酸类物质组成的复杂混合物，具有多种活性官能团，具有酸性、亲水性、界面活性、阳离子交换能力、络合作用及吸附分散能力[5]-[9]。根据腐植酸的结构特点，可以采用不同的制备工艺，将腐植酸与各种单体共聚来制备腐植酸型树脂材料，充分发挥腐植酸独特的功效，扩大其应用领域。聚(N-异丙基丙烯酸酰胺) (PNIPAAm)属于智能高分子材料。由于其大分子侧链上同时具有强亲水性的酰胺基团(-CONH-)和疏水性的异丙基基团[-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]，具有特殊的吸附性能，在水溶液中呈现出温度敏感的特性[10]。

本文采用反相悬浮聚合法，以腐植酸钠为主要原料，与N-异丙基丙烯酸酰胺、丙烯酸共聚合成一种具有较强吸附能力的新型腐植酸-N-异丙基丙烯酸酰胺交联树脂，通过对树脂在不同温度、不同pH下对Mn<sup>2+</sup>的吸附效果研究，探索该吸附剂应用于含微量锰废水处理的可行性。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂与主要仪器

腐植酸钠(分析纯，天津市光复精细化工研究所)；丙烯酸(分析纯，天津市光复精细化工研究所)；N-异丙基丙烯酸酰胺(分析纯，阿拉丁试剂网)；过硫酸钾(分析纯，天津市天大化学实验厂)；环己烷(分析纯，天津市文达稀贵试剂化工厂)；司盘-65(分析纯，上海试剂四厂)；N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(化学纯，天津市津科精细化工研究所)；氢氧化钠(分析纯，天津市光复精细化工研究所)；含Mn<sup>2+</sup>水溶液：MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(分析纯)溶于去离子水配成不同浓度。

超声清洗机(H66025T), 无锡超声电子设备厂; 增力电动搅拌器(JJ-2), 江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司; 傅立叶红外光谱仪(AVATAR360), 美国尼高力公司; 台式干燥箱(202-00), 北京中兴伟业有限公司; 数显恒温振荡箱(SHA-BA), 上海梅香仪器有限公司。

## 2.2. 腐植酸-N-异丙基丙烯酸酰胺交联树脂的制备

在装有回流冷凝装置和电动搅拌的三口瓶中, 加入 1.50 g Span-65 和 50 ml 的环己烷, 水浴加热至 Span-65 溶解作为油相。称取 1.0080 g 氢氧化钠固体放入 50 ml 烧杯, 加入 2.4 ml 去离子水溶解, 再加入 3.40 ml 丙烯酸(AA), 混匀反应一定时间后按顺序加入 0.40 g N-异丙基丙烯酸酰胺(NIPA), 0.20 g 过硫酸钾(KPS), 0.30 g N,N'-亚甲基双丙烯酸酰胺(MBA), 1.00 g 腐植酸钠(HA-Na), 混合至固体完全溶解作为水相。将水相慢慢加入到油相中通 N<sub>2</sub> 并搅拌 30 min 后, 升温至 70℃ 并保持恒温反应 2 h, 将产物滤出, 用无水乙醇洗涤, 干燥, 得到直径为 0.1~0.5 mm 的粒状腐植酸交联树脂。

## 2.3. 树脂对 Mn<sup>2+</sup> 吸附性能测定

### 2.3.1. Mn<sup>2+</sup> 标准曲线绘制

称取 0.1801 g 分析纯 MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 置于容积为 50 ml 的烧杯中, 用去离子水溶解后转移至容积为 1000 mL 的容量瓶中并定容至刻度, 即得 Mn<sup>2+</sup> 浓度为 50 mg/L 的氯化锰溶液。分别吸取 2.5 ml, 2.2 ml, 2.0 ml, 1.8 ml, 1.5 ml, 1.0 ml, 0.5 ml, 0 ml 于 8 个容积为 50 ml 的容量瓶中并用去离子水定容, 即 Mn<sup>2+</sup> 浓度分别为 2.5 mg/L, 2.2 mg/L, 2.0 mg/L, 1.8 mg/L, 1.5 mg/L, 1.0 mg/L, 0.5 mg/L, 0 mg/L。按 GB 11906-1989 高碘酸钾分光光度法方法进行 Mn<sup>2+</sup> 吸光度的测定, 以吸光度(A)为横坐标, 浓度(C)为纵坐标绘制标准浓度曲线并得到标准曲线方程, 见图 1。

### 2.3.2. 溶液 pH 值对吸附性能影响实验

分别移取 10 mg/L 标准溶液 50 ml 于 100 ml 锥形瓶中, 加入一定量腐植酸交联树脂, 分别用 0.2 mol/L 的盐酸及氨水调节溶液 pH, 密封后将锥形瓶置于恒温水浴摇床中振荡, 6 h 后取出, 静置 30 min 后过滤, 按测定标准曲线的方法测定滤液 Mn<sup>2+</sup> 吸光度, 由标准曲线方程计算吸附后滤液中 Mn<sup>2+</sup> 离子浓度 C<sub>t</sub>, 计算树脂对 Mn<sup>2+</sup> 吸附量和吸附率。

$$Q = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (1)$$

$$r = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中:

Q——树脂对 Mn<sup>2+</sup> 的吸附量, mg/g;

V——滤液体积, L;

C<sub>0</sub>——吸附前溶液中 Mn<sup>2+</sup> 浓度, mg/L;

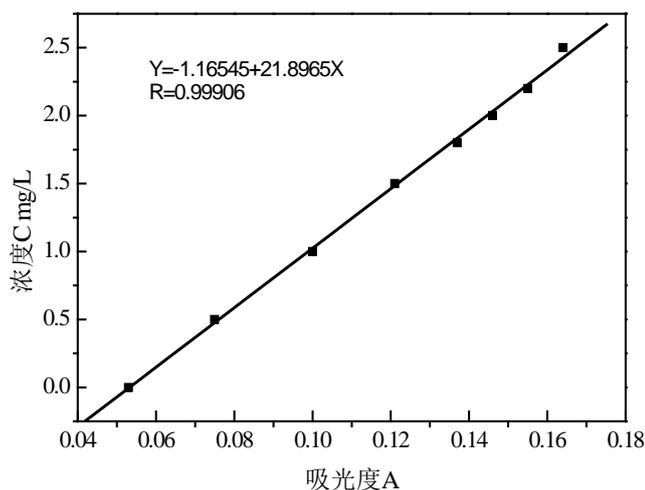
C<sub>t</sub>——吸附饱和后溶液中 Mn<sup>2+</sup> 浓度, mg/L;

m——树脂的加入量, g;

r——树脂对 Mn<sup>2+</sup> 的吸附率, %。

### 2.3.3. 吸附温度对吸附性能影响实验

分别移取配置好的 Mn<sup>2+</sup> 标准溶液 50 ml 于 100 ml 锥形瓶中, 加入 0.05 g 腐植酸树脂, 将输液瓶密封后置于恒温水浴摇床中, 振荡方式为回旋式, 振荡频率为 60 r/min。改变水浴摇床的温度分别为 15℃, 30℃, 32℃, 35℃, 40℃, 45℃, 50℃, 恒温振荡 6 h 后将试样取出静置。静置 30 min 后过滤, 用分光

Figure 1. The standard curve of  $Mn^{2+}$ 图 1.  $Mn^{2+}$  标准曲线

$H^+$ 与  $Mn^{2+}$ 发生吸附竞争, 因  $H^+$ 半径远小于  $Mn^{2+}$ 的半径,  $H^+$ 的扩散速率比  $Mn^{2+}$ 大, 树脂对  $H^+$ 吸附速率较大, 故  $H^+$ 优先被吸附。 $H^+$ 被吸附到树脂颗粒表面后, 中和了树脂颗粒表面的负电中心, 降低了树脂对光度法分别测定滤液中  $Mn^{2+}$ 的吸光度, 由标准曲线方程计算吸附后滤液中  $Mn^{2+}$ 离子浓度  $C_t$ , 计算树脂对  $Mn^{2+}$ 吸附量和吸附率。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 树脂在不同温度下的吸附性能测定

图 2 为温度对树脂吸附水中  $Mn^{2+}$ 效应的影响曲线,  $Mn^{2+}$ 的初始浓度为 50 mg/L, 溶液 pH 值为 6, 树脂的质量浓度为 1 g/L。由图可知, 在 15℃时树脂对  $Mn^{2+}$ 的吸附率已达 98.4%, 随着温度升高, 吸附率逐渐增高, 当温度高于 30℃时, 吸附率大于 99.6%, 其中当温度为 32℃左右时吸附率达到最大, 可达 99.9%, 继续升温吸附量逐渐变小, 但降低幅度不大。这是由于腐植酸交联树脂上含有大量含有酚羟基、醇羟基、羧基、甲氧基、游离的醌基、半醌基等活性基团[11], 且腐植酸具有疏松的“海绵状”结构与大的表面积和表面能, 可与水中  $Mn^{2+}$ 发生离子交换、络合、螯合反应及吸附作用[12], 同时通过氢键与水结合具有较强的吸水功能, 尤其聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPA)链段具有独特的吸水温度响应性[13]-[17]。在 32℃左右与水分子通过氢键作用能力最强, 吸水能力最大, 从而增大  $Mn^{2+}$ 在树脂中的溶解性, 吸附  $Mn^{2+}$ 能力变强; 当温度高于 32℃, 此时聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPA)链段因氢键的破坏使其与水之间的相互作用下降, 但具有亲水性腐植酸链段的空间位阻较大, 阻碍水的释放, 所以温度升高树脂仍具有较高的吸附水和吸附  $Mn^{2+}$ 的能力。故与常规吸附性树脂比较, 腐植酸-N-异丙基丙烯酰胺交联树脂具有很宽的吸附温度范围。

#### 3.2. 树脂在不同 pH 下的吸附性能测定

图 3 为树脂在不同 pH 值下对锰离子的吸附量的影响,  $Mn^{2+}$ 初始浓度为 50 mg/L, 树脂的质量浓度为 1 g/L, 吸附时间为 6 h, 温度 30℃。由图可知, pH 值在 4~8 范围内树脂对  $Mn^{2+}$ 吸附率在 99.5%以上, 平衡吸附量为 1.2967 g/g, 吸附效果良好, 溶液 pH 值小于 3 时树脂对  $Mn^{2+}$ 的吸附率下降迅速。这是由于树脂中含有大量  $-COO^-$ ,  $-OH$ ,  $-NH$  等基团对  $Mn^{2+}$ 产生表面吸附、离子交换、静电吸附及螯合等作用[18], 而树脂表面  $H^+$ 的浓度决定了树脂螯合能力、离子交换能力的大小。当 pH 值较低时, 溶液中存在的大量

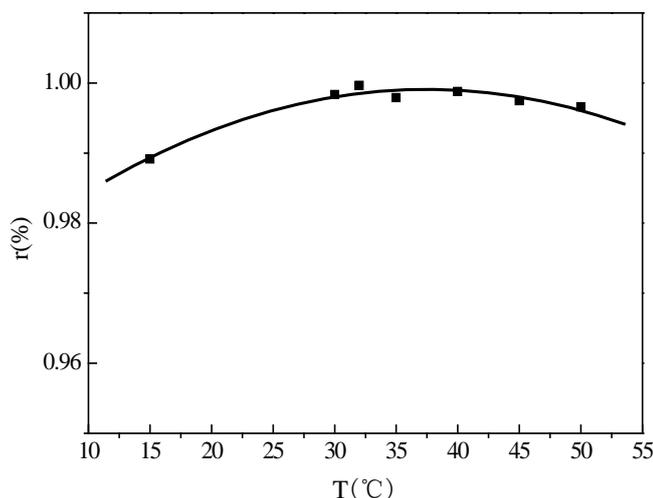


Figure 2. Effect of temperature adsorption quantity of  $Mn^{2+}$   
图 2. 温度对  $Mn^{2+}$  吸附效果的影响

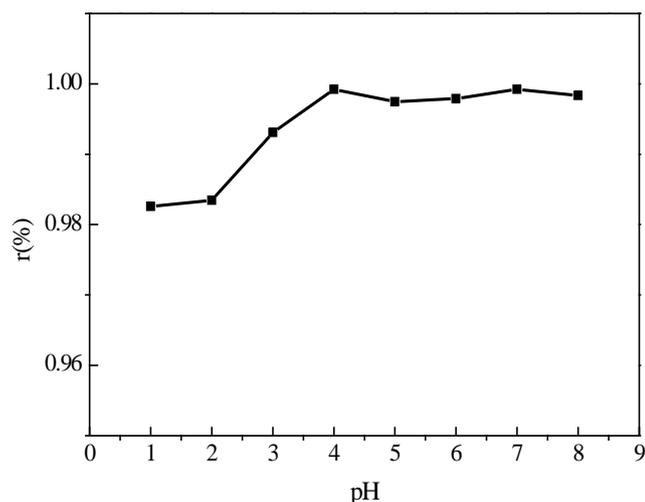


Figure 3. Effect of pH adsorption quantity of  $Mn^{2+}$   
图 3. pH 对  $Mn^{2+}$  吸附效果的影响

$Mn^{2+}$ 的螯合亲和力，树脂对  $Mn^{2+}$ 的吸附量降低。随着 pH 值增高，溶液中  $H^+$ 数量减少，与  $Mn^{2+}$ 的吸附竞争减弱，树脂对  $Mn^{2+}$ 螯合吸附量增加。

#### 4. 结语

1) 以腐植酸为原料，N-异丙基丙烯酰胺和丙烯酸为共聚单体，采用反相悬浮法制备的腐植酸-N-异丙基丙烯酰胺交联树脂对  $Mn^{2+}$ 有较强的吸附能力，其中聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPA)链段使树脂在高温和低温时都具有较好的吸附能力；

2) 用腐植酸树-N-异丙基丙烯酰胺交联脂吸附水中微量  $Mn^{2+}$ 时，最佳吸附温度为  $32^{\circ}C$ ，pH 值为 4~8，平衡吸附量为  $1.2967\text{ g/g}$ ， $Mn^{2+}$ 吸附率可达 99.5% 以上，在含微量锰废水处理中具有一定的应用价值。

#### 基金项目

2011 年河北省科技厅项目，编号 11215122D。

## 参考文献 (References)

- [1] GB8978- 1996, 中华人民共和国污水综合排放标准.
- [2] 田素艳 (2012) 重金属离子废水的处理技术进展. *盐湖研究*, **4**, 67-72.
- [3] 杨启峰, 李鑫, 刘秀芝 (1999) 地下水中铁、锰的危害及去除方法. *黑龙江环境通报*, **4**, 47-48.
- [4] 高显会, 刘婉妹, 张国毅 (2003) 活化沸石降低水硬度和铁锰含量的实验研究. *锦州医学院学报*, **2**, 45-47.
- [5] 张乔良, 张贵才, 葛际江 (2004) 腐植酸在油田中的应用. *钻井液与完井液*, **3**, 53-55.
- [6] 罗道成, 易平贵, 陈安国, 等 (2003) 腐植酸树脂对电镀废水中重金属离子的吸附. *材料保护*, **4**, 54-56.
- [7] Abbt-Braun, C., Lankes, U. and Frmmel, F.H. (2004) Structural characterization of aquatic humic substances. The need for a multiple method approach. *Aquatic Sciences*, **66**, 151-170.
- [8] 费秀鲁, 陈宇飞 (2001) 风化煤腐植酸多种改性的机理探讨. *腐植酸*, **2**, 22-23.
- [9] Peuravuori, J., Zbankova, P. and Pihlaja, K. (2006) Aspects of structural features in lignite and lignite humic acid. *Fuel Processing Technology*, **87**, 829-839.
- [10] 娄少峰 (2013) 糖功能化聚(N-异丙基丙烯酰胺)温敏材料的制备、自组装及其释药研究. 东华大学, 上海.
- [11] C.JI.希里科, 成绍鑫 (2008) 腐植酸盐类的物理 - 化学性质. *腐植酸*, **4**, 33-38.
- [12] 梅建庭 (2000) 风化煤对电镀废水中  $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  的吸附与解吸. *材料保护*, **6**, 15-16.
- [13] 范萍, 陈秀萍, 黄方麟, 等 (2015) 聚(N-异丙基丙烯酰胺)/石墨烯纳米复合水凝胶的制备及其溶胀性能(英文). *材料科学与工程学报*, **1**, 22-25, 40.
- [14] 李珍, 董先明 (2015) 聚 N-异丙基丙烯酰胺水凝胶研究进展. *广东化工*, **2**, 92, 96.
- [15] 杨磊, 刘天庆, 范晓光, 等 (2015) 聚 N-异丙基丙烯酰胺细胞培养平台的研究进展. *生物工报*, **2**, 172-182.
- [16] 张发军, 安英丽, 等 (1999) 聚丙烯酸凝胶的动态行为及温敏相变. *高分子学报*, **4**, 385-387.
- [17] 许立新 (2005) 温度、pH 双敏感海藻酸钠/PNIPAAm 智能材料的制备、性能及药物控制释放. 北京化工大学, 北京.
- [18] 高景龙, 李勇 (2009) 腐植酸吸附树脂的合成研究. *沈阳理工大学学报*, **2**, 35-37.  
<http://www.cajcd.edu.cn/pub/wml.html>.