

纳米磁种材料表面改性及其水吸附性能

陈显利^{1,2}, 田野³, 张浩³, 杨慧慧³, 吴敏³, 黄勇³, 徐向东³, 李来风³

1. 东北大学工商管理学院, 沈阳 110012
2. 沈阳水务集团有限公司水业技术研发中心, 沈阳 110015
3. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190

摘要 中国的水资源状况日益严峻, 因此迫切需要发展水处理新技术。与传统技术相比, 超导磁分离技术具有低投资、低成本等优点。磁种是利用超导磁分离法处理含非磁性污染物废水的关键材料。本文采用化学共沉淀技术制备了 Fe_3O_4 纳米颗粒, 利用等离子体有机聚合法和化学植入法对磁性纳米颗粒进行表面修饰, 制备出麦秸秆纤维素自组装和聚醋酸乙烯酯 (PVA) 覆膜两种磁种材料。X 射线衍射、透射电镜微观组织分析和红外光谱分析均表明具有吸附功能的活性基团和磁性颗粒能很好地结合。对改性后纳米磁种颗粒对水中阴阳离子和有机物的吸附性能的研究证明两类磁种材料均表现出 90% 以上的吸附率, 可以满足超导磁分离水处理的要求。

关键词 纳米磁种; 磁分离; 水处理

中图分类号 TU991.22

文献标识码 A

文章编号 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.03.09

Surface Modification of Nano Magnetic Seeds and the Aqueous Absorbing Properties

CHEN Xianli^{1,2}, Tian Ye³, ZHANG Hao³, YANG Huihui³, WU Min³, HUANG Yong³, XU Xiangdong³, LI Laifeng³

1. School of Business Administration, Northeastern University, Shenyang 110012, China
2. Water Industrial Technique Research & Development Center, Shenyang Water Group Co., Ltd., Shenyang 110015, China
3. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract The water resources in China are becoming more and more a critical issue. New technologies for water purification are urgently required. Magnetic seeds are the key materials for treating wastewater containing non-ferromagnetic pollutants with the methods of superconducting magnetic separation. In this work, Fe_3O_4 nanoparticles were prepared by the co-precipitation method. In order to obtain cellulose assembled or Polyvinyl acetate (PVA) coated magnetic seeds, the nanoparticles were modified by chemical implantation or plasma surface polymerization methods on the surface. Microstructure analyses by X-ray diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscope (TEM) and IR (Infrared spectrum) indicate that the absorptive groups can combine well with the magnetic particles. With respect to the magnetic properties of modified magnetic seeds and its absorbing dynamics for aqueous ions and organics, it is shown that both magnetic seeds enjoy over 90% of absorption rate, which can meet the demand of superconducting magnetic wastewater separation.

Keywords nano magnetic seed; magnetic separation; wastewater treatment

0 引言

随着中国城市化、工业化的加速推进, 水处理问题越来

越引起关注, 2010 年 2 月 9 日中国发布的《第一次全国污染源普查公报》数据显示, 全国废水中化学需氧量 (COD) 值为

收稿日期: 2010-04-30; 修回日期: 2010-10-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50947034); 中国科学院天津专项 (TJZX2-YW-18)

作者简介: 陈显利, 博士研究生, 研究方向为水业技术管理, 电子信箱: hanyi1230@sina.com; 李来风 (通信作者, 中国科协所属学会个人会员登记号: E120110055S, E494206941M), 研究员, 研究方向为应用超导, 电子信箱: lfl@mail.ipc.ac.cn

3028.96 万 t, 仅次于工业固体废弃物和废气。由此造成的环境压力已接近峰值, 严重威胁到人类的生命安全和健康, 并造成了饮用水等资源的严重短缺。如何妥善进行水处理变得尤为迫切。

近年来, 超导磁分离水处理技术引起人们的关注^[1-3], 与传统的化学法、生物法等水处理方法不同, 超导磁分离属于物理分离技术, 处理工艺简单, 设备投入小, 处理成本低, 占地面积小, 无二次污染。其基本原理是, 先在水中加入磁种材料, 利用磁种表面上的活性基团吸附水中污染物, 然后通过超导磁体产生的强磁场实现其分离。显然, 实现超导磁分离水处理的核心是磁种材料。针对不同水源, 水中污染物的成分谱, 需要研制出适合的磁种, 以保证能够吸附各种污染物。如何设计“磁种”材料, 使其既保持磁性又具有吸附或絮凝水中无磁性污染物的功能是超导磁分离处理污水中无磁性污染物的关键^[4-9]。

本研究小组曾采用等离子体表面有机聚合技术在 Fe_3O_4 磁性颗粒表面沉积丙烯酸(AA)薄膜, 丙烯酸带羧基官能团, 制备的磁种对造纸厂污水很有效果。造纸工业污水中主要有有机污染物是木素、纤维素、聚丙烯酸, 无机物为硫酸钠、碳酸钠、硅酸钠等。研究小组采用自行研制的等离子体表面有机聚合 AA 的 Fe_3O_4 磁种材料, 进行了超导磁分离污水处理实验研究。实验结果表明, 从造纸厂取样的污水, 经过磁分离处理, 单循环 COD 去除率达 91%^[10]。然而, 该磁种对医药化工污水效果不明显, 这是因为不同种类的废水其污染物成分不同, 医药化工废水成分更复杂, 处理难度大, 因而必须有针对性地研制新型磁种材料。

本研究针对几种水源, 采用等离子体表面有机聚合镀膜法和化学植入法制备了两种新型纳米磁种材料, 对材料的结构、微观组态进行了研究, 并讨论了结构特征对其在几种试验污水中吸附性能的影响规律。

1 材料和方法

1.1 实验材料

试剂: 六水三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 七水硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 醋酸乙酯 (VA) ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$), 无水碳酸钠 (Na_2CO_3) 等, 上述试剂均为分析纯。

水样品有天津怀仁制药厂废水 (主要成分为右旋糖酐, 铁, 氯化钠等), 佛山永兴皮革厂废水 (主要成分为 4-氯-3-甲酚, 偶氮二异丁腈 (AIBN 等), 北京蓝丽佳美化工科技中心废水 (主要成分为 Cu, Zn, Ag, Hg, Cd, As 等离子)。

1.2 合成 Fe_3O_4 纳米颗粒

采用液相共沉淀法制备 Fe_3O_4 纳米颗粒^[11], 过程如下。将物质的量比为 2:1 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于纯水, 在氮气保护、强烈的磁力搅拌下, 将 10% 的氨水缓慢滴入上述铁盐的混合溶液中, 所得悬浊液离心分离、洗涤后烘干, 得到粉末材料。

1.3 Fe_3O_4 纳米颗粒的表面等离子体有机聚合改性

图 1 为自制的等离子体表面有机聚合镀膜装置, 选择 VA 作为单体。设计原理如下: 单体 VA 在负压下挥发, 由氩气稀释后进入装置, 通过砂板形成气流, 使粉末原料悬浮在反应室中。反应室外装有线圈, 由射频电源提供能量, 使反应室内的稀薄气体激发电离, 从而使 VA 单体在粉末表面聚合形成薄膜^[12]。

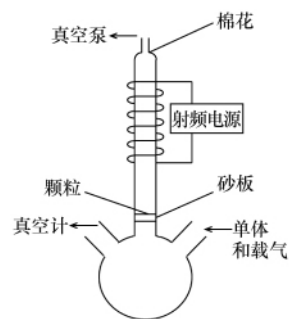


图 1 等离子体镀膜装置

Fig. 1 Plasma surface polymerization device

实验中, 取纳米 Fe_3O_4 颗粒少量放置在镀膜装置的砂板上, 将镀膜装置与真空泵、真空计、氩气袋连接好, 取少量 VA 放入圆底烧瓶, 通过气体流量计连接在镀膜装置进气口处, 在各个接口上涂上真空硅脂。启动真空泵, 待装置内压力达到 20Pa 左右时, 调节 VA 单体蒸气流量和氩气流量至适当值, 待流量和压力均稳定之后启动射频电源, 使反应室内的气体激发电离, 此时能观察到管内发出粉红色辉光。调整射频匹配器使驻波比尽量小。装置状态稳定后保持工作数小时。拆开装置, 将管内 Fe_3O_4 纳米粉末转移至离心管中, 用少量 Na_2CO_3 (3%) 溶液洗涤、离心分离, 得到表面改性的磁种颗粒。

1.4 麦秸秆磁种材料制备

麦秸秆磁种是通过在无磁性的麦秸秆中植入 Fe_3O_4 磁性颗粒来实现的。过程如下。将物质的量比为 2:1 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于纯水, 将机械粉碎得到的麦秸秆粉末分散在该溶液中, 在氮气保护和磁力搅拌下, 将 25% 的氨水缓慢滴入上述混合溶液中, 然后 70℃ 反应 4h。所得反应产物洗涤后磁性分离, 烘干。

1.5 磁种结构和相分析

磁种微观组织结构分析, 采用 HRTEM JEM 2100 高分辨透射电子显微镜 (点分辨率 0.24nm, 线分辨率 0.14nm) 和 S4300 型扫描电镜; 相分析采用德国 Bruker D8 Focus 型 X 射线衍射仪和 FTIR Excalibur 3100 型傅里叶红外光谱仪。

1.6 超导磁分离水处理实验

超导磁分离水处理实验采用本课题组与中国科学院电工研究所共同研制的 G-M 制冷机直接冷却的超导磁分离水处理系统。超导磁体最高磁场为 10T, 实验运行磁场为 3.5T (电流 40A, 电压 0.2V, 功率 8W), 制冷机功率 7kW, 水样通过

超导磁体装置,实现连续处理。分离后的水样采用重铬酸盐法测定其 COD 值。

2 结果与讨论

2.1 等离子体有机聚合表面改性 Fe_3O_4 磁种结构特性

图 2 为化学共沉淀法制备的 Fe_3O_4 粉末的 X 射线衍射图。可以看出,粉末的主要成分为 Fe_3O_4 ,空间群为 $\text{Fd}3\text{m}$ (227)。从 2θ 角约 36.4° 处的强峰半高宽计算,可得平均粒径约为 23nm。此外,粉末中也含有少量的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,可能是因为粉末表面部分被空气氧化所致。

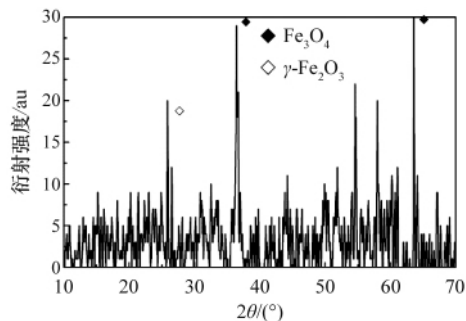


图 2 Fe_3O_4 粉末 X 射线衍射谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the Fe_3O_4 powders

为了检验 PVA 膜生成状态,采用 VA 作为单体,对 Fe_3O_4 颗粒进行表面等离子体有机聚合镀膜,对镀膜前和镀膜后的颗粒进行 HRTEM 观察,图 3 分别给出未经镀膜和经过镀膜的 Fe_3O_4 颗粒的电镜照片。可以看出,镀膜后的每个颗粒上均有一层薄膜,说明等离子体镀膜效果明显,图 3(c)是镀膜后 Fe_3O_4 颗粒的高分辨照片,证明成膜均匀,厚度约 1nm。为进一步证实所生成的是 PVA 薄膜,采用红外光谱进行了分析。图 4 即镀膜和未镀膜的 Fe_3O_4 颗粒的红外光谱图。结果表明,镀

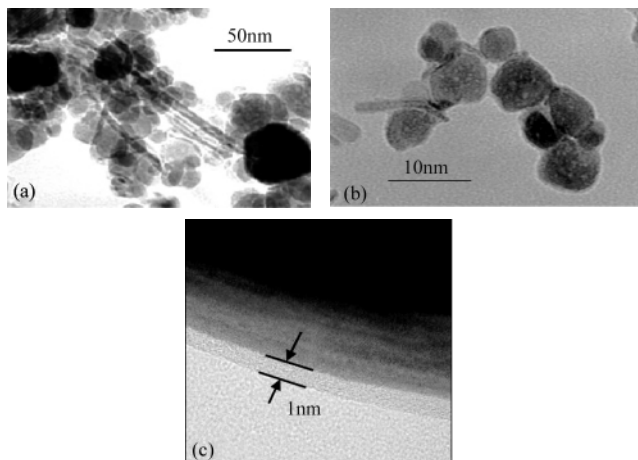


图 3 Fe_3O_4 颗粒表面 PVA 镀膜前(a)、镀膜后(b)的 TEM 照片和镀膜后高分辨照片(c)

Fig. 3 TEM pictures of Fe_3O_4 particles coated by PVA thin film, among which, (a) is the one before coating, (b) is after coating, (c) is the HRTEM picture of the coated particle

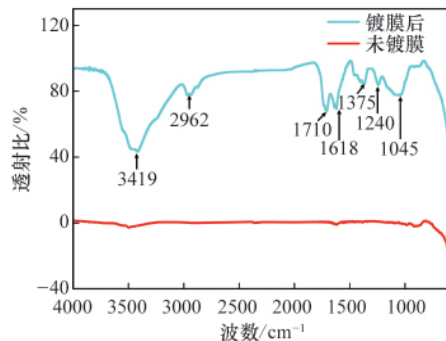


图 4 Fe_3O_4 颗粒表面 PVA 镀膜前后的红外光吸收谱

Fig. 4 FTIR spectrum of the functionalized Fe_3O_4 nanoparticles

膜后的纳米 Fe_3O_4 颗粒的 FTIR 光谱分别在 1710 和 2962cm^{-1} 处有 2 个强的吸收峰,前者来自于官能团 $>\text{C}=\text{O}$,后者是官能团 $-\text{CH}_3$ 的特征峰。特征吸收峰 1618cm^{-1} 来自官能团 $-\text{C}=\text{C}-$,这表明等离子体聚合过程中的单体聚合不彻底,因此聚合物薄膜中仍存在未聚合的 VA 单体。特征吸收峰 3419cm^{-1} 来自羟基,这是由于样品暴露在空气中,吸收了水蒸汽。尽管经 PVA 改性后纳米颗粒 FTIR 吸收峰要复杂很多,但图中的特征峰足以表明通过等离子体聚合在颗粒表面形成了一层 PVA 聚合物。

2.2 麦秸秆/ Fe_3O_4 磁种结构性能特性

多孔麦秸秆主要成分为纤维素,含有羟基、羧基等活性基团,是一种廉价的水吸附材料,可以吸附水中阳离子、阴离子、有机物。但其本身不带磁性,无法实现磁分离。采用化学植入法可以将 Fe_3O_4 粒子沿麦秸秆纤维表面排列与组装,从而实现磁性吸附剂在吸附完水中的有害物质之后可以很方便地通过加磁场的方式去除。

图 5 是不同物质的量浓度铁盐下得到的磁性麦秸秆的 XRD 图,WS (Wheat Straw) 为麦秸秆,MWS0.05,MWS0.10,MWS0.15 分别是用 0.05,0.10,0.15mol/L 的铁离子溶液反应得到的磁性麦秸秆。图中箭头所标为 Fe_3O_4 各晶面所对应的

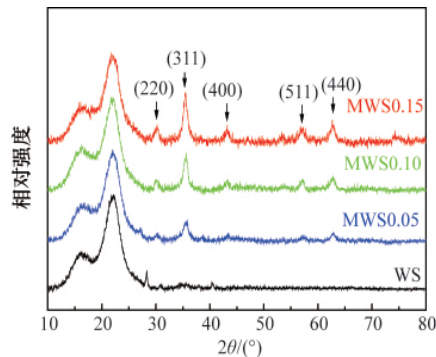


图 5 植入不同物质的量浓度 Fe_3O_4 的麦秸秆纤维素的 X 射线衍射图

Fig. 5 Powder X-ray diffraction patterns of the wheat straw and the magnetic wheat straw

特征峰。可以看到,随反应时铁离子浓度升高, Fe_3O_4 峰逐渐增强,从而证明 Fe_3O_4 已经植入到麦秸秆纤维素结构中。对植入 Fe_3O_4 前后的样品进行扫描电镜观察,其微观组织结构有明显区别。图6是麦秸秆中植入 Fe_3O_4 粒子前后的扫描电镜照片,可以看到,修饰前的麦秸秆表面比较光滑,而修饰之后的麦秸秆表面有很多 Fe_3O_4 颗粒。

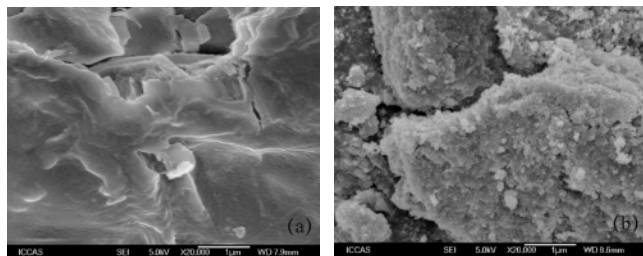


图 6 麦秸秆植入 Fe_3O_4 前(a)、后(b)的扫描电镜像片
Fig. 6 SEM images of the wheat straw (a) and wheat straw/ Fe_3O_4 (b)

2.3 超导磁分离水处理实验

将磁种预先加入到水样中,进行搅拌,然后通过超导磁体进行分离,使用 PVA 覆膜的 Fe_3O_4 磁种对水样的处理结果见表 1。结果表明,处理后水样的 COD 值有显著降低,去除率最高达 96%。图 7 为皮革厂废水处理前后水样的对比照片,效果明显。



图 7 处理前(左)、后(右)水样对比照片
Fig. 7 Waster water before (left) and after (right)
superconducting magnetic separation

表 1 使用 PVA 覆膜的 Fe_3O_4 对若干水样的处理结果

Table 1 Restlts of treatments using Fe_3O_4 coated with PVA

水样来源	主要成分	处理前 COD _{Cr} 值/(mg·L ⁻¹)	处理后 COD _{Cr} 值/(mg·L ⁻¹)
佛山永兴皮革厂	4-氯-3-甲 酚,偶氮二异 丁腈(AIBN)	2041	289
天津怀仁制药厂	右旋糖酐, 铁,氯化钠	3890	130

采用植入 Fe_3O_4 修饰的麦秸秆磁种处理含砷废水和含亚甲蓝有机染料废水,经磁分离后的水样较处理前水样,污染物去除率得到明显改善,平均去除率超过 94%。处理结果见

表 2 和表 3。证明植入 Fe_3O_4 的麦秸秆纤维素磁种对阴离子和有机物的吸附效果显著。这些结果均是在多次实验基础上获得的, 证明麦秸秆磁种具有良好的稳定性和多次重复使用性, 而且因麦秸秆纤维素成本低廉, 具有潜在的应用前景。

表 2 使用 Fe_3O_4 修饰的麦秸秆处理含砷废水结果
Table 2 Results of arsenic wastewater treatments using wheat straw modified with Fe_3O_4

	处理前	处理后	去除率
As(III)浓度/(mg·L ⁻¹)	0.642	0.039	94%

表 3 使用 Fe_3O_4 修饰的麦秸秆处理含亚甲蓝废水结果
Table 3 Results of methylene blue treatments arsenic wastewater using wheat straw modified with Fe_3O_4

	处理前	处理后	去除率
亚甲蓝浓度/(mmol·L ⁻¹)	0.015	0.0007	95.3%

2.4 处理机制的分析

对 PVA 覆膜导致亲水性提高及吸附能力提高的机制进行分析。PVA 的长链以缠绕和部分键合的方式覆盖在 Fe_3O_4 颗粒的表面形成薄膜, 因此颗粒表面存在着大量 $-\text{COOH}$ 官能团。颗粒用 Na_2CO_3 洗涤后, 部分羧基成为 $-\text{COO}-\text{Na}^+$ 的形式, 在水中 Na^+ 解离出来, 颗粒本身则带负电荷。由于颗粒很小, 表面积相对很大, 因此具有很高的活性。将其加入污水后, 它能通过削弱污染物表面的双电层、静电吸附及架桥、网捕等方式使污染物形成絮团而沉降。

麦秸秆磁种上的 Fe_3O_4 粒子在水中可以质子化, 使粒子表面带正电, 这样有害阴离子 AsO_2^- 通过静电相互作用及其与 Fe 元素之间强的亲和力就可以吸附于 Fe_3O_4 颗粒上。麦秸秆本身表面呈电负性, 使得亚甲蓝等阳离子有机染料的分子可以靠近麦秸秆表面, 另外麦秸秆中含有大量苯环, 与同样含有苯环的亚甲蓝具有很强的亲和作用, 因此磁性麦秸秆同样可以有效地吸附亚甲蓝等阳离子有机染料。

3 结论

研制出能够吸附水中无磁性的有机、无机污染物及有害阴、阳离子元素的两种纳米级磁种子材料,采用超导磁体提供的强磁场可以有效实现污水分离净化。对几种医药化工及电镀废水处理实验表明,平均去除率可达 90% 以上。

参考文献 (References)

- [1] 孙巍, 李真, 吴松海, 等. 磁分离技术在污水处理中的应用 [J]. 磁性材料及器件, 2006, 37(4): 6-10.
Sun Wei, Li Zhen, Wu Songhai, *et al.* *Journal of Magnetic Materials and Devices*, 2006, 37(4): 6-10.
- [2] Su-Hee Shin S H, Kim Y H, Jung S K, *et al.* Combined performance of electrocoagulation and magnetic separation processes for treatment of dye

wastewater[J]. *Korean J Chem Eng*, 2007, 21(4): 806-810.

[3] 胡晖, 高红, 贾绍义. 高梯度磁过滤技术及展望 [J]. 过滤与分离, 2000, 10(2): 26-28.

Hu Hui, Gao Hong, Jia Shaoyi. *Journal of Filtration & Separation*, 2000, 10(2): 26-28.

[4] Nishijima S, Takahata K, Saito K, *et al.* Applicability of superconducting magnet to high gradient magnetic separator [J]. *IEEE Trans Magn*, 1987, 23(2): 573-576.

[5] Takeda S, Furuyoshi T, Tari I, *et al.* Separatio of algae with magnetic iron oxide particles using superconducting high gradient magnetic fields [J]. *Chem Soc Japan*, 2000, 9: 661-663.

[6] 劭红, 庄新贺, 李辉. 钢铁冶金高浊废水处理技术 [J]. 科技导报, 2010, 28(2): 101-104.

Shao Hong, Zhuang Xinhe, Li Hui. *Science & Technology Review*, 2010, 28(2): 101-104.

[7] Nishijima S, Izumi Y, Takeda S, *et al.* Recycling of abrasives from wasted slurry by superconducting magnetic separation [J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2003, 13(2): 1596-1599.

[8] Kakihara Y, Fukunishi T, Takeda S, *et al.* Superconducting high gradient

magnetic separation for purification of wastewater from paper factory [J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2004, 14 (2): 1565-1567.

[9] 郑学海, 刘东方, 杨彦涛. 廉价磁种及磁絮凝分离装置的开发与应用 [J]. 中国给水排水, 2000, 16(8): 33-35.

Zheng Xuehai, Liu Dongfang, Yang Yantao. *China Water & Wastewater*, 2000, 16(8): 33-35.

[10] 陈显利, 焦雨红, 张浩, 等. 超导磁分离在造纸厂污水净化中的应用 [J]. 科技导报, 2009, 27(3): 61-66.

Chen Xianli, Jiao Yuhong, Zhang Hao, *et al.* *Science & Technology Review*, 2009, 27(3): 61-66.

[11] 邱星屏. 四氧化三铁磁性纳米粒子的合成及表征 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 1999, 38(5): 711-715.

Qiu Xingping. *Journal of Xiamen University: Natural Science Edition*, 1999, 38(5): 711-715.

[12] Shi D, He P, Lian J, *et al.* Plasma deposition and characterization of acrylic acid thin film on ZnO nanoparticles [J]. *Journal of Materials Research*, 2002, 17(10): 2555-2560.

(责任编辑 岳臣)

欢迎各全国学会、协会、研究会，各省、自治区、直辖市科协学会部，各计划单列市、副省级城市科协学会部积极参与中国科协学术文献收藏工作

为充分发挥文献在学术研究和信息交流中的作用，对学术资源进行整合和利用，促进科学研究事业的振兴和发展，为广大科技工作者提供更好的服务，使其能及时了解各专业领域和新兴学科的最新发展动态和研究成果，中国科协特建立学术文献收藏机制，委托北京理工大学图书馆收集、整理、收藏中国科协系统召开的各类学术会议文献，科技导报社组织辑录相应的学术文献题录，并刊载于其编辑、出版的《中国学术期刊文摘》上。

**请各学术活动组织单位
将会议论文集（纸质版和电子版）
直接邮寄或送到
北京理工大学图书馆**

通信地址：北京海淀区中关村南大街5号北京理工大学图书馆参考咨询部
邮政编码：100081
电话：010-68914779（北京理工大学图书馆）
电子信箱：lvrh@bit.edu.cn