



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115055171 A

(43) 申请公布日 2022.09.16

(21) 申请号 202210735123.4

B01J 20/28 (2006.01)

(22) 申请日 2022.06.27

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

(71) 申请人 湖南国重环境科技有限责任公司

地址 410205 湖南省长沙市岳麓区学士街  
道玉莲路32号联东优谷工业园3栋702  
房

(72) 发明人 文波 钟楚彬 王豪 雷国建

李栋 刘朝 马英才 史勇

朱铁钢 姚琼玉

(74) 专利代理机构 北京卓恒知识产权代理事务

所(特殊普通合伙) 11394

专利代理师 徐楼 龙世和

(51) Int.Cl.

B01J 20/26 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

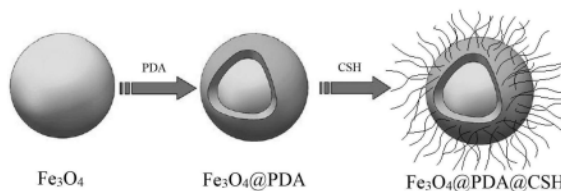
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种复合磁性吸附材料及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明公开了一种复合磁性吸附材料及其制备方法和用途,通过以磁性四氧化三铁微球为球核,聚多巴胺(PDA)为中间层,水化硅酸钙(CSH)为表层吸附分子链,得到高性能的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PDA@CSH$ 复合磁性吸附材料,将该复合磁性吸附材料应用于重金属废水处理,具有分散性好、对金属离子吸附性强、易分离回收以及循环吸附稳定性高的优点。



1. 一种复合磁性吸附材料,其特征在于:该复合磁性吸附材料包括:  
四氧化三铁球核;  
包覆在四氧化三铁球核表面的聚多巴胺中间层;  
键接在聚多巴胺中间层表面的水化硅酸钙分子链。
2. 根据权利要求1所述的复合磁性吸附材料,其特征在于:所述复合磁性吸附材料中,  
四氧化三铁、聚多巴胺、水化硅酸钙的组成质量比为10-35:5-25:50-85;和/或  
所述四氧化三铁球核的直径为120~400nm;和/或  
所述聚多巴胺中间层的层厚为20~100nm。
3. 根据权利要求1所述的复合磁性吸附材料,其特征在于:所述复合磁性吸附材料中,  
四氧化三铁、聚多巴胺、水化硅酸钙的组成质量比为12-30:8-20:55-80;和/或  
所述四氧化三铁球核的直径为150~350nm;和/或  
所述聚多巴胺中间层的层厚为25~80nm。
4. 根据权利要求1所述的复合磁性吸附材料,其特征在于:所述复合磁性吸附材料中,  
四氧化三铁、聚多巴胺、水化硅酸钙的组成质量比为15-28:10-18:60-75;和/或  
所述四氧化三铁球核的直径为200~300nm;和/或  
所述聚多巴胺中间层的层厚为30~60nm。
5. 一种制备如权利要求1-4中任一项所述复合磁性吸附材料的方法,其特征在于:该方法包括如下步骤:
  - 1) 将可溶性铁盐、柠檬酸钠、尿素分散于水中,然后加入聚丙烯酰胺进行水热反应,获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球;
  - 2) 将步骤1)获得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球分散于Tris缓冲液中,然后加入多巴胺进行反应,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料;
  - 3) 将步骤2)得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料与硅源、钙源以及水混合并反应,获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA@CSH复合磁性吸附材料。
6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:在步骤1)中,所述可溶性铁盐选自氯化铁、六水合氯化铁中的一种或两种;所述可溶性铁盐、柠檬酸钠、尿素加入量的摩尔比为1:1.5-3:2-4;所述聚丙烯酰胺的加入量为可溶性铁盐、柠檬酸钠、尿素总质量的10-30%;和/或  
在步骤2)中,所述Tris缓冲液的pH为8-10;所述 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球在Tris缓冲液中的浓度为0.4-0.8mg/ml。
7. 根据权利要求5或6所述的方法,其特征在于:在步骤1)中,所述可溶性铁盐、柠檬酸钠、尿素加入量的摩尔比为1:1.8-2.5:2.5-3.5;所述聚丙烯酰胺的加入量为可溶性铁盐、柠檬酸钠、尿素总质量的15-25%;和/或  
在步骤2)中,所述Tris缓冲液的pH为8.5-9;所述 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球在Tris缓冲液中的浓度为0.5-0.7mg/ml。
8. 根据权利要求5-7中任一项所述的方法,其特征在于:在步骤3)中,所述硅源选自二氧化硅、硅酸钠、硅酸钾、硅藻土中的一种或多种;和/或  
在步骤3)中,所述钙源为氧化钙、氢氧化钙、硫酸钙、硝酸钙、氯化钙中的一种或多种;和/或  
在步骤3)中,所述 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料、硅源、钙源加入量的质量比为0.1-0.5:1.5-5:1-4;所

述水的加入量为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料、硅源、钙源总质量的1-10倍；

作为优选，在步骤3)中，所述 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料、硅源、钙源加入量的质量比为0.1-0.3:2-4:1.2-3；所述水的加入量为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料、硅源、钙源总质量的3-8倍。

9. 根据权利要求8所述的方法，其特征在于：步骤1)具体为：按比例将可溶性铁盐、柠檬酸钠、尿素溶解并分散于水中，然后在搅拌的条件下加入聚丙烯酰胺，添加完成后继续搅拌至混合均匀得到混合溶液；再然后加热混合溶液至150-250℃反应5-12h，反应完成后，采用磁吸的方式分离收集产物，并依次采用乙醇和纯水洗涤产物1-3次，最后将产物在50-75℃的干燥箱中干燥10-45min、研磨处理后获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球；和/或

步骤2)具体为：按比例将 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球分散于Tris缓冲液中，然后在搅拌的条件下缓慢加入多巴胺，添加完成后继续搅拌反应10-30h；反应完成后，采用磁吸的方式分离收集产物，并依次采用乙醇和纯水交替洗涤产物至中性，最后将产物在60-70℃的真空干燥箱中干燥8-12h后获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料；和/或

步骤3)具体为：按比例将 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料、硅源、钙源以及水混合均匀获得混合液；然后将该混合液加热至120-220℃连续反应5-15h，反应完成后，采用蒸馏水洗涤产物1-5次，再在70-90℃的干燥箱中干燥30-60min后得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA@CSH复合磁性吸附材料。

10. 一种如权利要求1-4中任一项所述复合磁性吸附材料的用途，其特征在于：将该复合磁性吸附材料用于处理含有重金属离子的废水；

作为优选，将该复合磁性吸附材料用于处理含 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 中的一种或多种金属离子的废水，优选为将该复合磁性吸附材料用于处理含 $\text{Ni}^{2+}$ 的废水。

## 一种复合磁性吸附材料及其制备方法和用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及重金属废水处理材料,具体涉及一种复合磁性吸附材料及其制备方法和用途,属于重金属废水处理技术领域。

### 背景技术

[0002] 重金属废水大多数采用化学法、生物法、物理化学法等方法进行处理。其中:化学沉淀法又包括中和沉淀法、硫化物沉淀法、铁氧体共沉淀法等。化学法处理重金属废水工艺相对简单,对于大部分重金属离子均有较好的去除效果,但也有一定弊端:加碱沉淀对pH要求较高,在最终排放时还需要调节废水的pH;硫化物沉淀的过程中会产生硫化氢等二次污染,而且成本较高,投加量过大反而会对水体造成污染;铁氧体沉淀对温度有严格要求(70℃以上),而且耗时长。生物法可分为生物絮凝法、生物吸附法、植物修复法等。生物法由于应用条件比较苛刻,不易控制,大多停留在理论研究阶段。物理法主要有吸附法、离子交换法、膜分离法等,离子交换树脂具有效率高、安全无毒以及操作控制简单等优点,被认为是一种高效、节能的重金属离子处理方法。但是离子交换树脂也存在着不足,比如树脂成本高,而且易受多种因素影响,如废水的浓度、反应温度以及反应pH等。与上述方法比较,吸附法主要是通过吸附材料表面的多孔结构或活性基团与水体中重金属离子产生较强的作用力而使之与重金属废水主体分离,因此,被广泛应用于去除水体中的重金属以及某些有机物等。吸附法具有操作简便、吸附材料来源广泛、适用范围广等特点,因此,被认为是经济高效的水污染处理方法。符合吸附条件的天然材料有很多,来源也广泛,但是这些天然吸附材料的吸附能力大都偏低,用量大,去除效率低,而且吸附后的材料若经过有效的解吸处理,就会变成含重金属的危险固废。因此,摆脱天然吸附剂的缺陷,增强合成吸附剂的吸附性能,合成高效的重金属吸附剂至关重要。

[0003] 已有研究表明,四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )纳米材料因比表面积大、功能基团多、活性强、便于磁性分离等优点,在吸附和分离放射性元素及重金属离子方面显示出了广阔的应用前景。然而,该材料也存在着易团聚、分散性差、化学稳定性差等局限性。水化硅酸钙处理重金属废水时分离通常采用过滤或离心分离,操作过程相对较繁琐,过程不连续,效率较低,对分离过程缺乏可控性,很难按照人们的要求来吸附分离重金属,从而增加了操作难度和复杂性以及处理成本。

[0004] CN 108043356 B公开了一种磁性核壳型多孔硅酸钙材料及其制备方法。该发明以乙醛为还原剂,乙二醇为溶剂,聚乙二醇和聚乙烯吡咯烷酮配合使用作为模板剂和分散剂,在乙酸根参与下,三价铁盐还原得到粒径均匀、颗粒完整的球形四氧化三铁;然后再将获得的球形四氧化三铁直接分散在无水乙醇中,以硅酸盐与钙盐为原料在四氧化三铁颗粒表面原位合成并直接包覆多孔硅酸钙;最后通过超声波分散和机械搅拌使颗粒表面包覆不稳定和过厚的硅酸钙脱离颗粒表面,获得硅酸钙包覆均匀且稳定的核壳型多孔硅酸钙材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CaSiO}_3$ )。虽然克服了多孔硅酸钙吸附重金属后分离问题,但仍存在与重金属接触位点少,硅酸钙包覆稳定性差等问题。

[0005] CN 108043357 B公开了一种磁性单核双壳型多孔硅酸钙材料及其制备方法。该发明以乙醛为还原剂,乙二醇为溶剂,聚乙二醇和聚乙烯吡咯烷酮配合使用作为模板剂和分散剂,在乙酸根参与下,三价铁盐还原得四氧化三铁微球,再将其分散在乙醇-水中,以四甲基氢氧化铵为碱,使正硅酸乙酯水解生成二氧化硅直接包覆在四氧化三铁微球表面,形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 微球;然后不经干燥直接将其分散在无水乙醇中,以硅酸盐与钙盐为原料在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 微球表面原位合成并直接包覆多孔硅酸钙,最后经超声波分散和机械搅拌使颗粒表面包覆不稳定和过厚的硅酸钙脱离,即得产品。该发明提升了多孔硅酸钙和四氧化三铁之间的相容性、稳定性,但是吸附后的材料循环利用效率低。

[0006] 论文文献《新型磁性硅酸钙复合材料的制备及除磷特性研究》中以氧化钙(CaO)和白炭黑为原材料,通过水热合成法将CSH沉积到磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒表面,制备了一种新型磁性硅酸钙复合材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CSH}$ )应用于含磷废水,其主要利用水化硅酸钙溶钙供碱能力与磷酸根生成磷酸钙将磷从废水中分离,是一种高效除磷的材料,若将其应用于重金属废水中存在吸附效率低,回收率低,循环使用效果差的缺陷。

[0007] 论文文献《核-壳结构磁性聚多巴胺吸附重金属铅和铜的性能研究》中以四氧化三铁改性聚多巴胺制备了一种核壳结构的磁性纳米复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ ,研究了其对水中铅和铜离子的去除作用,取得了良好的效果,但仍存在与重金属接触面积少,在水中易团聚,造成稳定性差,循环再生性能差等问题。

## 发明内容

[0008] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种复合磁性吸附材料及其制备方法和用途,通过以磁性四氧化三铁微球为球核,聚多巴胺(PDA)为中间层,水化硅酸钙(CSH)为表层吸附分子链,得到高性能的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{CSH}$ 复合磁性吸附材料,并应用于重金属废水处理,具有分散性好、对金属离子吸附性强、易分离回收以及循环吸附稳定性高的优点。

[0009] 为实现上述目的,本发明所采用的技术方案具体如下所述:

[0010] 根据本发明的第一种实施方案,提供一种复合磁性吸附材料,该复合磁性吸附材料包括:

[0011] 四氧化三铁球核。一般指的是四氧化三铁空心微球,其与实心磁性材料相比,空心磁性材料具有内腔可调、比表面积大、活性部位多等优势。

[0012] 包覆在四氧化三铁球核表面的聚多巴胺中间层。

[0013] 键接在聚多巴胺中间层表面的水化硅酸钙分子链。

[0014] 作为优选,所述复合磁性吸附材料中,四氧化三铁、聚多巴胺、水化硅酸钙的组成质量比为10-35wt%:5-25wt%:50-85wt%,优选为12-30wt%:8-20wt%:55-80wt%,更优选为15-28wt%:10-18wt%:60-75wt%。

[0015] 根据本发明的第二种实施方案,提供一种复合磁性吸附材料的制备方法。

[0016] 一种复合磁性吸附材料的制备方法或如第一种实施方案所述复合磁性吸附材料的制备方法,该方法包括如下步骤:

[0017] 1) 将可溶性铁盐、柠檬酸钠、尿素分散于水中,然后加入聚丙烯酰胺进行水热反应,获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球。

[0018] 2) 将步骤1)获得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球分散于Tris缓冲液中,然后加入多巴胺进行反

应,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料。

[0019] 3) 将步骤2)得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料与硅源、钙源以及水混合并进行反应,获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA@CSH复合磁性吸附材料。

[0020] 作为优选,在步骤1)中,所述可溶性铁盐选自氯化铁、六水合氯化铁中的一种或两种。

[0021] 作为优选,在步骤1)中,可溶性铁盐、柠檬酸钠、尿素加入量的摩尔比为1:1.5-3:2-4,优选为1:1.8-2.5:2.5-3.5。所述聚丙烯酰胺的加入量为可溶性铁盐、柠檬酸钠、尿素总质量的10-30%,优选为15-25%。

[0022] 作为优选,在步骤2)中,所述Tris缓冲液的pH为8-10,优选为8.5-9。

[0023] 作为优选,在步骤2)中,所述 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球与Tris缓冲液的质量体积比(mg/ml)为1:0.3-1.2,优选为1:0.5-1。

[0024] 作为优选,在步骤3)中,所述硅源选自二氧化硅、硅酸钠、硅酸钾、硅藻土中的一种或多种。

[0025] 作为优选,在步骤3)中,所述钙源为氧化钙、氢氧化钙、硫酸钙、硝酸钙、氯化钙中的一种或多种。

[0026] 作为优选,在步骤3)中,所述 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料、硅源、钙源加入量的质量比为0.1-0.5:1.5-5:1-4,优选为0.1-0.3:2-4:1.2-3。所述水的加入量为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料、硅源、钙源总质量的1-10倍,优选为3-8倍。

[0027] 作为优选,步骤1)具体为:按比例将可溶性铁盐、柠檬酸钠、尿素溶解并分散于水中,然后在搅拌的条件下加入聚丙烯酰胺,添加完成后继续搅拌至混合均匀得到混合溶液。再然后加热混合溶液至150-250℃反应5-12h(优选加热混合溶液至180-220℃反应8-10h),反应完成后,采用磁吸的方式分离收集产物,并依次采用乙醇和纯水洗涤产物1-3次,最后将产物进行干燥(例如在50-75℃的干燥箱中干燥10-45min)、研磨处理后获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球。

[0028] 作为优选,步骤2)具体为:按比例将 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球分散(优选为超声分散)于Tris缓冲液中,然后在搅拌的条件下缓慢加入多巴胺,添加完成后继续搅拌反应10-30h(优选为18-24h)。反应完成后,采用磁吸的方式分离收集产物,并依次采用乙醇和纯水交替洗涤产物至中性,最后将产物进行干燥(例如在60-70℃的真空干燥箱中干燥8-12h)后获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料。

[0029] 作为优选,步骤3)具体为:按比例将 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料、硅源、钙源以及水混合均匀(例如超声分散混合20-50min)获得混合液。然后将该混合液加热至120-220℃连续反应5-15h(优选为将该混合液加热至150-200℃连续反应8-12h),反应完成后,采用蒸馏水洗涤产物1-5次,经干燥(例如在在70-90℃的干燥箱中干燥30-60min)后得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA@CSH复合磁性吸附材料。

[0030] 根据本发明的第三种实施方案,提供一种复合磁性吸附材料的用途

[0031] 一种如第一种实施方案所述复合磁性吸附材料或如第二种实施方案所述方法制备的复合磁性吸附材料的用途,将该复合磁性吸附材料用于处理含有重金属离子的废水。

[0032] 作为优选,所述含有重金属离子的废水中的重金属离子为 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 中的一种或多种,优选所述含有重金属离子的废水中的重金属离子为 $\text{Ni}^{2+}$ 。

[0033] 在现有技术中,化学法处理重金属废水工艺相对简单,但处理后很难使废水达到排放标准,需作进一步处理,且处理后含重金属渣量大、易反溶、极易造成二次污染。物理法主要针对有价金属的回收或单一金属的去除,不具有普遍适用性,且对进水水质要求较高。生物法由于应用条件比较苛刻,不易控制,大多停留在理论研究阶段。一般地,四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )纳米材料因比表面积大、功能基团多、活性强、便于磁性分离等优点,在吸附和分离放射性元素及重金属离子方面显示出了广阔的应用前景。然而,该材料也存在着易团聚、分散性差、化学稳定性差等局限性,这些缺点可通过表面功能化修饰得到大大改善。水化硅酸钙处理重金属废水时分离通常采用过滤或离心分离,操作过程相对较繁琐,过程不连续,效率较低,对分离过程缺乏可控性,很难按照人们的要求来吸附分离重金属,从而增加了操作难度和复杂性以及处理成本。

[0034] 在本发明中,水化硅酸钙由于具有优异的吸附性能,可用于吸附废水中的金属离子,但是水化硅酸钙在吸附完金属离子后在水体中依然具有良好的分散性,利用传统的离心和过滤等方法难以从水体中富集和回收且不适用于实际的大规模污水处理,通过将其引入磁性物质后使其在水体污染物吸附去除过程中具备了高效富集、使用方便和脱附简单等优点,可以有效避免对生态环境的二次污染,需要说明的是直接将水化硅酸钙包覆在四氧化三铁表面得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CaSiO}_3$ 中, $\text{CaSiO}_3$ 与作为载体的四氧化三铁结合力较弱,材料回收率低,并且材料的重复使用的吸附稳定性较差,本发明通过引入多巴胺作为中间层,一方面可以使 $\text{CaSiO}_3$ 与作为载体的四氧化三铁牢牢结合,使用过程中不易脱离稳定性好,同时,聚多巴胺本身也具备一定的吸附吸能,可辅助参与重金属离子的吸附。需要说明的是,虽然 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 也能用于吸附废水中的重金属离子,但是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 吸附位点相对较少,吸附量相对较低,当吸附了一定量的金属离子后,由于表面活性位点的减少,吸附效率大大降低,也就是说采用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 存在吸附时间长,吸附效率低的缺陷,而且 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 在水体中的分散性相对较弱,也是导致其后期吸附效率低的原因之一。本发明通过在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 上引入CSH,CSH为链状和网状无定型结构,其本身是一种优良的吸附材料,链接在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 上后可以有效增大材料的整体比表面积和与重金属离子的接触面积,更好捕捉重金属离子,极大的提高了材料的吸附效率,同时,CSH在水体中具有良好的分散性能,使得吸附材料在水体中分散份更加均匀(即本发明将由于CSH在水体中分散性好,分离收集难的缺点变成新材料的优势,通过磁性核心解决的回收分离难的问题,实现了变劣为优的突破),进一步提高对废水中金属离子的吸附效率和吸附量。

[0035] 在本发明中,以磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为核,以PDA(聚多巴胺)为壳,以CSH(水化硅酸钙)为壳层上的吸附链获得高性能的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{CSH}$ 复合磁性吸附材料;其中磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 作为材料的核心,能够实现吸附材料的磁性分离,避免二次污染,同时,PDA具有丰富的表面官能团,既可以为金属离子的吸附提供结合位点,同时也能够与CSH进行链接,使得CSH也能够在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为球核的作用下进行磁性分离,进一步地,链接在PDA表面的链状CSH能够进一步增强 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 材料的比表面积和分散性能,其本身也具有优良的吸附性能,进而能够极大的提高对重金属的吸附效果和吸附效率。

[0036] 在本发明中,通过试验发现,对吸附了重金属后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{CSH}$ 复合磁性吸附材料利用 $\text{HNO}_3$ 或者 $\text{HCl}$ (优选为 $\text{HCl}$ )溶液对吸附在材料上的金属离子进行洗脱,然后用超纯水清洗和干燥后,回收效率在97%以上;同时还发现,在经过多次重复解吸处理后(例如5-10

次解吸试验后),  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{CSH}$ 复合磁性吸附材料对上述重金属去除率仍能保持在72%以上(特别是对镍离子的去除率仍能保持在78%以上), 材料回收率82%以上, 也就是说, 本发明的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{CSH}$ 复合磁性吸附材料具有优良的循环吸附稳定性。通过循环解吸和磁选, 可以实现对重金属的高效富集和再生, 为重金属离子去除在废水中的实际应用提供了新的前景。

[0037] 在本发明中, 首先, 本发明的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{CSH}$ 复合磁性吸附材料与单独的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 材料相比, 通过表面功能化修饰, 大大改善了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 材料易团聚、分散性差、化学稳定性差的问题; 其次, 单独的水化硅酸钙吸附完成后在水体中依然具有良好的分散性, 利用传统的离心和过滤等方法难以从水体中富集和回收且不适用于实际的大规模污水处理, 本发明引入磁性物质后使其在水体污染物吸附去除过程中具备了高效富集、使用方便和脱附简单等优点, 可以有效避免对生态环境的二次污染; 再次, 本发明的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{CSH}$ 复合磁性吸附材料与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CaSiO}_3$ 相比, 通过引入多巴胺可以使CSH牢牢结PDA上, 使用过程中不易脱离稳定性好, 利于回收循环使用; 而与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 相比, 由于引入了CSH, CSH大多为链状和网状无定型结构, 可以有效增大材料比表面积和与重金属离子的接触面积, 更好捕捉重金属离子, 且经多次循环再生后稳定性好, 同时CSH可大大改善材料在水体中的分散性, 提高材料对金属离子的吸附效率。

[0038] 与现有技术相比较, 本发明的有益技术效果如下:

[0039] 1: 本发明制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{CSH}$ 复合磁性吸附材料, 吸附位点多, 不仅具备优良的金属离子吸附效果, 而且还具备优良的分离性, 可有效避免二次污染。

[0040] 2: 本发明制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{CSH}$ 复合磁性吸附材料开创性的将PDA与CSH进行结合, 实现了对废水中金属离子的高效吸附脱除, 能兼具二者之长, 同时克服了PDA吸附效率低、CSH易分散的缺陷, 取得了“1+1大于2”的技术效果。

[0041] 3: 本发明的复合磁性吸附材料在进行多次循环解吸处理后, 仍然具备良好的吸附效用, 极大的降低了废水处理中吸附材料的投入成本, 具有较显著的经济效益和推广性。

[0042] 4: 本发明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{CSH}$ 复合磁性吸附材料原料组成简单, 制备方法简单, 制备成本相对于低廉, 该复合磁性吸附材料克服了各单一组分的缺陷, 通过有机耦合后存长去短, 为高效吸附富集废水中重金属离子提供了新的战略思路。

## 附图说明

[0043] 图1为本发明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{CSH}$ 复合磁性吸附材料的构造模型图。

## 具体实施方式

[0044] 下面对本发明的技术方案进行举例说明, 本发明请求保护的范围包括但不限于以下实施例。

[0045] 实施例1

[0046] 依次称取5.406g (20mmol) 六水合氯化铁、10.324g (40mmol) 柠檬酸钠以及3.604g (60mmol) 尿素溶解在350mL的超纯水中, 搅拌分散均匀后, 在搅板的过程中继续加入2.6g聚丙烯酰胺, 连续搅拌至完全溶解后获得混合溶液; 然后将混合溶液转移至反应釜中并加热到200℃反应8小时; 反应完成后, 将所得产物用无水乙醇和超纯水交替清洗3次, 并用外部



磁铁分离产物,最后将产物放置在60℃的真空干燥箱中干燥30min,再经研磨处理后得到直径约为220nm的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米空心微球。

[0047] 称取320mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米空心微球超声分散在盛有160mL的Tris缓冲液(pH为8.0)的容器中。随后,在机械搅拌的鼓动下向该溶液中缓慢加入320mg多巴胺,在常温下连续搅拌反应14h。反应完成后,用外部磁铁分离产物将产物从溶液中分离出来,并用无水乙醇和超纯水交替清洗产物至中性,最后将产物放置在70℃的真空干燥箱中干燥45min,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料。

[0048] 称取0.2g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料、3.5g硅藻土、1.8g CaO加入到30mL  $\text{H}_2\text{O}$ 中,并于超声清洗仪上超声30min后再转移至反应釜中,然后加热至160℃连续反应10h,反应产物采用蒸馏水洗涤3次后再在80℃干燥40min即得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA@CSH复合磁性吸附材料。其中:测得四氧化三铁、聚多巴胺、水化硅酸钙的含量比为21.2wt%:18.4wt%:60.4wt%。

[0049] 实施例2

[0050] 依次称取5.406g (20mmol) 六水合氯化铁、10.324g (40mmol) 柠檬酸钠以及3.604g (60mmol) 尿素溶解在350mL的超纯水中,搅拌分散均匀后,在搅板的过程中继续加入2.6g聚丙烯酰胺,连续搅拌至完全溶解后获得混合溶液;然后将混合溶液转移至反应釜中并加热到200℃反应8小时;反应完成后,将所得产物用无水乙醇和超纯水交替清洗3次,并用外部磁铁分离产物,最后将产物放置在60℃的真空干燥箱中干燥30min,再经研磨处理后得到直径约为220nm的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米空心微球。

[0051] 称取320mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米空心微球超声分散在盛有180mL的Tris缓冲液(pH为8.0)的容器中。随后,在机械搅拌的鼓动下向该溶液中缓慢加入320mg多巴胺,在常温下连续搅拌反应14h。反应完成后,用外部磁铁分离产物将产物从溶液中分离出来,并用无水乙醇和超纯水交替清洗产物至中性,最后将产物放置在70℃的真空干燥箱中干燥45min,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料。

[0052] 称取0.2g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料、3.5g二氧化硅、1.8g CaO加入到30mL  $\text{H}_2\text{O}$ 中,并于超声清洗仪上超声30min后再转移至反应釜中,然后加热至160℃连续反应10h,反应产物采用蒸馏水洗涤3次后再在80℃干燥40min即得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA@CSH复合磁性吸附材料。其中:测得四氧化三铁、聚多巴胺、水化硅酸钙的含量比为20.5wt%:17.6wt%:61.9wt%。

[0053] 实施例3

[0054] 依次称取5.406g (20mmol) 六水合氯化铁、10.324g (40mmol) 柠檬酸钠以及3.604g (60mmol) 尿素溶解在350mL的超纯水中,搅拌分散均匀后,在搅板的过程中继续加入2.6g聚丙烯酰胺,连续搅拌至完全溶解后获得混合溶液;然后将混合溶液转移至反应釜中并加热到200℃反应8小时;反应完成后,将所得产物用无水乙醇和超纯水交替清洗3次,并用外部磁铁分离产物,最后将产物放置在60℃的真空干燥箱中干燥30min,再经研磨处理后得到直径约为220nm的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米空心微球。

[0055] 称取320mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米空心微球超声分散在盛有160mL的Tris缓冲液(pH为8.0)的容器中。随后,在机械搅拌的鼓动下向该溶液中缓慢加入320mg多巴胺,在常温下连续搅拌反应14h。反应完成后,用外部磁铁分离产物将产物从溶液中分离出来,并用无水乙醇和超纯水交替清洗产物至中性,最后将产物放置在75℃的真空干燥箱中干燥45min,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料。

[0056] 称取0.2g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料、3.5g硅酸钠、1.8g CaO加入到30mL  $\text{H}_2\text{O}$ 中,并于超声清洗仪上超声30min后再转移至反应釜中,然后加热至160℃连续反应10h,反应产物采用蒸馏水洗涤3次后再在80℃干燥40min即得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA@CSH复合磁性吸附材料。其中:测得四氧化三铁、聚多巴胺、水化硅酸钙的含量比为19.3wt%:17.5wt%:63.2wt%。

[0057] 实施例4

[0058] 依次称取3.244g (20mmol) 氯化铁、10.324g (40mmol) 柠檬酸钠以及3.604g (60mmol) 尿素溶解在350mL的超纯水中,搅拌分散均匀后,在搅板的过程中继续加入2.8g聚丙烯酰胺,连续搅拌至完全溶解后获得混合溶液;然后将混合溶液转移至反应釜中并加热到220℃反应8小时;反应完成后,将所得产物用无水乙醇和超纯水交替清洗3次,并用外部磁铁分离产物,最后将产物放置在65℃的真空干燥箱中干燥30min,再经研磨处理后得到直径约为260nm的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米空心微球。

[0059] 称取320mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米空心微球超声分散在盛有160mL的Tris缓冲液(pH为8.0)的容器中。随后,在机械搅拌的鼓动下向该溶液中缓慢加入320mg多巴胺,在常温下连续搅拌反应14h。反应完成后,用外部磁铁分离产物将产物从溶液中分离出来,并用无水乙醇和超纯水交替清洗产物至中性,最后将产物放置在70℃的真空干燥箱中干燥45min,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料。

[0060] 称取0.2g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料、3.5g硅藻土、1.8g CaO加入到30mL  $\text{H}_2\text{O}$ 中,并于超声清洗仪上超声30min后再转移至反应釜中,然后加热至180℃连续反应12h,反应产物采用蒸馏水洗涤3次后再在80℃干燥40min即得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA@CSH复合磁性吸附材料。其中:测得四氧化三铁、聚多巴胺、水化硅酸钙的含量比为17.6wt%:19.1wt%:63.3wt%。

[0061] 实施例5

[0062] 依次称取5.406g (20mmol) 六水合氯化铁、10.324g (40mmol) 柠檬酸钠以及3.604g (60mmol) 尿素溶解在350mL的超纯水中,搅拌分散均匀后,在搅板的过程中继续加入2.6g聚丙烯酰胺,连续搅拌至完全溶解后获得混合溶液;然后将混合溶液转移至反应釜中并加热到210℃反应6小时;反应完成后,将所得产物用无水乙醇和超纯水交替清洗3次,并用外部磁铁分离产物,最后将产物放置在65℃的真空干燥箱中干燥30min,再经研磨处理后得到直径约为230nm的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米空心微球。

[0063] 称取320mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米空心微球超声分散在盛有160mL的Tris缓冲液(pH为8.0)的容器中。随后,在机械搅拌的鼓动下向该溶液中缓慢加入320mg多巴胺,在常温下连续搅拌反应14h。反应完成后,用外部磁铁分离产物将产物从溶液中分离出来,并用无水乙醇和超纯水交替清洗产物至中性,最后将产物放置在75℃的真空干燥箱中干燥45min,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料。

[0064] 称取0.2g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料、3.5g硅酸钠、1.8g CaO加入到30mL  $\text{H}_2\text{O}$ 中,并于超声清洗仪上超声30min后再转移至反应釜中,然后加热至180℃连续反应12h,反应产物采用蒸馏水洗涤3次后再在80℃干燥40min即得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA@CSH复合磁性吸附材料。其中:测得四氧化三铁、聚多巴胺、水化硅酸钙的含量比为22.4wt%:16.5wt%:61.1wt%。

[0065] 对比例1

[0066] 仅在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米空心微球表面包覆一层PDA,获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA材料。

[0067] 对比例2

[0068] 仅在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米空心微球表面包覆一层 $\text{CaSiO}_3$ ,获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CaSiO}_3$ 材料。

[0069] 对比例3

[0070] 以 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米空心微球为核心,以为 $\text{SiO}_2$ 为中间层并再在中间层表面包覆一层 $\text{CaSiO}_3$ ,获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CaSiO}_3$ 材料。

[0071] 对比例4

[0072] 仅在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米空心微球表面包覆一层CSH,获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CSH}$ 材料。

[0073] 应用实施例1

[0074] 取某工业废水,检测得到废水中的金属污染物浓度含量如下:

| 类型       | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Cd}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ | $\text{Cr}^{3+}$ |
|----------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 含量(mg/L) | 253.2            | 12.3             | 365.2            | 178.5            | 45.3             | 389.6            | 9.36             |

[0076] 1.1:分别采用实施例1-5中制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}@ \text{CSH}$ 复合磁性吸附材料、以及对比例1-4制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ 材料、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CaSiO}_3$ 材料、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CaSiO}_3$ 材料、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CSH}$ 材料等对上述废水进行吸附处理,并对各材料处理后的废水中所含金属污染物进行检测,各重金属去除率(%)如下:

| 类型  | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Cd}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ | $\text{Cr}^{3+}$ |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 实施例1  | 99.91            | 99.11            | 99.99            | 99.85            | 99.90            | 99.98            | 99.72            |
| 实施例2  | 98.95            | 98.96            | 99.99            | 99.67            | 99.83            | 99.93            | 99.65            |
| 实施例3  | 99.93            | 99.02            | 99.99            | 98.90            | 99.79            | 99.90            | 99.80            |
| 实施例4  | 99.78            | 99.20            | 99.98            | 99.85            | 99.89            | 99.98            | 99.87            |
| 实施例5  | 99.97            | 98.94            | 99.99            | 99.81            | 99.95            | 99.99            | 99.84            |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$                   | 86.54            | 85.75            | 85.62            | 84.98            | 85.88            | 86.95            | 86.90            |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CaSiO}_3$               | 85.41            | 86.20            | 86.33            | 83.99            | 82.56            | 88.17            | 87.50            |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CaSiO}_3$ | 86.78            | 87.69            | 88.20            | 85.73            | 85.01            | 89.44            | 89.80            |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CSH}$                   | 87.10            | 86.58            | 86.62            | 87.05            | 88.11            | 87.87            | 86.94            |

[0078] 1.2:对吸附了重金属后的分别采用实施例1-5中制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}@ \text{CSH}$ 复合磁性吸附材料、以及对比例1-4制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ 材料、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CaSiO}_3$ 材料、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CaSiO}_3$ 材料、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CSH}$ 材料,分别采用0.1mol/L的HCl进行洗脱,然后继续进行吸附试验,如此重复操作;分别检测循环吸附-解吸处理3、5、10次后,各材料对废水中金属离子的吸附去除率(%),其结果如下:

[0079] 循环3次:

| 类型    | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Cd}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ | $\text{Cr}^{3+}$ |
|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 实施例 1 | 96.90            | 96.68            | 97.99            | 94.85            | 95.01            | 95.97            | 96.95            |
| 实施例 2 | 95.79            | 97.25            | 98.44            | 95.46            | 96.50            | 95.22            | 96.08            |
| 实施例 3 | 94.84            | 95.80            | 98.16            | 95.81            | 95.09            | 96.38            | 94.79            |

[0080]

|        |  |       |       |       |       |       |       |       |
|--------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| [0081] | 实施例 4  | 96.66 | 96.18 | 98.82 | 96.51 | 95.72 | 95.84 | 95.28 |
|        | 实施例 5  | 97.11 | 96.27 | 98.03 | 94.28 | 95.69 | 95.80 | 96.09 |
|        | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA                                  | 80.19 | 79.90 | 81.68 | 78.01 | 79.92 | 80.16 | 77.45 |
|        | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CaSiO <sub>3</sub>                   | 75.00 | 75.59 | 76.63 | 78.27 | 75.74 | 75.99 | 66.72 |
|        | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @CaSiO <sub>3</sub> | 66.24 | 68.09 | 68.96 | 67.45 | 69.90 | 68.22 | 65.35 |
|        | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CSH                                  | 80.31 | 81.52 | 80.28 | 80.50 | 81.97 | 81.02 | 80.65 |

[0082] 循环5次:

|        |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
|--------|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| [0083] | 类型   | Pb <sup>2+</sup> | Cd <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Cr <sup>3+</sup> |
|        | 实施例1   | 89.96            | 90.65            | 93.04            | 91.83            | 91.11            | 90.76            | 89.90            |
|        | 实施例2   | 89.13            | 89.58            | 93.54            | 90.05            | 90.67            | 90.02            | 90.27            |
|        | 实施例3   | 88.77            | 88.82            | 92.40            | 89.85            | 89.53            | 89.66            | 89.98            |
|        | 实施例4   | 90.20            | 88.88            | 92.55            | 90.85            | 91.87            | 89.72            | 90.18            |
|        | 实施例5   | 89.99            | 90.68            | 92.50            | 90.38            | 89.86            | 90.47            | 90.29            |
|        | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA                                  | 70.20            | 68.42            | 72.63            | 73.72            | 72.16            | 74.39            | 71.92            |
|        | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CaSiO <sub>3</sub>                   | 60.33            | 61.19            | 60.80            | 61.54            | 60.50            | 62.15            | 53.03            |
|        | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @CaSiO <sub>3</sub> | 49.10            | 447.86           | 48.27            | 49.15            | 48.56            | 48.75            | 49.36            |
|        | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CSH                                  | 63.47            | 67.85            | 68.92            | 69.23            | 69.37            | 68.76            | 68.52            |

[0084] 循环10次:

|        |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
|--------|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| [0085] | 类型   | Pb <sup>2+</sup> | Cd <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Cr <sup>3+</sup> |
|        | 实施例 1  | 76.91            | 75.60            | 79.84            | 73.57            | 75.08            | 76.29            | 77.16            |
|        | 实施例 2  | 76.24            | 75.02            | 78.77            | 73.26            | 74.97            | 75.82            | 76.65            |
|        | 实施例 3  | 75.95            | 74.86            | 78.13            | 72.69            | 74.02            | 75.30            | 75.78            |
|        | 实施例 4  | 77.00            | 76.24            | 79.28            | 75.94            | 74.99            | 76.53            | 77.21            |
|        | 实施例 5  | 75.94            | 76.03            | 78.50            | 74.86            | 75.45            | 76.76            | 78.01            |
|        | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA                                  | 33.25            | 32.48            | 31.69            | 3.75             | 34.10            | 35.36            | 33.82            |
|        | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CaSiO <sub>3</sub>                   | 15.33            | 16.02            | 14.38            | 16.25            | 14.12            | 15.06            | 15.84            |
|        | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @CaSiO <sub>3</sub> | 6.12             | 6.98             | 5.01             | 6.47             | 5.22             | 5.54             | 6.30             |

|        |                                     |       |       |       |       |       |       |       |
|--------|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| [0086] | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CSH | 22.52 | 23.64 | 23.79 | 24.53 | 23.60 | 24.68 | 24.84 |
|--------|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|

[0087] 1.3: 重复循环多次处理后, 实施例1-5中制备的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA@CSH复合磁性吸附材料、以及对比例1-4制备的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA材料、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CaSiO<sub>3</sub>材料、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CaSiO<sub>3</sub>材料、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CSH材料等吸附材料的回收率如下表:

[0088]

|  | 循环3次后  | 循环5次后  | 循环10后  |
|--|--------|--------|--------|
| 实施例1   | 97.46% | 92.11% | 85.09% |
| 实施例2   | 98.23% | 91.54% | 84.31% |
| 实施例3   | 97.19% | 91.62% | 83.20% |
| 实施例4   | 96.96% | 93.33% | 82.57% |
| 实施例5   | 98.60% | 92.42% | 84.69% |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA                                  | 87.22% | 72.90% | 51.28% |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CaSiO <sub>3</sub>                   | 84.15% | 68.43% | 48.59% |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @CaSiO <sub>3</sub> | 83.37% | 67.17% | 46.92% |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CSH                                  | 85.29% | 73.58% | 56.43% |

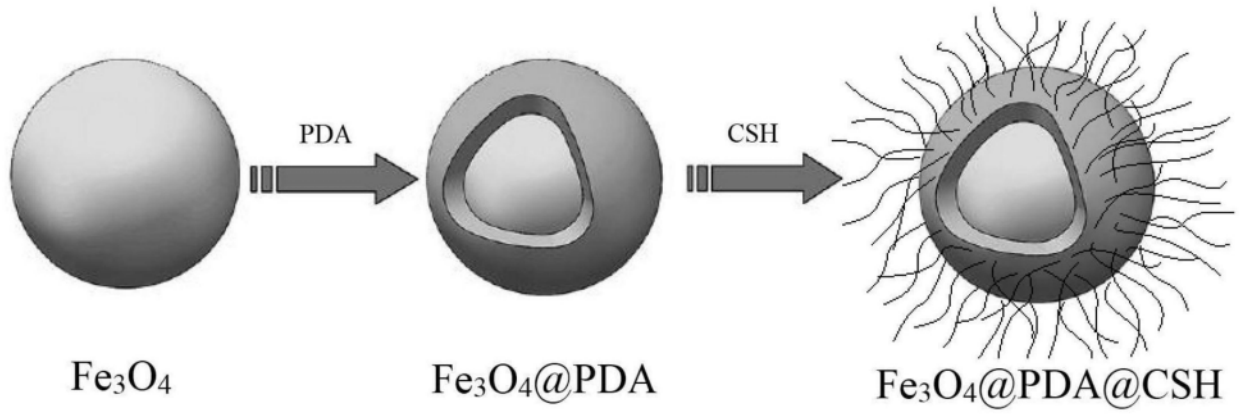


图1