

# 膜法纯化液相沉淀法合成的纳米 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 水合物

何旭敏<sup>1</sup>, 刘嘉<sup>1</sup>, 许晓熊<sup>1</sup>, 夏海平<sup>1</sup>, 郭太<sup>1,2</sup>, 蓝伟光<sup>1</sup>

(1. 厦门大学 化学化工学院材料科学与工程系, 福建 厦门 361005;

2. 龙岩学院 化学与材料工程系, 福建 龙岩 364000)

**摘要:** 采用超滤膜分离技术纯化由液相沉淀法合成的纳米氧化铁水合物, 考察超滤膜材质及截留分子量(MWCO)、膜分离过程操作参数对透过通量大小及稳定性的影响; 并研究膜污染机制及相应的清洗方案。结果表明, 纯化效果好、效率高, 且污染膜易于清洗, 可重复使用, 膜法纯化不失为一有效的纯化新途径。

**关键词:** 超滤膜; 纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  水合物; 淡化

**中图分类号:** TQ028.8

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-9731(2007)05-0842-04

## 1 引言

纳米氧化铁当被用作颜料时, 因其很好的透明性而又被称为透明  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。它除具有普通  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颜料所具有的耐光、耐腐蚀、无毒等特性外, 还具有普通  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颜料所不具有的高分散性、更鲜艳的色泽、对紫外线良好吸收和屏蔽等特性, 可广泛应用于闪光涂料、油墨、塑料、皮革、汽车漆面、电子、光学抛光剂、医药等行业。近年来发现, 由纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  做成的气体传感器, 具有很高的灵敏度。磁性纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  则由于其特殊的超顺磁性而在巨磁电阻、磁性液体和磁记录、软磁、永磁、磁制冷、巨磁阻抗材料以及磁光器件、磁探测器等方面具有广阔的应用前景。

正是由于纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  具有如此诸多的特性和用途, 近年来国内外在其制备和应用上投入了大量的研究, 一些新的制备方法和工艺相继出现<sup>[1-5]</sup>。液相沉淀法合成纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  是其中较为简单、较为经济的一种方法。但是, 由该法合成的纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  产品中含有主要以氯化物形式存在的无机盐, 后者的存在会在纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  微粒之间形成“盐桥”, 进而使其形成更大粒径的硬团聚体。众所周知, 纳米微粒粒径的大小及其分布、形貌和聚集状态都直接影响着纳米材料的特性, 因而在制备纳米材料时, 有效阻隔其产生团聚就显得尤为重要<sup>[1]</sup>。且随着纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  应用范围的越来越广, 对其产品质量的要求也越来越高。正是这个道理, 为了得到粒径较为均匀、纯度较高的纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  产品, 在对液相沉淀法所合成的纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  进行烧结前, 必须去除无机盐等杂质。传统采用的高速离心纯化法效率低、耗能大、且分离不完全, 但是, 关于纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

纯化的研究报道仍比较少。本文采用高分子超滤膜对液相沉淀法所合成的纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  进行脱盐纯化, 意在探索一种有效的纯化新途径。

## 2 实验

### 2.1 实验材料

Ultra-flo<sup>TM</sup> 超滤膜片及设备均由三达膜科技(厦门)有限公司提供: 超滤膜片包括截留分子量(MWCO)分别为 100、50、30kDa 的聚醚砜(PES)膜片, MWCO 为 100kDa 的聚偏氟乙烯(PVDF)膜片和 MWCO 为 100kDa 的聚砜(PSF)膜片; Ultra-flo<sup>TM</sup> 超滤设备是一种膜面积 78.5cm<sup>2</sup> 的锯齿状的平板膜装置, 可通过凹凸不平膜表面的形成而有效地减轻膜污染和浓差极化。料液体积为 2 L。

纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  乳液的制备: 在室温下将  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  缓慢地溶解于去离子水中得浓度为 0.5mol/L 的溶液; 升温至 95℃, 在恒温并剧烈搅拌下, 缓慢地滴入 10mol/L 的氨水溶液至体系 pH 值为 8, 得红褐色均匀稳定的纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  水合物乳液。其固含量为 10.687g/L, 电导率  $k$  为 11000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ , 残留氯离子浓度为  $6.17 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。

### 2.2 膜分离装置和方法

Ultra-flo<sup>TM</sup> 超滤工艺流程见图 1。

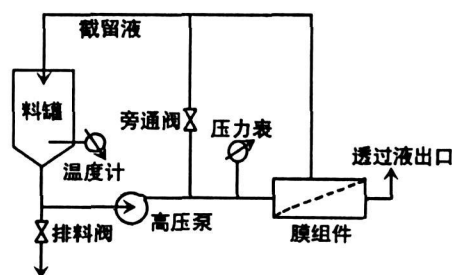


图 1 超滤工艺流程图

Fig 1 Diagram of ultrafiltration process

上述制备的纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  水合物乳液经高压泵加压后进入超滤膜组件, 截留液送回料罐, 膜过程为错流式以减轻膜污染和浓差极化。当料液浓缩到浓缩倍数 [进料体积/(进料体积-透过液体积)] 为 2 时, 用一定量的去离子水(添加到总体积为 2L) 顶洗透滤(diafiltration), 以使料液中残留的待分离组分充分洗涤出

\* 基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-040603)

收到初稿日期: 2006-11-15

收到修改稿日期: 2007-01-25

通讯作者: 何旭敏

作者简介: 何旭敏 (1965-), 女, 福建平潭人, 副教授, 博士, 研究方向为膜分离技术和高分子材料。

来,并每隔 15min 测定一次透过液体积,换算成膜通量  $J(L/(m^2 \cdot h)) = V/(A \cdot t)$ 。式中,  $A$  为膜面积( $m^2$ ),  $V$  为运行  $t$ (h) 时间内收集的透过液体积(L)。高压泵提供膜分离所需的压差,通过旁通阀调节料液流速。调节膜组件上的回流比(截留液流速与透过液流速之比)可控制膜两侧的压差。鉴于工业上超滤过程的操作压力通常采用 0.2~0.5 MPa, 本实验选择的操作压力为 0.48 MPa。所有测量在室温进行。

本文研究了在膜分离脱盐纯化过程中,超滤膜材质和 MWCO、操作参数等对脱盐效果的影响。并对膜污染机制和相应的膜清洗方案进行研究。

### 2.3 测试仪器

使用 DDS-12 型电导温度测定仪测定电导率。使用 JEM-100CX 透射电镜观察纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  微粒的形貌和分散情况。使用 LEO 1530 扫描电镜观察超滤膜污染情况。

## 3 结果与讨论

### 3.1 膜截留分子量、膜通量与盐去除率

在图 2 中,曲线 a、b、c 是恒定回流比为 15 时, MWCO 分别为 30、50、100kDa 的 PES 超滤膜其透过通量随顶洗次数增加而变化的曲线。通过实验数据计得,其平均透过通量依次为 407.22、453.3、598.6L/( $m^2 \cdot h$ )。表明膜的 MWCO 越大,平均透过通量也越大,符合一般规律。实验数据还表明,随着膜滤时间的增加,透过液和截留液的电导率均在不断地降低,表明透过液和截留液中的氯离子残留浓度均随着膜滤时间的增加不断地减少。平均透过通量越大,除净料液中的盐所需的时间越短,即脱盐效率越高。上述 3 种膜经过 10 次的顶洗透滤,透过液电导率均下降至约  $20\mu\text{s/cm}$ (相当于去离子水电导率值),此时氯离子残留浓度约为  $4.80 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。

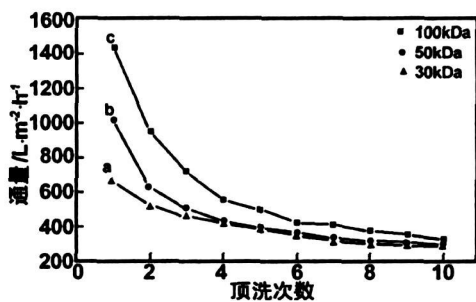


图 2 不同截留分子量超滤膜通量随顶洗次数增加变化而曲线

Fig 2 The permeate flux curves of PES membranes with different MWCO vs difiltration times

### 3.2 超滤膜材质、膜通量与盐去除率

从 100kDa PES 膜在纯化纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  水合物实际运行 4h 后,其断面的 SEM 图(图 3)未见  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  堵塞物得到证实,即使是孔径较大的膜,也不容易发生膜孔的堵塞。由此可见,膜的污染主要是由于滤饼层的形

成。它受到膜材料、特别是膜表面特性的重要影响。一般地说,膜表面呈亲水性时,滤饼层较不易形成,则膜较不易被污染<sup>[6]</sup>。因而,可以通过膜表面的改性减轻膜的污染程度<sup>[7,8]</sup>。

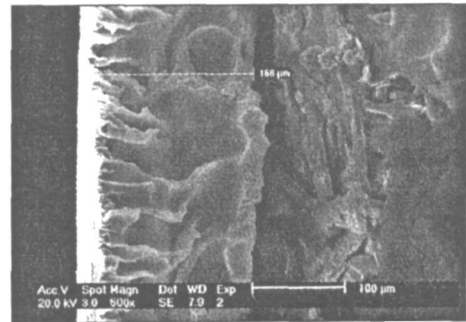


图 3 MWCO 为 100kDa PES 超滤膜在除盐运行 4h 后断面的 SEM 图

Fig 3 SEM image of the cross section of MWCO 100kDa after desalination running for 4h

本实验选用 3 种不同材质的超滤膜,通过膜材料对于膜透过通量和除盐效率影响的考察,了解膜受污染的情况。图 4 是 MWCO 均为 100kDa、材质分别为 PES、PVDF、PSF 的 3 种超滤膜通量随顶洗次数增加而变化的曲线,实验的操作压力为 0.48 MPa,回流比为 5。实验结果表明,3 种膜由于材质的不同,各自的平均透过通量也不一样。PES 和 PSF 膜的平均透过通量相差不大,分别为 420.9 和 340.4L/( $m^2 \cdot h$ );透过液电导率下降至  $20\mu\text{s/cm}$  所需时间分别为 5 和 5.33 h。而 PVDF 膜初始通量为 955.4L/( $m^2 \cdot h$ ),平均透过通量 826.4L/( $m^2 \cdot h$ ),透过液电导率下降至  $20\mu\text{s/cm}$  只需 1.83h。显然,后者的分离效率最为显著,且运行过程通量下降平缓,表明即使料液浓度和体系粘度的增大,也较不易在 PVDF 膜表面产生凝胶并进而形成滤饼层,从而可以维持膜滤过速率的这种稳定。可见,在这 3 种膜材料中,PVDF 膜是分离过程历时最少、耗能最少、且最为稳定的。

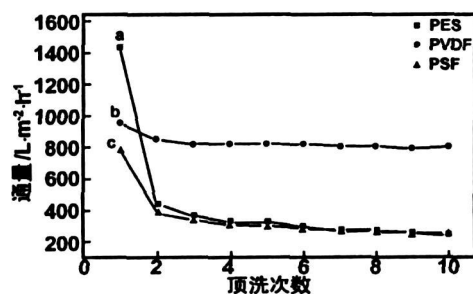


图 4 不同膜材质超滤膜通量随顶洗次数增加而变化曲线

Fig 4 The permeate flux curves of different membranes vs difiltration times

### 3.3 回流比、膜通量与盐去除率

料液回流速度与料液透过速度的比值,即回流比,也是影响超滤效果的一个重要因素。本实验选用

MWCO 同为 100kDa 的 PES 和 PVDF 两种超滤膜, 考察回流比对纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  水合物体系膜法纯化效率的影响。

图 5(A) 中曲线 a、b、c、d 对应 PES 超滤膜纯化纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  水合物在操作压力为 0.48MPa、回流比分别为 5、10、15、20 时透过通量随运行时间增加而变化的曲线。实验结果表明, 回流比为 15 时, PES 膜的平均透过通量达到了  $598.6\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 电导率降至  $20\text{S}/\text{cm}$  时所需的运行时间仅为 3.48h; 相比之下, 回流比分别为 5、10、20 时, 相应的平均透过通量为 420.9、455.1、469.8 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 电导率降至  $20\text{mS}/\text{cm}$  时所需的运行时间依次为 5、4.4、3.67h。显示在操作压力为 0.48MPa、回流比为 15 时, 通量保持相对最佳水平, 纯化效率是最高的。

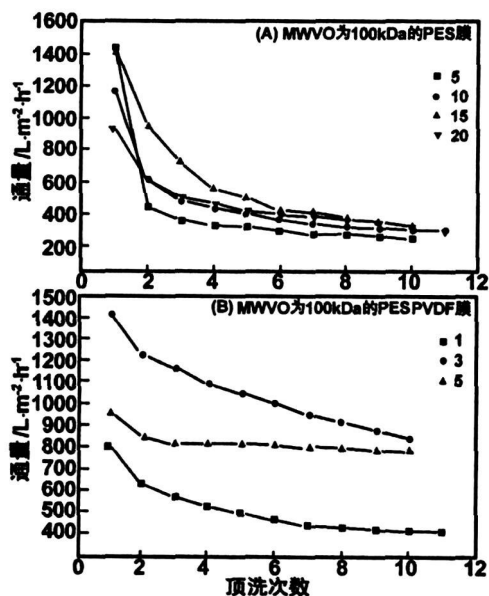


图 5 不同回流比下通量随顶洗次数变化曲线

Fig 5 The permeate flux curves in different recirculation ratio vs difiltration times

图 5(B) 中曲线 a、b、c 对应 PVDF 超滤膜纯化纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  水合物在操作压力为 0.48MPa、回流比分别为 1、3、5 时透过通量随运行时间增加而变化的曲线。实验结果表明, 回流比为 3 的条件下, 平均透过通量达到了  $1165.5\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 电导率降至  $20\text{mS}/\text{cm}$  时所需的运行时间仅为 1.42h; 相比之下, 回流比为 1 和 5 时, 平均透过通量分别为  $545.9$ 、 $894.5\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 电导率降至  $20\text{mS}/\text{cm}$  时所需的运行时间分别为 3.25、1.83h。表明在操作压力为 0.48MPa、回流比为 3 时, 通量保持相对最佳水平, 纯化效率是最高的。

综合以上数据可以得出结论: 在操作压力为 0.48MPa 时, 对于 MWCO 为 100kDa 的 PES 超滤膜最佳回流比为 15, 而对于 MWCO 同为 100kDa 的 PVDF 超滤膜最佳回流比为 3。这一实验结果表明, 对于不同材质超滤膜最佳的回流比是不同的, 但都要求适度较高的回流比。这可能是因为在较高回流比条件下, 料液在膜表面之上的流速较快, 对膜表面冲刷作用较强, 从而有效抑制膜片表面纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  水合物凝胶层的形成; 但并不是回流比越大越好, 回流比过高, 会使作用在膜片表面上的压力下降, 反而导致透过通量的下降。但值得一提的是, 这种高的膜表面流速的运行方式对于膜清洗是十分有帮助的。

### 3.4 膜污染与膜清洗

由于膜分离技术是一门应用性很强的学科, 在具体应用中还需要考虑超滤膜的污染情况、清洗恢复能力、使用寿命以及对于设备的要求, 特别是膜污染和膜清洗恢复情况。

表 1 列出了 MWCO 均为 100kDa 的 PES 和 PVDF 两种超滤膜的污染程度<sup>[9]</sup>数据。结果表明, 当这两种膜分别用于纯化液相沉淀法所合成的纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  乳液时, 在料液运行 4h 后都有一定程度的污染。

表 1 两种膜运行 4 h 后的受污染程度

Table 1 PES and PVDF fouling analysis after desalination running for 4h

膜材料	清洗前初始通量 $J_0$ ( $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )	污染后的料液透过通量 $J_c$ ( $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )	膜污染程度 $FR^*$ (%)
MWCO 为 100kDa 的 PES 超滤膜	1698.51	318.84	81.23
MWCO 为 100kDa 的 PVDF 超滤膜	7279.34	848.36	88.35

$$* : FR = (1 - \frac{J_c}{J_0}) \times 100\%$$

在 3.2 节讨论中已表明, 这一过程中的膜污染不是膜孔的堵塞所致, 主要是由于纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  水合物在膜表面形成致密的滤饼层, 导致透过通量的下降。因此, 膜的清洗也就比较方便。实验证明, 上述受污染的 PES 和 PVDF 超滤膜经过物理清洗后, 其纯水透水恢复系数分别达到 0.77 和 0.89, 说明物理清洗已达到相当不错的效果。

膜最佳清洗方案对膜工业应用非常重要, 它必须

根据不同的实验体系加以制定并根据具体实验结果比较筛选。从表 2 我们可以看到, 在物理清洗后, 再用  $\text{pH} = 2.00$  的硫酸溶液浸泡 10min, PES 和 PVDF 两种膜的纯水通过恢复系数就可分别高达 0.90 和 0.93。这是由于在物理清洗过程中尚未被清除的、仍在膜表面沉积的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 可以通过酸的溶解进一步得到清除的缘故。被污染的超滤膜经物理清洗加硫酸溶液浸泡这种方法清洗后可以得以重复利用。

表 2 不同的膜清洗方案对纯水通过恢复系数的影响

Table 2 Recovery ratio of water flux of different membranes in different cleaning methods

膜材料	清洗方式	清洗前初始纯水通量	清洗后初始纯水通量	纯水透水恢复系数
		$J_0$ (L/(m <sup>2</sup> ·h))	$J$ (L/(m <sup>2</sup> ·h))	$r = J/J_0$
MWCO 为 100kDa 的 PES 超滤膜	物理清洗	1698.51	1310.28	0.77
	物理清洗后再用硫酸浸泡	1698.51	1528.66	0.90
MWCO 为 100kDa 的 PVDF 超滤膜	物理清洗	7279.34	6459.14	0.89
	物理清洗后再用硫酸浸泡	7279.34	6783.68	0.93

## 4 结 论

采用 MWCO 同为 100kDa 的 PES、PSF、PVDF 3 种不同材质超滤膜对液相沉淀法合成的纳米 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水合物乳液进行了脱盐处理,结果表明,PVDF 超滤膜具有最大的和最稳定的透过通量,处理 2L 纳米 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水合物乳液,使其残留氯离子浓度由起始的  $6.17 \times 10^{-3}$  mol/L 降至  $4.80 \times 10^{-6}$  mol/L 仅需 1.42h。对于不同材质的膜其最佳的操作条件是不同的:在操作压力为 0.48MPa 时,MWCO 为 100kDa 的 PVDF 膜的最佳回流比为 3,而 MWCO 相同的 PES 膜为 15。通过不同 MWCO 对 PES 超滤膜在纯化纳米 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水合物过程中透过通量影响的考察发现,并由膜断面 SEM 图证实,膜的污染主要是由膜表面形成的滤饼层引起,而并未发生膜孔的堵塞。采用物理清洗配合 pH = 2.0 的硫酸浸泡 10min 的方法,就可以使污染膜的纯水透过恢复系数高达 0.93 而膜得以重新使用。所以,采用超滤技术纯化纳米 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水合物效果好、效率高,且膜清

洗方便、高效,因而是可行的。

## 参考文献:

- [1] Pitzer U. [P]. USA: 5885545, 1999-03-23.
- [2] Pitzer U. [P]. USA: 5879441, 1999-03-9.
- [3] Subrt J, Bohacek J, Stengl V, et al. [J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34(6): 905-914.
- [4] Wei Yu, Liu Hui. [J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34: 1227-1231.
- [5] Musi S, Krehula S, Popovi S, et al. [J]. Materials letters, 2003, 57: 1096-1102.
- [6] Karakulski K, Morawski W A. [J]. Desalination, 2000, 131: 87-95.
- [7] Blicke C, Peinemann K V, Nunes S P. [J]. J Membr Sci, 1993, 79 (1): 83-91.
- [8] Yang M C, Tong J H. [J]. Journal of Membrane Science, 1997, 132 (1): 63-71.
- [9] Nuortila-Jokinen J, Kuparinen A, Nystrom M. [J]. Desalination, 1998, 119: 11-19.

## Purification of the nanosized ferric oxide hydrates prepared by the liquid-phase precipitation

HE Xue-min<sup>1</sup>, LIU Jia<sup>1</sup>, XU Xiaoxiong<sup>1</sup>, XIA Heping<sup>1</sup>, DING Matai<sup>1,2</sup>, LAN Weiguang<sup>1</sup>

(1. Department of Materials Science and Technology,

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Department of Chemistry and Material Engineering, Longyan University, Longyan 364000, China)

**Abstract:** In this work the ultrafiltration (UF) membrane separation technology was applied to the purification of the nanosized ferric oxide hydrates prepared by means of liquid-phase precipitation. The influence of membrane molecular weight cut off (MWCO) and the operational parameters on the UF membrane permeate flux and the running stability was studied. The membrane fouling and membrane cleaning were also studied. The characteristic of high flux and easy cleaning has led us to conclude that the UF separation technology is an efficient method for the purification of the nanosized ferric oxide hydrates.

**Key words:** ultrafiltration; nanosized ferric oxide hydrates; desalting