

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104148023 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 19

(21) 申请号 201410410389. 7

(22) 申请日 2014. 08. 19

(71) 申请人 淮海工学院

地址 222005 江苏省连云港市苍梧路 59 号

(72) 发明人 伏广龙 祝春水

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 杨海军

(51) Int. Cl.

B01J 20/22(2006. 01)

B01J 20/28(2006. 01)

B01J 20/30(2006. 01)

B01J 20/34(2006. 01)

C02F 1/28(2006. 01)

C02F 1/62(2006. 01)

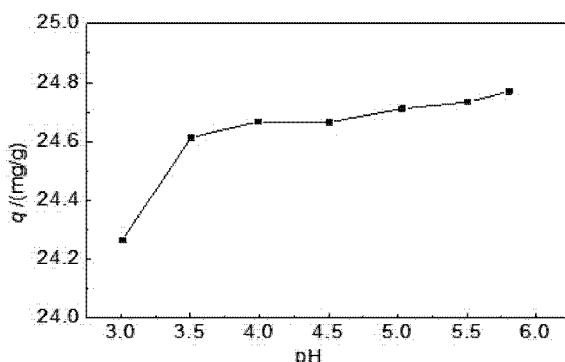
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种重金属铅离子的高效吸附剂及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种重金属铅离子的高效吸附剂及其制备方法，该吸附剂为复合磁性纳米材料 TiP-NaCMC-Fe₃O₄。本发明通过大量实验筛选出重金属铅离子吸附剂的最佳制备方法，大量试验验证表明，本发明提供的重金属铅离子吸附剂经济、环保，对铅离子具有很好的吸附和清除功能，去除率可达 88% 以上，并且可以解吸和再生，可以广泛应用于高浓度废水中的铅离子吸附处理，可克服现有技术中成本高，吸附去除效率低等诸多不足，具有重要的社会效益和经济效益。



1. 一种重金属铅离子的高效吸附剂, 其特征在于, 吸附剂为复合磁性纳米材料 TiP-NaCMC-Fe₃O₄。

2. 权利要求 1 所述的重金属铅离子的高效吸附剂的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 取 NaCMC 溶液, 在搅拌作用下, 加入 FeCl₂ · H₂O 溶液, 搅拌后, 加入 NaOH 至 pH 为 11, 静置沉淀, 用去离子水反复冲洗沉淀物, 离心, 至 pH 为中性, 最后用乙醇清洗, 然后在 80~100℃ 真空干燥 6~10 h, 取出研磨得到 NaCMC-Fe₃O₄;

(2) 取无水乙醇放入干燥的小烧杯中, 滴加 6~12mL 钛酸正丁酯, 然后加入 0.5~1g 步骤(1)制备得到的 NaCMC-Fe₃O₄, 超声振荡 20~40min, 滴加 1.5~3mL H₃PO₄, 搅拌 10~24 h, 离心至 pH 为中性, 在 80~100℃ 真空干燥 6~10 h, 取出研磨, 过 170~200 目标准筛, 制备得到复合磁性纳米材料 TiP-NaCMC-Fe₃O₄。

3. 根据权利要求 2 所述的重金属铅离子的高效吸附剂的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 取 300~600mL 0.12% 的 NaCMC 溶液, 在搅拌作用下, 加入 200~400 mL 1mol/L FeCl₂ · H₂O 溶液, 搅拌 30~40min, 加 2 mol/L NaOH 至 pH 为 11, 静置沉淀, 用去离子水反复冲洗沉淀物, 离心, 至 pH 为中性, 最后用乙醇清洗, 在 80℃ 真空干燥 6 h, 取出研磨得到 NaCMC-Fe₃O₄。

4. 根据权利要求 2 所述的重金属铅离子的高效吸附剂的制备方法, 其特征在于, 步骤(2)中, 取 35mL 无水乙醇放入干燥的小烧杯中, 滴加 6 mL 钛酸正丁酯, 然后加入 0.5g 步骤(1)制备得到的 NaCMC-Fe₃O₄, 超声振荡 20 min, 滴加 1.5 mL H₃PO₄, 搅拌 10 h, 离心至 pH 为中性, 在 80℃ 真空干燥 6 h, 取出研磨, 过 170 目标准筛, 制备得到复合磁性纳米材料 TiP-NaCMC-Fe₃O₄。

5. 根据权利要求 2 所述的重金属铅离子的高效吸附剂的制备方法, 其特征在于, 步骤(2)制备得到的复合磁性纳米材料 TiP-NaCMC-Fe₃O₄ 的比表面积为 81.71 m²/g。

6. 一种用权利要求 1 所述的重金属铅离子的高效吸附剂吸附处理金属铅离子方法, 其特征在于, 处理的条件为: 反应时间为 60~120 分钟, 反应温度为 35℃, pH 为 5, 吸附剂投加量为 0.002 g/mL 至 1 g/mL。

7. 一种解吸再生重金属铅离子吸附剂的方法, 其特征在于, 用浓度为 0.7 mol/L 的盐酸浸泡重金属铅离子吸附剂 60~120 min。

8. 权利要求 1 所述的重金属铅离子的高效吸附剂在处理含重金属铅离子废水中的应用。

一种重金属铅离子的高效吸附剂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种重金属处理剂,具体涉及一种重金属铅离子的高效吸附剂及其制备方法,属于环保新材料领域。

背景技术

[0002] 随着工业的快速发展,环境也遭到了一定程度的污染,铅污染是环境重金属污染的主要元素之一,目前废污水体中 Pb^{2+} 的污染治理方法主要有物化方法、生物方法等,其中物化方法中的吸附法,具有吸附效率高,速度快,适应性强,并且容易操作等优点,但是现有的物化方法去除效果不佳,并且现有的吸附剂再生能力较差,成本较高,难推广等缺陷。

[0003] 因此,很有必要在现有技术的基础上,研究开发一种经济、高效、环保的重金属铅离子的高效吸附剂。

发明内容

[0004] 发明目的:本发明的目的是为了解决现有技术的不足,提供一种原料易得,可再生,成本低,易推广应用,高效、经济、环保的重金属铅离子的高效吸附剂,本发明另一个目的是提供重金属铅离子吸附剂的制备方法和其应用。

[0005] 技术方案:为了实现本发明的目的,本发明采用的技术方案为:

[0006] 一种重金属铅离子的高效吸附剂,该吸附剂为复合磁性纳米材料 $TiP-NaCMC-Fe_3O_4$ 。为羧甲基纤维素钠-四氧化三铁 ($NaCMC-Fe_3O_4$) 负载磷酸氢钛 (TiP) 的吸附剂。

[0007] 本发明所述的重金属铅离子的高效吸附剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0008] (1) 取 $NaCMC$ 溶液,在搅拌作用下,加入 $FeCl_2 \cdot H_2O$ 溶液,搅拌后,加入 $NaOH$ 至 pH 为 11,静置沉淀,用去离子水反复冲洗沉淀物,离心,至 pH 为中性,最后用乙醇清洗,然后在 80 ~ 100°C 真空干燥 6 ~ 10h,取出研磨得到 $NaCMC-Fe_3O_4$;

[0009] (2) 取无水乙醇放入干燥的小烧杯中,滴加 6 ~ 12mL 钛酸正丁酯,然后加入 0.5 ~ 1g 步骤(1) 制备得到的 $NaCMC-Fe_3O_4$,超声振荡 20 ~ 40min,滴加 1.5 ~ 3mL H_3PO_4 ,搅拌 10 ~ 24h,离心至 pH 为中性,在 80 ~ 100°C 真空干燥 6 ~ 10h,取出研磨,过 170 ~ 200 目标准筛,制备得到复合磁性纳米材料 $TiP-NaCMC-Fe_3O_4$ 。

[0010] 作为优选方案,以上所述的重金属铅离子的高效吸附剂的制备方法,步骤(1)中,取 300 ~ 600mL 0.12% 的 $NaCMC$ 溶液,在搅拌作用下,加入 200 ~ 400mL 1mol/L $FeCl_2 \cdot H_2O$ 溶液,搅拌 30 ~ 40min,加 2mol/L $NaOH$ 至 pH 为 11,静置沉淀,用去离子水反复冲洗沉淀物,离心,至 pH 为中性,最后用乙醇清洗,在 80°C 真空干燥 6h,取出研磨得到 $NaCMC-Fe_3O_4$ 。

[0011] 作为优选方案,以上所述的重金属铅离子的高效吸附剂的制备方法,步骤(2)中,取 35mL 无水乙醇放入干燥的小烧杯中,滴加 6mL 钛酸正丁酯,然后加入 0.5g 步骤(1) 制备得到的 $NaCMC-Fe_3O_4$,超声振荡 20min,滴加 1.5mL H_3PO_4 ,搅拌 10h,离心至 pH 为中性,在 80°C 真空干燥 6h,取出研磨,过 170 目标准筛,制备得到复合磁性纳米材料 $TiP-NaCMC-Fe_3O_4$ 。

[0012] 本发明所述的重金属铅离子的高效吸附剂的制备方法,步骤(2)制备得到的复合磁性纳米材料 TiP-NaCMC-Fe₃O₄ 的比表面积为 81.71m²/g。

[0013] 本发明所述的重金属铅离子的高效吸附剂吸附处理金属铅离子方法,处理的条件为:反应时间为 60 ~ 120 分钟,反应温度为 35℃, pH 为 5,吸附剂投加量为 0.002g/mL 至 1g/mL。

[0014] 本发明提供的解吸再生重金属铅离子吸附剂的方法为;在 25℃下,用浓度为 0.7mol/L 的盐酸浸泡重金属铅离子吸附剂 60 ~ 120min。

[0015] 本发明所述的重金属铅离子的高效吸附剂在处理含重金属铅离子废水中的应用。

[0016] 一、工艺筛选实验:

[0017] 1、pH 对 TiP-NaCMC-Fe₃O₄ 吸附 Pb²⁺ 的影响

[0018] 取 50mL50mg/L 铅标准使用液,在恒温水浴 25℃ 条件下,调至不同的 pH,加入 0.1gTiP-NaCMC-Fe₃O₄,振荡 120min 后过滤,测滤液中 Pb²⁺ 的浓度,考察 pH 值对 TiP-NaCMC-Fe₃O₄ 吸附 Pb²⁺ 的影响,结果如图 1 所示。结果表明 Pb²⁺ 的吸附量先随着 pH 增大而逐渐增大,当 pH 达到 5.0 时吸附量趋于稳定,考虑到 pH 大于 6 时,溶液中的铅离子形成难溶性沉淀,所以确定最佳 pH 为 5.0。

[0019] 2、反应温度与反应时间筛选实验

[0020] 取 50mg/L pH 为 5.00±0.02 的铅溶液,加入 0.1g 本发明制备得到的 TiP-NaCMC-Fe₃O₄ 吸附剂,分别在 15℃,25℃,35℃ 条件下,振荡不同时间后过滤,稀释,测 Pb²⁺ 浓度,考察在不同的反应温度与时间对吸附效果的影响,结果如图 2。由图 2 可以看出:(1)随着温度的升高,Pb²⁺ 的吸附量不断地增大表明该吸附过程是吸热反应,在一定的温度范围内,温度的升高有利于吸附反应的进行。(2)随着的吸附时间越长吸附量越大,当到达一定时间(120min)后逐渐趋于平衡,取吸附最佳时间为 120min。

[0021] 3、浓度筛选实验

[0022] 取不同浓度的 TiP-NaCMC-Fe₃O₄ 吸附剂,处理 50mg/L 的 Pb²⁺ 溶液,pH 调至 5.00±0.01,在 35℃全温振荡器中振荡 120min 后,考察不同浓度吸附剂 TiP-NaCMC-Fe₃O₄ 对 Pb²⁺ 平衡吸附量,结果表明,当吸附剂 TiP-NaCMC-Fe₃O₄ 的浓度为 0.002 ~ 1g/mL 时,对 Pb²⁺ 吸附量最佳。

[0023] 4、解吸再生实验

[0024] 取 100mL 浓度为 800mg/L 的 Pb²⁺ 溶液,调 pH 为 5.00,加入 0.3g TiP-NaCMC-Fe₃O₄,在 25℃的全温振荡器中振荡 120min 后,测定剩余 Pb²⁺ 浓度,计算吸附量。

[0025] 取吸附有 Pb²⁺ 的 TiP-NaCMC-Fe₃O₄ 滤渣 0.1g,分别在氢离子浓度为 0.5mol/L 的盐酸,硝酸,硫酸,磷酸,醋酸和 0.5mol/L 的氨水中,振荡 120min 后过滤,稀释,测定解吸液中 Pb²⁺ 的浓度,确定最优解吸溶液,结果表明,吸附有 Pb²⁺ 的 TiP-NaCMC-Fe₃O₄ 在 HCl 中解吸率最高,硝酸其次,氨水中最低,因此选择解吸的酸为 HCl。

[0026] 本发明再筛选不同浓度 HCl 对解吸率影响,结果表明随着 HCl 浓度的增加,解吸率先增加较大,到 0.7mol/L 后逐渐趋于平缓,因此选择 HCl 溶液浓度为 0.7mol/L 为最佳解吸浓度。

[0027] 5、离子强度对吸附的影响实验

[0028] 取 50mg/L 铅标准溶液加入不同浓度的 NaCl,调节 pH 至 5.00±0.02,取 50mL 混合

溶液加入 0.1g 本发明吸附剂, 25℃下振荡 120min 后过滤, 测定溶液中 Pb^{2+} 的浓度, 考察离子强度对吸附过程的影响, 结果随着 NaCl 摩尔浓度的增加, 吸附量有减小趋势, 当 NaCl 浓度达到 0.7mol/L 时, 吸附量为 14.69mg/g, 表明, 本发明提供的 TiP-NaCMC- Fe_3O_4 吸附剂在高离子强度溶液中对铅离子的吸附量仍然可观, 说明 TiP-NaCMC- Fe_3O_4 吸附剂吸附去除废水中的铅离子是可行的。

[0029] 有益效果: 本发明提供的重金属铅离子的高效吸附剂和现有技术相比具有以下优点:

[0030] 1、本发明通过大量试验筛选出 TiP-NaCMC- Fe_3O_4 吸附剂, 实验表明具有很好的吸附高浓度废水中的铅离子的作用, 对水源污染具有很好的治理作用。

[0031] 2、本发明提供的 TiP-NaCMC- Fe_3O_4 吸附剂的制备工艺, 通过大量试验筛选出最佳的工艺参数, 可以高效的制备得到具有很好吸附铅离子性能的 TiP-NaCMC- Fe_3O_4 吸附剂。

[0032] 3、本发明通过大量实验筛选不同 pH 值, 不同温度, 吸附时间, 吸附剂用量等吸附条件, 筛选出吸附铅离子的最佳条件, 验证表明, 本发明提供的吸附剂经济、环保, 对高浓度废水中的铅离子的去除率可达 85% 以上, 可以广泛应用于铅离子工业废水的处理, 可克服现有技术中成本高, 吸附去除效率低, 吸附剂不能再生等诸多不足, 具有重要的社会效应。

附图说明

[0033] 图 1 为不同 pH 值对吸附效果的影响情况的曲线图。

[0034] 图 2 为不同的反应温度下时间对吸附效果影响的曲线图。

具体实施方式

[0035] 下面结合具体实施例, 进一步阐明本发明, 应理解这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围, 在阅读了本发明之后, 本领域技术人员对本发明的各种等价形式的修改均落于本申请所附权利要求所限定的范围。

[0036] 实施例 1

[0037] 1、一种重金属铅离子的高效吸附剂, 该吸附剂为复合磁性纳米材料 TiP-NaCMC- Fe_3O_4 。为羧甲基纤维素钠 - 四氧化三铁 ($NaCMC-Fe_3O_4$) 负载磷酸氢钛 (TiP) 的吸附剂。

[0038] 2、重金属铅离子的高效吸附剂的制备方法, 其包括以下步骤:

[0039] (1) 取 300mL 0.12% 的 NaCMC 溶液, 在搅拌作用下, 加入 200mL 1mol/L $FeCl_2 \cdot H_2O$ 溶液, 搅拌 30min, 加 2mol/L NaOH 至 pH 为 11, 静置沉淀, 用去离子水反复冲洗沉淀物, 离心, 至 pH 为中性, 最后用乙醇清洗, 在 80℃ 真空干燥 6h, 取出研磨得到 $NaCMC-Fe_3O_4$ 。

[0040] (2) 取 35mL 无水乙醇放入干燥的小烧杯中, 滴加 6mL 钛酸正丁酯, 然后加入 0.5g 步骤 (1) 制备得到的 $NaCMC-Fe_3O_4$, 超声振荡 20min, 滴加 1.5mL H_3PO_4 , 搅拌 10h, 离心至 pH 为中性, 在 80℃ 真空干燥 6h, 取出研磨, 过 170 目标准筛, 制备得到复合磁性纳米材料 TiP-NaCMC- Fe_3O_4 。

[0041] 实施例 2

[0042] 1、一种重金属铅离子的高效吸附剂, 该吸附剂为复合磁性纳米材料 TiP-NaCMC- Fe_3O_4 。为羧甲基纤维素钠 - 四氧化三铁 ($NaCMC-Fe_3O_4$) 负载磷酸氢钛 (TiP) 的

吸附剂。

[0043] 2、重金属铅离子的高效吸附剂的制备方法，其包括以下步骤：

[0044] (1) 取 600mL 0.12% 的 NaCMC 溶液，在搅拌作用下，加入 400mL 1mol/L $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液，搅拌 40min，加 2mol/L NaOH 至 pH 为 11，静置沉淀，用去离子水反复冲洗沉淀物，离心，至 pH 为中性，最后用乙醇清洗，在 90℃ 真空干燥 6h，取出研磨得到 $\text{NaCMC-Fe}_3\text{O}_4$ 。

[0045] (2) 取 35mL 无水乙醇放入干燥的小烧杯中，滴加 6mL 钛酸正丁酯，然后加入 0.5g 步骤 (1) 制备得到的 $\text{NaCMC-Fe}_3\text{O}_4$ ，超声振荡 30min，滴加 1.5mL H_3PO_4 ，搅拌 20h，离心至 pH 为中性，在 100℃ 真空干燥 6h，取出研磨，过 170 目标准筛，制备得到复合磁性纳米材料 $\text{TiP-NaCMC-Fe}_3\text{O}_4$ 。

[0046] 实施例 3 铅离子吸附清除试验

[0047] 取 10L 含铅离子的工业废水 2 份，分别投入本发明实施例 1 和实施例 2 制备得到的 $\text{TiP-NaCMC-Fe}_3\text{O}_4$ 20 克，调整反应温度为 35℃，调整废水 pH 为 5，反应时间为 120 分钟，分别计算废水中铅离子的去除率分别为 89.9% 和 88.7%，表明本发明制备得到的 $\text{TiP-NaCMC-Fe}_3\text{O}_4$ 吸附剂具有很好的吸附去除废水中铅离子的作用。

[0048] 以上所述仅是本发明的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

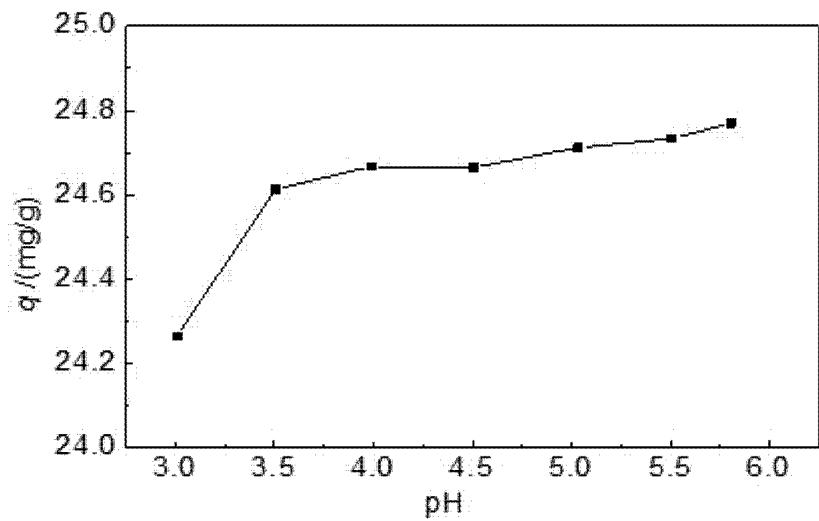


图 1

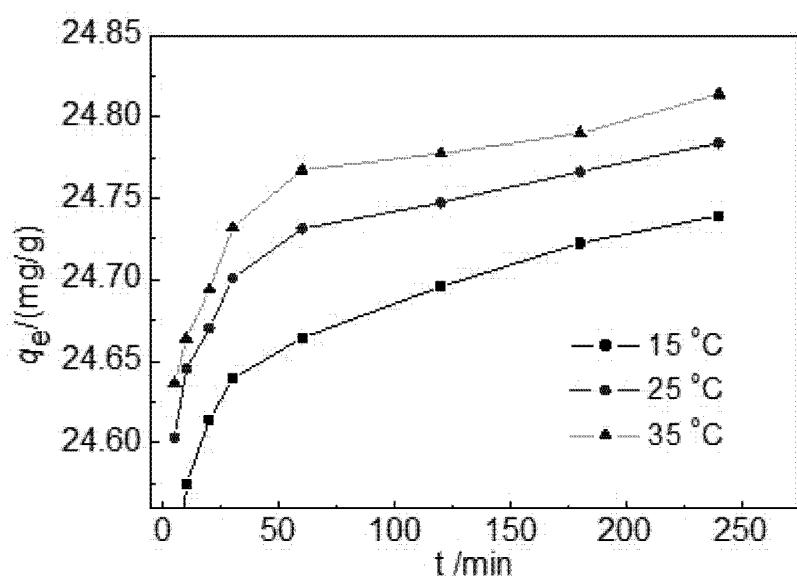


图 2