

铁酸锰磁性纳米微球的制备及其在重金属吸附领域的应用研究

张博宇, 李晓雄, 刑思召, 臧子怡*, 王光硕

河北工程大学材料科学与工程学院, 河北 邯郸

收稿日期: 2023年12月6日; 录用日期: 2024年1月17日; 发布日期: 2024年1月24日

摘要

为解决传统重金属吸附剂处理效果差、去除率低和不可循环利用等问题, 本研究采用溶剂热法制备铁酸锰($MnFe_2O_4$)磁性纳米微球并对其进行分析表征、吸附测试以及实验室模拟工业废水对其进行吸附实验, 研究其在吸附剂领域的应用潜力并利用其特殊磁响应机制及吸附特性模拟应用于工业废水处理领域。

关键词

铁酸锰, 纳米微球, 溶剂热法, 工业废水, 吸附

Preparation of Manganese Ferrite Magnetic Nano-Microspheres and Their Application in the Field of Heavy Metal Adsorption

Boyu Zhang, Xiaoxiong Li, Sizhao Xing, Ziyi Zang*, Guangshuo Wang

School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan Hebei

Received: Dec. 6th, 2023; accepted: Jan. 17th, 2024; published: Jan. 24th, 2024

Abstract

In order to solve the problems of poor treatment efficiency, low heavy metal removal rate and non-recyclability of traditional heavy metal adsorbents, this study used a solvothermal method to prepare manganese ferrite ($MnFe_2O_4$) magnetic nano-microspheres. They were characterized, adsorption tested, and simulated in the laboratory to adsorb industrial wastewater. The research

*通讯作者。

文章引用: 张博宇, 李晓雄, 刑思召, 臧子怡, 王光硕. 铁酸锰磁性纳米微球的制备及其在重金属吸附领域的应用研究[J]. 材料科学, 2024, 14(1): 30-37. DOI: 10.12677/ms.2023.141005

potential in the field of adsorbents was discussed, and their special magnetic response mechanism and adsorption characteristics were simulated and applied to the field of industrial wastewater treatment.

Keywords

Manganese Ferrite, Nano-Microspheres, Solvothermal Method, Industrial Waste Water, Adsorption

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

进入新世纪以来,随着重工业的飞速发展,出现了大量环境被工业废水所污染的新闻并且存在排放量大,成分复杂等问题,因为重金属不能自行降解,即使在很低的浓度下也会呈现很大的毒性,很容易造成对环境造成巨大污染,其中以 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cr^{3+} 等重金属离子污染最为严重,因此如何有效经济地处理工业废水成为现代改善环境的一大难题。现代科研工作者也对此做了大量研究,如刘雨等人[1]利用膜技术处理工业废水,该技术虽具有效率高,损耗低等优点,但废水中往往存在酸性物质使得膜的老化很严重且无法避免,因此其对使用环境要求很高。刘明言[2]则提倡通过电化学的方法进行污水处理,但经过实验表明其虽可以有效去除重金属污染物,但其存在电能利用效率等缺点,不适合大规模应用,经济性欠佳。最近有学者提出生物炭协同微生物体系进行污水处理,利用生物炭与微生物协同吸附作用以达到处理废水重金属的目的,但体系研究较少且由于微生物的生存等原因导致其对环境要求很高。

现如今使用以催化剂为载体的活性炭应用最为广泛,其由于发达的孔隙结构以及制备简便等特点,因此具有很强吸附性和低成本的特点,但在吸附时却一直存在吸附材料的再生能力差,固液分离困难等缺陷,在实际处理水中受到很大限制。所以为了弥补传统吸附材料的缺陷,纳米磁性吸附材料逐渐进入研究人员视野,其于 20 世纪 80 年代问世是一种新型磁性材料,当颗粒尺寸达到纳米级别时,其会有宏观颗粒所不具备的性质如纳米颗粒的小尺寸效应、宏观量子隧道效应、表面效应及量子尺寸效应,这些效应会使粒子的电学性能、磁学性能等发生变化,使其具备与宏观颗粒所不一样的特性[3]。因此所制备的磁性纳米材料也使材料磁性能发生了质的飞跃。通过进行磁性材料的磁化和纳米化所制备的吸附剂在提升吸附效果的同时,也可以在外加磁场作用下与废水进行分离,具有良好的固液分离能力,并且经过后续的洗涤和脱附处理即可实现二次利用,进一步提高废水处理的经济性和实用性。

随着研究深入,研究人员通过对磁性粒子表面进行接枝改性、酸或碱改性使其吸附性能又得到进一步提升。其可以处理废水中重金属、染料、苯酚等其他污染物,因此磁性纳米吸附材料在废水处理领域受到广泛关注,如目前合成技术较成熟的 TiO_2 基纳米材料,钛酸氢纳米片和 $\text{Ag-ZnFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料等。

介于此本文制备并研究了一种新的重金属吸附剂——铁酸锰纳米微球,基于铁酸锰纳米颗粒合成机理,运用尿素来提供 OH^- ,调控其用量进行对铁酸锰纳米颗粒形貌的控制,在制备过程总添加聚乙烯吡咯烷酮(PVP)利用其较强的比表面能提高捕获重金属粒子的能力同时也在磁性粒子表面形成保护膜,保护磁性粒子,不被外界环境破坏,保留磁性粒子特征[4]。通过外界磁场控制实现其与工业废水的脱离,在洗脱液的作用下实现磁性粒子与重金属分离,实现吸附材料的重复利用并将其应用在废水处理领域提高

传统废水处理吸附材料的实用性及其经济性[5] [6] [7]。

2. 实验制备

2.1. 实验原料

本实验采用溶剂热法制备铁酸锰纳米微球，其中采用的原料及其来源如表 1 所示。

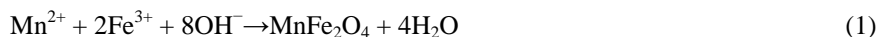
Table 1. Chemical reagents used in the experiments

表 1. 实验用化学试剂表

试剂	分子式	纯度	生产单位
六水合氯化铁	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR 级	西陇科学股份有限公司
四水醋酸锰	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	AR 级	西陇科学股份有限公司
乙二醇	$(\text{HOCH}_2)_2$	AR 级	天津欧博凯化工有限公司
聚乙烯吡咯烷酮	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	AR 级	天津欧博凯化工有限公司
尿素	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	AR 级	天津欧博凯化工有限公司

2.2. 实验原理

将乙二醇作为溶剂，使六水合氯化铁与四水醋酸锰溶解其中，利用尿素水解得到的 OH^- 离子使溶液呈现碱性同时利用溶剂热法提供的高温环境，使 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 共沉淀生成 MnFe_2O_4 纳米结构。其可能的化学反应如式(1)所示：



2.3. 实验步骤

首先称取 1.05 g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.45 g 的 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 将其分散到 60 ml 乙二醇溶液中，运用磁力搅拌器搅拌 30 min 后直至形成均匀的棕黄色溶液，加入 7 g 尿素后搅拌均匀使溶液呈现碱性，同时加入 4 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)搅拌溶解后，将混合溶液转移至 100 ml 的不锈钢反应釜中，放入烘箱中在 160°C 保温 6 h，冷却至室温后收集沉淀，去离子水和乙醇清洗数次并离心收集，将收集到的沉淀 60°C 干燥 4 h，最后将干燥后的沉淀放入到管式炉中，升温速率 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ，在氮气氛围下 500°C 煅烧 3 h，自然冷却到室温后即可得到黑色的铁酸锰(MnFe_2O_4)颗粒粉末，如图 1 所示[8]。

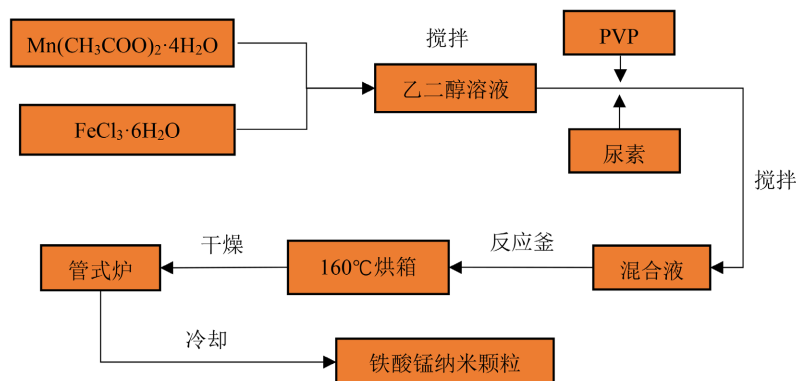


Figure 1. Schematic diagram of synthesis of MnFe_2O_4 magnetic nano-microspheres
图 1. 铁酸锰磁性纳米微球合成示意图

2.4. 材料表征及性能测试

2.4.1. 微观形貌表征

通过 ZEISS Sigma 300 场发射电子扫描显微镜(SEM)对铁酸锰纳米微球进行形貌表征。将样品分散于无水乙醇中,超声分散后将其悬滴于铜网之上,使其留下薄薄一层,后调整加速电压为 10 KV,进行电镜观察。

2.4.2. 磁性能测试

通过振动样品磁强计(VSM)测试铁酸锰的磁性,将样品安装于 VSM 系统样品架,使其位置稳定,设置磁场范围为-30000 Oe 到 30000 Oe,后进行基线校准消除仪器噪音等干扰因素,将系统调成室温,开始测试。

2.4.3. 比表面积测试

通过 Quantachrome Nova 4000 E 比表面积分析仪进行测试,将装有样品的试管装到脱气站抽真空去除表面吸附气体杂质,完毕后回填氦气并利用减量法称重样品质量,后将其装入分析站,在杜瓦瓶中加入液氮,设置参数,进行吸附脱附测试,根据测试的 N_2 吸附/解吸等温线,运用 Barrett-Joyner-Halenda (BET) 测试其比表面积。

2.4.4. 静态吸附实验

通过该实验测试 $MnFe_2O_4$ 纳米微球对重金属的吸附能力及效果。具体步骤为:以 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cr^{3+} 四种重金属离子作为吸附质与去离子水混合模拟工业废水,分别在特定浓度一定量的模拟废水中投入定量 $MnFe_2O_4$ 纳米微球吸附剂,在不调节溶液 pH 值和室温的条件下震荡,过滤后测试各个时间段离子剩余浓度,计算吸收率[9][10]。

3. 结果分析与讨论



Figure 2. Product photos of $MnFe_2O_4$ nano-microspheres
图 2. $MnFe_2O_4$ 纳米微球的产物照片

图 2 为制备的 $MnFe_2O_4$ 纳米微球成品,其成体为黑色小颗粒。图 3 为 $MnFe_2O_4$ 纳米微球的扫描电镜照片,从扫描拍摄结果来看,采用溶剂热法制备的磁性粒子颗粒完整,总体呈现球形。由高倍放大的(a)图可观察到具体的粒子形貌,直径大致在 2 微米,表面粗糙且呈球状凸起,表面有些许微孔结构。

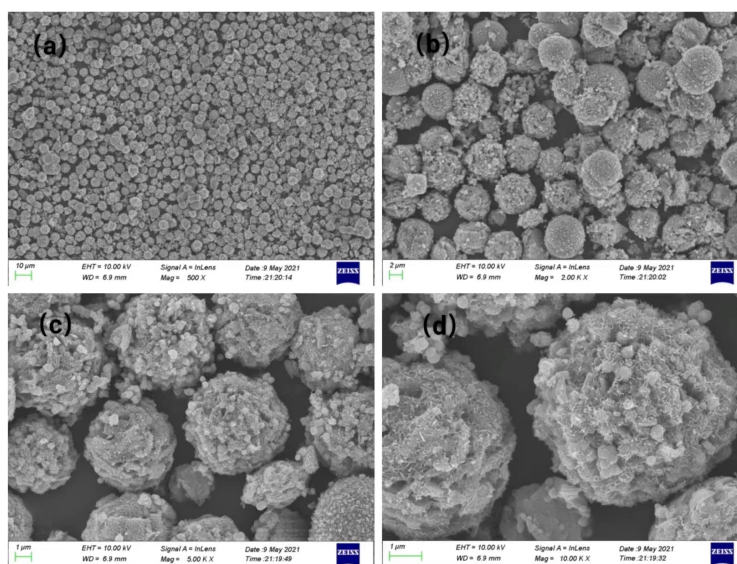


Figure 3. Scanning electron microscope photos of MnFe_2O_4 nano-microspheres
图 3. MnFe_2O_4 纳米微球扫描电子显微镜照片

图 4 为对 MnFe_2O_4 纳米微球在室温下进行 VSM 测试的结果, 该图显示了 MnFe_2O_4 纳米微球在 -30000 到 30000 Oe 的磁场范围内的磁滞回线, 通过对其测试结果分析来看其符合经典的郎之万顺磁理论, 忽略剩磁以及矫顽力在某种程度上来说可以认为 MnFe_2O_4 纳米微球在室温下具有超顺磁性, 这表明若将其应用在重金属废水处理时可以通过外加磁场的作用使其与废水分离, 轻松实现吸附材料重复利用。

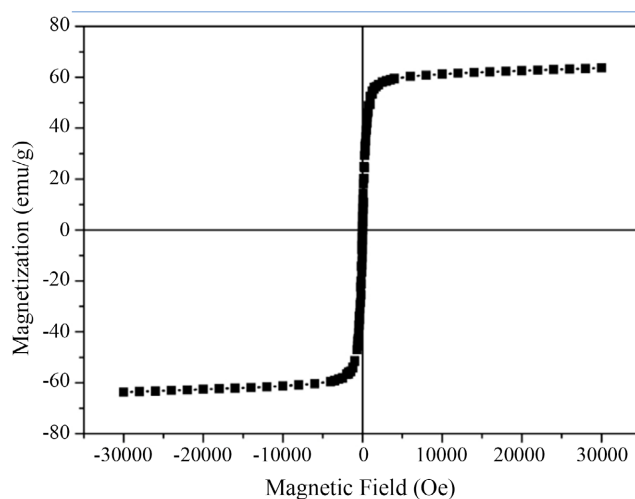


Figure 4. Room temperature magnetization curve of MnFe_2O_4 nano-microspheres
图 4. MnFe_2O_4 纳米微球的室温磁化曲线

图 5 为 MnFe_2O_4 纳米微球 N_2 吸附/解吸等温线, 根据等温线的吸附分支与解吸分支不重合, 形成一封闭的环状且通过压力不断升高其在一定范围内吸附 N_2 的量达到一个饱和值, 由此可知该等温线为 IUPAC 所规定的 IV 型, 说明其表面孔结构较小为典型的介孔。通过 BET 理论公式计算表明由此种方法制成的 MnFe_2O_4 纳米微球比表面积约为 $80.13 \text{ m}^2/\text{g}$ 。并且结合 SEM 测试结果再一次说明该类粒子表面为介孔结构。

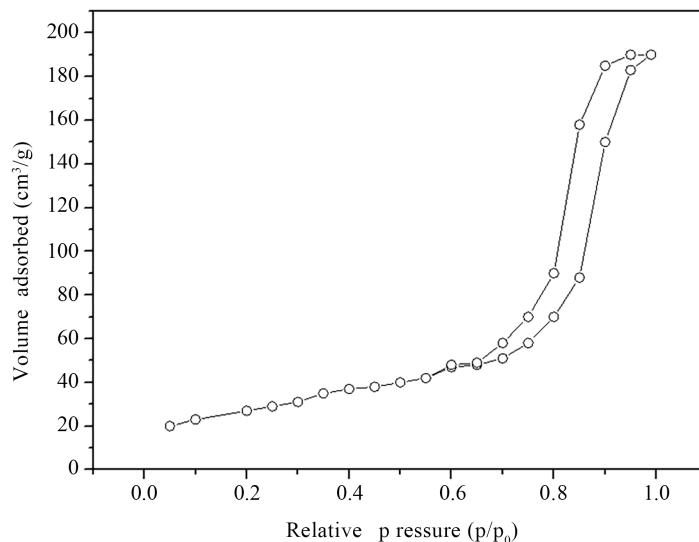


Figure 5. N_2 adsorption/desorption isotherm of $MnFe_2O_4$ nano-microspheres

图 5. $MnFe_2O_4$ 纳米微球 N_2 吸附/解吸等温线

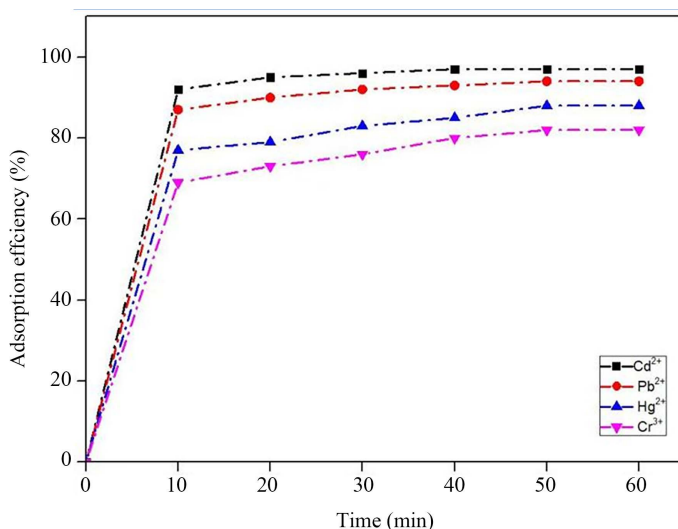


Figure 6. Simulation of industrial wastewater absorption rate by $MnFe_2O_4$ nano-microspheres

图 6. $MnFe_2O_4$ 纳米微球吸附模拟工业废水吸收率

图 6 显示了 $MnFe_2O_4$ 纳米微球对重金属吸附率测试结果，可见纳米微球对 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 及 Cr^{3+} 均有优异的吸附能力，在吸附初期其对几种重金属离子的吸附效果逐渐升高，随着时间增长，吸附效果达到最大值。磁性粒子对几种重金属离子的吸附率均可达到 80% 左右，吸附性能良好。

4. 工业应用探讨

目前，对于以 $MnFe_2O_4$ 纳米微球作为吸附剂进行工业废水处理仍然处于实验理论研究阶段，工厂实际应用很少且目前自来水供水价格日趋上涨，这将促使各个企业加大对废水处理的投入，而就工业废水运营分析而言，我国大多工业仍处在成长阶段，尤其是重金属处理的运营，它的市场容量巨大，具有很好的应用前景。以本研究为例，本文采用溶剂热法进行制备 $MnFe_2O_4$ 纳米微球的成本约为 10 元/g，若假设每吨水投入 200 g 纳米微球，每次在外界磁场作用下进行分离后脱附重复使用次数为 5 次，则其处理 5

吨水约 2000 元, 平均一吨水 400 元。而采用传统活性炭进行吸附大约在 500 元/吨, 可见其相比于传统吸附材料具有较大经济性[11] [12]。如若工业上采用 MnFe_2O_4 纳米微球其凭借纳米尺寸赋予的高的比表面能, 可以与重金属离子快速接触并吸附可有效提高重金属离子的去除率; MnFe_2O_4 纳米微球具有磁性, 在吸附重金属后可在外加磁场作用下有效的与工业废水分离, 经洗脱液洗脱后可再次进行使用; MnFe_2O_4 纳米微球在制备过程中加入聚乙烯吡咯烷酮, 在提升表面自由能的同时也可进一步保护磁性粒子, 使其具有高的机械强度, 进一步提升其对使用环境的适应度[13]; MnFe_2O_4 纳米微球理论上可以循环使用 5 次以上, 能进一步节约企业污水处理成本。

但由于其处于纳米尺寸, 导致其具有较高的比表面能, 因此会存在纳米微球 MnFe_2O_4 纳米微球团聚的缺点, 导致应用性能下降。如若将其作为增强相, 石墨烯作为基体将其制成具有吸附性能的复合材料, 通过完善合成工艺, 则其团聚问题迎刃而解[14]。此外经过文献报道称 MnFe_2O_4 纳米微球可能具有些许毒性, 但由于其应用在处理废水领域时, 每吨投放 200 g 导致其浓度很低, 另外加之在磁场作用下可分离, 所以其毒性可以忽略不记。综上所述, MnFe_2O_4 纳米微球应用在工业废水领域具有非常好的应用前景[15] [16]。

5. 结论与展望

本研究以溶剂热法为基础制备 MnFe_2O_4 纳米微球, 通过尿素提供 OH^- 使溶液呈现碱性, 后与 Mn^{2+} 及 Fe^{3+} 相互作用生成产物, 同时加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)进一步提高磁性粒子表面活性并保护磁性粒子, 降低应用时对环境敏感度。该方法制备的目标磁性粒子具有效率高, 成本低, 易于固液分离等特点, 通过实验模拟其对重金属有着优异吸附性, 是一种理想的吸附材料。现虽已成功制备 MnFe_2O_4 纳米微球但其载体的选择仍存在问题, 是否能广泛应用于实际废水处理以及其在复杂环境下能否正常工作仍需实验, 需根据实际情况不断改进制备过程。未来可从表面改性方向研究, 引入活性基团等方面进一步提高其吸附性能; 采用复合形式, 选择合适基体制备介孔材料, 其可增强纳米微球对环境适应能力的同时也解决纳米微球应用时易团聚缺点, 把该类粒子带到一个新高度。

基金项目

国家级大学生创新创业训练计划项目: 一种可重复使用重金属吸附剂的制备及应用(项目编号: 202310076001)。

参考文献

- [1] 刘雨. 膜技术在工业废水处理中的应用研究进展[J]. 化工设计通讯, 2023, 49(2): 177-179.
- [2] 刘明言, 石秀顶, 李天国, 王静. 电化学分析方法检测重金属离子研究进展[J]. 应用化学, 2023, 40(4): 463-475.
- [3] 陈伟光, 盛光遥, 张子岚, 何岸飞, 姜晶, 秦帆, 阳侃, 丁静. 生物炭协同微生物处理重金属废水研究进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(6): 127-133.
- [4] Vivia, A., Almi, R.P. and Andi, T.F. (2021) Synthesis and Characterization of Manganese Ferrite (MnFe_2O_4) Nanoparticles by Coprecipitation Method at Low Temperatures. *Proceedings of the 2nd International Conference on Science, Technology, and Modern Society (ICSTMS 2020)*. <https://doi.org/10.2991/assehr.k.210909.028>
- [5] 王朱良, 关舒萍, 张敏, 等. 聚乙二醇和二乙二醇对溶剂热法合成 Fe_3O_4 纳米微球的尺寸及形貌调控[J]. 日用化学工业(中英文), 2023, 53(8): 882-890.
- [6] 吴琼. 磁性吸附材料在废水中的应用研究进展[C]//中国环境科学学会. 2019 中国环境科学学会科学技术年会论文集(第二卷). 2019: 663-666.
- [7] Panbo, L., Sai, G., Yi, W., et al. (2021) Magnetic Porous N-Doped Carbon Composites with Adjusted Composition and Porous Microstructure for Lightweight Microwave Absorbers. *Carbon*, **173**, 655-666. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.043>

-
- [8] 朱自豪, 朱赫男, 姜铁男, 等. 亲水性磁性 Fe_3O_4 复合微球的制备及其对亚甲基蓝吸附的性能研究[J]. 化工新型材料, 2023, 51(6): 213-217+224.
- [9] 高雨雨, 陈进, 郑路, 等. 碳纳米吸附材料在水处理中的应用进展[J]. 化工新型材料, 2023(51): 1-8.
- [10] 王雪. 基于天然海藻酸钠和纳米黏土制备新型复合超吸附微球及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2022.
- [11] Ayesha, K. (2021) Polymer and Nanobelt Derived Nanomaterials: Opening Doors to Revolutionary Stadia. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, **60**, 117-131. <https://doi.org/10.1080/25740881.2020.1793194>
- [12] 牛乙涛, 包国庆, 吴纯鑫, 等. 功能化纳米复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -3-氨丙基三甲氧基硅烷的制备及其对 Pb(II) 的吸附[J]. 复合材料学报, 2023, 40(6): 3350-3365.
- [13] 王嘉, 张元波, 苏子键, 等. 尖晶石型铁酸锰的制备及应用进展[J]. 辽宁科技大学学报, 2022, 45(2): 87-98.
- [14] Soheil, A.M.R.S. (2021) Recent Advances in Heterogeneous Catalysis for Supercritical Water Oxidation/Gasification Processes: Insight into Catalyst Development. *Process Safety and Environmental Protection*, **149**, 169-184. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.10.047>
- [15] 王宸杨. β -CD 基吸附剂的制备及其对印染废水重金属离子吸附研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 东华大学, 2022.
- [16] 张宇. 二硫代氨基甲酸基吸附剂的制备及其吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州理工大学, 2022.