



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110420616 B

(45) 授权公告日 2022. 07. 01

(21) 申请号 201910649412.0

B01J 20/30 (2006.01)

(22) 申请日 2019.07.18

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110420616 A

(43) 申请公布日 2019.11.08

(73) 专利权人 潍坊学院

地址 261061 山东省潍坊市东风东街5147号

专利权人 北京师范大学

(56) 对比文件

CN 105107529 A, 2015.12.02

CN 109260471 A, 2019.01.25

CN 102275998 A, 2011.12.14

CN 109806889 A, 2019.05.28

WO 2018038394 A1, 2018.03.01

US 2015231598 A1, 2015.08.20

Lijiao Ma et al..Highly Selective and Efficient Removal of Heavy Metals by Layered Double Hydroxide Intercalated with the MoS₄²⁻ Ion.《Journal of the American Chemical Society》.2016,第138卷

(72) 发明人 李建 谢林霞 梁足培 马淑兰

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务所(普通合伙) 11413

专利代理师 张函 王春伟

审查员 马佳宇

(51) Int. Cl.

B01J 20/06 (2006.01)

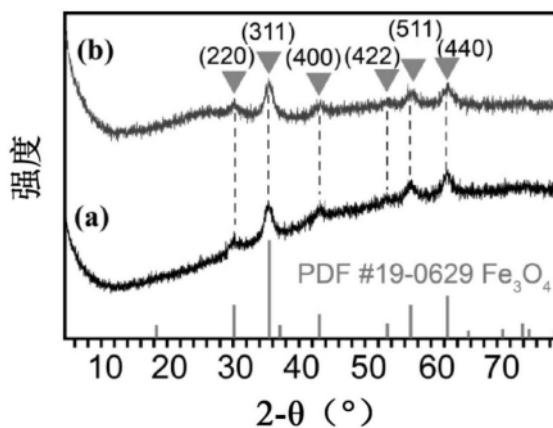
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

一种四氧化三铁/四硫化钼复合体及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种四氧化三铁/四硫化钼复合体及其制备方法和应用。所述制备方法包括如下步骤：将(NH₄)₂MoS₄溶液逐滴加入Fe₃O₄前体分散液中，反应后取沉淀真空干燥即得；其中，按重量计，(NH₄)₂MoS₄和Fe₃O₄前体的质量比为(1.5-3)：1。本发明所提供的四氧化三铁/四硫化钼复合体的Ag⁺、Pb²⁺最大吸附量分别达546.6、101.6mg/g，与已报道吸附材料相比具明显优势；动力学研究表明，所述复合体对Ag⁺、Pb²⁺、Hg²⁺等的吸附相当快速且彻底，吸附后达饮用水标准。所述复合体以其高去除率和高选择性，有望成为新型高效重金属吸附材料，用于废水处理领域。



1. 一种四氧化三铁/四硫化钼复合体的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 通过水热法制备 Fe_3O_4 前体,采用如下方法:将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和抗坏血酸在去离子水中溶解,加入水合肼后,于160-200℃下反应6-10h,经真空干燥即得;

其中,所述 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和抗坏血酸的质量比为1:(1-1.5),所述去离子水和水合肼的体积比为(3-5):1,所述 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和水合肼的质量体积比为(3-6):100g/mL;

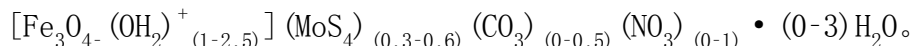
(2) 将所述 Fe_3O_4 前体加入酸性溶液中,超声分散得到 Fe_3O_4 前体分散液,其中,所述 Fe_3O_4 前体和所述酸性溶液的质量体积比为(1-3):100g/mL;

(3) 将 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 溶液逐滴加入所述 Fe_3O_4 前体分散液中,反应后取沉淀真空干燥即得,其中,按重量计,所述 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 和所述 Fe_3O_4 前体的质量比为(1.5-3):1。

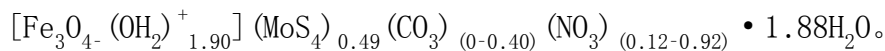
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述酸性溶液为pH值在2.5-3.5之间的酸性溶液;所述酸性溶液为硝酸的水溶液或稀盐酸。

3. 一种四氧化三铁/四硫化钼复合体,其特征在于,在所述四氧化三铁/四硫化钼复合体中,以元素计,Fe的质量占比为30-45wt%,Mo的质量占比为8-13wt%,S的质量占比为12-18wt%,且Mo和S的摩尔比为1:4;所述四氧化三铁/四硫化钼复合体由权利要求1-2任一项所述的制备方法制备得到。

4. 根据权利要求3所述的四氧化三铁/四硫化钼复合体,其特征在于,具有如下的化学组成式:



5. 根据权利要求3所述的四氧化三铁/四硫化钼复合体,其特征在于,化学组成如下:



6. 权利要求3所述的四氧化三铁/四硫化钼复合体用于废水处理领域的应用,所述四氧化三铁/四硫化钼复合体作为重金属吸附材料。

7. 根据权利要求6所述的应用,其特征在于,所述重金属包括Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Pb、Cd和Hg。

8. 根据权利要求6所述的应用,其特征在于,所述重金属包括Ag、Pb和Hg。

9. 一种重金属吸附剂,其特征在于,组分包括权利要求3-5任一项所述的四氧化三铁/四硫化钼复合体。

一种四氧化三铁/四硫化钼复合体及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及重金属吸附技术领域,特别是涉及一种四氧化三铁/四硫化钼复合体及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随金属电镀、采矿作业、化肥工业、制革、电池、造纸工业和农药等行业的迅速发展,重金属污染由于其毒性和累积性成为最严重的环境问题之一。铅(Pb)和汞(Hg)因对自然环境和人类的高毒性而引起特别关注。铅是一种威胁人类健康的剧毒元素,能引发多种疾病,如脑损伤、肾损伤、婴幼儿的身体和精神发育迟缓,短期暴露也会引起胃肠不适。汞(Hg)是一种剧毒、具有生物累积性和影响持久性的污染物,广泛存在于地表水和地下水中。因此,迫切需要开发高效、环保的方法以从废水中除去这些毒性金属。此外,由于银(Ag)在药物、化工、电镀、瓷、镜、摄影和油墨制剂行业中的广泛使用,废银导致的环境污染也引起很大关注。自然Ag资源迅速减少,而对Ag的需求却不断增长,许多研究致力于银的分离和提取。

[0003] 吸附法由于具有操作简单、成本效益高、效率高、二次污染少等优点,成为去除重金属的有效方法。磁铁矿(Fe_3O_4)是一种常见的磁性氧化铁,是重金属去除的很有前景的吸附剂之一,相较于传统的过滤或离心分离法,磁性分离具有较大优势。

发明内容

[0004] 基于现有技术的缺陷,本发明提供一种四氧化三铁/四硫化钼($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$)复合体及其制备方法和应用,以实现重金属的吸附和环境的保护。

[0005] 具体技术方案如下:

[0006] 一种 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体的制备方法,包括如下步骤:

[0007] 将 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 溶液逐滴加入 Fe_3O_4 前体分散液中,反应后取沉淀真空干燥即得,

[0008] 其中,按重量计, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 和 Fe_3O_4 前体的质量比为(1.5-3):1。优选地,质量比为(1.8-2.2):1。

[0009] 氧化铁颗粒可在水体系水合,使表面被Fe-OH基团覆盖。水合氧化铁具两性特征,其Fe-OH位点可在不同pH条件下与 H^+ 或 OH^- 发生质子迁移反应,从而在表面上形成带正电荷的 $(\text{Fe}-\text{OH}_2)^+$ 或带负电荷的 $(\text{Fe}-\text{O})^-$ 。同时,多硫化物可借助 $\text{M}\cdot\cdot\text{S}$ 的高亲和力实现对重金属的高选择性吸附。被正电性 $(\text{Fe}-\text{OH}_2)^+$ 基团所覆盖的质子化 Fe_3O_4 与 MoS_4^{2-} 阴离子可通过静电吸引作用形成复合体,获得对重金属的高效吸附。

[0010] 作为优选的技术方案,本发明所述的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体的制备方法中,所述的真空干燥为在40-50℃真空干燥6~12h。

[0011] 本发明所述的制备方法中,优选地,所述 Fe_3O_4 前体由水热法制备得到;

[0012] 更优选地,采用如下方法:

[0013] 将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和抗坏血酸在去离子水中溶解,加入水合肼后,于160-200℃下

反应6-10h,经真空干燥即得;其中,所述 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和抗坏血酸的质量比为1:(1-1.5),所述去离子水和水合肼的体积比为(3-5):1,所述 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和水合肼的质量体积比为(3-6):100g/mL。

[0014] 本发明中,采用水热法合成了 Fe_3O_4 前体,经质子化处理使其表面带正电荷($\text{Fe}-\text{OH}_2^+$),基于静电作用与 MoS_4^{2-} 阴离子结合,得到复合体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 。该复合体能快速且高效地吸附 Ag^+ 及高毒性 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} ,对 Ag^+ 具有很大吸附量。

[0015] 优选地,所述去离子水和水合肼的体积比为(3.5-4.5):1;

[0016] 和/或,所述 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和水合肼的质量体积比为(3.5-4.5):100g/mL。

[0017] 在上述用量范围的限定下,所得到的复合体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 具有更好的吸附作用。

[0018] 作为优选的技术方案,所述的 Fe_3O_4 前体的制备方法中,所述的真空干燥为在40-50℃真空干燥6~8h。

[0019] 本发明所述的制备方法中,优选地,所述 Fe_3O_4 前体分散液由如下方法制备得到:

[0020] 将 Fe_3O_4 前体加入酸性溶液中,超声分散即得;

[0021] 其中,所述 Fe_3O_4 前体和所述酸性溶液的质量体积比为(1-3):100g/mL。

[0022] 在上述质量体积比的范围下,可制备得到更均匀的分散液,并有利于后续的反应。

[0023] 本发明所述的制备方法中,优选地,所述酸性溶液为pH值在2.5-3.5之间的酸性溶液;更优选地,所述酸性溶液为硝酸的水溶液或稀盐酸;最优选为硝酸的水溶液。使用硝酸最为优选,可引入 NO_3^- 以平衡电荷;使用稀盐酸以引入 Cl^- 也是可行的,且并不影响后续交换得到 MoS_4^{2-} 。

[0024] 本发明所提供的制备方法,方法简单,利于操作,且原料易得。所得的产品具有优秀的性能。

[0025] 作为本发明的优选技术方案,所述的制备方法包括:

[0026] 1) 采用水热合成法,取 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$),加入去离子水,超声使其溶解,再加入10mL水合肼,混合均匀后于180℃反应8h,冷却至室温,抽滤并洗涤,40℃真空干燥6~8h,得到 Fe_3O_4 前体;

[0027] 2) 用 HNO_3 调节去离子水,得到 $\text{pH} \approx 3$ 的 $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ 溶液备用;取步骤1)得到的 Fe_3O_4 前体,加入 $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ 备用液,超声分散约30min,完成预处理,得到 Fe_3O_4 前体分散液;

[0028] 3) 取 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$,超声使其溶解于去离子水。磁力搅拌下将 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 的水溶液逐滴加入到步骤2)得到的 Fe_3O_4 分散液中,再持续搅拌4h,使其充分作用。

[0029] 抽滤并洗涤,40℃真空干燥6~12h。收集样品,得到复合体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$,为棕褐色粉末。

[0030] 本发明同时提供一种 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体,其技术方案为:

[0031] 在所述 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体中,Fe的质量占比为30-45wt%,Mo的质量占比为8-13wt%,S的质量占比为12-18wt%,且以元素计,Mo和S的摩尔比为1:4;

[0032] 和/或,

[0033] 由上述任一项技术方案所述的制备方法制备得到。

[0034] 本发明所述的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体,具有如下的化学组成式:

[0035] $[\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{OH}_2)^+_{(1-2.5)}] (\text{MoS}_4)_{(0.3-0.6)} (\text{CO}_3)_{(0-0.5)} (\text{NO}_3)_{(0-1)} \cdot (0-3)\text{H}_2\text{O}$

[0036] 更为优选地,所述组成式如下:

[0037] $[\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot (\text{OH}_2)^+_{1.90}] (\text{MoS}_4)_{0.49} (\text{CO}_3)_{(0-0.40)} (\text{NO}_3)_{(0.12-0.92)} \cdot 1.88\text{H}_2\text{O}$ 。

[0038] 本发明所提供的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体具有如下优势：

[0039] 1、 Ag^+ 、 Pb^{2+} 最大吸附量分别达546.6、101.6mg/g，与已报道吸附材料相比，具明显优势；

[0040] 2、动力学研究表明， $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 对 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的吸附相当快速且彻底。1min内， Ag^+ 、 Pb^{2+} 几乎被完全去除，浓度降至<1ppb，去除率>99.99%，达饮用水标准，分配系数 K_d 值高达 $10^6 \sim 10^7$ mL/g。30min内， Hg^{2+} 去除率>99.99%， K_d 值 $\sim 10^6$ mL/g，且吸附后 Hg^{2+} 浓度<1ppb，达饮用水标准。

[0041] $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 以其高去除率和高选择性，有望成为新型高效重金属吸附材料，用于废水处理领域。

[0042] 本发明一并提供上述任意一项技术方案所述的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体用于废水处理领域的应用，优选地，所述 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体作为重金属吸附材料。

[0043] 更优选地，所述重金属包括(但不限于)Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Pb、Cd和Hg；进一步优选地，所述重金属包括Ag、Pb和Hg。

[0044] 同时，本发明提供一种重金属吸附剂，其组分包括上述任意一项技术方案所述的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体。

[0045] 当然，实施本发明的任一产品或方法并不一定需要同时达到以上所述的所有优点。

附图说明

[0046] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0047] 图1为实施例2的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体的XRD图谱，其中，(a)为 Fe_3O_4 前体、(b)为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体；图中，横坐标为 $2-\theta$ (°)，纵坐标为强度；

[0048] 图2为实施例2的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体的FT-IR谱，其中，(a)为 Fe_3O_4 前体、(b)为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体；图中，横坐标为波数/ cm^{-1} ，纵坐标为透射率(%)；

[0049] 图3为试验例1中 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的吸附动力学曲线图；图(A)中，横坐标为时间(t)，纵坐标为浓度(ppm)；图(B)中，横坐标为时间(t)，纵坐标为去除率(%)；图(C)中，横坐标为时间(t)，纵坐标为即时吸附量(mg/g)；图(D)中，横坐标为时间(t)，纵坐标为 t/q_t (min • mg/g)。

[0050] 图4为试验例1中 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 对 Ag^+ 、 Pb^{2+} 的吸附等温线图；其中，图4中的(a)和图4中的(b)中，横坐标为浓度(ppm)，纵坐标为即时吸附量(mg/g)；图4中的(a')和图4中的(b')中，横坐标为浓度(ppm)，纵坐标为平衡浓度/即时吸附量(g/L)。

具体实施方式

[0051] 下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于

本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0052] 进一步需要说明的是,本发明的实施例采用的所有原料,除特殊说明以外,对其来源没有特殊的限制,在市场上购得或自制均可。

[0053] 本发明实施例中所采用的实验设备,均为本领域通用的设备,没有特殊的要求,均可在市场上购得。发明人相信,本领域技术人员完全可以通过对本发明技术方案的描述来选择适当的实验设备,本发明在此不对实验设备进行具体限制与说明。

[0054] 实施例1

[0055] 本实施例提供一种 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体及其制备方法,具体如下:

[0056] 用0.1M HNO_3 调节去离子水,得到 $\text{pH} \approx 3$ 的 $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ 溶液备用。

[0057] 称取0.2g Fe_3O_4 前体,加入20mL $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ 备用液,超声分散约30min,得到 Fe_3O_4 前体分散液。

[0058] 称取0.416g $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$,超声使其溶解于8mL去离子水。磁力搅拌下将 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 的水溶液逐滴加入到完成预处理的 Fe_3O_4 前体分散液中,再持续搅拌4h,使其充分作用。

[0059] 抽滤并洗涤,40°C真空干燥8h。收集样品,得到复合体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$,为棕褐色粉末。

[0060] 实施例2

[0061] 本实施例提供一种 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体及其制备方法,相比较实施例1,区别仅在于:

[0062] 其中所述的 Fe_3O_4 前体由如下方法制备得到:

[0063] 采用水热合成法,称取0.404g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.528g抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$),加入40mL去离子水,超声使其溶解,转移至100mL反应釜中。再加入10mL水合肼,混合均匀后于180°C反应8h,冷却至室温,抽滤并洗涤,40°C真空干燥6h。得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体,提供表征信息如下:

[0064] 取约0.03g的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体进行CHN分析,得到C、H、N的百分含量(wt%)。另外,称取0.05g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$,滴加0.1M HNO_3 将其溶解,去离子水定容50mL,ICP测Fe、Mo的浓度,计算wt%,如表1所示。

[0065] 表1、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体的组成分析

样品	化学组成式	wt%, 实验值(理论值)				
		C	H	N	Fe	Mo
[0066] $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$	$[\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{OH}_2)^+_{1.90}](\text{MoS}_4)_{0.49}$	0.83	1.72	0.83	37.23	10.43
	$(\text{CO}_3)_{0.31}(\text{NO}_3)_{0.27} \cdot 1.88\text{H}_2\text{O}$	(0.84)	(1.70)	(0.85)	(37.68)	(10.57)

[0067] 表1为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体的组成分析表。结合CHN及ICP分析,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 的组成式为:

[0068] $[\text{Fe}_3\text{O}_4 - (\text{OH}_2)^+_{1.90}](\text{MoS}_4)_{0.49}(\text{CO}_3)_{0.31}(\text{NO}_3)_{0.27} \cdot 1.88\text{H}_2\text{O}$ 。

[0069] 产物存在少量 CO_3^{2-} 和 NO_3^- ,归因于所用原料(抗坏血酸和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)的残留及副产物。

[0070] 图1为 Fe_3O_4 前体、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体的XRD谱图。其中,(a)为 Fe_3O_4 前体、(b)为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/$

MoS₄复合体;图1中的(a)和图1中的(b)均在30.1°、35.4°、43.1°、53.4°、57.0°和62.6°处出现衍射峰,分别对应Fe₃O₄(PDF#19-0629)的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面的衍射,说明在制备Fe₃O₄/MoS₄过程中,Fe₃O₄前体的结构未受破坏。

[0071] 图2为Fe₃O₄前体、Fe₃O₄/MoS₄复合体的FT-IR谱。其中,(a)为Fe₃O₄前体、(b)为Fe₃O₄/MoS₄复合体,Fe₃O₄前体和Fe₃O₄/MoS₄复合体的FT-IR谱图很相似。3412、1620、1445和588cm⁻¹位置出现几个主要的红外吸收峰,分别对应Fe₃O₄表面O-H官能团的伸缩振动、结合的水分子中H-OH伸缩振动、样品中少量CO₃²⁻的C=O振动吸收及Fe-O的振动吸收。此外,1383cm⁻¹出现NO₃⁻的特征吸收,来源于合成Fe₃O₄所用原料Fe(NO₃)₃·9H₂O的NO₃⁻残留。

[0072] 实施例3

[0073] 本实施例提供一种Fe₃O₄/MoS₄复合体,其化学组成式为:

[0074] [Fe₃O₄-(OH)₂]⁺_{1.90} (MoS₄)_{0.49} (CO₃)_{0.31} (NO₃)_{0.27} · 1.88H₂O。

[0075] 实施例4

[0076] 本实施例提供一种Fe₃O₄/MoS₄复合体及其制备方法,与实施例2的区别在于:

[0077] 所述H₂O/HNO₃溶液的pH值为4.5。

[0078] 经过验证,本实施例所提供的Fe₃O₄/MoS₄复合体在制备过程中,少部分Fe₃O₄会带负电荷,无法结合MoS₄²⁻,导致MoS₄²⁻的引入量有所减少,复合体的产率略微低于实施例2。

[0079] 实施例5

[0080] 本实施例提供一种Fe₃O₄/MoS₄复合体及其制备方法,与实施例2的区别在于:

[0081] 所述H₂O/HNO₃溶液的pH值为1.5。

[0082] 经过验证,本实施例所提供的Fe₃O₄/MoS₄复合体在制备过程中,Fe₃O₄有部分溶解导致Fe₃O₄的产率有一些降低,从而复合体的产率低于实施例2。

[0083] 实施例6

[0084] 本实施例提供一种重金属吸附剂,为实施例2所述的Fe₃O₄/MoS₄复合体。

[0085] 具体吸附方法如下:

[0086] 取0.02g Fe₃O₄/MoS₄,加入到20mL含8种离子(Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Ag⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺)的混合溶液中(各离子的初始浓度约10ppm),机械振荡6h即得。

[0087] 试验例1

[0088] 本试验例提供实施例2所述的Fe₃O₄/MoS₄复合体对重金属的吸附实验。

[0089] 实验方法如下:

[0090] (1) 混合吸附实验

[0091] 取0.02g Fe₃O₄/MoS₄,加入到20mL含8种离子(Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Ag⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺)的混合溶液中(各离子的初始浓度约10ppm),机械振荡6h。此外,将Fe₃O₄前体进行对比实验。

[0092] (2) Cu²⁺、Ag⁺、Pb²⁺、Hg²⁺的单吸实验

[0093] 取4份0.02g Fe₃O₄/MoS₄,分别加入到20mL含Cu²⁺、Ag⁺、Pb²⁺、Hg²⁺的硝酸盐溶液中,机械振荡6h。

[0094] (3) Ag⁺、Pb²⁺、Hg²⁺的选择性吸附实验

[0095] 配制Ag⁺/Pb²⁺/Hg²⁺的混合液,各离子初始浓度约20ppm,称0.005和0.01g Fe₃O₄/MoS₄,分别加入到20mL Ag⁺/Pb²⁺/Hg²⁺的混合液中,机械振荡24h。

[0096] (4) Ag^+ 、 Pb^{2+} 的最大吸附量实验

[0097] 配制浓度50~1500ppm的 Ag^+ 溶液,及系列50~1000ppm含 Pb^{2+} 溶液。称0.02g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$,加入到20mL以上溶液中,直至达吸附平衡。

[0098] (5) Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的吸附动力学

[0099] 取0.04g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$,分别加入到40mL Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 各自的溶液中(离子初始浓度约10ppm),吸附1min、5min、10min、30min、1h、3h、6h后取上清液,测ICP。

[0100] 实验结果如下:

[0101] (1) 混合吸附实验,见表2、表3:

[0102] 表2、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 对金属离子的混合吸附结果a

	C_0 (ppm)	C_f (ppm)	Removal %	K_d (mL/g)	
	Co^{2+}	10.4	10.2	1.9	19.6
	Ni^{2+}	11.0	10.7	2.7	28.0
	Cu^{2+}	16.0	14.2	11.3	1.3×10^2
	Zn^{2+}	9.94	9.8	1.4	14.3
[0103]	Ag^+	16.0	<0.001	>99.99	$>1.6 \times 10^7$
	Pb^{2+}	11.5	8.2	28.7	4.0×10^2
	Cd^{2+}	10.6	10.3	2.8	29.1
	Hg^{2+}	9.11	<0.001	>99.99	$>9.1 \times 10^6$

^a $m = 0.02 \text{ g}$, $V = 20 \text{ mL}$, $V/m = 1000 \text{ mL/g}$; 吸附时间: 6 h. pH 值: 2.39 → 2.47

[0104] 表2为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 对金属离子的混合吸附结果(pH=2.39)。

[0105] 该混合体系中, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 对 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 基本不吸附,对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附能力也较差,去除率分别为11.3%、28.7%。对 Ag^+ 、 Hg^{2+} 表现出很好的去除能力,吸附后浓度均降至<1ppb,去除率>99.99%, Ag^+ 的吸附 K_d 值 $\sim 10^7 \text{ mL/g}$, Hg^{2+} 的 $K_d > 9.1 \times 10^6 \text{ mL/g}$ 。说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 对 Ag^+ 、 Hg^{2+} 有着优良的选择吸附性能。

[0106] 此外,进行了 Fe_3O_4 前体混合吸附金属离子的对比实验,其结果见表3:

[0107] 表3、 Fe_3O_4 对金属离子的混合吸附结果a

离子	C_0 (ppm)	C_f (ppm)	Removal %	K_d (mL/g)
Co^{2+}	10.4	10.3	1.0	9.7
Ni^{2+}	11.0	10.8	1.8	18.5
Cu^{2+}	16.0	15.7	1.9	19.1
Zn^{2+}	9.94	9.9	0.4	4.0
Ag^+	16.0	13.5	15.6	1.8×10^2
Pb^{2+}	11.5	10.6	7.8	84.9
Cd^{2+}	10.6	10.5	0.9	9.5
Hg^{2+}	9.11	10.9	/	/

^a $m = 0.02$ g, $V = 20$ mL, $V/m = 1000$ mL/g; 吸附时间: 6 h. pH 值: 2.39 \rightarrow 2.47

[0109] 数据表明, Fe_3O_4 前体对以上金属离子的吸附性能很差, 基本不吸附, 相较而言, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 复合体在吸附重金属离子尤其是 Ag^+ 、 Hg^{2+} 时, 其吸附性能有明显的优越性, 推测起到吸附作用的主要有效成分为 MoS_4^{2-} 。

[0110] (2) Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的单吸实验, 见表4:

[0111] 表4、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 对 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的单吸附结果^a

	Cu^{2+b}	Ag^{+c}	Pb^{2+d}	Hg^{2+e}
C_0 (ppm)	10.0	10.2	22.3	5.8
C_f (ppm)	4.09	<0.001	0.004	<0.001
Removal %	59.1	>99.99	99.98	>99.98
K_d (mL/g)	1.44×10^3	$>1.0 \times 10^7$	5.57×10^6	$>5.8 \times 10^6$
q_e (mg/g)	5.9	10.2	22.3	5.8

^a $m = 0.02$ g, $V = 20$ mL, $V/m = 1000$ mL/g; 吸附时间: 6 h.

pH 值: ^b5.00 \rightarrow 4.27, ^c5.30 \rightarrow 5.15, ^d4.80 \rightarrow 4.45, ^e2.48 \rightarrow 2.48.

[0113] 表4为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 对 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的单吸附结果。

[0114] 结果显示, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 对 Cu^{2+} 去除率较低, 仅 59.1%; 对 Ag^+ 、 Hg^{2+} 去除能力较强, 吸附后浓度均降至 <1ppb, 去除率分别 >99.99, >99.98%, Ag^+ 的 K_d 值 $\sim 10^7$ mL/g, Hg^{2+} 的 K_d 值 $\sim 10^6$ mL/g, 以上结果与混吸体系中(表1) Ag^+ 、 Hg^{2+} 的吸附数据一致。较混合体系 (pH=2.39) 而言, Pb^{2+} 的单吸附 (pH=4.8) 能力有明显提升, 去除率高达 99.98%, K_d 值高达 5.57×10^6 mL/g。推测该复合体对 Pb^{2+} 吸附性能受 pH 环境影响较大。

[0115] (3) Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的选择性吸附实验, 见表5:

[0116] 表5、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_4$ 对 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的选择性吸附结果^a

吸附剂用量		0.005 g ^b			0.01 g ^c		
混合离子	Ag ⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	
C ₀ (ppm)	21.4	23.1	17.7	21.4	23.1	17.7	
C _f (ppm)	1.94	12.9	0.03	0.19	11.5	0.01	
[0117] K _d (mL/g)	1.0×10 ⁴	7.9×10 ²	5.9×10 ⁵	1.1×10 ⁵	1.0×10 ³	1.8×10 ⁶	
Removal (%)	90.9	44.1	99.8	99.1	50.2	99.9	
pH	2.20→2.22			2.20→2.16			

^a20 mL 混合溶液, Ag⁺、Pb²⁺、Hg²⁺的初始浓度为~20 ppm
^bV/m = 4000 mL/g; ^cV/m = 2000 mL/g

[0118] 表5为Fe₃O₄/MoS₄对Ag⁺、Pb²⁺、Hg²⁺的选择性吸附结果。

[0119] 为探究在不饱和吸附时对特定离子的高选择性,将吸附剂用量减少至0.005g和0.01g。

[0120] 用分离因子(SF_{A/B})来衡量一种吸附剂对不同离子的选择性或分离能力, SF_{A/B} = K_d^A/K_d^B。

[0121] 当用0.01g Fe₃O₄/MoS₄时,Ag⁺、Hg²⁺、Pb²⁺去除率分别为99.1%、99.9%、50.2%,即Ag⁺、Hg²⁺去除力明显优于Pb²⁺,SF_{Hg/Ag}、SF_{Ag/Pb}、SF_{Hg/Pb}分别为16.4(= (1.8×10⁶)/(1.1×10⁵)),110(= (1.1×10⁵)/(1.0×10³)),1800(= (1.8×10⁶)/(1.0×10³)),对Ag⁺、Hg²⁺的选择性高于Pb²⁺;当Fe₃O₄/MoS₄用量降低到0.005g时,Ag⁺、Hg²⁺、Pb²⁺的去除率分别为90.9%、99.8%、44.1%,此时SF_{Hg/Ag}、SF_{Ag/Pb}、SF_{Hg/Pb}分别为59(= (5.9×10⁵)/(1.0×10⁴)),12.6(= (1.0×10⁴)/(7.9×10²)),746.8(= (5.9×10⁵)/(7.9×10²)),呈现明显的选择性顺序:Hg²⁺>Ag⁺>Pb²⁺。

[0122] 一般的硫化物材料对Ag⁺的选择性会稍高于Hg²⁺,而此Fe₃O₄/MoS₄对Hg²⁺的选择性高于Ag⁺,是本发明所提供的Fe₃O₄/MoS₄与其他现有材料相比所具有的特色和优势。

[0123] (4) Ag⁺、Pb²⁺的最大吸附量实验,见表6,表7:

[0124] 表6、Fe₃O₄/MoS₄对Ag⁺的最大吸附量测定^a

	C_0 (ppm)	C_f (ppm)	Removal (%)	q_m (mg/g)	K_d (mL/g)
	52.4 ^b	<0.001	>99.99	52.4	$>5.24 \times 10^7$
	103 ^c	<0.001	>99.99	102.7	$>1.03 \times 10^8$
	318 ^d	0.01	99.99	317.7	2.96×10^7
	535 ^e	151	71.83	384.1	2.55×10^3
[0125]	884 ^f	438	50.44	445.7	1.02×10^3
	1109 ^g	693	37.48	415.4	5.99×10^2
	1551 ^h	1004	35.25	546.6	2.01×10^3

^a $m = 0.02$ g, $V = 20$ mL, $V/m = 1000$ mL/g; 吸附时间: 24 h.

pH 值: ^b5.02→3.91, ^c5.14→3.35, ^d4.62→2.74, ^e5.97→2.95, ^f5.64→2.81, ^g5.65→2.79,

^h5.09→2.47.

[0126] 表6为 Fe_3O_4/MoS_4 对 Ag^+ 的变浓度吸附结果。

[0127] Ag^+ 初始浓度从~50ppm增至~1500ppm, Fe_3O_4/MoS_4 对 Ag^+ 吸附量(q_m)逐渐增至546.6mg/g, 即 q_m^{Ag} 实验值为546.6mg/g。其中, 当初始浓度为52.4、103ppm时, 吸附后浓度均降至<1ppb, 去除率>99.99%, 甚至当 Ag^+ 浓度高达318ppm时, 去除率仍高达99.99%。以上结果证实, Fe_3O_4/MoS_4 对 Ag^+ 具有高吸附量。吸附后溶液pH值有所降低, 推测吸附 Ag^+ 过程伴随质子(H^+)的脱落。

[0128] 表7、 Fe_3O_4/MoS_4 对 Pb^{2+} 的最大吸附量^a

	C_0 (ppm)	C_f (ppm)	Removal (%)	q_m (mg/g)	K_d (mL/g)
	52.7 ^b	<0.001	99.99	52.7	$>5.3 \times 10^7$
	100 ^c	14.6	85.39	85.3	5.8×10^3
	187 ^d	89.1	52.24	97.4	1.1×10^3
[0129]	617 ^e	522	15.46	95.5	1.8×10^2
	1064 ^f	962	9.56	101.6	1.1×10^2

^a $m = 0.02$ g, $V = 20$ mL, $V/m = 1000$ mL/g; 吸附时间: 24 h.

pH 值: ^b5.45→5.08, ^c5.20→4.82, ^d5.11→4.39, ^e4.96→4.46, ^f4.92→4.61.

[0130] 表7为 Fe_3O_4/MoS_4 对 Pb^{2+} 最大吸附量结果。

[0131] Pb^{2+} 初始浓度从~50ppm增至~1000ppm, Fe_3O_4/MoS_4 对 Pb^{2+} 吸附量(q_m)逐渐增至101.6mg/g, 即 q_m^{Pb} 的实验值为101.6mg/g。

[0132] (5) Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的吸附动力学, 见表8、表9:

[0133] 表8、 Fe_3O_4/MoS_4 吸附 Ag^+ 的动力学结果^{a, b}

	C_0 (ppm)	时间(min)	C_f (ppm)	Removal(%)	K_d (mL/g)	q_t (mg/g)
[0134]	10.2	1	<0.001	>99.99	$>1.0 \times 10^7$	10.199
		5	<0.001	>99.99	$>1.0 \times 10^7$	10.199
		10	<0.001	>99.99	$>1.0 \times 10^7$	10.199
		30	<0.001	>99.99	$>1.0 \times 10^7$	10.199
		60	<0.001	>99.99	$>1.0 \times 10^7$	10.199
		180	<0.001	>99.99	$>1.0 \times 10^7$	10.199
		360	<0.001	>99.99	$>1.0 \times 10^7$	10.199

^a $m = 0.04$ g, $V = 40$ mL, $V/m = 1000$ mL/g; pH 值: ^b5.30→5.15.

[0135] 表8为 Fe_3O_4/MoS_4 吸附 Ag^+ 的动力学结果。

[0136] Ag^+ 初始浓度10ppm,仅吸附1min, Ag^+ 浓度迅速降至<1ppb,去除率>99.99%,此时 K_d 值高达 $\sim 10^7$ mL/g。且吸附6h后,浓度稳定在<1ppb,基本完全吸附。该结果证实, Fe_3O_4/MoS_4 吸附 Ag^+ 的过程快速且高效,较很多优良吸附剂而言,该动力学数据具有明显的优势。

[0137] 表9、 Fe_3O_4/MoS_4 吸附 Pb^{2+} 的动力学结果^{a,b}

	C_0 (ppm)	时间 (min)	C_f (ppm)	Removal(%)	K_d (mL/g)	q_t (mg/g)
[0138]	8.40	1	<0.001	>99.99	$>8.4 \times 10^6$	8.399
		5	<0.001	>99.99	$>8.4 \times 10^6$	8.399
		10	<0.001	>99.99	$>8.4 \times 10^6$	8.399
		30	<0.001	>99.99	$>8.4 \times 10^6$	8.399
		60	<0.001	>99.99	$>8.4 \times 10^6$	8.399
		180	<0.001	>99.99	$>8.4 \times 10^6$	8.399
		360	<0.001	>99.99	$>8.4 \times 10^6$	8.399

^a $m = 0.04$ g, $V = 40$ mL, $V/m = 1000$ mL/g; pH 值: ^b4.86→4.31.

[0139] 表9为 Fe_3O_4/MoS_4 吸附 Pb^{2+} 的动力学结果。

[0140] Pb^{2+} 初始浓度约8.40ppm,1min内,即可基本完全去除溶液中 Pb^{2+} ,浓度降至<1ppb,达饮用水标准,此时去除率>99.99%, K_d 值 $\sim 10^6$ mL/g。持续吸附6h后,仍维持以上吸附结果,表明 Fe_3O_4/MoS_4 对 Pb^{2+} 吸附也快速且彻底,其动力学吸附性能明显优于很多已报道的吸附剂材料。

[0141] 表10、 Fe_3O_4/MoS_4 吸附 Hg^{2+} 的动力学^{a,b}

	C_0 (ppm)	时间(min)	C_f (ppm)	Removal(%)	K_d (mL/g)	q_t (mg/g)
		1	0.11	98.74	7.9×10^4	8.63
		5	0.007	99.92	1.3×10^6	8.733
		10	0.004	99.95	2.2×10^6	8.736
[0142]	8.74	30	<0.001	>99.99	$>8.7 \times 10^6$	8.739
		60	<0.001	>99.99	$>8.7 \times 10^6$	8.739
		180	<0.001	>99.99	$>8.7 \times 10^6$	8.739
		360	<0.001	>99.99	$>8.7 \times 10^6$	8.739

^a $m = 0.04$ g, $V = 40$ mL, $V/m = 1000$ mL/g; pH 值: ^b3.24→3.88.

[0143] 表10为 Fe_3O_4/MoS_4 吸附 Hg^{2+} 动力学结果。

[0144] Hg^{2+} 初始浓度约为8.74ppm,仅吸附5min,对 Hg^{2+} 的去除率即达99.92%,浓度降至ppb级。吸附30min后, Hg^{2+} 被基本完全吸附,去除率>99.99%, K_d 值 $\sim 10^6$ mL/g,且吸附后 Hg^{2+} 浓度<1ppb,达到了饮用水标准。

[0145] 图3是 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的吸附动力学曲线,图3D的相关拟合参数见表11。图3中,(A)离子浓度随吸附时间的变化曲线;(B)去除率随吸附时间的变化;(C)即时吸附量与吸附时间的对应关系;(D) t/q_t 与时间t的线性关系。

[0146] 通常,采用动力学拟一级模型(pseudo-second-order)和动力学拟二级模型(pseudo-second-order)研究吸附速率及吸附机理。其表达式如下:

[0147] 拟一级模型:

[0148] $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ 式(1)

[0149] 拟二级模型:

[0150] $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ 式(2)

[0151] 表11、 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的拟二级动力学模型的拟合参数

	离子	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
	Ag^+	10.199	9.6×10^{13}	10.198	1
[0152]	Pb^{2+}	8.399	4.0×10^{12}	8.399	1
	Hg^{2+}	8.739	32.65	8.740	1

[0153] 由表11可见, Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的理论平衡吸附量($q_{e,cal}$)和实验值($q_{e,exp}$)极吻合,且拟合系数 $R^2=1$,说明该条件下 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的吸附过程符合拟二级动力学模型,属于化学吸附。此外, Ag^+ 平衡速率常数(k_2)高达 9.6×10^{13} , Pb^{2+} 的 k_2 值高达 4.0×10^{12} , Hg^{2+} 的 k_2 值为32.65,大致可将这三种离子的吸附快慢顺序定为: $Ag^+ > Pb^{2+} > Hg^{2+}$ 。

[0154] 同时,提供 Fe_3O_4/MoS_4 对 Ag^+ 、 Pb^{2+} 的吸附等温线拟合结果:

[0155] Langmuir等温线模型为:

[0156]
$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad \text{式 (3)}$$

[0157] 或
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad \text{式 (4)}$$

[0158] 其中,各参数及物理意义如下:

	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)
[0159]	离子的平衡吸附量	吸附平衡浓度	理论最大吸附量	吸附平衡常数

[0160] 图4的(a)、(b)为 Ag^+ 、 Pb^{2+} 的Langmuir吸附等温线,其中,(a)为 Ag^+ 、(b)为 Pb^{2+} ;图4中的(a')、(b')为 Ag^+ 、 Pb^{2+} 的Langmuir等温吸附的线性关系图,其中,(a')为 Ag^+ 、(b')为 Pb^{2+} 。

[0161] 从图4中的a,a'可看出, Ag^+ 吸附数据与Langmuir吸附模型拟合度较高,相关性系数(R^2)为0.965, q_m (Ag)拟合值546.6mg/g,与实验值一致;图b,b'中, Pb^{2+} 吸附数据与Langmuir吸附模型的拟合系数(R^2)高达0.999, q_m (Pb)拟合值78.2mg/g,略低于实验值(101.6mg/g)。

[0162] 虽然,上文中已经用一般性说明、具体实施方式及试验,对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的

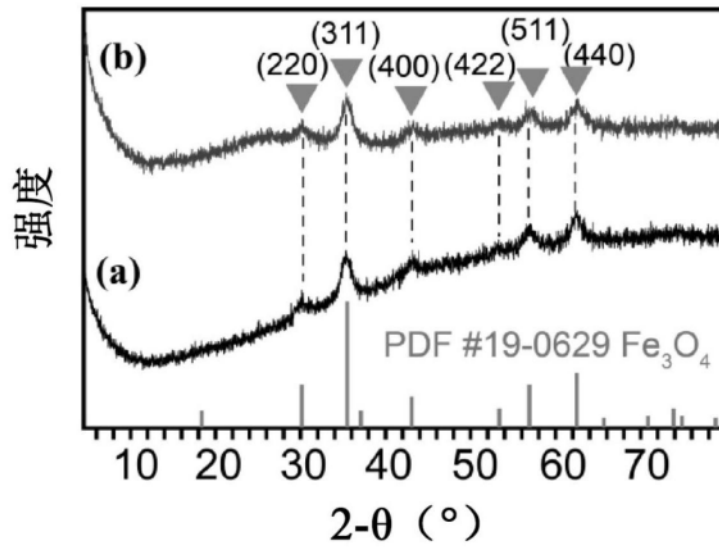


图1

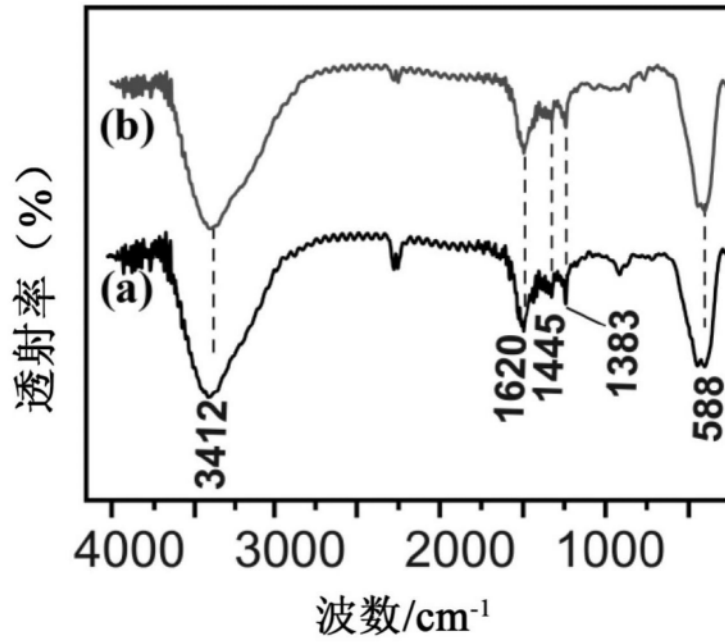


图2

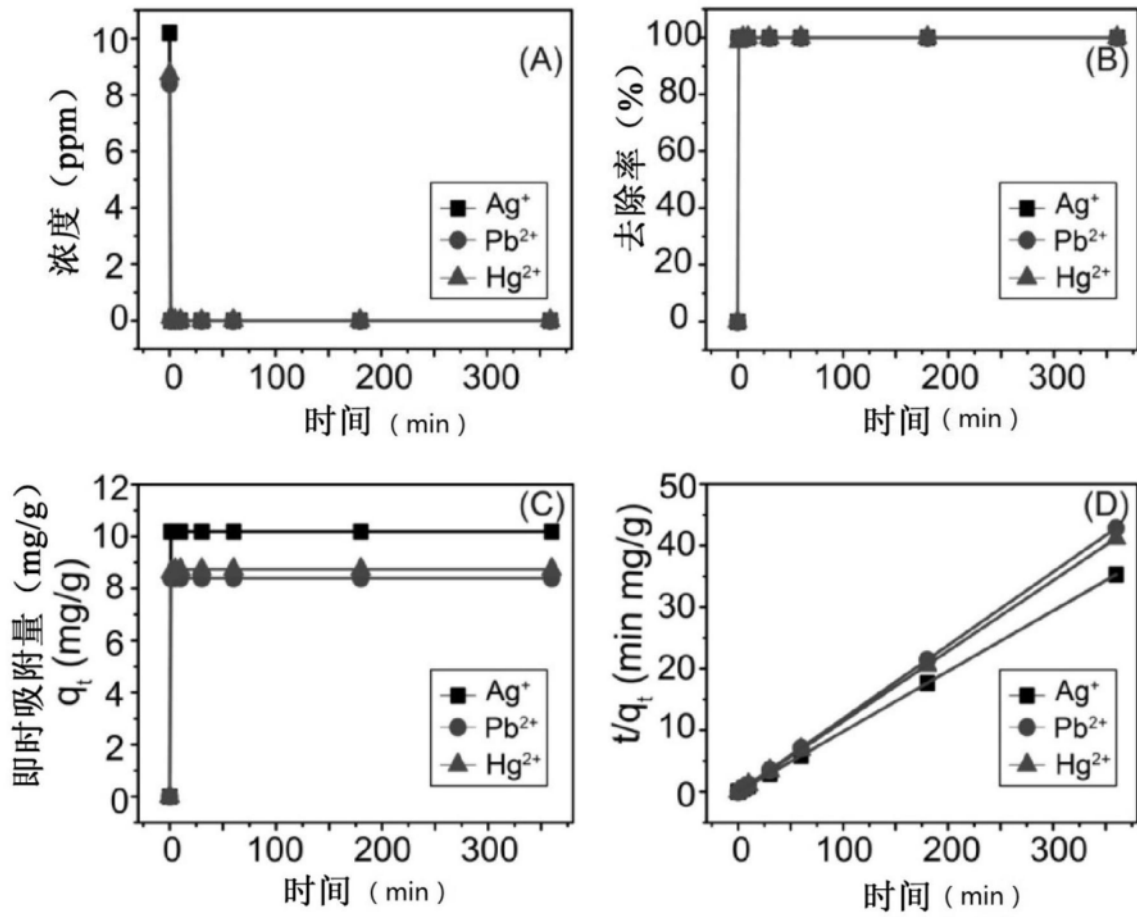


图3

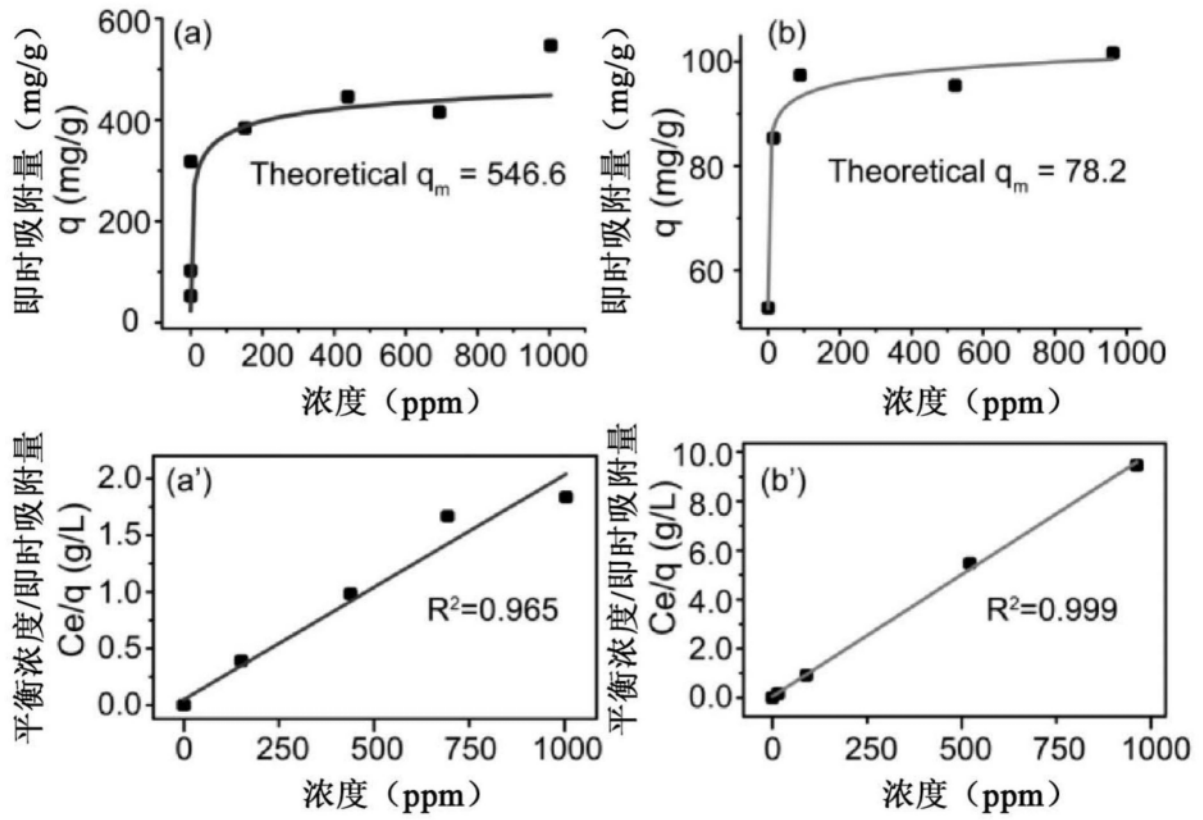


图4