

参赛学生姓名:

王艺霖

中学:

上海宋庆龄学校

省份:

上海市

国家/地区:

中国

指导老师姓名:

劳力、宋雯珺

指导老师单位:

复旦大学、上海宋庆龄学校

论文题目:

果胶-Fe₃O₄@SiO₂@NH₂ 磁性吸附剂的制备及对 Mn²⁺的吸附再生性能研究

果胶- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$ 磁性吸附剂的制备及对 Mn^{2+} 的吸附

再生性能研究

作者：王艺霖

摘要

针对含锰 (Mn^{2+}) 工业废水造成的环境污染问题, 本研究通过将天然生物物质果胶负载于氨基化核壳磁性纳米颗粒 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$) 表面, 成功制备了一种新型、高效、可磁分离的复合吸附剂。本研究系统地探究了该材料对废水中 Mn^{2+} 的吸附行为和脱附再生性能, 旨在为其实际应用提供理论与实验依据。

研究发现, 该复合纳米磁性吸附剂在最优条件下 (用量 10.0mg, 吸附时间 6.0h, 溶液 pH 6.0) 对 Mn^{2+} 表现出优异的吸附性能, 在 20.0mL、100.0mg/L 的 Mn^{2+} 溶液中, 其吸附率可达 78.02%, 单位吸附容量高达 156.03mg/g。此外, 该吸附剂还展现出卓越的循环再生能力, 首次循环的脱附率高达 90.04%, 证明了其在实际应用中的巨大潜力。

关键词: 果胶, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$, 复合纳米磁性吸附剂, Mn^{2+} 溶液, 吸附再生

目 录

摘要	1
1 研究背景	3
2 研究过程	5
2.1 材料与设备	5
2.1.1 材料试剂	5
2.1.2 仪器设备	5
2.2 实验过程	6
2.2.1 复合纳米磁性吸附剂制备	6
2.2.2 复合纳米磁性吸附剂表征	7
2.2.3 Mn^{2+} 吸附实验	7
2.2.4 Mn^{2+} 脱附与再生实验	8
2.3 吸附与再生功能指标计算	8
3 结果与讨论	10
3.1 红外光谱表征	10
3.2 SEM 表征	11
3.3 Zeta 电位表征	12
3.4 正交试验	12
3.5 脱附与再生实验	15
3.5.1 脱附条件选择	15
3.5.2 循环再生实验	16
4 结论与展望	17
参考文献	19
致谢	21

1 研究背景

近年来，我们身边的“绿色”越来越多了：路上的电动汽车悄无声息地驶过，小区里安装了越来越多的充电桩。新能源汽车正以前所未有的速度融入我的日常生活。然而，一个与生活息息相关的新问题也随之浮现：这些电动汽车的电池“退役”后会去哪里？作者从新闻和网络了解到，这些废旧电池如果处理不当，内部的化学物质会泄漏，对水、空气和土壤造成污染。更可惜的是，其中含有大量镍、钴、锰等有用的重金属，如果随意丢弃，将是巨大的资源浪费。这个源于生活观察的问题，激发了我的探究兴趣。

在这些重金属中，锰（Mn）尤其值得关注。虽然锰是维持人体正常生理功能所必需的微量元素，但“过量即为毒”。长期或过量摄入锰，初期可能引发头晕、乏力，严重时则可能导致类似帕金森综合症的神经系统疾病^[1-3]。同时锰在工业金属使用中位于第四位。其应用十分广泛，包括制造玻璃、陶瓷、粘合剂、焊接剂、油漆、汽油抗爆添加剂及电池。因此，开发一种高效、经济的技术来处理含锰工业废水，不仅是提高资源利用率，更是保障公众健康的重要一环。

目前，处理重金属废水的主流技术包括化学沉淀法、物理吸附法和生物法等^[4]。其中，吸附法因其操作简单、成本相对较低、效果显著而备受青睐。该技术的核心在于找到一种性能优异的吸附材料。然而，活性炭、沸石等传统吸附剂普遍存在吸附容量不高、难以回收再生等问题；近年来报道的许多新型吸附剂则大多存在制备过程复杂、成本高昂或性能不佳等局限性，难以实现真正的工业化应用。因此，寻找一种来源广泛、成本低廉、环境友好且性能卓越的新型吸附剂，是当前研究的重点和难点。

在众多备选材料中，果胶（Pectin）作为一种极具潜力的生物质吸附剂，引起了我的特别关注。首先，果胶的优势在于其“绿色”和“经济”。它是一种天然存在于植物细胞壁（尤其是柑橘皮、苹果渣等农业废弃物）中的多糖，这使得它具有来源广泛、成本极低且可生物降解的巨大优势。其次，从化学结构上看，果胶天生就是一个优良的吸附剂。它的分子链上富含大量的羧基（-COOH）和羟基（-OH），这些官能团如同许多微小的“抓手”，能通过静电吸引和螯合作用，有力地捕获水中的重金属离子^[5-7]。然而，天然果胶自身也存在易溶于水、机械强度

差、吸附后难以分离回收的缺点。由于果胶作为有共同特性的寡糖和多聚糖的混合物，在可以去除水溶液中金属离子的同时，果胶结合磁性材料后具有高吸附性和良好分离特性等。因此果胶吸附的吸附缺点可以通过巧妙的结合材料复合特性来克服。

基于以上对果胶优势与不足的分析，我提出了一种创新的解决思路：将其与磁性纳米颗粒进行复合^[8-10]。我选择了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$ 作为磁性核心，它在外加磁场下可以被快速分离回收，恰好能解决果胶难以回收的问题。通过将果胶“嫁接”到磁核表面，我期望能制备出一种兼具两者优点的新型复合材料：既利用果胶提供的大量吸附位点高效去除 Mn^{2+} ，又利用磁性核心实现便捷的分离与循环再生。值得注意的是，将果胶与磁性材料复合并非全新的概念，已有研究将其成功应用于吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 等^[11-13]。本研究的创新点在于，将这一技术首次系统地应用于处理源自退役锂电池的 Mn^{2+} 污染这一特定环境问题，旨在通过实验验证这一设想，并为之提供一种有前景的技术方案。

2 研究过程

2.1 材料与设备

2.1.1 材料试剂

本研究使用的主要化学试剂如表 2-1 所示。

表 2-1 主要实验材料

名称	规格	来源厂商
低酯果胶	食品级	新疆阜丰生物科技有限公司
0.1M 氢氧化钠	AR	氟道
氨基化硅包磁	100nm	江苏智川科技
氯化钙	AR	国药试剂
无水碳酸钠	AR	上海展云化工有限公司
十二烷基苯磺酸钠	AR	国药试剂
氯化锰	AR	damas-beta
氢氧化钠	AR	国药试剂
盐酸	AR	国药试剂

2.1.2 仪器设备

本研究使用的主要仪器设备如表 2-2 所示。

表 2-2 主要仪器设备

名称	型号	品牌
分析天平	BSA224S	上海力辰仪器有限公司

磁力搅拌器	MS3	JOANLAB
超声波清洗机	SB-120D	宁波新芝生物科技有限公司
磁铁	30mm × 5mm	磁力宝
真空干燥箱	DZF-6090	上海一恒科学仪器有限公司
pH 计	100pro	上海力辰仪器有限公司
水浴恒温振荡器	DKZ-2B	上海精宏实验设备有限公司
傅里叶红外光谱谱	Nicolet iS20	赛默飞世尔科技有限公司
扫描电子显微镜 SEM	ZEISS Sigma 300	ZEISS
纳米粒度及 Zeta 电位分析仪	Nano ZS90	英国 Malvern
电感耦合等离子体发射光谱仪	Avio	珀金埃尔默

2.2 实验过程

2.2.1 复合纳米磁性吸附剂制备

(1) 果胶溶液的预处理——皂化：首先，我对果胶原料进行了一步关键的预处理——皂化。我称取 1.0g 低酯果胶，将其溶于 60mL 浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中，并在 50℃ 下快速搅拌反应 1 小时。这一步“皂化”处理的目的是，为了在碱性条件下将果胶分子中部分被“封闭”的酯基 ($-\text{COOCH}_3$) 水解，从而“打开”并暴露出更多具有吸附活性的羧基 ($-\text{COO}^-$)，这些基团就像一个个“抓手”，是后续吸附金属离子的关键位点。在整个过程中，我还特别通入了氮气进行保护，因为果胶这类多糖物质在加热和碱性条件下容易被空气氧化而降解，氮气形成的惰性氛围能有效防止这一情况的发生，确保原料的分子结构完整。

(2) 磁性颗粒的分散：我称取 1.0g 氨基化硅包覆磁性颗粒，在超纯水中通过超声波使其均匀散开，避免团聚。

(3) 交联与复合：随后，我进行了关键的“交联”步骤。我将上述两种溶液

混合并再次超声以确保其均匀分散。接着，在 40-60℃ 的水浴中，我缓慢滴加了 CaCl_2 溶液。这种溶液扮演着“交联剂”的角色，就像分子“胶水”一样。其中的 Ca^{2+} 离子可以同时与不同果胶分子链上的两个 $-\text{COO}^-$ 基团结合，形成稳固的“离子桥”。这个过程将原本分散的果胶网络牢固地“固定”在了磁性颗粒的表面，从而形成了结构稳定的复合材料。

(4) 产物后处理：反应结束后，我利用强磁铁将产物从溶液中吸出，用蒸馏水反复洗涤至中性，最后在 50℃ 下真空干燥，研磨备用。值得一提的是，在制备初期我发现皂化后的果胶溶液非常粘稠，容易结团，这给后续与磁性颗粒的均匀混合带来了挑战。经过多次尝试，我通过精确控制搅拌速率并加强超声分散处理，成功克服了这一问题，确保了产物的均一性。

2.2.2 复合纳米磁性吸附剂表征

(1) 红外光谱 (FT-IR)：我采用该技术分析材料表面的化学官能团，就像给分子“拍照”，判断果胶是否成功接枝到了磁性颗粒上。

(2) 扫描电镜 (SEM)：我利用该技术观察材料的微观形貌，看看它长什么样，表面是否粗糙多孔，这关系到吸附位点的多少。

(3) Zeta 电位分析：我通过该技术测定材料在不同 pH 溶液中的表面电荷，以理解材料是通过静电吸引还是排斥来与离子作用的。

2.2.3 Mn^{2+} 吸附实验

为确定最佳吸附条件，本研究设计了 $\text{L9}(3^3)$ 正交试验。考察了三个关键因素：吸附剂用量 (A)、吸附时间 (B) 和溶液初始 pH 值 (C)，具体的水平设置如表 2-3 所示。所有吸附实验均在 20mL 初始浓度为 100mg/L 的 Mn^{2+} 溶液中进行，于水浴恒温振荡器中以 150r/min 的转速振荡。吸附结束后，通过磁铁分离吸附剂，并采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定滤液中剩余的 Mn^{2+} 浓度。以吸附率和单位吸附容量为评价指标，确定最优吸附参数组合。

表 2-3 正交试验设计表

实验水平	A 用量/mg	B 时间/h	C pH
1	10.0	2.0	4.0
2	15.0	4.0	6.0
3	20.0	6.0	8.0

2.2.4 Mn²⁺脱附与再生实验

为了检验吸附剂的循环使用性能，我开展了脱附与再生实验。在最初的尝试中，再生效果并不理想，脱附率很低，这曾一度让我对材料的稳定性产生怀疑。我猜测失败的原因可能是脱附剂选择不当或作用时间不足。为此，我没有放弃，而是系统地测试了不同浓度的 EDTA 溶液作为脱附剂。EDTA 能与 Mn²⁺形成稳定的配合物，理论上能将 Mn²⁺从吸附剂上“夺走”。通过对比实验（具体结果见 3.5 节），我最终确定了最佳的洗脱条件，并在此条件下进行了多次“吸附-脱附”循环，以全面评估其再生性能。

2.3 吸附与再生功能指标计算

(1) 吸附性能指标

吸附剂对 Mn²⁺的去除率和平衡吸附容量 分别通过公式 (1) 和 (2) 进行计算

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

其中，C₀为未加吸附剂的 Mn²⁺浓度；C_e为加吸附剂吸附一定时间后 Mn²⁺浓度，单位为 mg/L。

$$Q_e(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

其中：C₀和 C_e为未加吸附剂和吸附一定时间后 Mn²⁺质量浓度（mg/L）；V 为溶液的体积（L）；m 为吸附剂的质量（g）。

(2) 再生性能指标

脱附实验的脱附率通过公式 (3) 计算:

$$D(\%) = \frac{C_d \times V_d}{(C_o - C_e) \times V} \times 100 \quad (3)$$

其中, C_o 为未加吸附剂的 Mn^{2+} 浓度; C_e 为加吸附剂吸附一定时间后 Mn^{2+} 浓度; C_d 为洗涤剂液中 Mn^{2+} 浓度, 单位为 mg/L; V_d 为脱附实验所用脱附剂的体积 (L)。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱表征

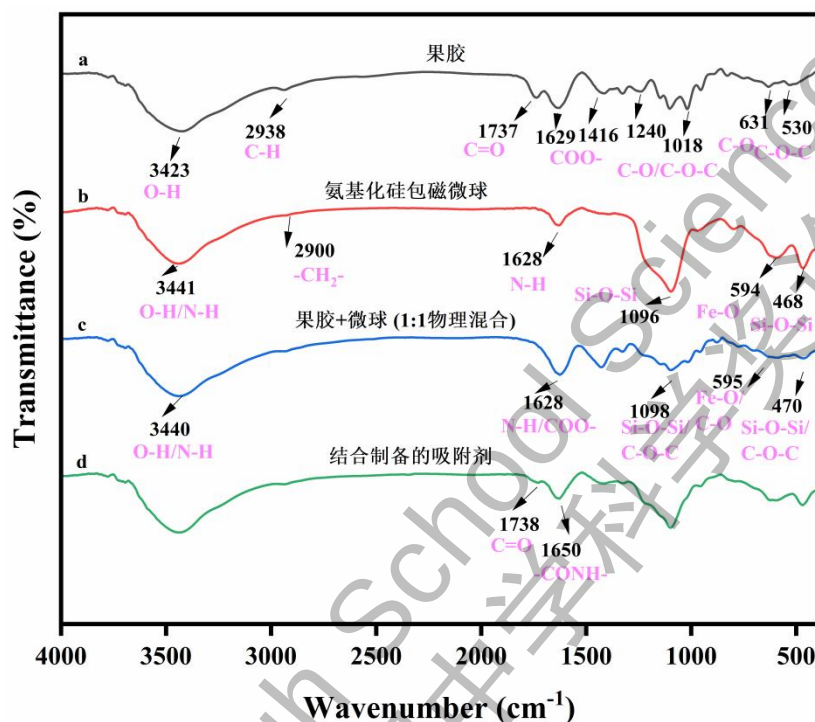


图 3-1 不同材料红外光谱图

为了验证复合纳米磁性吸附剂的成功合成,本研究对原材料(果胶、氨基化硅包磁)、物理混合物以及最终产物进行了 FT-IR 表征(图 3-1)。曲线 a 展示了纯低脂果胶的光谱,可以观察到多糖典型的宽吸收峰($\sim 3423\text{ cm}^{-1}$, O-H 伸缩振动), C-H 伸缩振动($\sim 2938\text{ cm}^{-1}$),以及指纹区内复杂的 C-O-C 和 C-O 振动峰($1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$)。其中, 1737 cm^{-1} 处的尖锐吸收峰归属于酯化羧基($-\text{COOCH}_3$)的 C=O 伸缩振动,而 1629 cm^{-1} 和 1416 cm^{-1} 处的吸收峰则分别对应于解离羧基($-\text{COO}^-$)的不对称和对称伸缩振动。曲线 b 为氨基化硅包磁的光谱,其在 $\sim 594\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 468\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰分别对应 Fe-O 键和 Si-O-Si 键的振动,证实了其 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的核心结构。 $\sim 1096\text{ cm}^{-1}$ 处的 Si-O-Si 反对称伸缩振动峰进一步

确认了二氧化硅包覆层的存在。 $\sim 1628\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可归属于 N-H 的弯曲振动, 表明表面氨基化改性成功。曲线 c 是果胶与氨基化硅包磁物理混合后的光谱, 其谱图基本是两者特征峰的简单线性叠加, 未观察到任何新的化学键生成。然而, 在曲线 d (最终合成的复合吸附剂) 的光谱中, 最显著的变化是在 $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一个新的肩峰。这个峰的位置介于果胶的 -COO^- 不对称伸缩振动和氨基的 N-H 弯曲振动之间, 可以明确地归属于新生成的酰胺键 (-CONH-) 中的 C=O 伸缩振动 (酰胺 I 带)。这一新化学键的形成, 是果胶分子链上的羧基与磁性颗粒表面的氨基发生脱水缩合反应的直接证据, 无可辩驳地证明了果胶已通过共价键成功接枝到了磁性颗粒表面, 而非简单的物理吸附。

3.2 SEM 表征

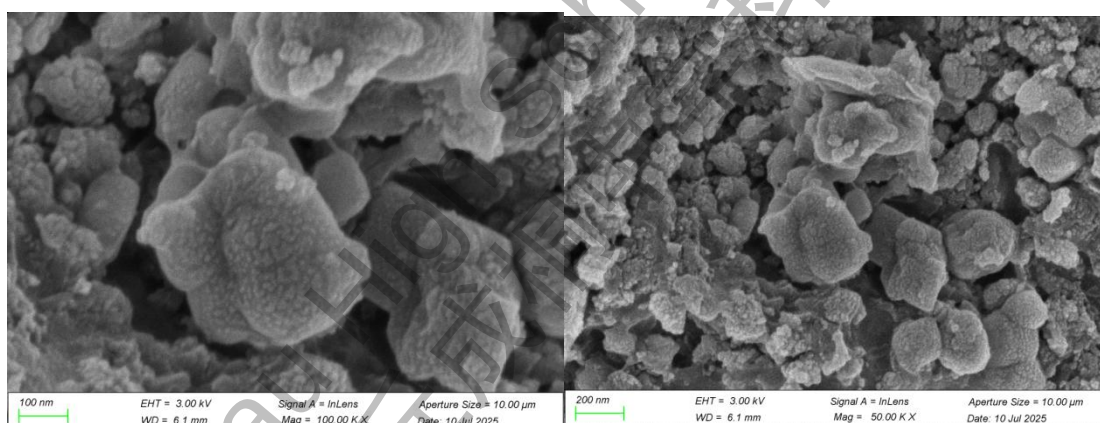


图 3-2 复合纳米磁性材料 SEM 图

复合纳米磁性吸附剂的微观形貌通过 SEM 进行观察 (图 3-2)。从低倍和高倍的 SEM 图像中可以看出, 所制备的吸附剂颗粒呈现为尺寸较为均一的近球形聚集体。其表面并非光滑平整, 而是呈现出高度粗糙和凹凸不平的结构, 形成了丰富的褶皱、沟壑和微孔。这种复杂的三维多孔形貌极大地增加了材料的有效比表面积, 从而能够为后续的吸附过程提供更多的活性位点。这种独特的表面结构是实现高效吸附性能的物理基础, 预示了该材料具有良好的吸附应用潜力。

3.3 Zeta 电位表征

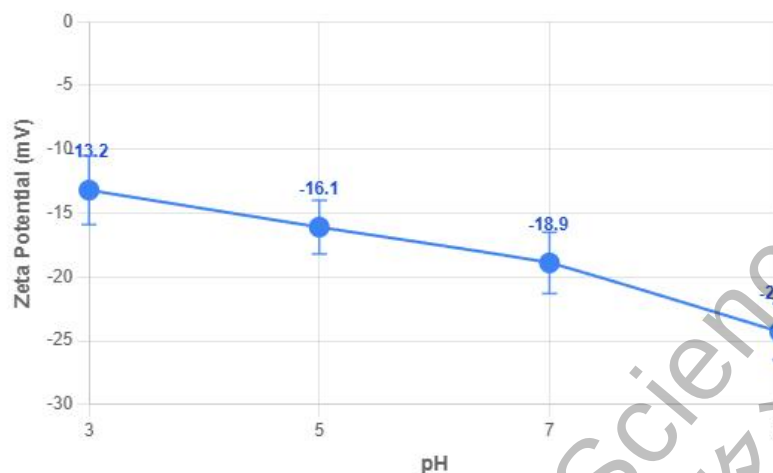


图 3-3 不同 pH 条件下吸附剂的 Zeta 电位图

为了探究 pH 值对吸附剂表面电荷性质的关键影响，我进行了一系列 Zeta 电位测试。具体操作为：我配制了 pH 值分别为 3.0、5.0、7.0 和 9.0 的系列缓冲溶液，取少量吸附剂分别在这些溶液中进行超声分散，制成均匀的悬浮液。随后，我使用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪对这些样品逐一进行测量，从而得到了如图 3-3 所示的数据。结果表明，在所考察的 pH 范围内，材料表面始终带负电，且 pH 越高，Zeta 电位的负值越大。这清晰地揭示了材料表面存在大量随 pH 升高而解离的酸性官能团（主要是 -COO^- ），它们能够通过静电引力，强烈地吸引带正电的 Mn^{2+} 离子。这也从机理上预示了较高的 pH 值将有利于吸附^[4, 9-10]。同时，这也提示在选择最佳吸附 pH 时，需要平衡吸附剂表面电荷和目标离子在水溶液中的存在形态，避免因 pH 过高导致 Mn(OH)_2 沉淀而干扰吸附效果。

3.4 正交试验

3.4.1 不同吸附条件下正交试验吸附率分析

为了系统地优化吸附工艺参数，研究采用 $\text{L9}(3^3)$ 正交试验方法，对吸附剂用量、吸附时间和溶液 pH 三个关键因素进行了考察。

表 3-1 正交试验吸附率直观分析

实验序号	A	B	C	吸附率/%
1	10.0	2.0	4.0	69.48
2	10.0	4.0	8.0	59.78
3	10.0	6.0	6.0	79.76
4	15.0	2.0	8.0	61.44
5	15.0	4.0	6.0	86.23
6	15.0	6.0	4.0	69.93
7	20.0	2.0	6.0	81.17
8	20.0	4.0	4.0	71.33
9	20.0	6.0	8.0	63.73
K ₁	69.7	70.7	70.2	—
K ₂	72.5	72.4	82.4	—
K ₃	72.1	71.1	61.7	—
R	2.9	1.7	20.7	—
主次顺序	pH > 用量 > 时间			
最优组合	用量 15.0mg、时间 4.0h、pH6.0 (A ₂ B ₂ C ₂)			

以吸附率为评价指标时，各因素对吸附效果的影响程度可通过极差 R 值来判断。从表 3-1 可见， $R(\text{pH}) = 20.7 \gg R(\text{用量}) = 2.9 > R(\text{时间}) = 1.7$ ，表明溶液 pH 是影响 Mn^{2+} 吸附率的最显著因素，其次是用量，时间的影响最小。这与 3.3 节 Zeta 电位的分析结果高度吻合，即较高的 pH (pH 6.0, $K_2 = 82.4$) 能提供更强的静电吸附驱动力。根据 K 值分析，理论上的最优组合为 A₂B₂C₂。

3.4.2 不同吸附条件下正交试验单位吸附容量分析

表 3-2 正交试验吸附容量直观分析

实验序号	A	B	C	吸附容量 mg/g
1	10.0	2.0	4.0	138.96
2	10.0	4.0	8.0	119.56
3	10.0	6.0	6.0	159.52
4	15.0	2.0	8.0	81.92
5	15.0	4.0	6.0	114.97
6	15.0	6.0	4.0	93.24
7	20.0	2.0	6.0	81.17
8	20.0	4.0	4.0	71.33
9	20.0	6.0	8.0	63.73
K ₁	139.3	100.7	101.2	—
K ₂	96.7	102.0	118.6	—
K ₃	72.1	105.5	88.4	—
R	67.3	4.8	30.1	—
主次顺序	用量 > pH > 时间			
最优组合	用量 10.0mg、时间 6.0h、pH6.0 (A ₁ B ₃ C ₂)			

然而，当以单位吸附容量为评价指标时，各因素的影响顺序发生了变化。如表 3-2 所示， $R(\text{用量}) = 67.3 \gg R(\text{pH}) = 30.1 > R(\text{时间}) = 4.8$ ，表明吸附剂用量成为影响吸附容量的最关键因素。这是因为在 Mn^{2+} 总量固定的情况下，增加吸附剂用量虽然能提高总去除率，但会使得分配到每克吸附剂上的 Mn^{2+} 量减少，从而降低单位吸附容量。根据 K 值分析，获得最高吸附容量的理论最优组合为

A₁B₃C₂。

3.4.3 正交试验验证实验

表 3-3 正交试验验证实验

条件组合	吸附率 %	吸附容量 mg/g
A ₂ B ₂ C ₂	85.69	114.25
A ₁ B ₃ C ₂	78.02	156.03

为了确定最终的最佳工艺,本研究对上述两个理论最优组合进行了验证实验(表 3-3)。结果表明,A₂B₂C₂组合确实能达到更高的去除率,但其单位吸附容量远低于 A₁B₃C₂组合。在衡量一种吸附材料的性能时,单位吸附容量更能反映其内在的吸附效率和经济价值。因此,在保证有较高去除率(78.02%)的前提下,为了获得最大的材料利用效率,最终选择 A₁B₃C₂(用量 10.0mg、时间 6.0h、pH6.0)作为最佳吸附条件。为了更客观地评价该吸附剂的性能,将其最大吸附容量(156.03 mg/g)与文献研究的其他类型吸附剂进行比较,发现其显著高于常见的生物炭、改性粘土矿物等材料。这一对比结果有力地证明了本研究设计的材料在处理含锰废水方面具有很强的竞争力和应用前景。

3.5 脱附与再生实验

3.5.1 脱附条件选择

吸附剂的经济性和环境友好性在很大程度上取决于其是否可以有效再生和重复使用。本研究选用 EDTA 作为脱附剂,因其对二价金属离子有很强的螯合能力。图 3-4 展示了不同浓度 EDTA 对 Mn²⁺的脱附效果。可以看出,脱附率随着 EDTA 浓度的增加先升高后略有下降,在浓度为 0.20 mol/L 时达到最大值,为 90.04%。这表明该浓度的 EDTA 能够有效地将已吸附的 Mn²⁺从材料表面“抓取”下来,从而实现吸附剂的再生。因此,0.20 mol/L 被选为后续循环实验的最佳脱附剂浓度。

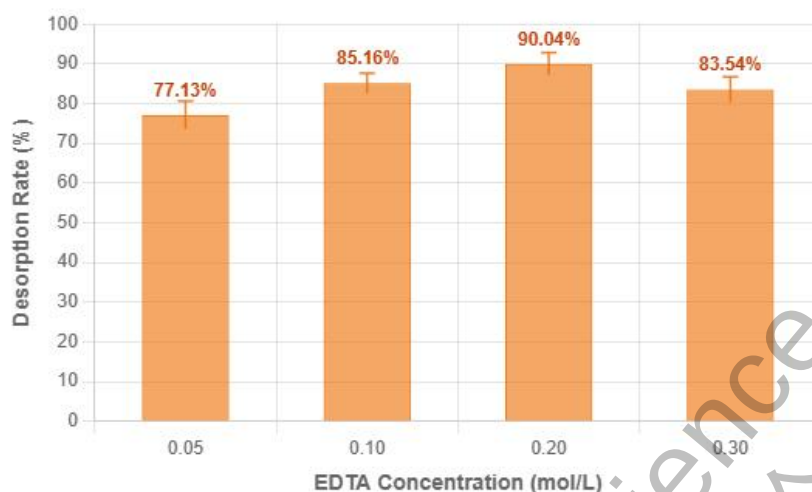


图 3-4 不同浓度 EDTA 下吸附剂脱附效果

3.5.2 循环再生实验

在最佳吸附和脱附条件下，对吸附剂的循环再生能力进行了考察（图 3-5）。结果显示，该复合吸附剂具有良好的再生性能。在第一次循环后，吸附率和脱附率均表现优异。随着循环次数增加到 4 次，吸附率和脱附率均出现明显下降。第二次循环后吸附率仍能保持在 62.44%，显示出一定的稳定性。性能的衰减可能归因于多次循环过程中，材料表面的活性组分（如果胶）发生部分降解或流失，以及部分吸附位点被不可逆地占据或堵塞^[14-15]。尽管存在性能衰减，但该吸附剂在多次循环后仍保持相当的吸附-脱附能力，初步证明了其作为一种可再生吸附材料在实际应用中的潜力。

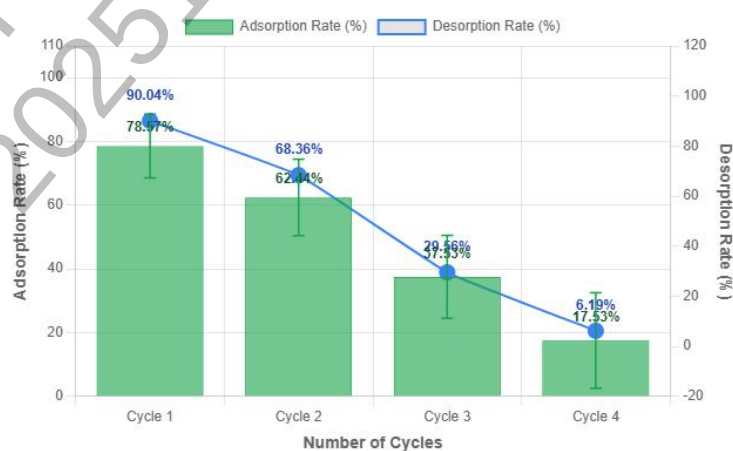


图 3-5 吸附剂不同循环使用次数脱附效果

4 结论与展望

本研究成功设计并合成了一种基于生物质果胶功能化的核壳结构磁性纳米复合吸附剂，并系统评价了其对水体中 Mn^{2+} 的吸附行为及再生性能，为处理含重金属工业废水提供了一种高效且环境友好的策略。主要结论如下：

(1) 通过 FT-IR、SEM 等表征手段证实，果胶已通过共价键成功接枝于氨基化二氧化硅包覆的 Fe_3O_4 磁性核心表面，形成了具有粗糙多孔形貌和高比表面积 of 的核壳结构复合材料。

(2) 正交试验优化结果表明，在最佳工艺参数（吸附剂投加量 10.0 mg，吸附时间 6.0 h，溶液初始 pH 6.0）下，该吸附剂对 Mn^{2+} 的单位吸附容量高达 156.03 mg/g，显著优于文献报道的多数生物炭及改性粘土矿物吸附剂。

(3) 该复合吸附剂表现出优异的磁响应性和循环再生能力。在四次吸附-脱附循环后仍保持了可观的吸附效率，证明其具备在实际应用中降低运行成本的巨大潜力。

尽管本研究证实了该材料的应用潜力，但为推动其从实验室基础研究向工业化应用的转化，仍需在以下方面开展更深入的探索：

(1) 吸附机理的深层解析与验证：本研究从 Zeta 电位角度初步确证了静电引力在吸附过程中的作用。然而， Mn^{2+} 与果胶表面官能团（如 $-\text{COO}^-$ ）之间可能存在的络合/螯合作用等化学吸附机制仍需阐明。未来的研究应将吸附热力学、动力学及等温线模型的拟合与先进光谱技术（如 X 射线光电子能谱 XPS）相结合，从原子/分子层面精准识别吸附前后材料表面元素价态和化学环境的变化，从而构建完整的物理吸附与化学吸附协同作用机理模型。

(2) 复杂介质中的选择性吸附行为研究：实际工业废水（尤其是废旧电池浸出液）是含有多种共存阳离子的复杂基体。这些共存离子（如 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）对 Mn^{2+} 的吸附行为构成竞争性抑制是必然的。因此，开展多组分竞争吸附实验，系统评估该材料在复杂离子环境中对 Mn^{2+} 的吸附选择性，是验证其是否具备应用于特定场景下目标污染物精准去除能力的关键。更进一步，可结合密度泛函理论（DFT）计算，从理论上揭示不同金属离子与材料活性位点间相互作用能的差异，为材料的定向功能化设计提供理论指导。

(3) 材料宏观构型与工程化应用探索：当前的纳米粉末状吸附剂在实际应用中可能面临分离回收过程中的潜在损失和水力学问题。因此，探索将该纳米吸附剂固定于宏观载体（如水凝胶、多孔泡沫、纤维膜等）上，制备宏观复合材料，并开展连续流固定床穿透实验，是其走向工程化应用的必经之路。这将有助于获取工程设计所必需的突破曲线、传质区长度等关键参数。

(4) 全生命周期评估（LCA）：从可持续发展的角度出发，应对该材料的制备、应用至废弃处置的全过程进行生命周期评估，综合考量其环境影响与经济成本，以期为开发真正绿色的水处理技术提供科学依据。

参考文献

- [1]李建西,宋小龙,潘京津等.退役三元锂电池循环利用系统减碳效率评估及优化分析[J].中国环境科学,2023,43(01):488-496.
- [2]滕小华,刘宇昊,李克非,等. 环境锰污染对生物健康的威胁[J]. 东北农业大学学报,2021,52(1):90-96. DOI:10.3969/j.issn.1005-9369.2021.01.011.
- [3]何璇,何芹,陈华凤,等. 锰暴露对健康的影响[J]. 医药前沿,2017,7(8):5-6. DOI:10.3969/j.issn.2095-1752.2017.08.011.
- [4]王喜洋. 果胶修饰的磁性纳米材料吸附剂的制备及其去除重金属的研究[D]. 湖南:湖南大学,2012.
- [5]Xiao C W, Anderson C T.Roles of pectin in biomass yield and processing for biofuels [J] .Frontiers in Plant Science, 2013, 4 (1) : 61-64.
- [6]Jonassen H, Treves A, Kjoniksen A L, et al.Preparation of ionically cross-linked pectin nanoparticles in the presence of chlorides of divalent and monovalent cations [J] .Biomacromolecules, 2013, 14 (10) : 3523-3531.
- [7]S HARM A R ,A H U J A M .Thiolated pectin : synt hesis ,characteriZation and evaluation as a mucoadhesive polymer [J]Carbohydrate polymers ,2011 ,85 (3) : 658-663 .
- [8]杨森,胡亚平,李静. 表面改性的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子在农兽药残留检测中的应用进展[J]. 广东化工,2017,44(12):161-162.
- [9]陈思,马占玲,李宁宁,等. 丙烯酰胺改性果胶- Fe_3O_4 磁性微球的制备及对水和海产品中 Cu^{2+} 的吸附性能[J]. 中国食品学报,2019,19(3):189-194.
- [10]张继国,王艳,张琼,方桂珍.聚乙烯亚胺-羧甲基纤维素的合成及对金属离子的吸附性能[J].高分子材料科学与工程,2014,30(03):15-20.
- [11]黄辉,黄河,杨进进,等. 果胶壳聚糖复合磁性微球制备及吸附性能[J]. 内江师范学院学报,2014(10):41-45.
- [12]胡冬婉,马占玲,马骁,等. 改性果胶- Fe_3O_4 磁性微球制备及对 Pb^{2+} 吸附性能[J]. 无机盐工业,2020,52(6):24-29.

[13]万峻菲,陈思,贲楚璇,马占玲,励建荣.改性果胶-Fe₃O₄ 磁性微球的制备及对 Cu²⁺吸附性能研究[J].化学研究与应用,2018,30(05):765-772.

[14]Zhou H, Li Y, Zhang T, et al. Irreversible adsorption and active site occupation of toluene on activated carbon during repeated adsorption – desorption cycles [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140845.

[15]Zhang X, Guo J, Liu Y, et al. Structural collapse and irreversible site blocking of activated carbon during thermal regeneration: mechanisms and mitigation strategies [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(2): 111976.

致谢

在导师的悉心无偿指导下，本项研究工作主要由我独立耗时约 6 个月完成。具体而言，我自主承担了复合纳米磁性吸附剂的制备、利用 FT-IR、SEM、Zeta 电位等手段对材料进行的系统表征，以及后续性能测试的全过程，包括 L9(3³) 正交试验的设计与执行、Mn²⁺最大吸附容量的测定、以及四次循环再生实验的开展。

导师在本课题的选题立意阶段，指导我确立了研究方向。在实验方案，特别是正交试验的设计上，导师给予了关键性的审核与建议。此外，导师还对我进行了 ICP、Zeta 电位仪等大型精密仪器的操作培训，并在我解析红外谱图中新出现的酰胺/酯基峰归属时，给予了重要的学术指导。在最终的论文撰写阶段，导师对结果讨论的逻辑链条和全文的整体结构提出了宝贵的修改意见。

在课题研究过程中，我也遇到了一些技术难题。例如，实验初期发现果胶在碱性溶液中极易结团，影响反应均匀性，后通过引入氮气保护、加强搅拌并适时补水等方式成功解决了此问题。磁性纳米颗粒在水相中的团聚问题，则通过二次超声分散并加入微量十二烷基苯磺酸钠作为分散剂得以克服。在再生实验中，首轮循环后脱附率急剧下降，通过系统筛选，最终确定采用 0.20 mol/L 的 EDTA 并在最佳时间下进行洗脱，有效提升了材料的循环稳定性。

通过本次课题研究，我不仅深入学习了纳米材料合成、表征及环境应用方面的专业知识，更重要的是，系统性地锻炼了独立设计实验、分析数据、解决科研难题的能力。整个过程极大地激发了我对科学研究的浓厚兴趣，也坚定了我未来投身于相关领域继续深造的决心。