



磁性纳米粒子制备及其在印染厂污水处理中的应用

孙正滨¹, 杨慧慧^{1,2}, 熊忠³, 赵正权^{1,2}, 徐向东², 李来风², 段宣明²

1. 中国科学院研究生院, 北京 100049
2. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190
3. 青岛大学化学与化工学院, 山东青岛 266071

摘要 选取聚合物包覆 Fe_3O_4 磁性纳米粒子作为超导磁分离污水处理工艺中的磁种, 扩大超导磁分离技术在污水处理领域的应用范围。常温条件下合成 Fe_3O_4 磁性纳米粒子, 利用 X 射线光电子能谱 (XPS), 高分辨透射电镜 (HRTEM) 和振动样品磁强计 (VSM) 对制备的磁性纳米粒子性质进行评价。结果发现, 磁性纳米粒子直径在 6~10nm, 表面被含有羧基的聚合物分子链包覆, 且在常温下磁性纳米粒子显示超顺磁性。随后以印染厂污水为对象, 检验磁性纳米粒子对污水处理的能力。本研究主要比较污水处理前后的浊度和化学需氧量 (COD 值), 结果显示聚合物包裹 Fe_3O_4 磁性纳米粒子可有效去除印染厂废水中的污物。

关键词 污水处理; Fe_3O_4 磁性纳米粒子; 超导磁分离

中图分类号 TQ050.4*25

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)22-0025-04

Preparation of Magnetic Nano Particles and Its Application in Dyeing Wastewater Treatment

SUN Zhengbin¹, YANG Huihui^{1,2}, XIONG Zhong³, ZHAO Zhengquan^{1,2}, XU Xiangdong², LI Laifeng², DUAN Xuanming²

1. Graduate University of Chinese Academic of Sciences, Beijing 100049, China
2. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, Shandong Province, China

Abstract Polymer coated Fe_3O_4 magnetic nano particles are selected as a magnetic seeding for superconducting magnetic separation to expand its scope of application in the wastewater treatment. Fe_3O_4 nano particles are synthesized at the room temperature, and the properties of nano materials are determined by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). It is shown that the diameter of nano particles ranges from 6~8nm, the surface of Fe_3O_4 nano particles is overlaid with the polymeric chain with carboxyl, and the nano particles show super paramagnetic properties at the room temperature. The decontamination capacity of the wastewater is tested using the dyeing wastewater. Quality indicators, such as the turbidity and Chemical Oxygen Demand (COD) are measured before and after the treatment with polymer coated Fe_3O_4 nano particles and compared. It is shown that the magnetic nano particles can effectively purify the waste in the dyeing wastewater.

Keywords wastewater treatment; Fe_3O_4 magnetic nano particles; superconducting magnetic separation

收稿日期: 2010-08-24; 修回日期: 2010-10-27

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); 中国科学院理化技术研究所低温工程重点实验室开放课题项目

作者简介: 孙正滨, 讲师, 研究方向为纳米复合材料在激光微加工中的应用, 电子信箱: zbsun@mail.ipc.ac.cn; 段宣明 (通信作者, 中国科协所属全国学会个人会员登记号: S060000641M), 研究员, 研究方向为纳米光子学, 电子信箱: xmduan@mail.ipc.ac.cn

0 引言

纺织印染工业作为中国具有优势的传统支柱产业之一,自 20 世纪 90 年代以来获得迅猛发展,其用水量和排污量呈逐年增加趋势。由于印染厂废水中有机物成份复杂,有机物含量高,色度深和化学需氧量 (COD) 高,可生化需氧量 (BOD₅) 相对较低,排放量大等特点,使其成为目前国内外难处理的工业废水之一。随着印染行业中新型助剂的使用,废水中难以降解的有毒成分越来越多,对环境威胁的程度呈增大趋势。虽然针对印染厂污水处理方法有多种,如吸附、悬浮、过滤、混凝、生物法、膜分离、超声分散等,但这些方法各有优缺点^[1-2]。近年来,磁性纳米粒子因其具有表面电位高、比表面积大、超顺磁性和易分离等性质,对污水中多种无机离子和有机物有较强的吸附能力或螯合作用,随之借助于具有诸多优点的超导磁分离技术,可将吸附污物的纳米粒子从污水中分离出来,从而达到净化污水的目的,此项技术已成为最有发展前途的新型污水处理技术之一^[3-5]。

本文拟通过化学合成的方法,常温下制备聚合物包覆 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子,尝试将其应用于印染厂污水净化,利用磁性纳米粒子对污水中的有机物和金属离子的吸附、桥联或网捕等作用,通过超导磁分离器,实现磁性颗粒和污物与水分离的目的,达到净化印染厂废水的目标,以期对印染类污水处理提供新方法。

1 材料与方 法

1.1 磁性 Fe₃O₄-羧基纳米粒子制备

主要试剂:氢氧化钠、丙烯酰胺、二甲基亚砜、FeCl₂·4H₂O、FeCl₃·6H₂O、氨水(25%),北京化学试剂公司;偶苯酰和 2-二甲氨基-1-(4-氧氮杂环丁烷)-1-丁酮,Aldrich 公司;季戊四醇三丙烯酸酯(PE-3A),日本共荣社化学株式会社。所有试剂均为分析纯,使用前未经任何处理。污水:2010 年 4 月采自天津华鑫染整厂工业废水。

丙烯酰胺(11.430g,76.84wt%),PE-3A(3.148g,21.16wt%),偶苯酰(0.149g,1.0wt%),2-二甲氨基-1-(4-氧氮杂环丁烷)-1-丁酮作(0.149g,1.0wt%),二甲基亚砜(DMSO)(13.5mL)混合形成混合物,搅拌 1h 得到淡黄色透明预凝胶溶液。将预凝胶溶液注入到聚四氟乙烯的凹槽模具中,在高压汞灯下光照 3.5min 使其聚合。高压汞灯的光强为 32.5mW/cm²,波长为 365nm。将得到的盘状凝胶(直径:9.94mm;厚度:2.00mm)在去离子水中浸泡 36h,以洗去未反应的单体,并通过凝胶内 DMSO 与水的交换,诱导溶剂型凝胶转变为水凝胶。然后将凝胶浸泡在 FeCl₂/FeCl₃ 的水溶液中,存放 40h,氮气保护。FeCl₂/FeCl₃ 溶液是由 FeCl₂·6H₂O(24.318g,89.97mmol)和 FeCl₂·4H₂O(9.425g,47.41mmol)溶解在 450mL 去离子水中得到。之后将凝胶取出,用去离子水快速冲洗凝胶样品表面,然后放入 25%的氨水中浸泡 1h 后取出,得到黑色磁性凝胶。

将湿的磁性凝胶放入 400mL 0.6mol/L NaOH 溶液中,在氮气保护下机械搅拌 36h,得到黑色混合液体。用滤纸进行过

滤,除去混合液体中的不溶固体颗粒,并用离心机浓缩至 200mL。在去离子水中透析此黑色液体 24h,将溶液 pH 值调至 7.0,部分颗粒沉淀。随后,用吸管将沉淀的颗粒和混合溶液取出,并将其铺展在干净的表面皿上,置于阴凉通风处干燥,水分完全挥发后,即可得到黑色固体颗粒。

1.2 污水处理过程

污水中加入磁性纳米粒子样品,超声震荡 2h 后,将样品置于磁场中,则磁性纳米颗粒会在瞬间聚集在容器内壁和底部与液相分开,随后,将液相移至其他容器中,测定吸光度和 COD 值。

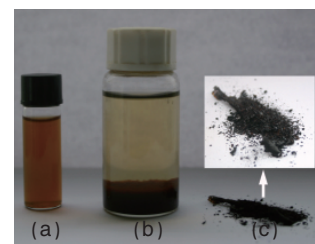
1.3 分析和表征

纳米粒子水溶液均匀平铺在硅片表面,常温干燥后,样品做 X 射线光电子谱(XPS)分析;纳米颗粒的形貌用 JEOL JEM-200CX 透射电子显微镜进行观察,透射电镜的加速电压为 150kV,纳米颗粒表面元素分析采用 X 光电子能谱;磁性能通过 LakeShore7307 振动样品磁强计(VSM)测试;采用 723PC 可见光光度计(上海菁华科技仪器有限公司)测定污水处理前后的吸光度,原水质的浊度为 343mg/L;COD 值采用光度计 7500(Palintest 公司)检测,原水质用去离子水稀释 10 倍后测定,结果为 960mg/L,而处理后的污水采用 5 倍去离子水稀释后测定。

2 结果与讨论

2.1 磁性 Fe₃O₄-羧基纳米粒子制备

在紫外光下合成的交联型聚合物,聚合物大分子链末端含有羟基(-CH₂OH),链中间含有酰胺基团(-CONH₂)和以酯基团(HOCH₂-C(CH₂OOC)₃-)作为网络结构的交联点,然后将 Fe(II)和 Fe(III)引入到聚合物网络结构中,后经氨水处理,制得原位生成 Fe₃O₄ 磁性粒子的聚合物复合材料。聚合物复合材料在碱性(NaOH)条件下,酯基(交联点)水解形成小分子醇和末端含有羧酸钠的线性分子链,另有少量的酰胺基团水解。由于羧酸基团能够与 Fe(II)和 Fe(III)产生络合^[6-7],这些含有羧酸钠基团的聚合物大分子链自发的吸附到纳米 Fe₃O₄ 的表面,形成一层聚合物包覆层,使得 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子能够稳定存在于 NaOH 溶液中,如图 1(a)所示。但随着溶液的碱性下降,纳米粒子逐渐从溶液析出(图 1(b))。当溶



(a) 水环境(pH=12.6) (a) In the water (pH=12.6)
(b) 水环境(pH=7.0) (b) In the water (pH=7.0)
(c) 聚合物包覆 Fe₃O₄ (c) Polymer coated Fe₃O₄

图 1 聚合物包覆 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子

Fig. 1 Polymer coated Fe₃O₄ magnetic nano particles

液 pH 值降至 3.0 以下时, 纳米粒子可完全从溶液中析出, 去除颗粒表面的水份, 得到黑色 Fe₃O₄ 颗粒(图 1(c))。

2.2 磁性 Fe₃O₄-羧基纳米粒子性能评价

2.2.1 磁性纳米粒子的表面分析

为了研究 Fe₃O₄-羧基纳米粒子的元素分布, 样品置于硅片表面, 进行 XPS 分析, 结果显示纳米颗粒外层主要由硅、碳、氧、氮和钠元素组成。除了硅元素外, 碳、氧和钠元素来源于羧酸钠, 氮元素来自酰胺基团。但铁元素在 XPS 图谱中未曾显示, 说明聚合物已包覆在 Fe₃O₄ 外面, 且包覆层厚度大于 10nm, 使得 X 射线不能穿透聚合物层而探测到铁元素(表 1)。

表 1 磁性纳米粒子表面元素种类和 XPS 谱峰能量位置

Table 1 Element types in the surface of nano particles and XPS energy peak positions for element for various elements

编号	元素	XPS 谱峰能量位置/eV
1	Na 1S	1071.27
2	N 1S	399.78
3	O 1S	531.24
4	C 1S	284.72
5	Si 2P	102.87
6	Fe 2P	0

注: S 和 P 分别表示原子或分子上不同能级轨道。

Note: S and P indicate the different of the energy levels in atoms or molecules.

2.2.2 磁性纳米粒子的粒径分析

为了研究化学合成的聚合物包覆 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子的形貌和粒径, 对样品进行透射电镜分析, 其结果如图 2 所示。从电镜照片可以看到, Fe₃O₄ 磁性纳米粒子以球形或椭球形分布于聚合物基体中, 由于纳米粒子受周围高分子链的包裹, 阻止了纳米粒子团聚倾向, 从而使得纳米粒子均匀分散, 颗粒平均尺寸在 6~8nm。

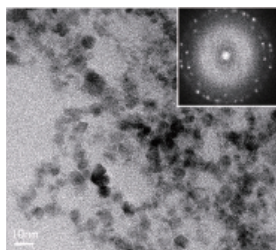


图 2 聚合物包覆 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子的高分辨电镜和电子衍射

Fig. 2 HRTEM and electron diffraction pattern of polymer coated Fe₃O₄ magnetic nano particles

2.2.3 磁性纳米粒子的磁性能

合成的聚合物包覆磁性纳米粒子的磁性能通过振动式磁强计(VSM)测量, 如图 3 所示。随着外加磁场强度的提高, 磁性纳米粒子的磁化强度增加; 当外加磁场强度下降时, 磁性纳米粒子的磁化强度也随之下降, 当外加磁场为零时,

Fe₃O₄ 磁性纳米粒子的磁化强度也降至很低, 几乎为零, 几乎没有出现磁滞, 即具有超顺磁性。根据磁回滞曲线和样品质量计算出聚合物包覆 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子的饱和磁化强度为 26.76emu/g^[8]。

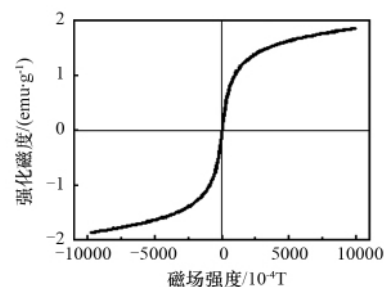


图 3 聚合物包覆 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子的磁回滞曲线
Fig. 3 Hysteresis loops of polymer coated Fe₃O₄ nano particles

2.3 污水处理实验

将磁性纳米粒子加入污水中, 结果显示污水的透明度提高, 颜色变浅(图 4)。分析和测定污水处理前后的样品浊度和 COD 值(表 2), 发现其浊度由磁性纳米粒子处理前 343mg/L 减小至 41mg/L, 降幅达 88.0%; 而 COD 值由磁性纳米粒子处理前的 960mg/L 下降至 350mg/L。这是因为磁性纳米颗粒尺寸较小, 比表面积大, 表面能高, 外表面被大量的大分子链包裹; 这些大分子链无规缠绕, 形成类似多孔结构, 可以捕捉微颗粒; 同时, 大分子长链对微小颗粒具有吸附、架桥作用, 可借助分子链上离子键和氢键的作用, 使多个胶体颗粒吸附在同一个高分子的长链上。聚合物分子链末端含有—COONa 基团, 呈现负电荷, 具有较高的活性, 容易打破水中电荷平衡, 通过削弱污染物表面的双电层、静电吸附及架桥和网捕等方式, 可有效去除水中污物^[9-12]。

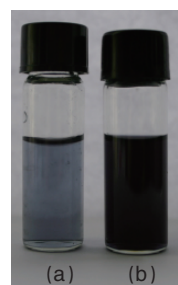


图 4 超导磁分离前(a)、后(b)污水处理效果
Fig. 4 Wastewater before (a) and after (b) superconducting magnetic separation treatment

表 2 超导磁分离前后水样测试结果

Table 2 Testing results for the water samples before and after superconducting magnetic separation

测试内容	污水处理前	污水处理后
浊度/(mg·L ⁻¹)	343	41
COD/(mg·L ⁻¹)	960	350

3 结论

常温条件下,采用原位合成的方法,制备出粒径在 6~8nm 的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子,且外部缠绕携带有羧基的聚合物大分子。将此磁性纳米粒子应用于印染厂污水净化,结果显示磁性纳米粒子通过对污物的表面吸附、架桥和捕集,在外界磁场作用下,磁性纳米粒子能够快速聚集,有效地将污物从废水中分离出来。综上所述,聚合物包覆 Fe_3O_4 磁性纳米粒子在印染厂污水净化过程中,能够有效地净化污水,在印染厂污水处理行业具有重要的研究价值。

参考文献 (References)

- [1] 李佳, 苏宏智. 印染废水处理方法及其研究进展 [J]. 污染防治技术, 2009, 22(6): 57-61.
Li Jia, Su Hongzhi. *Pollution Control Technology*, 2009, 22(6): 57-61.
- [2] 赵雪, 何瑾馨, 展义臻. 印染废水处理技术的研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2009, 30(2): 38-43.
Zhao Xue, He Jinxin, Zhan Yizhen. *Journal of Chemical Industry & Engineering*, 2009, 30(2): 38-43.
- [3] 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.
- [4] Hu J, Chen G H, Lo-Irene M C. Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles[J]. *Water Research*, 2005, 39(18): 4528-4536.
- [5] Hu J, Lo-Irene M C, Chen G H. Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 56(3): 249-256.
- [6] Breulmann M, Cölfen H, Hentze H P, et al. Elastic magnets: Template-controlled mineralization of iron oxide colloids in a sponge-like gel matrix[J]. *Advance Material*, 1998, 10(3): 237-241.
- [7] Zhang J G, Xu S Q, Kumacheva E. Polymer microgels: Reactors for semiconductor, metal and magnetic nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(25): 7908-7914.
- [8] 郎栋. 聚(苯乙烯-丙烯酸)磁性高分子微球的制备及性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2008.
Yun Dong. Synthesis and property of P (St/AA) magnetic polymer microspheres[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2008.
- [9] 吴中华, 罗春, 姜建清, 等. 新型环保型造纸污水絮凝剂的研制与应用 [J]. 上海造纸, 2008, 39(4): 57-61.
Wu Zhonghua, Luo Chun, Jiang Jianqin, et al. *Shanghai Paper Making*, 2008, 39(4): 57-61.
- [10] 陈显利, 焦雨红, 张浩, 等. 超导磁分离工业废水处理技术研究[J]. 低温工程, 2009, 1(1): 9-14.
Chen Xianli, Jiao Yuhong, Zhang Hao, et al. *Cryogenics*, 2009, 1(1): 9-14.
- [11] Jing H, Lo-Irene M C, Chen G. Performance and mechanism of chromate (VI) adsorption by $-\text{FeOOH}$ -coated maghemite ($-\text{Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 58(1): 76-82.
- [12] 佟瑞利, 赵娜娜, 王湘英, 等. Fe_3O_4 纳米颗粒的制备及其净化含油污水的研[J]. 化学工程, 2009, 37(7): 47-50.
Dong Ruili, Zhao Nana, Wang Xiangying, et al. *Chemical Engineering (China)*, 2009, 37(7): 47-50.

(责任编辑 吴晓丽)

·学术动态·

“2011 农业工程新技术国际学术会议”征文



中国农业工程学会将于 2011 年 5 月 27 日在山东省淄博市召开“2011 农业工程新技术国际会议”。

征文内容:

1) 农业工程新技术、新进展;保护性耕作技术及机具研究;变量施肥及精确喷药技术;复式中耕作业及除草机械;联合收获机减振、优化、可靠性及智能化设计技术;经济类作物联合收获技术与机具;林果采集、秸秆收集及高效生态化利用技术;设施农业控制、高产新技术;种子清选、加工、干燥、贮藏新技术;生物系统虚拟建模与可视化仿真研究;农业装备虚拟样机、虚拟试验及可靠性设计方法;生物芯片、生物传感器和生物仪器的智能设计;精准农业技术、装备与仪器;大中型拖拉机及配套机具的设计、制造及运用;汽车、发动机和农业装备中的节能及智能计算。

2) 支撑低碳农业及可持续发展的农业工程新技术;土壤有机碳库组分、有机碳的稳定性与农田生产力;循环型农业工程技术;节水灌溉及农业节能减排新技术;提高农业装备作业效率的技术、措施及模式;生态农业、绿色农业、有机农业、观光农业等新模式。

3) 太阳能、风能、生物质能利用新技术;太阳能建筑、温室及光伏发电技术;风光互补发电系统及风能独立发电系统;大型风力发电机设计、控制及并网技术;生物质能利用新技术(秸秆、能源作物、林木、海藻等生物质能源转化应用原理与技术)。

4) 食品及农产品品质分析及质量安全检测控制新技术;色谱技术在食品、农产品检测分析中的应用;质谱技术在食品、农产品检测分析中的应用;光谱技术在食品、农产品检测分析中的应用;食品、农产品的生物检测方法;食品、农产品快速检测技术及可追溯系统研究与应用;食品、农产品加工新技术。

征文截止时间:2011 年 2 月 20 日。

联系方式:山东省淄博市张周路 12 号山东理工大学农业工程与食品科学学院(255049);传真:0533-2786896;电子信箱: aent2011@gmail.com。

会议网址: <http://icae2011.sdut.edu.cn>。